

トリウムタングステン中の酸化トリウムの 迅速分析法

小林 馨* 向井 良子**

Rapid Determination of Thoria in Thorium Tungsten

By Kaoru Kobayashi and Yoshiko Mukai

Mobara Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

For determining thorium oxide content in thoriated tungsten, VMS method has been most widely used. This method, however, is accompanied by several disadvantages, such as the variation in the weight of hydrofluoric acid. Meanwhile, the wet process utilizing thorium oxalate precipitation, being free from such shortcomings, neither could have been recommended so far the chemical analysis for industrial purposes, because of a longer time (10-12 hours) it takes in completing the precipitation.

In this paper, the writers introduce the results of their experiments made in an attempt to shorten the reaction time in the latter method. Experiments were based on Latin Square and two-way layout design; the factors were (1) quantities of hydrochloric acid, and (2) of oxalic acid, and (3) precipitation maturing time. Moreover, the effect of reaction temperature was also examined.

As a result, proper values of quantity, concentration of reagent, and reaction was accurately determined, and it was proved that under certain conditions the time of maturation is reduced to 1/20 as compared with the former process. The reaction time in this new process is cut down to about two hours, and the accuracy is 0.03% for 1.5% of thoria content.

〔I〕 緒 言

送信用中型真空管の陰極としてトリヤ即ち酸化トリウムを1~2%程度含むトリウムタングステン線がしばしば使用される。トリウムタングステン中に含まれるトリヤの量は、それを使つた真空管の寿命に大きな関係があるので、使用の前にあらかじめトリヤ含有量を測定するのが常である。

トリウムタングステン中のトリヤの分析に就いては、いわゆるVMS法⁽¹⁾が知られている。これは試料を白金ボート中で700~800°Cで酸化し、次いで塩酸ガスと空気を通してタングステン及びその他の不純物を揮散させ

る。残渣中には珪酸を含むためこれを除去し、残りを酸化トリウムとして秤量する。VMS法は塩酸ガスによる白金ボートの減量及び珪酸除去に使用する弗化水素酸に含まれる不純物のための重量変化が、酸化トリウムとしての秤量を不正確にし、又使用する塩酸ガス及び弗化水素酸の取扱いに注意しなければならないという欠点を有している。

日立製作所茂原工場では従来からこれ等の欠点のない修酸塩を利用する分析方法⁽²⁾⁽³⁾を採用して来た。この方法は上記のVMS法より精度もよく確実であるが、残念なことには最終沈澱の生成に10~12hrを要し工業分析の方法として必ずしも適切な方法とはいえない。

又トリヤの分析に就いてはこの外に二、三の方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾

* ** 日立製作所茂原工場

が知られているが、これらは何れも前記修酸塩法と比較して精度も落ち、確実性が疑問視されている。

そこで本研究は、上記修酸塩法に若干の改良を加え、この方法の最大の欠点とする反応所要時間を短縮することを目的として、分析工程中の主要な要因と思われる塩酸量、修酸量、放置時間（沈澱熟成時間）及び温度の効果を実験計画法を用いて検討すると共に、又試薬及び操作の同一条件に於ける試料含有量の多少による影響及びこの迅速法の精度、更に熔融合剤の種類と適量、濾紙の選定等の具体的作業法の検討を行うことにした。

その結果ほど満足すべき迅速分析法を確立することが出来たので、次にその経過と内容を述べて見たいと思う。

〔II〕 従来の修酸塩分析方法

この方法は Scott の著書に記載されたもの⁽²⁾を基としたものである。茂原工場ではこの方法によりトリウムタングステン 1,000 件余り分析して好結果を得ており、且つ又茂原工場より JIS（日本工業規格）委員会に提出し溶融法として採用予定のものである。この方法は精度もよく確実な方法として推奨出来るが、最大の欠点は修酸トリウムの沈澱熟成させる放置時間の長いこと、即ち 10~12 hr を要することである。この方法の大略は次の如くである。

