

EDTA 滴定法によるカドミウムおよび亜鉛の迅速分析方法

A Rapid Method for Determination of Cadmium and Zinc with E.D.T.A.

北 川 公* 相 本 吉 人*

内 容 梗 概

従来のオキシ法あるいは電解法による非鉄合金中のカドミウムあるいは亜鉛の定量は操作が煩雑で長時間を要する欠点がある。そこで著者等は EDTA を使用することによる迅速簡略化を試み、適当な錯塩化と光度滴定を組合せて迅速に定量しうる方法を見出した。すなわち試料を硝酸に溶解しアンモニア水を加え銅アンミン錯イオンを指示薬として、銅イオンよりも強く錯化するものを錯塩とし(例えばシアノ錯塩), その錯塩相互間と EDTA 錯塩との解離恒数の差に着目し錯塩化操作を適当に組合せ、かつタングステン電球の白黄色を利用して反応当量点を明確にした簡単な光电滴定を行い良好な結果をえた。

〔I〕 緒 言

接点合金中のカドミウムの定量あるいは銅合金中の亜鉛の定量には迅速な方法がなく一般に妨害元素の分離後オキシ法または電解法によつて行つてはいるが定量に長時間を要する欠点がある⁽¹⁾。著者等はこれらの定量にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(以下 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, または EDTA で表わす) 滴定法により迅速簡略化ができないかと思ひその検討を試みた。 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ は G. Schwarzenbach⁽²⁾ によつてアルカリ土類金属および他の多くの金属と安定な錯塩を生成することが見出され、水の硬度測定に應用されて以来数多くの研究がなされている^{(3),(4)}。カドミウムおよび亜鉛の定量の $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 滴定法の應用は例えば青化鍍金浴中のそれらの定量を J.P. Leffine⁽⁵⁾, V. C. Mahr⁽⁶⁾ 等が青化物をホルマリンで分解後直ちに $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 滴定で行つてはいる。また H. Flaschka⁽⁷⁾ は銅, ニッケル, コバルト等を含む溶液中のカドミウムまたは亜鉛の定量にシアン化カリウムを加え全部シアノ錯塩としこれに前述と同様にホルマリンを加えてカドミウムまたは亜鉛のシアノ錯塩のみを分解し $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 滴定法を行つてはいる。その他にもほぼ同様原理の報告がある⁽⁸⁾。

〔II〕 著者等の狙い

著者等はシアノ錯塩および EDTA 錯塩の錯塩生成定数の差に着目し錯塩化操作を適当に組合せることによつてこしわける操作を最小限にとどめ、かつタングステン電球の白黄色を利用し簡単な光度滴定を行えるよう工夫した。すなわち、例えば銅アンミンイオンの着色を利用しシアニオンを正しく銅アンミンイオン(以下 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ で表わす), の色がなくなるまで滴下し、より安定なシアノ錯塩を生成するものは全てこれで錯塩として隠蔽する。この時、目的成分は錯化させないよう適当な陰イオンをえらぶ。次にそれに適当な指示薬を加えて目

的成分を錯イオンとして発色させ、これに $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶液を滴定し全部 EDTA 錯イオンになつて変色する点を求め定量する。

〔III〕 同上の考察

銀, 銅, カドミウム, 亜鉛等の各錯塩の解離恒数は文献によれば第 1 表のごとくであり, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ の解離恒数は 1×10^{-21} で $\text{Cu}(\text{CN})_4^{--}$ は 5×10^{-28} なのでこれらをシアノ錯塩化する場合 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ が $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ よりもさきにシアノ錯塩を生成するようと思われるが、銀および銅の 0.1 モルの各アンミン錯塩の解離金属イオン濃度はそれぞれ 1.2×10^{-3} , および 4.2×10^{-4} モルであり、またシアノ錯塩のそれは 3.4×10^{-8} , および 7.2×10^{-7} で、あきらかに $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ の方が $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ より先きにシアノ錯塩となり、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ の深青色を指示薬として銀および銅のシアノ錯塩化を完結することができる。またこの場合 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ の $\text{Cu}(\text{CN})_4^{--}$ への当量点においてカドミウムおよび亜鉛アンミン錯塩はシアノ錯塩化しないこともあきらかである。またカドミウムおよび亜鉛では EDTA 錯塩の方がシアノ錯塩よりも解離金属イオン濃度が小さく(第 1, 2 表参照) 例えば $\text{Zn}(\text{CN})_4^{--}$ の場合 $[\text{CN}^-]$ が 6×10^{-3} モルで Na_2ZnY 錯塩と平衡になる。(0.1 モルの場合)。後述の滴定操作に従う場合、銀, 銅および亜鉛またはカドミウムの全部をシアノ錯塩としてなお過剰に KCN を加えることはないから、カドミウムまたは亜鉛の一部がたとえシアン化物となつても EDTA 滴定は十分進行することが分る。

