

琉球大学学術リポジトリ

ポーラログラフ法による燐礫石中の亜鉛の定量法に就て

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-09-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 兼島, 清, Kaneshima, Kiyoshi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/21769

ポーラログラフ法による 燐礦石中の亜鉛の定量法に就て

兼 島 清

Polarographic Method of Quantitative Determination of Zinc in Phosphate Rocks

Kiyoshi Kaneshima

Chemistry Department, Division of Science and
Arts, University of the Ryukyus

This paper deals with the quantitative determination of zinc in phosphate rocks by means of polarography. Analysis were performed in cases of calcium phosphate rock and iron and aluminium phosphate rock in the following ways:

1) On the analysis of calcium phosphate rock

A sample of one gram was treated with conc. HCl. After separating SiO_2 , filtrate was evaporated to near dryness, and then it was dissolved to 100ml with water. Then, without adding gelatine, the polarograph of the zinc was recorded.

2) On the analysis of iron and aluminium phosphate rock

A sample of 1 or 2 gram was treated with conc. HCl. After separating SiO_2 , the filtrate was evaporated to dryness. The residue, after being adjusted to 2N HCl, was introduced to anion exchange resin (Amberlite IRA-400) column, and by eluting the resin with 50ml of 2N-HCl, iron was separated out. Next, the eluent was changed to 40 ml of water to elute the zinc. The elution was diluted in exactly 50 ml. Then ten ml of the elution was taken out and put into 20 ml mess flask, where it was mixed with 2N NHCl-NHOH, which contains 0.02% of gelatine, to 20 ml. The polarograph of the zinc was recorded. These methods seem to be the simplest and fastest for the quantitative determination of a small amount of zinc in phosphate rocks.

§ 緒 言

著者はさきに琉球諸島に産する燐礦石中に亜鉛が異状な濃度で含有されていることを報告した(1)。これと関連してポーラログラフ法で燐礦石中の亜鉛を定量する方法について検討してみた。ポーラログラフを用いて生物体灰分中の亜鉛の定量法については多くの研究があり、それには前処理法としてイオン交換樹脂を用いる方法や(2)、有機試薬で抽出する方法や(3)、アンモニア水で妨害水分を沈澱せしめる方法(4)等があり又支持塩としては、酒石酸一塩化アンモニウム—アンモニア水を用いる方法(5)、或は塩化アンモニウム—塩酸を用いる方法(6)、EDTA—水酸化ナトリウムを用いる方法(7)等がある。これらの方法をすぐ燐礦石中の亜鉛のポーラログラフによる定量に用いても差支えないこともあるが、燐礦石は生物体灰分とは幾分か成分が異つて、多量の燐酸分と石灰分或は鉄礬土分を含有し、これらの成分によつて妨害される場合が多

く、又多くの労力と時間を要する場合など困難な点が多いので出来るだけ迅速な方法で、又妨害成分の影響を失くするために支持塩の種類や前処理の方法等について燐酸三石灰を主成分とした燐礦石と燐酸鉄礬土を主成分とした。燐礦石の二つの場合に別けて検討した。その結果について報告する。

§ 装 置

ポーログラフの装置は島津製ベン記録式自記ポーログラフ RP-2型を使用した。装置は Fig. 1 の通りである。滴下電極は蒸溜水中へ水銀流出量 1.53mg/sec のものを使用した。恒温槽は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 或は $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ として使用した。PH は飯尾電機式硝子電極 pH 計を使用して測定した。

§ 試 薬

亜鉛は Baker's の A. C. S. Standard を使用した。塩化アンモニウム・酒石酸ソーダはシカ印特級品を使用した。アンモニア水は蒸溜精製して使用した。燐酸三石灰はシカ印一級品を亜鉛の分析を行つて後使用した。鉄塩はシカ印特級鉄線を蒸溜塩酸に溶解せしめ臭素で酸化して使用した。