表面に被覆されているアクアダックを除去した試料を溶剤（硝酸ソーダ、亜硝酸ソーダ）で溶融し、冷後熱湯で処理をして No. 5B の濾紙で濾過する。この沈澱を洗滌後灼熱灰化し、重硫酸カリで溶融し冷後熱湯で処理し、アンモニヤ水で微アルカリ性となし水酸化トリウムを沈澱させる。これを No. 5B の濾紙で濾過後 1:1 の塩酸 6 cc で溶解し、熱湯で洗滌する。濾液 100 cc に飽和修酸溶液 20 cc を加えて攪拌し、10~12 hr 放置後 No. 5B の濾紙で濾過する。洗液で洗滌後乾燥し、重量既知の白金坩堝で灼熱灰化し、酸化トリウムとして秤量する。

$$\frac{\text{酸化トリウム g 数}}{\text{試料の g 数}} \times 100 = \text{酸化トリウム \%}$$

〔III〕 実験と結果

（1）塩酸量、修酸量、放置時間、温度の組合せによる実験

VMS 法⁽¹⁾及び従来の修酸塩法は、前述の通り一長一短があり十分とはいえない。

そこでまず、従来の修酸塩法の最大欠点の放置時間の短縮を計る事を目的とし、分析工程中の主な要因と思われる塩酸量、修酸量、放置時間及び温度の 4 つをとり出し、これ等の適宜な組合せによつて、分析時間の短縮の可能性を検討することにした。

第 1 表 要因の明細表

Table 1. Details of Factors

塩		酸		修 酸		沈澱放置時間	
記号	濃度 (N)	使用量 (cc)	記号	濃度 (N)	使用量 (cc)	記号	時間 (hr)
A ₁	4	6	B ₁	1.8	20	C ₁	6
A ₂	6	6	B ₂	3.5	20	C ₂	16
A ₃	8	6	B ₃	3.5	20	C ₃	24

第 2 表 ラテン方格法による要因の組合せ

Table 1. Arrangement of Three Factors by Latin Square

	A ₁	A ₂	A ₃
C ₁	B ₁	B ₂	B ₃
C ₂	B ₂	B ₃	B ₁
C ₃	B ₃	B ₁	B ₂

第 3 表(A) 酸化トリウム量の測定値 (g)

Table 3.(A) Results of Experiment (Weight of Thoria, grams)

時間 \ 塩酸量	A ₁	A ₂	A ₃
C ₁	0.0074	0.0073	0.0071
C ₂	0.0074	0.0073	0.0071
C ₃	0.0071	0.0073	0.0074

第 3 表(B) 酸化トリウム重量の測定値 (g)

Table 3.(B) Results of Experiment (Weight of Thoria, grams)

時間 \ 修酸量	B ₁	B ₂	B ₃
C ₁	0.0074	0.0073	0.0071
C ₂	0.0071	0.0074	0.0073
C ₃	0.0073	0.0074	0.0071

(A) 第 1 実験

迅速法に最も適している薬品の濃度及び時間を見つけるために、従来用いられていた薬品の濃度及び時間を中心として、又その前後を採用し、実験計画法により実験を行った。

a. 要因及び要因の組合せ

要因の明細は第 1 表記載の通りで、ラテン方格法による組合せを第 2 表に示す。

b. 測定結果

第 2 表の要因組合せの下に、酸化トリウムの重量を測定した結果を第 3 表(A)に示す。測定は同一試料量に就いて行ったものである。

第 3 表(A)のデータは、修酸量 B を取り出して第 3 表(B)のように書く事も出来る。

c. 分散分析表及び有意差検定^(7.1)

第3表(A)及び第3表(B)に記したデータより計算すれば第4表の分散分析表が得られる。

第4表のFの値をF分布の表^(7.2)と照らして検定する。F表によれば $F_2^2(.05)=19.00$ であり、従つて各要因、時間、塩酸量、修酸量はいずれも有意でない。

(B) 第2実験

第1実験の結果の範囲では、薬品の濃度と時間の影響が求められなかつたので、第2実験では各試薬は第1実験の場合よりうすくし、更に時間は短縮して、ラテン方格法により検定を試みた。

