

特別講演

□第163回春季講演大会浅田賞受賞記念特別講演
(平成24年3月29日)

FIAシステムによるスキルフリー鉄鋼化学分析法の開発

Development of Skill-free Chemical Methods of Analysis for Iron and Steel Based on FIA System

山根 兵 山梨大学 名誉教授
Takeshi Yamane



*脚注に略歴

1 はじめに

鉄鋼の品質保証や材料としての特性評価のための微量成分分析には吸光光度法、原子吸光分析法、ICP発光分光分析法などの機器を計測手段とする化学分析法が広く使われている。また、製鋼工程管理分析に用いられるスパーク発光分光分析法や蛍光X線分析法などの機器分析法の信頼性確保のための基準分析法として、また高精度が要求される主成分の分析にも化学分析法は依然として重要な役割を果たしている。化学分析の内容を、試料処理(前処理)、機器による測定、および測定値の処理と評価という三つの段階に分けて考えるとすれば、これまで最も大きな関心が注がれ、めざましく発展したのが測定機器関連であり、コンピューターを駆使した情報処理技術の発展も著しいものがある。これに対して試料分解や試薬の添加、反応、分離・濃縮などのいわゆる前処理に関しては、これまでの化学分析の技術やノウハウが未だに不可欠であり、高度に発展した機器との接続がスムーズでないために、分析機器の性能以前の問題で結果の信頼性が左右される場合も珍しくない。化学分析における前処理では多くの単位操作が含まれ、人手によるバッチ操作に頼るために多大の労力と時間に加えて相当の知識と熟練技術が必要で、分析業務の省力化、迅速化、低コスト化などの面で限界がある。また、昨今は化学分析をこなせる熟練技術者の減少が問題となっており、分析技術の維持伝承だけでなく時代のニーズに対応した化学分析の質的な向上も困難となる恐れが指摘されている。

こうした化学分析における問題解決への有力なアプローチの一つとして筆者らはフローインジェクション分析法(FIA、またはFIシステムと略す)^{1,2)}に代表される流れシステムを

ベースに、分離・濃縮を含めた前処理と検出・測定をインライン結合により一体化した自動化学分析システムの構築を図り、熟練技術者でなくとも迅速、簡便で高感度な、かつ正確な分析が可能となるような、いわゆるスキルフリーな鉄鋼化学分析法の開発を進めてきた。

2 FIAの基本とシステム構成

FIAは細管内での溶液の流れを利用し、目的成分の反応と検出・測定を連続的、自動的に行わせる比較的新しい分析法、あるいは分析システムである。同様に溶液の流れを利用するAutoAnalyserがあり、臨床、環境、食品関係などで広く利用されているが、FIAは空気分節を導入せず、また、必ずしも平衡状態での測定でない点で本質的な相違がある。

FIAシステムは基本的には、①送液部、②試料注入部、③輸送・反応部、④検出・記録部から成立っている。③は特殊な例を除き、内径0.5mm程度で、長さ数十cmから数m程度のコイル状に巻いた細管(材質はPTFEなど)からできており、①から④までは同様な細管で最短でつながっている。最も単純なFIAシステムの概念図をFig.1に示す。

試薬(R)を含むキャリアと呼ばれる溶液(C)を送液ポ



Fig.1 Schematic presentation of a single channel FIA system
C: Carrier, S: sample solution, RC: reaction coil, D: detector, W: waste

* 昭和42年静岡大大学院工学研究科修士課程修了後、同年山梨大工学部助手、53年工学博士(名大)、54年同教育学部助教授を経て62年教授に昇任し、平成19年定年退職。昭和56年オクラホマ州立大学博士研究員(1年)。

ンプ (P) により連続で流しておき、試料溶液 (S) を流れに注入する。試料中の分析対象成分はCの流れにより輸送され反応コイル (RC) を通過する過程でC (およびR) と混合され、反応し、反応生成物が更に下流の検出器 (D) に到達して吸光度などの特性が測定され、時間軸に対するシグナル強度がピークとして記録される。このピーク高さまたは面積から目的成分の濃度が算出される。

FIAシステムを実際に応用する場合には、Fig.1に示す基本的な構成や要素配置を目的に応じてさまざまに変えた形で行われる。反応試薬の数を増やし、あるいは分離・濃縮をインライン導入したりする場合には、後述の実際例に示すように更に流路を増やすことも簡単にできる。