§ 実験結果及び考察

I 燐酸三石灰を主成分とする燐礦石の場合

I, 1. 酒石酸支持塩の検討

亜鉛のポーログラムをとるときよく酒石酸塩は支持塩として使用されるので燐礦石中の亜鉛を定量する際、燐礦石中に含有される多量の石灰が酒石酸と反応して酒石酸石灰の沈澱を生ずる、

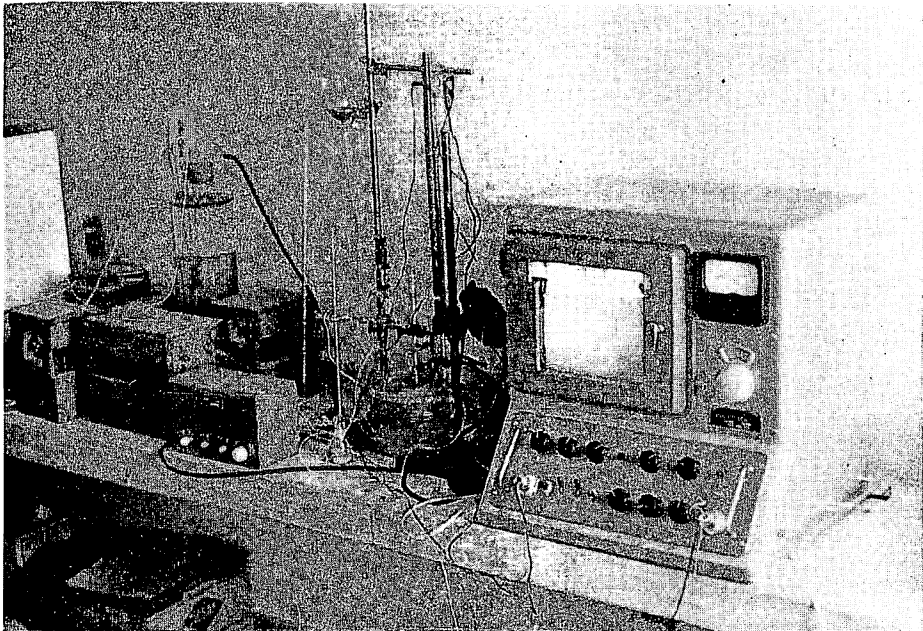


Fig. 1 Setup of equipment for zinc determination

この場合亜鉛が共沈を起すことが考えられるのでこれを検討してみた。試料は磷酸石灰を塩酸で処理して溶解せしめ出来るだけ酸を蒸発せしめて除去し水を加えて溶解しメスフラスコに入れこれよりピペットにて一定量づつを取出し 100ml 中 磷酸三石灰として 1 g より順次少くして含まないもの迄の 5 つの試料を造りこれに一定量の亜鉛 10.34mg を加えて 100ml とし、この溶液より 10ml をとりこれに 1 規定酒石酸ソーダ及び 0.01% セラチンを含む支持塩 10ml を加えて 20 ml とし、これを電解瓶に入れ水素ガスを 10 分間通じ溶存空気を追い出しポーログラムをとつた。実験結果は Tab. 1 及び Fig. 2 の通りである。

0.5g 以上の磷酸三石灰含有試料では酒石酸ソーダ支持塩添加後しばらくすると白色の酒石酸石灰の結晶性沈澱が認められた。表 1 の実験結果に見る様に磷酸三石灰の含有量の増加に反比例して亜鉛の波高は減少して居り明らかに亜鉛が酒石酸石灰と共に共沈を起してその濃度が減少したことが認められる。この結果から磷酸石の場合に酒石酸を含んだ支持塩を使用することは何らかの補正を行わない限り支持塩として不適当と認められる。