この場合、第1実験との関連をつけるため、塩酸及び修酸の濃度の各々に就いて又時間も第1実験の場合と同一条件のものを、一つづつ第2実験に取り入れた。

a. 要因の明細

要因の明細は第5表に記す。

b. 測定値及び検定

第5表に示した要因の組合せ及び各組合せに於ける酸化トリウム量の測定値(g)を第6表に示す。

第6表のデータに基き、第1実験の場合と同様にして、F表を用いて検定を行うと、この場合もやはり各要因塩酸量、修酸量、時間は有意でない。

(C) 第3実験

第1及び第2実験結果より見ると、いずれの組合せを用いても恐らく同一結果を与えるであろうという事が出来るので、塩酸及び修酸の2要因だけを取り出し、他の要因は一定化して、二元配置法により検定を試みた。

この場合も第2実験と関連づけるため、第2実験に於て使用した塩酸及び修酸の濃度と同一条件のものを、第3実験に取り入れた。

a. 要因の明細

要因の明細は第7表の通りである。尚時間は30 minとし温度は50°C以上とした。

b. 測定値

第7表の条件で酸化トリウム重量を測定した結果を第8表に示す。

c. 分散分析表及び有意差検定^(7.3)

第8表の測定値より分散分析表を作れば第9表のようになる。

第9表(次頁参照)のFの値をF分布表と照らし合わせると $F_4^2(.05)=6.94$ であり、修酸量の要因は著しく有意である事がわかり、塩酸量は5%危険率をとれば有意でないという程度である。

次に修酸量のどの階級に差があるかに就いて第8表、第9表より検定を行つた^(7.4)。

その結果 B_1 と B_2 の間には有意差があるが、 B_2 と B_3 との間には有意差はない。

第4表 分散分析表

Table 4. Analysis of Variance

要因	変動	自由度	不偏分散	F
行変動(時間)	0	2	0	0.00
列変動(塩酸)	2	2	1	0.33
処理変動(修酸)	6	2	3	1.00
誤差変動	6	2	3	—
全変動	14	8	—	—

第5表 要因の明細表

Table 5. Details of Factors

塩		酸		修酸		沈澱放置時間	
記号	濃度(N)	使用量(cc)	記号	濃度(N)	使用量(cc)	記号	時間(hr)
A ₁	1.7	6	B ₁	0.07	20	C ₁	0.5
A ₂	3	6	B ₂	0.35	20	C ₂	2.0
A ₃	6	6	B ₃	3.5	20	C ₃	6.0

第6表 酸化トリウム量の測定値(g)

Table 6. Results of Experiment (Weight of Thoria, grams)

時間	塩酸量	A ₁	A ₂	A ₃
C ₁		B ₁ : 0.0072	B ₂ : 0.0073	B ₃ : 0.0072
C ₂		B ₂ : 0.0072	B ₃ : 0.0073	B ₁ : 0.0072
C ₃		B ₃ : 0.0074	B ₁ : 0.0073	B ₂ : 0.0074

第7表 要因明細表

Table 7. Details of Factors

塩		酸		修酸	
記号	濃度(N)	使用量(cc)	記号	濃度(N)	使用量(cc)
A ₁	0.1	6	B ₁	0.03	20
A ₂	1	6	B ₂	0.15	20
A ₃	3	6	B ₃	0.35	20

第8表 酸化トリウム量の測定値(g)

Table 8. Results of Experiment (Weight of Thoria, grams)

修酸量	塩酸量	A ₁	A ₂	A ₃
B ₁		0.0070	0.0070	0.0072
B ₂		0.0074	0.0074	0.0075
B ₃		0.0073	0.0074	0.0074

第 9 表 分散分析表
Table 9. Analysis of Variance

要 因	変 動	自由度	不偏分散	F
行間変動 (修酸)	22.89	2	11.45	40.89
列間変動 (塩酸)	2.89	2	1.45	5.18
誤 差 変 動	1.11	4	0.28	—
全 変 動	26.89	8	—	—

(D) 第 4 実験

上記の実験結果より、修酸量は著しく有意であるが、塩酸の量に就いては、検定にかけられる F の値が著しく小さいものといえないという事が判明したので、放置時間と温度の 2 要因を取りあげ、他は一定化して、二元配置法により検定を試みた。