キャリアー流れにプラグ (栓) 状で注入された試料溶液はゾーン (Zone) を形成し、細管内を移動する過程で対流や拡散により希釈されながら軸方向へと拡がり、その拡がったゾーン内で濃度勾配をもつようになる。これは細管の中心部の溶液の流れが内壁近くのそれに比べて著しく速いことによる。このような試料ゾーンの拡がりや分散 (Dispersion) と呼ばれ、キャリアーや試薬溶液との混合および希釈に関する重要なものである。細管内の移動による分散の様子を模式的に示したのがFig.2³⁾である。注入時 ($t=0$) のプラグ状 (または矩形状) の試料ゾーンは時間の経過 (=移動距離の増加) とともに軸方向へと拡がり、それにともなって試料濃度は c_0 から $c_1(t_1)$ 、 $c_2(t_2)$ 、 $c_3(t_3)$ のように減少する様子が模式的に示されている。この試料ゾーン中の目的成分と試薬溶液とが混合し、反応によって検出対象となる化学種が生成しながら検出器のフローセルに到達する。この場合、必ずしも混合が完全であったり、反応が完結 (あるいは平衡に到達) した

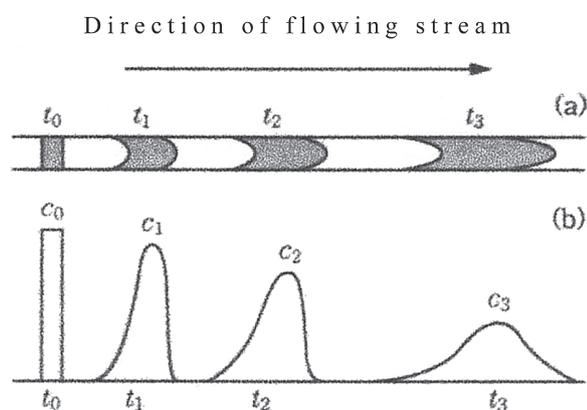


Fig.2 Schematic presentation of the increase in the sample dispersion (a) and the decrease in the sample concentration due to dispersion (b) during the sample zone traveling in the narrow bore tubing

It can be seen that the analyte concentration decreases from c_0 to c_1 , c_2 , and c_3 , at the traveling time t_1 , t_2 , and t_3 , respectively, after sample injection, as the dispersion increases with the increase in traveling time

状態ではなくて、非平衡、過渡的状态での測定であることがFIAの大きな特徴でもある。したがって、上述の試料ゾーンの分散とタイミング (試料注入から検出器に到達するまでの時間…反応時間) の厳密な制御が重要であり、これらに関する流速、細管内径、試料注入量、反応コイル長さ、細管の形状 (コイル状または直線状というような) などについて適切な条件を設定しなければならない。適切に設計されたFIAシステムではこの分散と反応時間の厳密な制御が容易に行えるために精度の良い測定が可能である。

3 化学分析の自動化および前処理と検出のインライン結合

これまでもディスクリットタイプやロボットを使う化学分析の自動化も進められてきたが、人の操作の代行であるためシステムが複雑で大規模になりやすく、安定性、コスト、保守などの点で問題が残る。

これに対してFIAシステムでは化学分析に必要な試料の計量、試薬溶液の添加、混合、加熱などの各単位操作に相当する溶液の処理が細管中での制御された溶液の流れ過程で連続的に、かつ自動的に行われる。しかも、検出とインライン直結することによって、試料注入からシグナルアウトプットまで基本的に人手を介さない、自動または半自動化学分析システムが可能である。

鉄鋼化学分析では、目的成分を正確に、また高感度に検出定量するために共存する鉄マトリックス (および影響する可能性が高い他の共存成分) と目的成分の分離や濃縮が必要な場合が多い。煩雑で時間のかかる分離・濃縮を検出とインラインで結合することによりシステム自体が閉鎖系となり、汚染や損失の恐れが少なく、かつ、ミクロスケールでの実験が可能なことなども大きな利点である。このようなFIAシステムでは熟練技術を必要とせず (スキルフリー)、分析の高精度化、高感度化 (検出下限の低減) および迅速・簡便化も期待できる。