〔IV〕 妨害元素

アンモニア性で沈澱するものおよび $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ と反応し安定な錯塩を生成するもの、(第 3 表参照, たゞし錯塩生成速度の非常におそいものは例えばクロムのごとく安定な錯塩を生成しても鉄の定量に妨害しない⁽⁹⁾) また指示薬エリオクロムブラック T (以下 EBT で表わす) と着

* 日立製作所中央研究所

第1表 各種金属錯塩の解離恒数
Table 1. Dissociation Constants of Various Metallic Complex Salts

金属	アンミン錯塩*1)	シアノ錯塩	EDTA錯塩*3)
Ag	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ 6.8×10 ⁻⁸ (1.2×10 ⁻⁸)	Ag(CN) ₂ ⁻ 1×10 ⁻²¹ (3.4×10 ⁻⁸) ^{*1)}	—————
Cu	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ 4.6×10 ⁻¹⁴ (4.3×10 ⁻⁴)	Cu(CN) ₄ ³⁻ 2.77×10 ⁻²⁸ (6.4×10 ⁻⁷) ^{*2)}	Na ₂ CuY 5×10 ⁻¹⁹ (2.2×10 ⁻¹⁰) ^{*4)}
Zn	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ 5×10 ⁻¹⁰ (29×10 ⁻³)	Zn(CN) ₄ ²⁻ 1.75×10 ⁻¹⁷ (9.3×10 ⁻⁵) ^{*2)}	Na ₂ ZnY 6×10 ⁻¹⁷ (2.4×10 ⁻⁹)
Cd	Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ 2.5×10 ⁻⁷ (1×10 ⁻²)	Cd(CN) ₄ ²⁻ 9.09×10 ⁻¹⁷ (1.3×10 ⁻⁴) ^{*2)}	Na ₂ CdY 2.5×10 ⁻¹⁷ (1.6×10 ⁻⁹)
Mg	—————	—————	Na ₂ MgY 2×10 ⁻⁹ (1.4×10 ⁻⁵)

*1) L.F. Hamilton, S.G. Simpson: Calculations of Analytical Chemistry, (1954), New York, McGraw-Hill Co., Inc.

*2) 鈴木進: 日化. 75, 962, (1954).

*3) A.E. Martell: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, (1953), New York, Prentice-Hall, Inc.
なお G. Schwarzenbach: Angew. Chem., 62, 218~221, (1950) 参照。

*4) [Y] は $\begin{matrix} -O_2CCH_2 \\ | \\ -O_2CCH_2 \end{matrix} > NCH_2CH_2N < \begin{matrix} CH_2CO_2^- \\ | \\ CH_2CO_2^- \end{matrix}$ を表す。

*5) () 内の数字は 0.1 Mol の各錯塩の解離金属イオン濃度を表す。

色錯塩を生成するものは除去または隠蔽する必要がある。通信機用接点材料、硬銅トロリー線中のカドミウムの定量においては前述の意味の妨害元素は錫、鉛、鉄、アルミニウム、マンガン、亜鉛および主成分の銀、銅であるが、銀および銅は前述のごとくシアノ錯塩として隠蔽可能であり、錫鉛その他の不純分はその電気的性質を劣化されるため通常非常に微量で妨害する程入っていない事を検討の結果見出したのでこれらの隠蔽は行わなかつた。銅合金中の亜鉛の定量では銅を錯塩化する前に過硫酸塩を共存させアンモニア性でそれらを共沈分離する。