I, 2. 塩化アンモニウム—アンモニア水

塩化アンモニウム—アンモニア水の支持塩は亜鉛のポーログラムをとるときよく使用されるものであり又立派な波形が得られ濃度と波高との比例性も良いが、磷酸塩と石灰、或は鉄等が存在すると磷酸石灰或は磷酸鉄、水酸化鉄等の凝膠状の沈澱が生ずる。水酸化鉄の如き凝膠状沈澱による亜鉛等の共沈現象が起ることはよく知られている事である (8) のでこの場合の凝膠状沈澱についても検討してみた。試料は前に調製したと同様な方法で磷酸三石灰の 1 g を 100ml に含有する溶液に亜鉛を 1 mg より 8 mg 迄各々異つた含有量をもつ溶液 5 種類をつくり試料 10ml を取り 2 N 塩化アンモニウム—アンモニア水支持塩 10ml を加え 20ml とし検量線を造つてみた。その結果を Tab. 2 に示す。

Tab. 2 に明らかな様に亜鉛濃度と波高は比例しない、又この場合亜鉛の波を全く現わさない事もある。こういう事からこの凝膠状の磷酸石灰の沈澱により亜鉛が共沈を起すことが認められる。又磷酸石中には普通少量の鉄礬土を含有するものでありこれらは水酸化鉄礬土或は磷酸鉄礬土等を沈澱するので、亜鉛のこれら沈澱による共沈もあり、磷酸石中の亜鉛のポーログラム法による定量に於いては磷酸及び鉄を除去せずに塩化アンモニウム—アンモニア水の支持塩を使用することは不適当と思考する。

Tab.1. Relationship between wave height of Zn and amount of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the tartarate supporting electrolyte Temp $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ Current range $20 \mu\text{A}$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ g/200ml	Zn^{2+} mg/200ml	Wave height mm
—	10.34	33.6
0.0502	10.34	33.2
0.2007	10.34	31.8
0.5018	10.34	28.4
1.0037	10.34	22.6

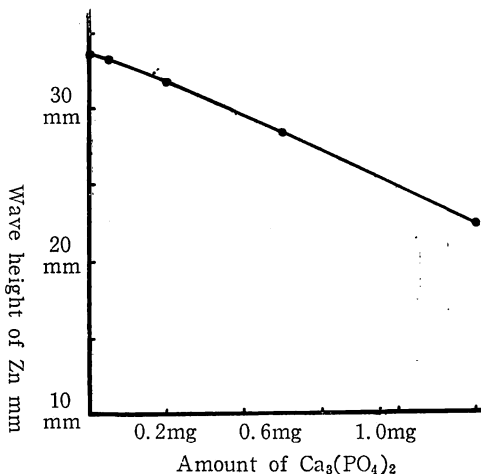


Fig. 2 Effect of Calcium tartarate precipitation on Zn wave height

Tab.2. Effect of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitation on Zn wave in $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ supporting electrolyte Temp. $30^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ g/200ml	Zn mg/200ml	Wave height mm.
1.000	1.0	2.6
1.000	3.0	6.2
1.000	4.0	10.0
1.000	5.0	5.6
1.000	8.0	8.2

アンモニア水で中和してPHを3~4として即ち塩酸一塩化アンモニウム支持塩として亜鉛の定量に良好な結果を得たことを報告している(9). 著者は重磷酸塩がある程度の緩衝能のあることを利用して磷礦石の主成分である磷酸三石灰を塩酸で処理してそのまま支持塩として用いる方法を検討した. 即ち磷礦石の場合, これを王水処理し後珪酸分を除去するため蒸発乾涸せしめ充分硝酸を追い出して後塩酸で再び処理し珪酸を濾別した液を出来るだけ塩酸を除くために蒸発乾涸近くなつて液面に薄い膜を生ずる様になつた時蒸溜水を加え溶解せしめこれを其の儘一定容積に薄めて電解液とする方法である.