このような分析システムの開発のためには、(i) 流れ系への適応性が良く、お互いに相性が良い検出反応系や分離濃縮系の創出、(ii) 従来の検出反応や分離濃縮法の活用では流れ系に適応した新たな視点からの再検討と条件設定、(iii) これらを有機的に結合させるための適切なフローマニュアルの設計と構築、が重要ポイントとなる。

4 スキルフリー鉄鋼化学分析法の実例

これまでに筆者らはFIAシステムによる鉄鋼中のN⁴⁾、Mn⁵⁾、P⁶⁾、Ni⁷⁾、B⁸⁾、Cr⁹⁾、Bi¹⁰⁾、Se¹¹⁾、Cd¹²⁾、Mo¹³⁾ のスキ

ルフリーな定量法について報告してきたが、それらの中からいくつかをご紹介します。

4.1 鉄鋼中微量窒素の定量

鉄鋼中の微量窒素の定量法では特殊なガラス器具を用いた水蒸気蒸留による窒素の分離後、吸光度定量する方法がJIS¹⁴⁾に規定されているが、この方法ではバッチによる分離と発色の操作に手間と時間がかかり、相当な熟練が必要とされる。筆者らは、鉄マトリックスから酸可溶性窒素の分離に流れ系に適したガス拡散膜分離と、より高感度を目指し、かつFIAシステムに適合するように1-ナフトールを発色試薬とする検出反応系を開発し、これらをインラインで直結したFig.3に示すFIAシステムを構築した⁴⁾。ガス拡散膜チューブによるNH₃の分離の概念図をFig.4に示す。分離ユニットはテフロンまたはガラスチューブ(外管)の内側にさらに径の小さいガス透過性膜チューブ(細孔径1 μ mの多孔性PTFE膜)から成る二重構造である。

鉄鋼試料を6M塩酸に溶解して調製された試料溶液はキャリアに注入され、下流に移動する過程で酒石酸を含むNaOH溶液と合流して、試料溶液中のNH₄⁺がNH₃に変換される。酒石酸によりマスクされた鉄マトリックスは分離ユニット中で溶液中に残るがNH₃は膜を透過し、内側の発色試薬の流れに吸収され、その流れの中で発色反応が進行しながら検出器に運ばれて732nmの吸光度が自動的に測定記録さ

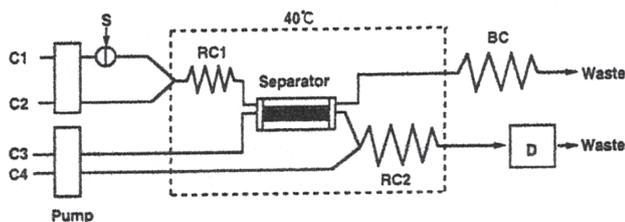


Fig.3 FIA system for determination of nitrogen in iron and steel
S : sample injection, RC1 : reaction coil (100-cm long, 1mm i.d.), RC2 : reaction coil (500-cm long, 0.5mm i.d.), BC : back-pressure coil (200-cm long, 0.5mm i.d.), D : spectrophotometric detector (732nm), C1 : carrier (water, 0.2mL/min), C2 : 150g/L tartaric acid + 5M NaOH, 0.2mL/min, C3 : NaOCl (0.05% available Cl) + 0.2M NaOH solution, 0.4mL/min, C4 : 0.5% 1-naphthol in 35(v/v) acetone solution, 0.4mL/min

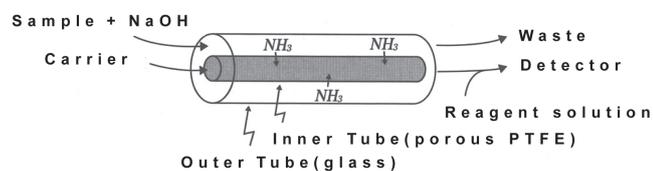


Fig.4 Schematic presentation of the gas diffusion separation of NH₃ using porous PTFE membrane tubing

れる。この間、分離や発色反応、測定記録まで人手は不要である。本FIAシステムによる日本鉄鋼認証標準物質および炭素鋼の分析結果 (Table 1, Table 2) はそれぞれ認証値およびJIS法による分析結果と良い一致を示した。また、定量下限は従来法の5 μ g g⁻¹ (試料量 : 2g) から2 μ g g⁻¹ (試料量 : 1g) へと改善され、分析時間は約30分から5分へと短縮された。相対標準偏差は4%以下で再現性も良好であった。