〔V〕 妨害元素の隠蔽

カドミウムおよび亜鉛、銀、銅、共存の場合の隠蔽についての考察は前述の如くであるが Cu(NH₃)₄²⁺ を Cu(CN)₄³⁻ とする場合当量点附近の反応が非常におそく、シアノ錯塩化反応当量点の判別に特別の注意経験を必要とする。さきに横須賀繁⁽¹⁰⁾ は銅の妨害を除去するためシアノ錯塩として隠蔽する場合、塩酸ヒドロキシルアミン (以下 NH₂OH·HCl) 又は亜硫酸ナトリウムの添加によりシアノ錯塩がより安定となることを報告している。著者等はこのことは還元剤の存在により銅が還元され、シアニ化カリウムの自動酸化が防止されて反応が定量的に進行し Cu(CN)₄³⁻ を生成することを示すものと考え、銅塩溶液 0.1 モルに対してシアニ化カリウムを 0.4 モルの割合で加えて NH₂OH·HCl 添加の影響を実験した。(シアノ錯塩化の実験条件は水酸化銅の沈デンが消失してから NH₄OH(1+1) を 2 ml 過剰に加え 150 ml にうすめ加温して 70° とする) その結果 NH₂OH·HCl を加えない場合は淡紫色が 15~20 分のこり反応は非常におそい。これに反し NH₂OH·HCl を添加すると直ちに無色となり指示薬として使用する EBT および Na₂H₂Y に対して安定であることを知った。また銅塩 0.1 モルに対してシアニ化カリウム 0.3 モル、0.4 モルの割合で加え

第2表 錯塩生成定数と解離金属イオン濃度の逆数の対数值 *1)

Table 2. Effect of LogK and Number of Donor Groups upon PM

ドナーの数 (n)	生成定数 logK	M*2)の変化による PM の値			
		M=0.9n	M=n	M=n+0.1	M=n+1
1	10	3.0	6.0	9.0	10.0
2		3.0	4.2	6.0	8.0
4		3.0	2.9		4.0
1	20	3.0	11.0	19.0	20.0
2		3.0	7.5	16.0	18.0
4		3.0	4.9	10.0	14.0
1	30	3.0	16.0	29.0	30.0
2		3.0	10.9	26.0	28.0
4		3.0	6.9	20.0	24.0

*1) A.E. Martell, S. Chaberek: Anal. Chem., 26, 1692, (1954).

*2) 金属イオン1モル当りに加えたりガンドのモル数

て NH₂OH·HCl を添加したところ0.3モル添加の場合は EBT に対して少し発色する傾向があつたが 0.4 モル添加の場合は前述のごとく安定であつた。そこで実際の分析操作におけるごとく Cd(NH₃)₄²⁺ を含む溶液をとり Cu(NH₃)₄²⁺ の深青色が無色に近い淡紫色になるまで(タングステン電球の電圧を変化し簡単な光度測定により基準をきめる)シアニ化カリウムを加え NH₂OH·HCl で無色とした場合、銅1モルに対してシアニ化カリウム4モルの割合で反応し EBT および Na₂H₂Y に対して安定であることを知った。なお Ag(NH₃)₂⁺ のシアノ錯塩化は前述のごとく Cu(NH₃)₄²⁺ を指示薬としてシアノ錯塩とする場合は、EBT および Na₂H₂Y に対して安定である。以上の検討実験の結果、銀および銅のみをシアノ錯塩として隠蔽してその妨害をのぞき EDTA 滴定法を適用すればよいことを知った。

〔VI〕 分析方法

(1) 通信機用接点材料 (臨 JES 760) 中のカドミウム

第 3 表 EDTA 金属錯塩生成定数 *1)
Table 3. Stability Constants of EDTA Complex Salts

金属イオン	生成定数 (logK)
Li ⁺	2.79
Na ⁺	1.66
Mg ⁺⁺	8.69
Ca ⁺⁺	10.59
Sr ⁺⁺	8.63
Ba ⁺⁺	7.76
Mn ⁺⁺	13.4
Fe ⁺⁺	14.45
Fe ⁺⁺⁺	25.1
Co ⁺⁺	16.1
Ni ⁺⁺	18.4~19.0
Zn ⁺⁺	16.1
Cd ⁺⁺	16.4
Pb ⁺⁺	18.2
La ⁺⁺⁺	15.4

*1) A. E. Martell: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, 537, (1953)