第 4 実験でも、前記の実験と関連づけるため、第 3 実験の時用いたと同一条件即ち、温度 50°C 以上、放置時間 30 min の要因を取り入れた。

a. 要因の明細

要因の明細は第 10 表の通りである。

b. 測定結果及び検定

第 10 表の条件で測定した酸化トリウム量を第 11 表に示す。

第 11 表の結果から第 3 実験の時と同様に検定を行うと放置時間は著しく有意であり、温度は有意でない事がわかる。

そこで放置時間の階級の差をやはり第 3 実験の時と同様に検定して見ると、10~20 min の間に於て有意差が認められ、20~30 min の間に於ては、5% 危険率では有意差はないと思われ、又 30~40 min の間にも有意差は認められない。放置時間がトリウム沈澱量に及ぼす影響を図示すれば第 1 図のようになる。

(2) 試薬及び操作の同一条件に於ける試料含有量の多少による影響

(1) の実験結果より塩酸量、修酸量、温度、時間が判明したので、それらを使用して試料に含有されているトリウムの多少が、試薬及び操作の同一条件を用いて影響を受けるか否かを実験する事にした。

即ち試料として酸化トリウムが 0.5 g 中 2 mg から 15 mg 含有されているものを採取し、実測値と比較してその増減をしらべる事にした。これを表示すれば第 12 表の如くである。

(3) 精 度

上記(1)及び(2)の実験結果より得た迅速法の精度を求めめるために、同一試料を分析した結果は第 13 表のようになる。

第 10 表 要因明細表
Table 10. Details of Factors

記 号	放 置 時 間 (min)	記 号	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)
t_1	10	T_1	30
t_2	20	T_2	60
t_3	30	T_3	100
t_4	40		

第 11 表 酸化トリウム量測定値 (g)

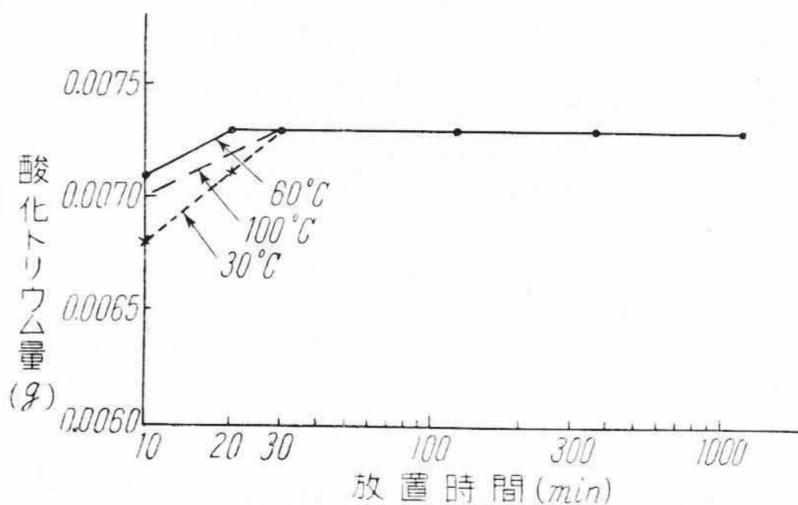
Table 11. Results of Experiment (Weight of Thoria, grams)

時間	温度		
	T_1	T_2	T_3
t_1	0.0068	0.0071	0.0070
t_2	0.0071	0.0073	0.0072
t_3	0.0073	0.0073	0.0074
t_4	0.0073	0.0073	0.0073

第 12 表 酸化トリウム量の測定値 (g)

Table 12. Results of Experiment (Weight of Thoria, grams)

記 号	試料に含有している ThO_2 (g)	実 測 値 ThO_2 (g)	増 減 量 (g)
d_1	0.0020	0.0021	+0.0001
d_2	0.0059	0.0060	+0.0001
d_3	0.0088	0.0088	0
d_4	0.0118	0.0115	-0.0003



