

- 2) J. GLEN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955), 320
 3) H. W. KIRBY, C. SYKES: A Symposium on High-Temperature Steels and Alloys for

- Gas Turbines, Spec. Rep., No.43 (1952), 81
 4) H. H. BURTON, T. F. RUSSELL, J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 138 (1938), 57

塩基性鋼滓中のフッ素の定量*

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—V)

若 松 茂 雄**

Determination of Fluorine in Basic Slag.

(Study on the chemical analysis of basic slag—V)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This investigation was undertaken to find rapid and accurate chemical methods for the analysis of basic slag. In the report (V), a simple combustion procedure and an indirect volumetric method were described for the determination of fluorine in basic slag.

Combustion procedure:

0.05 to 0.2g of sample mixed with 0.5g of SiO_2 and 0.5g of V_2O_5 is burned at 1300 to 1400°C with moist oxygen in a combustion tube. (Silver gauze rolls are placed at the exit of this tube). The moist oxygen flow rate is adjusted to approximately 200ml per minute.

After about 60mn., the contents of the absorbers (filled with water) are transferred to a 500ml Erlenmeyer flask, and titrated immediately to a phenolphthalein end-point with 0.01 N NaOH. Approximately 0.5g of mannitol is added and the titration is again carried out to the same end point.

In direct volumetric method:

Sample of 0.3g are weighed in a beaker. Add 30ml of 1 to 3 acetic acid, and heat it for 1~2mn at about 350°C (CaO is decomposed).

The solution is filtered, and washed with hot water. The residue is dissolved in 10ml of hot 1 to 1 HCl. Dilute to 150ml with water. Heat to boiling and add 30ml of saturated solution of ammonium oxalate. Boil for 3mn. and then determine Ca by conventional volumetric KMnO_4 methods.

I. 結 言

塩基性電気炉ではもちろん、平炉でも操業のさい flux として螢石を使用するので、塩基性鋼滓中には多少にかかわらずフッ化物を含有しているのが普通である。けれどもフッ化物は溶鋼と鋼滓との反応において直接的にはあまり関係がないから、鋼滓の成分として重要視されておらず、これの分析に関しても迅速性あるいは精度などあまり高度のものは要求されることが少ない。このためにフッ素の分析法の研究も活潑でなく、ここ数年来あまり進歩していない。従来行なわれている分析法は迅速性、精度などいずれの点からみても不十分なものである。しかし塩基性鋼滓の分析において、フッ化物の定量

が正確に行なわれないということは、これと関連のあるライムの分析値が不正確になることを意味するものである。この観点からすればフッ素の定量をなおざりにすることはできない。

よつて著者は本研究の一環としてフッ素の定量をとりあげた。

II. 燃焼法による全フッ素の定量

塩基性鋼滓中の全Fを定量する場合、従来の方法¹⁾では非常に繁雑な手数と熟練を要し、かつ長時間を必要と

* 昭和35年4月本会講演大会にて発表

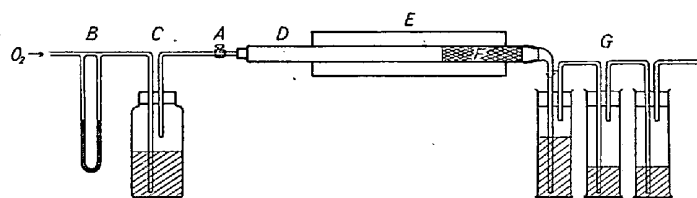
** 東都製鋼株式会社技術部 工博

し、工場分析としては不適當である。著者は比較的簡単な装置と、簡易な操作で、これを迅速に定量する目的で燃焼法を試みた。

燃焼法による F の定量については主として有機化合物を対象として古くから研究されていて、数多くの報告^{2)~8)}がある。また最近高周波炉を用い触媒中の F を定量した報告⁹⁾もある。しかし、塩基性銅滓中の F の定量にこれを応用した例は見当らない。よつて上記諸報告を参考として燃焼法による塩基性銅滓中の全 F の定量について検討した。この結果塩基性銅滓中の F もまた燃焼法によつて定量可能であることがわかった。

1. 装置

分析装置の略図を Fig. 1 に示す。



(A) Cock, (B) Gas flow rate meter, (C) Gas bubble trap, filled with water (source of water vapor), (D) Fused quartz combustion tube, (E) Electric furnace, (F) Silver gauze roll, (G) Three absorbers.

Fig. 1. Combustion train.