の EDTA 定量

(i) 所要試薬, 試薬は全部特級試薬を使用しポリエチレンビンに保存する。

(a) KCN溶液 (約 0.3 N) KCN 100g および KOH 5 g を再蒸留水に溶解し 500ml とし上ズミ液 100 ml をとり水でうすめて 1,000ml とする。この液 1ml は大略 0.006g Cu, 0.019g Ag に相当する。

(b) EBT 指示薬 (0.1%) EBT 0.1g および NH₂OH·HCl 40g をアルコールに溶解して 100ml とする。

(c) Na₂H₂Y 標準液 (0.0222M) Na₂H₂Y·2H₂O 10.1313g (内 1.8611g は Mg 0.005M 相当) を再蒸留水 500ml に溶解し, 純 Mg 0.1216g をなるべく少量の HCl に溶解したものにアンモニア水で PH10としたものを加え再蒸留水でうすめ1,000ml とする。この 1 ml は 0.00250 g Cd, 0.00145 g Zn に相当する。

(ii) 分析操作註1)

試料 0.2~0.5 g をとり註2) HNO₃(1+2)10 ml を加えて分解後加熱濃縮してシロップ状とし熱水を加えて 100 ml にうすめ NH₄Cl(20%)10 ml を加え塩化銀を沈澱させ, アンモニア水 (1+2) を加えて中和後過剰に 2ml を加える註3)。この溶液を 75°C に加温して KCN 溶液(0.3N)を滴下し Cu(NH₃)₄⁺⁺の深青色が淡紫色になつたとき註4) NH₂OH·HCl (1%) を無色となるまで滴下し過剰に 2~3ml に加える。流水で 30°C まで冷却し 200 ml にうすめ EBT 指示薬 1~2mlを加え Na₂H₂Y 標準液(Na₂MgYを含む)を用いタングステン電球上に薬包紙を一枚お

いた上で淡青色となるまで滴定する註5)。

$$\frac{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y 標準液所要量 (ml)} \times 0.00250 \times 100}{\text{試料 (g)}} = \text{Cd}\%$$

註1) 本法は硬銅トロー線 (JISE 2101, JES 4101) 中のカドミウムも応用可能である。

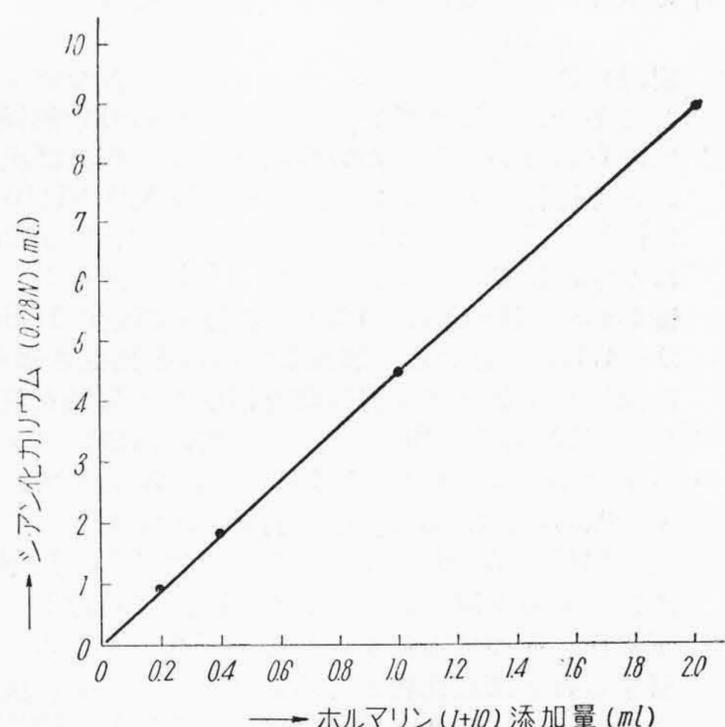
註2) 銅を含まない試料では純銅 0.02 g 程度を加える。

註3) 若し沈澱が生成すれば濾しわけ NH₄Cl(1%) で洗浄して以後の操作を行うが, 通信機用接点材料には一般に鉄アルミニウム亜鉛等の不純物は導電率その他の電氣的性質の点から非常に少なく妨害しない。