4.2 鉄鋼中微量マンガンの定量

JISの鉄および鋼中のマンガンの定量方法(吸光度法)¹⁵⁾では、酸分解により試料溶液を調製後、各種試薬溶液のピペットによる採取と添加、反応溶液のかき混ぜ、加熱(煮沸)および冷却、反応後の溶液のセルへの移しかえ、吸光度の測定、さらに反応溶液に亜硝酸ナトリウム溶液を加えて再び吸光度を測定(ブランク測定)するまでの人手による単位操作が合わせて14回を数える。一方、提案された吸光度検出FIAシステム (Fig.5) では、これら単位操作に相当する部分がすべて細管中の溶液の流れ過程で自動的に行われる。JIS法では酸化促進のための煮沸時間を一定とし、酸化が終了したら速やかに吸光度を測定しないとMnO₄⁻の分解が起こりやすく再現性が乏しくなるので厳密な操作が要求されるが、FIAシステムでは酸化と吸光度検出が直結され、しかもブランク測定までが自動化されているのでスキルフリーな、かつ、精度の高い分析が可能である。分析時間も注入後5分でシグナルが記録され、大幅な時間短縮となった。

本FIAシステムにより4種類の日本鉄鋼認証標準物質および3種類の鉄鋼試料を分析した結果 (Table 3) はそれぞれ認証値およびICP-AESによる結果と良い一致を示し、本分析シ

Table 1 Analytical results for nitrogen in steel samples(CRM) by the proposed FIA system (μ g g⁻¹)

CRM	Certified value	n=1	n=2	\bar{X}	\bar{R}/d_2
JSS 001-3	(2)	2.8	2.4	2.6 ₀	0.36
JSS 366-4	9	8.0	9.0	8.5 ₀	0.89
JSS 003-3	14	11.3	13.0	12.1 ₅	1.51
JSS 003-1	31	29.0	31.4	30.2 ₀	2.13

Table 2 Analytical results for nitrogen in carbon steel samples by the proposed FIA system (μ g g⁻¹)

Sample	JIS method	This method (n=3)
A	11	12.3 \pm 0.3
B	16	15.5 \pm 0.6
C	55	55.9 \pm 1.5

システムの正確さが確認された。相対標準偏差も日時を変えて分析したにもかかわらず、1%以下であり、これまでのJIS法よりもすぐれた精度が得られた。

4.3 鉄鋼中のニッケルの定量

ステンレス鋼の主成分の一つであるNiの定量では、試料を酸分解後、過塩素酸白煙まで加熱処理してCrを揮散除去した後、滴定法または吸光光度法で定量される¹⁶⁾。この前処理では過塩素酸を使うため危険が伴うだけでなく、高度な熟練が必要とされる。より迅速簡便なステンレス鋼中のNi定量法開発にチャレンジし、提案されたFIAシステム⁷⁾をFig.6に示す。NiをFeとCrから分離するための陽イオン交換分離とジメチルグリオキシム吸光度検出がインライン直結されており、鉄鋼試料を酸で分解後、水で一定容とした溶液(酸濃度の許容範囲が0.05～0.5Mと広く厳密な調節は不要)を直接注入できる。分析に必要な操作は試料溶液を注入するだけなので、熟練を要さず、分析時間も10分程度とJIS法と比べればはるかに迅速である。鉄鋼認証標準物質を分析した結果

は認証値と良く一致し、相対標準偏差0.4～0.9%の精度が得られた。現段階では滴定法の精度にいま一息のところであるが、2～3時間と言う短いレンジでの測定では、より高い精度も得られており、ポンプの長時間運転時の流量精度が分析精度に影響する一つの大きな要因であることが指摘されている。

4.4 鉄鋼中の極微量ホウ素の定量

鉄鋼中の微量ホウ素の定量にはクルクミンまたはメチレンブルー吸光光度法がJIS化学分析法¹⁷⁾として規定されているが、数 $\mu\text{g g}^{-1}$ が定量限界とされる。クルクミン法では蒸発乾固操作が必要であり、強酸中での発色と蒸留分離という煩わしい操作を伴う欠点があり、メチレンブルー法も1,2-ジクロロエタンを用いる面倒な抽出操作が必要である。