(C) 洗気ビン：酸素に水蒸気を添加するためのもので、容量 500 ml の広口試薬ビンに水 (20~25°C) 約 300 ml を入れてある。

(D) 石英燃焼管：内径 25 mm、長さ 600 mm、ガス出口にスリ合せガラスキャップをつける。また管内の後方 100 mm の範囲に 100×150 mm の銀網をまるめて挿入する。銀網の部分の温度を 300~800°C とする。

(E) 燃焼炉：炉長約 400 mm の横置管状電気炉、発熱体は炭化ケイ素系のものを用いた。使用温度は 1300~1400°C。

(G) 吸収ビン：ガラス製円筒型吸収ビン (直径 40 mm、高さ 170 mm) 3 コを使用、第 1 吸収ビンには水 100 ml、第 2 および第 3 吸収ビンには水 50 ml ずつを入れる。吸収ビンの連結そのほかにはビニール管 (径 5 mm) を使用した。水につかっているビニール管の先端の部分は径を約 1 mm 程度とした。

2. 試薬

CaF₂：純良な CaF₂ を酢酸で処理したのち使用した。F の含有量は Ca を定量し、その価より算出した。

CaSO₄：S 含有量は重量法によつて決定した。

SiO₂：純 SiO₂ を 100 メッシュ以下に粉砕して使用した。

V₂O₅：化学用

マンニット：1 級品

フェノールフタレイン溶液：1% アルコール溶液を使用した。

0.01 N NaOH 標準液：自動ビュレットをつけたポリエチレン試薬ビンに入れ保存し、標準液の出し入れにさいし、空気と接触しないようにした。カ価の検定は安息香酸を用いて行なつた。

3. 分析操作

試料 0.05~0.2 g を、あらかじめ SiO₂ 0.5 g および V₂O₅ 0.5 g をまぜ合せて入れてある磁器ボートにはかり取り、装置を連結したのち管内温度約 1300°C に加熱してある燃焼管内の最高温度部位に挿入する。気密にセシをしながら酸素を 50~100 ml/mn の割合で送入し、生成した SiF₄ を吸収ビン中の水に吸収させる。約 10 分後酸素の流速を 200~300 ml/mn としつぎに燃焼炉の温度を徐々にあげ、さらに約 10 分後に 1400°C に達するようにする。試料を炉内に挿入してから 60 分後酸素の送入をやめる。3 コの吸収ビン中の吸収液を 500 ml 三角フラスコへ集める。このさいガラスキャップ、ビニール管などを水で洗い主液に合せる。フェノールフタレインを指示薬として 0.01 N NaOH 標準液で滴定し消失しない赤色を呈させる。つぎにこれにマンニット 0.5 g を加える。もし赤色が消失したならば、ひきつづき 0.01 N NaOH 標準液で滴定し、消失しない赤色を呈した点を終点とし、つぎの式によつて F 量を算出する。

F (%) =

$$\frac{\left[\frac{\text{第 1 滴定の } 0.01 \text{ N NaOH 使用量 (ml)} + 3}{\text{第 2 滴定の } 0.01 \text{ N NaOH 使用量 (ml)}} \right] \times 0.0190}{\text{試料 (g)}}$$

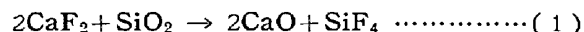
4. 検討

(1) CaF₂ の分解条件

塩基性銅滓中の F は主として CaF₂ として存在しているので、実験試料として純 CaF₂ を用い、加熱分解のさいの最適条件を求めた。実験方法は前記分析操作に準じ、いろいろ条件を変えた。この結果を Table 1 に示す。

CaF₂ を SiO₂ を混じて酸素気流中で加熱すると、

(1) 式のごとく SiF₄ が生成するが、乾燥した酸素気流



中では Table 1 に見るように、加熱温度 1200~1400°C の範囲では 60 分間加熱後も CaF₂ の分解は完全ではなかつた。これに反し水蒸気を添加 (20~25°C の水の中を酸素をくぐらせる。) した場合は 1300~1400°C の温度の範囲において、60 分間でほぼ完全に分解すること

Table 1. Effect of temperature, water vapor, heating time, etc., in decomposition of CaF_2 .