註4) 試料と同程度の銀銅を含む溶液(A)とこれに試料と同程度のカドミウムを加えた溶液(B)をとり本文操作に従って KCN 滴定を行い溶液(A)に要した KCN と等量の KCN を溶液(B)に加えたときの溶液(B)の色を参考としタングステン電球の上に薬包紙をおいた上で滴定する。

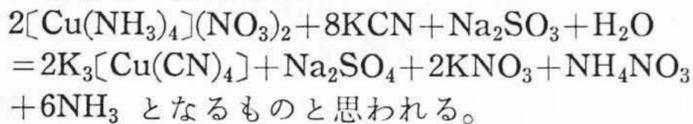
註5) 滴定時の色の変化は次のごとく反応による⁽¹²⁾。
 $\text{Cd}^{++} + \text{In} \rightarrow \text{CdIn} \dots\dots\dots (1)$ 淡赤色
 $\text{Cd}^{++} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightarrow \text{Na}_2\text{CdY} + 2\text{H}^+ \dots (2)$
 $\text{Cd}^{++} + \text{Na}_2\text{MgY} \rightarrow \text{Na}_2\text{CdY} + \text{Mg}^{++} (3)$ ↓
 $\text{CdIn} + \text{Na}_2\text{MgY} \rightarrow \text{Na}_2\text{CdY} + \text{MgIn} (4)$ 赤色
 $\text{Mg}^{++} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightarrow \text{Na}_2\text{MgY} + 2\text{H}^+ \dots (5)$ ↓
 $\text{MgIn} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightarrow \text{Na}_2\text{MgY} + \text{In} \dots (6)$ 青色
 なお KCN を加えすぎたおそれがあるときはホルマリン (1+10) を 1~2 ml 加えてみる註7)。

註6) 銅シアノ錯塩について還元剤の存在しない場合は
 $\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 18\text{KCN} = 2\text{K}_6\text{Cu}_2(\text{CN})_8 + 2\text{KCNO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{KOH} \dots\dots\dots (11)$
 あるいは $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++} + 7\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{CN})_6^{=} + \text{CNO}^- + 2\text{NH}_4^+ + 6\text{NH}_3 \dots\dots\dots (11)$
 等と報告されており還元剤を共存させると
 $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + 6\text{KCN} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NH}_3 \dots\dots\dots (11)$



第 1 図 ホルマリン (1+10) 溶液とシアン化カリウム (0.28N) の関係
Fig. 1. Relation between Formalin (1+10) Solution and Kalium Cyanide (0.28)

となり反応は理論的に進行するとのべられているが著者等の条件では



註7) 遊離シアン化アルカリを含む金属シアン錯塩溶液中にホルマリン溶液を加えると、シアン化アルカリおよび金属シアン錯塩がグリコール酸ニトリルと解離金属イオンに分解し隠蔽作用がなくなることは以前より知られており、シアン浴中の金属分析に応用されている⁽⁵⁻⁸⁾。そこでシアン化カリウムに対するホルマリンの相当量を求めたところ第1図のごとくであり、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ の場合も同様であつたので、シアン化カリウムの分解および $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ の破蔽反応は一定条件下では定量的であると考えられる。しかしこれを銀あるいは銅合金中のカドミウムまたは亜鉛の定量に応用して銀銅カドミウム亜鉛等をシアン錯塩としておきホルマリン滴下によつてカドミウムまたは亜鉛シアン錯塩のみを分解し EBT \sim Na₂H₂Y 滴定法を行う場合⁽⁸⁾は、当量点の判別が困難でありかつホルマリン反復滴下するため操作が煩雑になる。

(2) 銅合金中亜鉛の EDTA 定量

- (i) 所要試薬；試薬はカドミウム定量の場合と同じ
(ii) 分析操作；

試料 0.2~0.5 g をとり HNO₃(1+2) 10ml を加えて分解後加熱濃縮してシロップ状とし、それに熱水を加えて 100ml にうすめ NH₄Cl(20%) 10ml およびアンモニア水(1+2)を加えて中和しさらに過剰に 2 ml を加える。それに K₂S₂O₈(2%) 2~5ml を加え静かに 1~2 分煮沸して、錫、鉛、鉄、アルミニウム、マンガン等を共沈させ^{註8)}濾しわけ NH₄Cl(1%) で洗浄し、濾液にアンモニア水(1+10) 10ml を加え以下カドミウム定量操作に準じて亜鉛を定量する。