新たに提案されたFIAシステム⁸⁾では、流れ系に挿入されたSephadex充填カラムで鉄マトリックスからの極微量ホウ素を分離濃縮し、これとクロモトローブ酸との錯体生成による高感度な蛍光光度検出をインライン直結することにより操作の単純化、高感度化と自動化を図っている。日本鉄鋼標準認証物質のうちのJSS 001-4、JSS 361-1および二種類の鉄鋼試料を本FIAシステムで分析した結果は認証値または参考値と良く一致し、精度も良好であった (Table 4)。本FIAシステムでは、定量下限が $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (鉄鋼中)、一回の分析に要する時間は10分と迅速である。JIS化学分析法にくらべて、定量下限、精度、および迅速・簡便性において格段の向上を図ることができた。また、微量ホウ素の定量ではガラス器具からの汚染が重大問題なので、石英ガラス器やPTFE製の器具の使用が不可欠である。FIAシステムは反応から検出まですべてがPTFE細管内で行われ、しかも閉鎖系なので汚染の危険が少なく、極微量成分分析において望ましい要件を備えたものと言える。

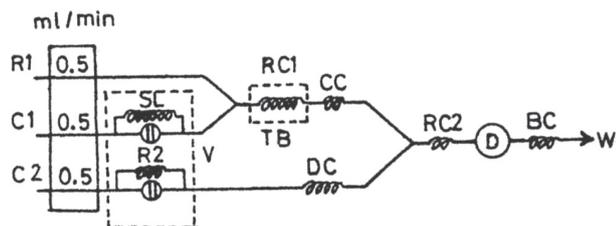


Fig.5 Manifold of FIA system for determination of manganese in iron and steel
 C1 : Carrier (0.25M phosphoric acid solution), C2 : carrier (water), R1 : ammonium peroxodisulfate solution (5.0%), R2 : 0.05% sodium nitrite solution (200-cm loop), SL : sample loop (600-cm long, 0.5mm i.d.), RC1 : reaction coil (500-cm long, 0.5mm i.d.), RC2 : reaction coil (100-cm long, 0.5cm i.d.), CC : cooling coil (100-cm long, 0.5mm i.d.), DC : delay coil (300-cm long, 0.5mm i.d.), TB : temperature controlled bath (60°C), D : spectrophotometer (525nm), V : double 6-way valve, W : waste, BC : back-pressure coil

Table 3 Analytical results for manganese in CRM and standard steel samples by the proposed FIA system

Sample	Mn found (%)	Mn certified (%)
JSS 154-1	1.05*(0.3)	1.04
JSS 154-2	1.18(0.3)	1.15
JSS 156-3	0.10(0.5)	0.10
JSS 061-1	0.48,(0.3)	0.49
C	0.789(0.4)	0.776**
D	0.16,(0.6)	0.160**
E	1.68(1.0)	1.657**

JSS standard samples are supplied by the Iron and Steel Institute of Japan.
 * The values in the parenthesis show relative standard deviations of 5 to 6 determinations.
 ** Analytical values determined by ICP-AES.

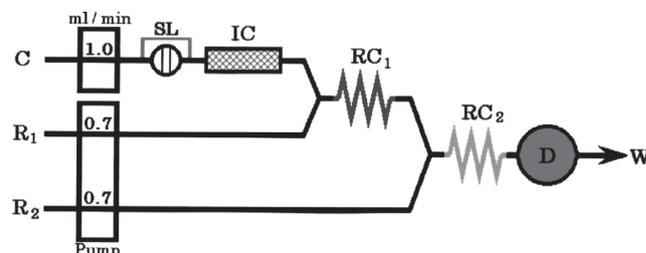


Fig.6 Schematic diagram of FIA system for determination of nickel in steel
 C : carrier (eluent : 0.11M tartaric acid solution adjusted to pH 6.0), R1 : 0.040% I₂ solution (0.012M KI), R2 : 0.10% DMG solution (0.1M NaOH), SL : sample loop (10cm long, 0.5mm i.d.), IC : separation column (Hitachi #2611 strongly acidic cation exchange resin, 7cm long, 4mm i.d.), RC1 : reaction coil (1.0m long, 0.5mm i.d.), RC2 : reaction coil (1.0m long, 0.5mm i.d.), D : photometric detector (466nm), W : waste