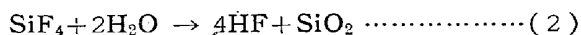
Temperature °C	Water vapor	Heating time (mn)	V_2O_5 (0.5 g)	F found (mg) (Theoretical value : 9.55mg)
1200	with out	60	with	8.88
	with	60	with	9.26
1300	with out	60	with	9.08
	with	60	with	9.52
1400	with out	60	with	9.15
	with	20	with	8.30
			with out	7.81
		40	with	9.47
			with out	9.00
		60	with	9.54
			with out	9.36
		80	with	9.54
			with out	9.49

ができた。

V_2O_5 は S の除去に有効とのことであるが⁷⁾, Table 1 に見るように SiO_2 と CaF_2 の反応を促進する事実のあることがわかったので, これを使用することとした。

(2) 水による SiF_4 の吸収

生成した SiF_4 は水に吸収されて HF を生じる。



SiF_4 の水による吸収は, 吸収ビンの形状, 水の量および温度, 酸素の流速などに影響されると考えられるがこの実験で使用した Fig. 1 に示した吸収ビンおよび水の量 (100 ml, 水温は 20°C とした) の場合, Table 2 に見るように酸素の流速にかかわらず 1 コの吸収ビンでは完全に吸収できなかつた。吸収ビン 3 コを使用すれば酸素流速 50~300 ml/mn の範囲で吸収は完全であつた。

Table 2. Effect of oxygen flow rate in absorption of SiF_4 .

O_2 flow rate (ml/mn)	F found (mg) (Theoretical value : 9.55mg)			
	First absorber	second absorber	Third absorber	Total
50	9.19	0.13	0.00	9.32
100	9.20	0.29	0.03	9.52
200	8.94	0.52	0.08	9.54
300	8.78	0.69	0.07	9.54
500	7.82	1.50	0.15	9.47

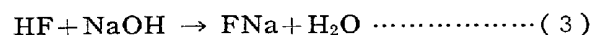
Table 2 中酸素流速 50 ml/mn の場合, SiF_4 の吸収は完全であるにかかわらず低値を得ているのは, 酸素

の流速がおそいと, 60 分間の加熱でも分解が不完全になるためではないかと考えられる。

(3) NaOH による F の滴定

試料から分離した F は吸光光度法¹⁰⁾, 光度滴定法⁹⁾, 電導度滴定法¹¹⁾, 重量法¹²⁾, 容量法などいろいろな方法で定量することができる。容量法ではアルカリ滴定法^{6,7)}, 硝酸トリウム滴定法¹³⁾, 塩化アルミニウム滴定法¹⁴⁾などあるが著者は最も簡易なアルカリ滴定法を利用した。

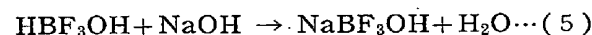
アルカリ滴定法は CLARK⁶⁾ の方法によつた。すなわちフェノールフタレインを指示薬として (3) 式のごとく HF を NaOH 標準液で滴定し, 赤色を呈させる。



しかし, 本法ではガラスキャップ, ガラス吸収ビンなどを使用しているので, これらから B が若干混入し, (4) 式のごとく HBF_3OH を生じるおそれがある。



よつて HF を滴定後, これにマンニットを加え, HBF_3OH を再び NaOH 標準液で滴定する。この滴定は (5) 式のごとく, $\text{NaOH} = 3\text{F}$ であるから, 計算にさいしては NaOH 標準液使用量を 3 倍することが必要



である。実際の場合, この第 2 滴定で消費する NaOH 標準液は 0.3~0.5 ml の範囲である。

4. S の除去

塩基性鋼滓中の F の定量に本法を応用した場合, 妨害となるのは S のみであるが, これは銀網によつて除去することができる。

CaSO_4 を, あらかじめ SiO_2 0.5 g および V_2O_5 0.5 g をまぜ合せて入れてある磁器ボートにはかり取り, 以下前記分析操作と同様に処理して CaSO_4 中の S を定量した。ただし, 吸収液は H_2O_2 (0.1%) 溶液を使用した。この結果を Table 3 に示す。

Table 3. Effect of S.

S added (mg)	Temp. of silver gauze (°C)	S found (mg)
0.1	800	0.00
0.5	800	0.00
1.0	800	0.00
2.0	350	0.82
	800	0.00
3.0	350	1.85
	800	0.55

従来の方法^{6,7)}では 350°C に加熱した銀網で S を捕えているが, Table 3 に見るように, この温度では S を

Table 4. Determination of F in basic electric arc furnace slags.