註8) 錫、鉛、鉄、アルミニウム、マンガン等が合金成分として多量に含まれているときはこれらの分離操作に注意しないと亜鉛が吸着共沈する。例えば次のごとく操作するとよい。試料を HNO₃(1+1) 10ml に溶解し 2~3ml まで濃縮し熱水を加えて 100ml にうすめ濾紙パルプを加えて 1~2 分煮沸した後濾しわけ、HNO₃(2+100) で洗浄し濾液に H₂SO₄(1+4) 10ml を加えて加熱して白煙を発生させる。冷却後水を加えて可溶性塩を溶解し硫酸鉛を濾しわけ H₂SO₄(1+100) で洗浄して、濾液にアンモニア水(1+2)を加えて PH を 2~3 とし、尿素 10 g および K₂S₂O₈(2%) 2~5ml を加えて煮沸、PH が 5~6 になつたら直ちに 70°C 以下に冷却し沈澱を濾しわけ NH₄Cl(1%) で洗浄して以下本文に従つて亜鉛を定量する。なお亜鉛のみ分析するときには塩化物としセルローズカラムに吸着させブタノール 96+HCl(20%) 4 で溶出後 EDTA 滴定によるとよい。(B. Chew: Metallurgia 53 45~47, (1956).)

(3) 本法による実際試料の定量結果は第4表のごとく

第4表 本法による定量結果
Table 4. Results of Quantitative Analysis by the Writer's Method

試料番号	試料名	標準値 (%)	定量値 (%)	備考
1	Ag 0.45g + Cu 0.035g + Cd 0.015g	3.00 (Cd)	2.98 2.98 3.00	標準値は添加値または JIS 法による値 Na ₂ H ₂ Y 1ml = 0.0025g Cd に相当のものの使用
2	市販接点材料 0.5g (Ag~Cu~Cd 合金)	3.00 (Cd)	2.98 2.98 3.00	
3	市販接点材料 0.2g (Ag~Cd 合金)	9.85 (Cd)	9.82 9.84 9.84	
4	NBS 37B 0.25g Cu 70.36% imp 2.56%	27.08 (Zn)	27.08 27.06 27.08	Na ₂ H ₂ Y 1ml = 0.0050g Zn に相当のものの使用
5	JIS 委配布試料 0.25g Cu 78.95% imp 2.12%	18.95 (Zn)	19.00 19.00	

で比較的良く一致した結果がえられる。

(4) 本法による分析所要時間はそれぞれ25分および35分である。

〔VII〕 結 言

非鉄合金中のカドミウムまたは亜鉛の定量は操作が煩雑で長時間を要する欠点があるが、著者等はシアン錯塩および EDTA 錯塩の解離恒数の差に着目し、錯塩化操作を適当に組合せ時間のかゝる濾しわける操作を最小限におさえ、かつタングステン電球の白黄色を利用して反応当量点を明確にした簡単な光度滴定によるカドミウムまたは亜鉛の迅速分析方法を確立した。

参 考 文 献

- (1) JIS H. 1201~1241
- (2) G. Schwarzenbach: Helv. Chim. Acta., 29, 811~818, (1946); Chimia 2, 56~59, (1948), C.A. 41, 350.
- (3) 例えば上野景平, 化学の領域, 5, 481, (1951); 6, 670, (1952); 本田雅健, 化学の領域, 9, 223, 354, (1954) の文献紹介参照。
- (4) 例えば A.E. Martell: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, (1953)
- (5) J.P. Leffine: Metal Finishing, 52, 74~75, (1953)
- (6) V.C. Mahr: Metalloberfläche, 8, B117, (1954)
- (7) H. Flaschka: Z. Anal. Chem., 138, 332~337, (1953)
- (8) 例えば J. Kinnunen: Metallurgia, 50, 149~150, (1954)
- (9) G. Schwarzenbach: Helv. Chim. Acta, 34, 576~591, (1951); 35, 486~487, (1952)
- (10) 横須賀繁: 日本金属学会第36回講演会(第9分科会)講演(1955)(於東大)
- (11) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書(下). P 204 (1952); 鉄鋼迅速分析法, P 101, 111~112, (1956)
- (12) 参照 E.G. Brown, T.J. Hayes: Analyst, 79, 220~224, (1954)