第 1 図 放置時間 (沈澱熟成時間) がトリウム沈澱量に及ぼす影響

Fig. 1. Effect of Maturing Time on the Weight of ThO_2 Precipitation

(4) 溶融合剤の種類及び適量に就いて

トリウムタングステンを溶融するに就いて、主だつた溶融合剤のるつぽに対する影響を調べたが、ニッケルるつぽでは硝酸ソーダ、亜硝酸ソーダ、白金るつぽならば炭酸ソーダ、炭酸カリに硝酸カリ (0.5 g 程度) 混入したものが良好であつた。

又適量はトリウムタングステン線 0.5 g に対して溶融合剤は 2.5~5g で十分溶融し良結果を得る事が出来た。

第 13 表 酸化トリウム量の測定値 (g)
Table 13. Results of Experiment (Weight of Thoria, grams)

記号	試料採取量 (g)	測定値 ThO ₂ (g)	ThO ₂ (%)
e ₁	0.4981	0.0072	1.44
e ₂	0.5044	0.0071	1.41
e ₃	0.5051	0.0073	1.45
e ₄	0.4986	0.0073	1.46
e ₅	0.5048	0.0073	1.45
e ₆	0.5049	0.0073	1.45
e ₇	0.5050	0.0073	1.45

(5) 濾紙の選定に就いて

分析の迅速を念頭におき、水酸化トリウムのように凝集する大きな粒子の沈澱は No. 5A の濾紙を使用し、又分析操作の最後の修酸トリウムの沈澱は、放置時間短縮のため粒子が濾過の際洩れるのを防止するのに No. 6 の濾紙を使用して好結果を得る事を立証出来た。

[IV] 結果の検討

(1) 塩酸の濃度及び量に就いて

トリウムの修酸塩の溶解度は酸の濃度及び温度に比例して増大する^{(8)(9.1)}。即ち酸の濃度が濃厚な程修酸トリウムは溶解する。又文献によれば溶液 100 cc に就き濃塩酸 3 cc を限度としている⁽²⁾。

本実験では塩酸の濃度を種々かえて、ラテン方格法及び二元配置法にて検討した結果、0.1N 塩酸を使用した時には F の値が $F_{12}(.05)=6.94 > 5.18$ となり著しく小さいものともいえない事と、又次の諸事項を考慮に入れて、1N 塩酸を使用する事に決定した。即ち水酸化トリウムを溶解させる塩酸は、余り稀薄すぎると完全に沈澱を溶解しない。又塩酸は分析の際、塩基性化合物の生成を防ぐためにも少量は必要である。故に 1N 塩酸 6 cc は濃塩酸に換算すると約 0.5 cc に相当する。これは修酸塩の沈澱を析出させる時全量を 80~100 cc にする故、酸の濃度は非常に稀釈されて 0.06N 程度の酸度となる。この位の酸度だと修酸トリウムの沈澱に何等の影響を認めなかつた。又この場合 1N 塩酸を 6 cc 使用する理由はもし、濃塩酸を使用する時は、水酸化トリウムの沈澱(濾紙上)を溶解する時、濾紙を破損したり又濃塩酸 0.5 cc では濾紙上の沈澱全部に酸が平等に行き渡らないで、沈澱の一部分のみしか溶解出来ない事になり、分析を不正確なものにするからである。丁度 6 cc 位の容量が分析操作上非常にやり易い所といえる。

又他の鉍酸例えば硝酸等を使用しない理由は、修酸トリウムの溶解度が増加するため、即ちトリウムを修酸塩として沈澱させる時には塩酸溶液からが一番よいから

である^(9.2)。

(2) 修酸の濃度及び量に就いて

トリウムを修酸塩として沈澱させるのに使用する修酸は、前記 [III] (A) 第 1 実験及び (B) 第 2 実験に於ては有意差がないように思われた。しかし (C) 第 3 実験の結果著しく有意である事が認められた。

トリウムタングステン中にトリヤは約 1.5% 含まれている事が多いが、修酸トリウムとして沈澱させるのに、在来法では修酸の飽和液 20 cc を使用をしていた。これはトリウムに対して理論量の 460 倍に相当する。修酸の必要量に就いて種々試験した結果、理論量の 2 倍では分析値を低下する。しかし理論量の 20 倍になると好結果を得られる事を実験によつて確かめる事が出来た。トリウム及び稀有元素による修酸塩は酸の存在に於て著しく溶解度を増加するが、過剰の修酸により抑制出来る⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。実験結果では理論量の 10 倍以上より良結果を得ているが、修酸と塩酸との組合せに於て、又文献の結果等も参照して、いずれも理論量の 20 倍を採用した。