4.5 鉄鋼中の極微量カドミウムの定量

これまで述べてきたFIAシステムは複数の送液ポンプを用いた多流路系である。これに対して1台の送液ポンプとマルチポジションバルブを用いた鉄鋼中極微量カドミウムの定量システムをFig.7に示す¹²⁾。このような流れシステムはFIAシステムの変形の一つでSIA (Sequential Injection Analysis) と呼ばれている。また、Fig.7に示すシステムでは、分離・濃縮と検出をインライン結合する方式から更に一歩進めて、この例では、鉄マトリックスからの極微量のカドミウムの分離・濃縮と発色反応とを陰イオン交換カラム

上で一体化した。HCl酸性の試料溶液中のカドミウムは鉄(III)よりもKdの大きなクロロ錯陰イオンを生成して陰イオン交換カラムに強く吸着されることでマトリックスから分離・濃縮される。ついで、カラムに発色試薬であるTMPyP (5,10,15,20-Tetrakis (*N*-methylpyridinium-4-yl) -21*H*,23*H*-porphine,tetrakis (*p*-toluenesulfonate)) 溶液を流すことによりカドミウムの溶離とCd-TMPyP錯体生成反応(発色)が同時に進行し、カラム出口にて455 nmの吸光度が測定される。陰イオン性のTMPyPはモル吸光係数の大きなカドミウム錯体を生成するので高感度定量に、また、分離カラムに捕捉されないために分離・濃縮と発色反応の一体化に適している。また、PC制御により、Table 5に示す分析操作を自動的に実行させた。Table 5中のAspirationとは、マルチポジションバルブを回転して適当な溶液に接続後、シリンジポンプの作動で一定量を吸引することを示し、Deliveryとはホールディングコイル(HC)中に吸引した溶液をイオン交換カラム(IC)やフローセル(FC)方向へとシリンジポンプで指定された流速で送り出す動作を示している。この一体化により、一流路のシンプルなシステムを構築することができ、さらにシステムのセミマイクロ化や自動化により人手を必要とせず迅速簡便な定量ができるだけでなく、試薬使用量や廃液排出量の大幅な削減が可能となった。定量下限は鉄鋼中0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$ (5×10^{-6} mass%)と高感度であり、1回の測定は約14分であった。日本鉄鋼認証標準試料(JSS 001-4、002-4)および2種類の鉄鋼試料の分析結果はいずれも定量下限以下であった。鉄鋼試料溶液に10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cdを添加した場合の回収率は90~100%であり、その相対標準偏差は0.6~1.5%で精度も良好であった。

Table 4 Analysis of steel samples by the proposed FIA system

Sample	B in sample	Certified value
JSS 001-4	0.16±0.01(0.15) ^a	0.2 ^b
JSS 361-1	9.7±0.2(10.0) ^a	9 ^b
JSS 361-2	18.3±0.3(18.5) ^a	18 ^b
Steel A	1.23±0.06(1.2) ^a	1 ^c
Steel B	2.17±0.02(2.1) ^a	2 ^c
Steel C	3.04±0.07	3 ^c
Steel D	6.31±0.09(6.2) ^a	6 ^c
Steel E	9.70±0.08	9 ^c

^a Parentheses denotes the result of standard additions by the proposed method.

^b Certified value of Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials.

^c Reference value by ICP-AES after separation of boron by distillation technique.

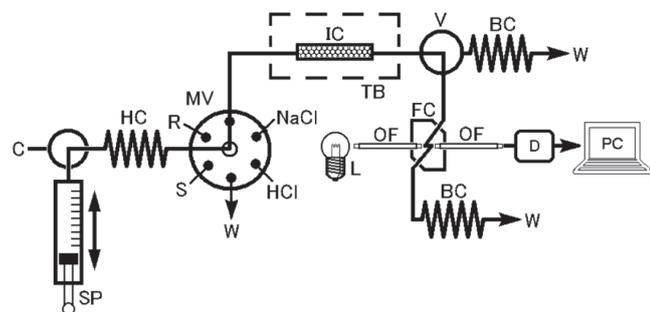


Fig.7 Schematic diagram of FI system for determining trace cadmium in iron and steel

C : Carrier, SP : syringe pump, HC : holding coil (1.0mm i.d., 2m long), MV : multi-position valve, S : sample solution, R : 1.5×10^{-5} M TMPyP solution (0.1M THAM/0.3M sodium tartrate, pH 10.1), NaCl : 0.1M solution, HCl : 0.3M solution, IC : anion-exchange column (1.0mm i.d., 40mm long), TB : temperature-controlled bath (60°C), V : valve, FC : Z-shape flow cell, D : CCD detector, OF : optical fiber, L : light source, BC : back-pressure coil, PC : personal computer.