琉球諸島に産する磷礦石中には普通0.1~0.7%

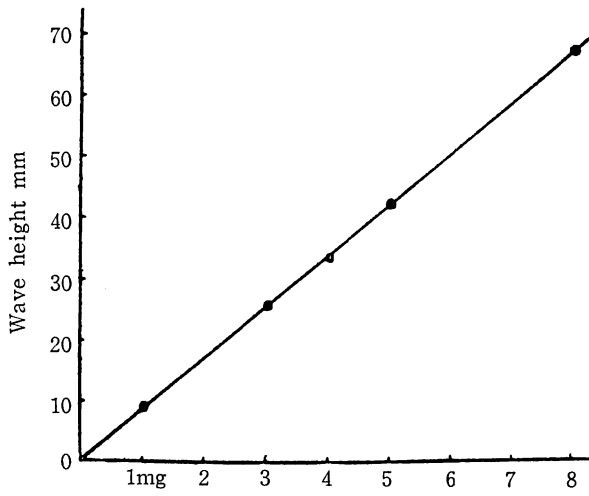


Fig. 3 Amount of Zn mg/100ml
Calibration curve

に亜鉛の濃度と波高は良く比例している.

I, 3-3. 亜鉛の波高に対する共存鉄イオンの影響

磷酸三石灰を主成分とする磷礦石中には少量ながら鉄を含有するので亜鉛の拡散電流に対する

I, 3-1. 重磷酸石灰

以上の実験により磷酸三石灰を主成分とする磷礦石中亜鉛のポーログラフ法による定量に於て多量の磷酸分や石灰分が色々支持塩と反応して妨害をなすので一般に用いられる酒石酸塩, 塩化アンモニウム-アンモニア水, 或は酒石酸一塩化アンモニウム-アンモニア水等の支持塩が不適当なものであることを知つた. 箱守, 山本等は植物灰分中亜鉛の定量に於て, 灰分中塩酸溶解部分をア

Tab.3. Relationship between amount of Zn and diffusion current in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-HCl}$ supporting electrolyte Temp $30^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ current range $20\mu\text{A}$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ g/100ml	Zn mg/100ml	wave height mm
1.000	1.0	8.8
1.000	3.0	25.6
1.000	4.0	33.6
1.000	5.0	42.4
1.000	8.0	68.0

の亜鉛を含有するので(11) 適当な高さの波を得るため1gの試料を前述の通り処理して100mlとした. この場合液のPHは硝子電極で測定の結果1.60~1.75であつた.

I, 3-2. 亜鉛の濃度と波高との比例性

1gの磷酸三石灰を取り塩酸を加え溶解せしめ出来るだけ塩酸を除くために蒸発乾涸近くまで持つて来て水を加えて溶解せしめ100mlとしたものを支持塩としこの中で亜鉛の濃度と波高との関係をTab.3及びFig.3に掲げた.

Tab.3及びFig.3に見るよう

共存鉄(Ⅲ)イオンの影響を検討した。支持電解質の重リン酸石灰は前述の濃度即ち1g/100mlに保ち鉄(Ⅲ)イオンとして塩化鉄を含まないものよりFeとして36mg迄各々異つた含有量をもつ溶液5種類を造り亜鉛の濃度は4.012mg/100mlと一定にした。

実験結果をTab.4に掲げる。

Tab. 4. Effect of Iron on wave height of Zn
1g/100ml $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -HCl support without gelatine
Temp. $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ current range 20 μA

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ g/100ml	Fe^{3+} mg/100ml	Zn^{2+} mg/100ml	Zn wave height
1.000	0.0	4.012	33.8
1.000	2.4	4.012	33.8
1.000	12.0	4.012	33.8
1.000	24.0	4.012	32.8
1.000	36.0	4.012	31.8

Tab.4に見るように鉄の含有量が少いときは亜鉛の波高に影響はないが鉄の含有量が増加すると即ちFeが24mgから以上になると前放電性の鉄(Ⅲ)イオンの還元のため亜鉛の波高が少しく低下することが認められる。一般に前放電性物質の多量の共存は後放電性物質の定量精度を低下させる事はよく知られている(11)。この場合にも鉄の還元波のために亜鉛波の波高測定に非常に困難を来し不精確となり易い、然し普通リン酸三石灰を主成分としたリン酸石灰は鉄分として2%内外或はそれ以下であるのでリン酸石灰1gをとり溶解して100mlとしたときは約12mg/100ml程度以下となり鉄含有量の特に多いリン酸石灰以外の普通の物の場合影響は殆んどないものと認められる。