(3) 放置時間に就いて

文献によれば修酸トリウムの沈澱熟成時間は 10~12 hr 以上になつている。

筆者等の放置時間(沈澱熟成時間)の影響に就いて実験した結果では 24 hr でも 30 min でも適当な酸の濃度及び修酸量によつて好結果が得られた。即ち工業分析に於て放置時間の長短は非常に重要な因子となる。本実験では 20 min でも有意差は認められなかつたが、安全係数を取つて 30 min と定めた。これにより今まで 10~12 hr 放置せねばならなかつたのが 30 min ですみ迅速に合否を判定出来る方法が確立出来るようになった。

(4) 温度に就いて

本実験では室温 30°C, 50~60°C, 90~100°C の 3 段階に於て実験計画法により検定した結果、いずれも有意差は認められなかつた。しかし分析操作上及び操作時間の短縮のため 50°C 以上に加温した方が良い事が判明した。即ち室温に於ては濾過速度が遅くなり、又粒子の生長がおくれる訳である。

(5) 試薬及び操作の同一条件に於ける試料含有量の多少による影響

試料中の酸化トリウム g の含有量が種々異なる場合の分析精度を検定して見た。即ち試料 0.5 g 中酸化トリウム g として 0.002 g から 0.0118 g, 酸化トリウム%に換算して 0.4% から 2.4% を含有しているものを採取して実測した。その結果 1.7~1.8% では実測値は一致し他の場合でも $\pm 0.02\%$ 即ち誤差範囲内に入る事を確めた。即ち低トリヤから高トリヤ迄誤差範囲内で実測出来る事が立証出来た。

(6) 精度に就いて

[III](3)第12表の分析値より平均値及び標準偏差不偏推定量(σ)を求め、従来行つて来た方法の精度と比較検討して見た。

即ち在来の修酸塩法の精度は(トリウムタングステン中酸化トリウム g 0.0094 g 含有しているものを約 0.5g 精秤して使用した)。

実験数 $N=15$ 平均 $\bar{x}=1.853\%$

標準偏差不偏推定量 $\sigma=1.207 \times 10^{-2}\%$

95% 確率水準に於て大体 $\bar{x}=1.85 \pm 0.024\%$

であつた。

今回の迅速法の精度は(トリウムタングステン中酸化トリウム g 0.0072 g 含有しているものを約 0.5g 精秤して使用した)。

実験数 $N=7$ 平均 $\bar{x}=1.44\%$

標準偏差不偏推定量 $\sigma=1.44 \times 10^{-2}\%$

即ち 95% 確率水準に於て大体 $\bar{x}=1.44 \pm 0.029\%$ であつた。

従来の修酸塩の分析方法に比すれば精度は $\pm 0.02\%$ が $\pm 0.03\%$ となり少し劣るが、迅速分析法としては十分採用し得るものと思われる。