Sample	Combustion method			Standard method ¹⁾
	Sample taken (g)	Volume of 0.01N NaOH (ml)*	F (%)	F (%)
Basic E.A.F. slag 1 S: 0.230%	0.2	9.35 9.28 9.32	0.91 0.90 0.90	0.92
Basic E.A.F. slag 2 S: 0.333%	0.1	12.75 12.68 12.77	2.47 2.46 2.48	2.47
Basic E.A.F. slag 3 S: 0.551%	0.05	16.45 16.48 16.40	6.36 6.39 6.38	6.40

* 0.01N NaOH × 1.020

完全に捕えることができなかった。800°C に加熱して 2 mg までの S を捕えることができた。しかし、S が 2mg 以上になると 800°C でも完全に捕えることができなかった。したがって本法では S は 2mg 以内のものにしか適用できない。試料の採取のさい S を 2mg 以内とするよう注意が必要である。

5. 分析例

本法によつて、塩基性電気炉の還元鋼滓中の F を定量した結果を Table 4 に示す。本法は再現性よく、カタヨリも少ない。標準法¹⁾に比して遜色のないものと考えられる。

III. CaF_2 の定量

塩基性鋼滓中の F は前にも述べたように、主として CaF_2 として存在しているので、迅速に F の定量を必要とする場合は、試料を酢酸で分解し、 CaF_2 以外の CaO そのほか Ca 化合物を溶解し、ろ過分離したのち、 CaF_2 を HCl で溶解し、酒石酸と NH_4OH を加え微アルカリ性とする。これにシュウ酸アンモニウム溶液を加え Ca をシュウ酸塩として沈澱させ、常法のとおり KMnO_4 滴定法で Ca を定量し、 CaF_2 量、あるいは F 量を算出する方法が行なわれている。

現在学振法¹⁵⁾として一般に行なわれているのがこれであるが、この方法は約 17 年前に決定されたままで、いろいろの欠点がある。よつて著者はこれについて検討を行なつた。

1. 試料の分解

学振法¹⁵⁾では、試料 0.5 g に酢酸 (1+3) 30 ml を加え、乾固近くなるまで加熱蒸発させ分解するように規定しているが、このようなやり方で試料を分解すると、 CaF_2 は高値を得るおそれがある。

著者はこれに関してつぎの実験を行なつた。すなわち CaF_2 不含の塩基性平炉滓 (SiO_2 17.80%, FeO 12.11%, Fe_2O_3 4.50%, Al_2O_3 2.33%, MnO 6.01%, MgO 7.25%, CaO 45.38%) 0.3 g に酢酸 (1+3) 30 ml を加え、約 350°C の熱板上で 1~5 分間加熱分解する。これに温水 50 ml を加えたただちに口紙を用いてろ過し、温水で洗浄後残分および口液中の CaO を定量した。この結果を Table 5 に示す。

Table 5. Effect of heating time in decomposition of sample.

Heating time (mn)	CaO found (%) *		
	Residue	Filtrate	Total
1	0.00	45.40	45.40
2	0.00	45.40	45.40
3	0.65	44.74	45.39
4	3.11	42.28	45.39
5	3.45	41.95	45.40

* Standard value: 45.38%

Table 5 の結果から、本法のように試料を酢酸で分解する場合、長時間加熱していると、残分が膠状となるので、いつたん分解した Ca が残分に吸着されるものと考えられる。したがって本法では加熱時間は 1~2 分程度が適当で、長時間の加熱は CaF_2 が高値を得る原因となり、有害であることがわかる。

なお、1~2 分の加熱では、 CaF_2 は酢酸によつて分解される事実は認められなかった。また、本法では試料の種類によつて、CaO が酢酸によつて完全に分解せず、 CaF_2 との分離が不可能となり、 CaF_2 の定量ができない場合がある。すなわち電気炉還元滓のように分解しやすい試料では、そのような事実は認められないが、平炉滓あるいは電気炉の酸化滓などで、 SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 ,

Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 そのほか酢酸で分解困難な成分を多量に含有する試料の場合は, CaO がこれらの成分と分解しがたい化合物をつくるためか, 酢酸によつて CaO を完全に分解することができなくなる. したがつて本法は適用できる試料の種類に制限があり, どのような試料中の CaF_2 でも定量できるというわけではないから注意を要する.

しかし, このような分解困難な試料の場合でも, 酢酸で分解可能な部分の CaO は 1~2 分間の加熱で分解を終了することが認められ, それ以上長時間加熱しても分解は進行しなかつた.