Table 5 Operation sequence for the automated FIA system

Solution	Volume/mL	Operation
0.3 M HCl	0.2	Aspiration
0.3 M HCl	0.2	Delivery (200 $\mu\text{L}/\text{min}$)
0.3 M HCl	0.1	Aspiration
Sample (0.5 M HCl)	X ^{*1}	Aspiration
0.3 M HCl + Sample (0.5 M HCl)	0.1 + X ^{*1}	Delivery (150 $\mu\text{L}/\text{min}$)
0.3 M HCl	0.4	Aspiration
0.3 M HCl	0.4	Delivery (150 $\mu\text{L}/\text{min}$)
0.1 M NaCl	0.3	Aspiration
0.1 M NaCl	0.3	Delivery (120 $\mu\text{L}/\text{min}$)
1.5×10^{-5} M TMPyP	0.15	Aspiration
1.5×10^{-5} M TMPyP	0.15	Delivery (30 $\mu\text{L}/\text{min}$)

X means the sample volume used for analysis.

5 おわりに

FIAシステムをベースにした熟練技術や特殊な技能者を必要としないスキルフリーな化学分析法の開発の例をご紹介した。もちろん、自動化やスキルフリー化は単に熟練技術を不要とするだけのものではなく、鉄鋼化学分析の迅速化、高精度化、高感度化などの高度化につながってこそ大きな意味を持つと考えられ、FIAシステムはこれに応えられる有力な手法の一つと言える。

本稿では主に鉄鋼の化学分析について述べたが、FIAは環境管理で重要な自動モニタリングにも適応可能な特性を有している。筆者らはFIAシステムを用いる製鉄所の排水中の油分の迅速・簡便な測定システムを構築し¹⁸⁾、良好な結果を得ている。FIAシステムはこれからの鉄鋼プロセスの高度化に対応した新規な鉄鋼化学分析法や鉄鋼業環境保全技術の開発などにも役立つものと期待される。

参考文献

- 1) J.Ruzicka and E.H.Hansen: Anal. Chim. Acta, 78 (1975), 145.
- 2) J.Ruzicka and E.H.Hansen: Flow Injection Analysis, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, (1988).
- 3) 分離・分析化学事典, 日本分析化学会編, (2001), 372.
- 4) 薦田光徳, 小野昭紘, 金子真也, 山根兵: 分析化学, 44 (1995), 725.
- 5) 山根兵, 斎藤真佐恵: 鉄と鋼, 79 (1993), 492.
- 6) 山根兵, 槌屋由美: 材料とプロセス, 19 (2006), 1280.
- 7) 山根兵, 槌屋由美, 田中康浩, 藤本京子: 鉄と鋼, 89 (2003), 943.
- 8) T.Yamane, Y.Kouzaka and M.Hirakawa: Talanta, 55 (2001), 387.
- 9) T.Yamane and H.A.Mottola: Anal. Chim. Acta, 146 (1983), 181-190.
- 10) T.Yamane, H.Ishikawa and T.Tanaka: ISIJ Int., 44 (2004), 698.
- 11) 石川菜美, 川久保進, 中野恵文, 山根兵: 日本分析化学会第70回分析化学討論会, (2009), 2026.
- 12) 石川菜美, 山根兵: 鉄と鋼, 97 (2011), 43.
- 13) 采女公俊, 川久保進, 山根兵: 材料とプロセス, 23 (2010), 722.
- 14) JIS G 1228: 1997 鉄および鋼—窒素定量方法
- 15) JIS G 1213: 2001 鉄および鋼—マンガン定量方法
- 16) JIS G 1216: 1997 鉄および鋼—ニッケル定量方法
- 17) JIS G 1227: 1999 鉄および鋼—ホウ素定量方法
- 18) 山根兵, 鈴木美穂: 材料とプロセス, 16 (2003), 698.

(2012年5月1日受付)