[V] 修酸塩による迅速分析法の工程図と JIS 溶融法(案)との比較

本研究の結果による修酸塩迅速分析法の工程図を纏めると第2図のようになる。又在来の JIS 溶融法(案)との主なる相違点を第14表に列記した。

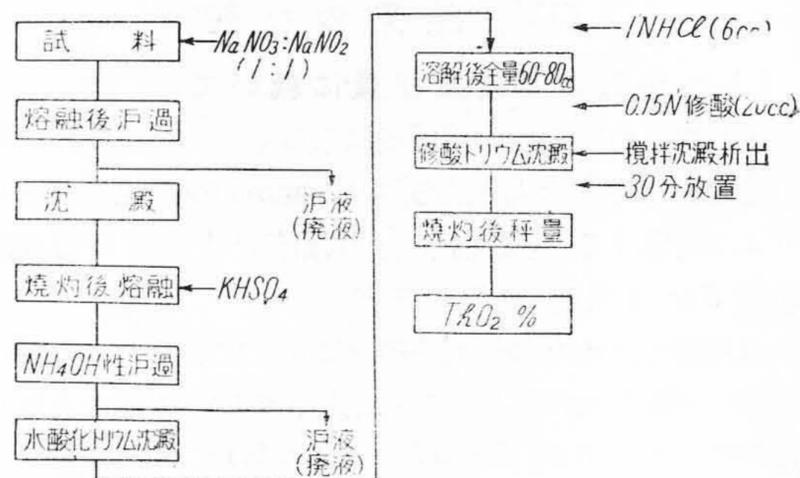
[VI] 結 言

本研究により進展したトリウムタングステン中の酸化トリウムの修酸塩による迅速分析法は、一般に工業分析で要求される精度、再現性という点で問題なく、又個人差が少く操作も簡単である。又所要時間も従来の 16 hr から 2 hr 以内に短縮され、迅速法として十分利用出来ることとなつた。更に試料の採取量が VMS 法の 1/4 ですむ事、一度に数箇の試料を併行して出来る事、弗化水素酸や塩酸ガスを使用しないので危険性が少く、且つ安全である事などの数々の利点があるので、日立製作所 茂原工場に於ては日常分析に本法を使用して好結果を得ている。

終りに臨み、本実験に終始懇篤なる御指導の労をとられた茂原工場伊地山博士、御指導と御鞭撻を賜つた宮城博士、橋本博士に衷心より感謝する。又本実験に対し多大なる御便宜及び適切なる御助言を賜つた設計課千秋英一氏並びに小貝鋭二氏に深謝すると共に御厚意をよせられた湯川治氏並びに分析室各位に厚く御礼申上げる。

第 14 表 迅速法と JIS 溶融法(案)との比較
Table 14. Comparison of Rapid Method with Wet Method (JIS)

	JIS溶融法(案)	迅速法
溶 融 合 剤 (試料 0.5 g として)	25 g	2.5~5 g
溶融後熱湯で処理した溶液の容量 (NH_4OH で水酸化トリウムの沈澱を作る前の液)	100 cc	50~60 cc
水酸化トリウムの沈澱濾別に使用する濾紙	No. 5B	No. 5A
水酸化トリウムの沈澱を溶解する塩酸の濃度	6N (6 cc)	1N (6 cc)
上記の濾液の容量	100 cc	60~80 cc
加える修酸の濃度	3.5N (20 cc)	0.15N (20cc)
混合攪拌時の温度		50°C 以上
修酸トリウムの放置時間	10~12 hr	30 min
修酸トリウムを濾過する濾紙	No. 5B	No. 6
分析完了までの所要時間	16 hr 以上	2 hr 以内



第2図 迅速法工程図
Fig. 2. Process of Rapid Method

参 考 文 献

- (1) 真空管材料規格 (VMS) 19 (5~12) 金属タングステン分析法
- (2) Scott: Standard Methods of Chemical Analysis Vol. 1 p. 953
- (3) Brophy and Van Brunt: J. Ind. Eng. Chem. 19 107 (1927)
- (4) 黒田和夫: 特殊試薬による化学分析 p.22 (昭23)
- (5) 加藤虎郎: 標準定量分析法 p. 730 (昭 12)
- (6) 日本工業規格(案) JIS (案) H1402 トリウムタングステン分析法
- (7.1) 日本規格協会: 実験計画法 p. 151 (昭 27)
- (7.2) 日本規格協会: 実験計画法 p. 166 (昭 27)
- (7.3) 日本規格協会: 実験計画法 p. 102 (昭 27)
- (7.4) 日本規格協会: 実験計画法 p. 108 (昭 27)
- (8) 木村健二郎、植村琢: 稀元素の化学分析 p. 59 (昭 24)
- (9.1) 柴田雄次: 無機化学全書、稀土類元素 IX-I p. 266 (昭 23)
- (9.2) 柴田雄次: 無機化学全書、稀土類元素 IX-I p. 171 (昭 23)
- (10) 森元七: 高等化学深論 IV (A) (昭 15)