2. シュウ酸カルシウムの沈澱生成

学振法では上記の方法で得た口紙上の CaF_2 の沈澱を $\text{HCl}(1+1)$ で溶解し, 酒石酸溶液 (10%) 10ml (書物¹⁵⁾に 100ml とあるのは誤り) と NH_4OH を加え弱アルカリ性としたのち, シュウ酸アンモニウム飽和溶液 20ml を加えシュウ酸カルシウムの沈澱を生成させるようになってきているが, この方法は著者がすでに指摘¹⁶⁾したように, 酒石酸および NH_4OH はシュウ酸カルシウムの沈澱の生成を妨害する傾向があるから好ましくない.

著者はこの場合も酢酸アンモニウム法を応用し, 従来法の難点を除去することができた. 酢酸アンモニウム法は著者が塩基性鋼滓中の CaO の迅速定量法として考案したものであるが, すでに学振法として採用され広く一般に利用されている. また 2~3 の書物¹⁷⁾¹⁸⁾にも紹介されているから詳細は省略する.

要するに Ca を含む酸溶液を従来の NH_4OH の代りに酢酸アンモニウムを用いて中和すると同時に弱酢酸酸性 (pH 4~5) とし, シュウ酸アンモニウムによつてシュウ酸カルシウムを沈澱させる方法である. これによつて酒石酸および NH_4OH の使用が省略できるから, 従来法の欠点が除去できる. また Fe , Al そのほかの共存成分も弱酢酸酸性のもとではシュウ酸と可溶性の錯塩をつくり溶解するので妨害とはならない. ただ本法のように F の共存する場合, 酢酸アンモニウムを加えたのち, しばらく放置しておくと CaF_2 がふたたび沈澱してきて低値を得るおそれがある. よつて本法ではシュウ酸アンモニウムを加えたのち, 酢酸アンモニウムを加えることとした.

以上の検討結果にもとづいて分析操作をつぎのようにきめた.

3. 分析操作

試料 0.3g をビーカーにはかり取り, 約 2ml の水でしめしたのち, 酢酸 (1+3) 30ml を加え, 試料がビー

カー壁に固着しないように注意しながら約 350°C の熱板上で 1~2 分間加熱分解する. つぎに温水 50ml を加え, 口紙を用いて口過し温水で洗浄する. 温 $\text{HCl}(1+1)$ 10ml で口紙上の残分を元のビーカーに溶解し入れ, さらに温水でよく洗い落とす. これを加熱して CaF_2 を溶解する. 温水を加えて液量を約 150ml とする. シュウ酸アンモニウム飽和溶液 30ml および酢酸アンモニウム溶液 (50%) 20ml を加え, 約 3 分間煮沸したのち温所に放置してシュウ酸カルシウムを沈澱させる. これを口過し水で洗浄後, 沈澱を口紙とともに元のビーカーに移す. 温水 200ml および H_2SO_4 (1+1) 10ml を加え, よくかきまぜてシュウ酸カルシウムを溶解する. 遊離したシュウ酸を 0.1N KMnO_4 標準液で滴定し, つぎの式によつて CaF_2 量を算出する.

$$\text{CaF}_2(\%) = \frac{0.1\text{N } \text{KMnO}_4 \text{ 標準液使用量 (ml)} \times 0.390}{\text{試料 (g)}}$$

4. 分析結果と考察

Table 4 の試料につき, 従来の方法 (学振法) と本法によつて CaF_2 を定量した結果を併せて Table 6 に示す. なお, 比較の便宜上 F に換算して表示した.

Table 6. Determination of F in basic electric arc furnace slags by indirect volumetric method.

Sample	F (%)	
	Recommended method	Conventional method ¹⁵⁾
Basic E.A.F. slag 1 $\text{F}: 0.90$	0.89 0.87 0.90	1.09 1.20 0.95
Basic E.A.F. slag 2 $\text{F}: 2.47$	2.40 2.45 2.38	2.78 2.65 2.80
Basic E.A.F. slag 3 $\text{F} 6.38\%$	6.25 6.30 6.27	6.50 6.66 6.40

これによつてみると学振法に常に高値を得ている. これはさきに指摘したように, 分解方法に難点があり, CaO の一部が残分に吸着されたためと考えられる.

つぎに本法の結果は燃焼法のそれに比して幾分低値を得る傾向が認められる. 鋼滓中の F は CaF_2 として以外にケイフッ化物などとしても存在するといわれているので, 本法が燃焼法に比して低値を得るのは当然であると考えられる. しかし, Table 6 の結果について考察した場合, この程度の差異では CaF 以外の F のためか, 操作上の誤差のためか不明である. この点については今後さらに検討したいと考えている.

IV. 結 言

従来十分な精度をもつて迅速に塩基性鋼滓の全分析を行なう適当な方法がなかった。よつて塩基性鋼滓の全分析のための簡易、迅速な化学分析法を確立する目的で研究を行ない第1報より本第5報¹⁹⁾にわたり、その結果を報告してきた。ここにそれを総括するとつぎのごとくである。

SiO₂ は従来法に準じて重量法によつて定量したが、SiO₂ を分離したあとの口液の一部から、Total Fe, Al₂O₃, MnO, CaO および MgO を連続的に EDTA 滴定法によつて定量した。なおこの連続定量は著者の創案になるものである。SiO₂ を含めこれに要する分析時間は約 70 分である

さらにこの SiO₂ を分離したあとの口液の一部から、TiO₂ および P₂O₅ をも定量する。すなわち TiO₂ は著者の考案になる pH 4~5 の溶液からサリチル酸によつて Ti を呈色させ吸光光度法で、また P₂O₅ はリンバナドモリブデン酸法による吸光光度法によつて定量した。分析所要時間各 20 分ずつである。FeO と Fe₂O₃ の分別定量は1試料から EDTA 滴定法によつて連続的に定量する方法を採用し、分析時間を約 10 分に短縮することができた。

S は燃焼法を採用し約 15 分で分析を可能とし、従来の重量法に比していちじるしく分析所要時間を短縮することができた。従来問題のあつたフッ化物含有鋼滓の場合はロジゾン酸ナトリウム法を応用し、良好の結果が得られた。また、高含量の S の定量には、試料を Na₂O₂ で溶融分解し、Fe そのほかを分離したのち、口液の一部から硫酸第二鉄錯塩法による吸光光度法で S を定量した。この方法は著者の考案になるもので、鋼滓中の S を吸光光度法で定量した例はほかにない。

さらにこの口液の一部から、Cr₂O₃ および V₂O₅ をも吸光光度法で、それぞれ約 5 分および 20 分の短時間で定量した。すなわち Cr₂O₃ はアルカリ性溶液におけるクロム酸の呈色を利用する方法、V₂O₅ は著者の考案した V の PAN による呈色を利用する方法である。

F は本第5報で述べたように、全 F の定量に燃焼法を応用し、約 60 分の短時間で定量を可能とした。また CaF₂ の定量方法についても検討し従来の方法の欠点を除いた。酢酸アンモニウム法による新しい方法を確立した。

以上の鋼滓の全成分の分析を一人で行なうとして3~4時間で定量が完了する。従来の精密法の 1/10 以上の時間の短縮ができ、しかも精度においていささかも遜色のないことはすでに述べてきたとおりである。

文 献

- 1) 学振編：鉄鋼化学分析全書(下巻)，(1952)，505 (日刊工業新聞社)
- 2) D. M. HUBBARD, A. L. HENNE: J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934), 1078
- 3) A. L. HENNE, D. M. HUBBARD: Ibid., 59 (1937), 2436
- 4) R. TESTON, F. E. MEKENNA: Anal. Chem., 19 (1947), 193
- 5) O. I. MILNER: Ibid., 22 (1950), 315
- 6) H. S. CLARK: Ibid., 23 (1951), 659
- 7) H. E. FREIER, B. W. NIPPOLDT, P. B. OLSON, D. G. WEIBLEN: Ibid., 27 (1955), 146
- 8) 小島林平，長瀬俊治，村松広重：分析化学，4 (1955)，518
- 9) A. L. CONRAD, J. K. EVANS, V. F. Gaylor: Anal. Chem., 31 (1959), 422
- 10) 舟阪 渡，河根 誠，小島次雄，石原幸吉：分析化学，4 (1955)，607
- 11) J. HARMS, G. JANDER: Z. Elektrochem, 42 (1936), 315
- 12) SCOTT: Standard Method of Chemical Analysis, p. 405
- 13) W. D. Armstrong: J. Amer. Chem. Soc., 55 (1933), 174
- 14) J. H. SAYLOR: Anal. Chem., 20 (1948), 194
- 15) 学振編：鉄鋼迅速分析法 (1956)，303，(丸善)
- 16) " " 291
- 17) " " 294
- 18) 若松茂雄：迅速分析法 (新分析化学講座) (1959)，69，(共立出版社)
- 19) 若松茂雄：鉄と鋼 45 (1959)，717，45 (1959)，808，45 (1959)，1164，46 (1960)，492