I, 3-4. 支持塩濃度の亜鉛の波高に及ぼす影響

リン酸三石灰を主成分とするリン酸石灰はリン酸分や石灰分が主であるが此の外に珪酸分鉄礬土分等を含むため塩酸で処理して珪酸分を分離した時必ずしもリン酸三石灰として一定量とならない。それで支持塩としての重リン酸石灰の濃度変化が考えられるので此れを検討した。前述の通り処理した重リン酸石灰を含む溶液を $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として1gより0.05g迄それぞれ異つた割合に100mlのメス

Tab.5. Relationship between amount of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and wave height of Zn Temp. $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ g/100ml	Zn^{2+} mg/100ml	wave height mm.
0.0502	10.34	99.6
0.2007	10.34	95.2
0.5018	10.34	90.8
1.0037	10.34	89.6

フラスコに取りそれに亜鉛を一定量即ち10.34mgづつをとりゼラチンを加えずに実験した。実験結果をTab.5に示す。

一般に支持塩の濃度の増加にしたがつて被還元性物質の波高は減少を示すが或る限度以上の濃度になると波高な一定の値をとりその濃度は通常被還元性物質濃度の50倍あれば良いとされている(12)。Tab.5にみるようにリン酸石灰の量が0.5g

より1g/100mlの濃度変化に対し亜鉛は10.34mg/100ml含有の時わずか1.2mmの変化で極めて小さい。普通リン酸石灰では特に鉄礬土の含有量の多いもの以外は80%内外のリン酸三石灰を含んでいる又亜鉛は0.1~0.7%で1.0~7.0mg/100mlと即ち $0.1 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ と少くなるのでリン酸石灰を主成分とするリン酸石灰の場合波高にさほどの影響はないことと思考する。

I, 3-5. 極大抑制剤ゼラチン添加の影響

極大抑制剤としてゼラチンは最も広く使用されているが場合によつて重金属類と反応し波高を減少させる事が知られている(13)。この方法に於てゼラチンの添加により亜鉛の波高に影響を及ぼすか否かを検討した。試料は重リン酸石灰を $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として0.7g 亜鉛28mgを100ml中に含む溶液にゼラチンを含まないものから0.02%迄含む5種類の溶液をつくり実験した。結果をTab.6に示す。

Tab. 6 にみられる通りゼラチン添加により亜鉛の波高は減少し0.02%になると遂に波は消えてしまう。この様に大きな影響を及ぼす事が明らかである、それ故この方法に極大抑制剤としてゼラチンの添加は不適当と認められる。

I, 4. 操 作

細粉試料 1 g を取り王水を加え常法にしたがつて分解し珪酸を除去するために蒸発乾涸して充分硝酸を追い出し後再び濃塩酸を加え加熱溶解せしめ後珪酸を濾別する。濾液は蒸発乾涸近くまで濃縮して塩酸を出来るだけ除去した後水を加えて溶解せしめ100ml のメスフラスコに移し正しく標線まで薄める。此の溶液の一部を電解瓶に取り十分間水素を通した後ポーラログラムを取り検量線から亜鉛の量を求める。

I, 5. 実際試料の分析

以上重燐酸石灰を支持塩とした時の色々な条件を検討したが、鉄(III)分を幾分が含有した燐酸三石灰を主成分とした燐礦石の実際試料について本方法を用いて分析を行い、デチゾン抽出法により亜鉛を抽出し 2 N-塩化アンモニウム-アンモニア水を支持塩としてポーラログラフ法で定量した結果と比較してみた。その結果を Tab. 7 に示す。

Tab. 7. Determination of Zn in phosphate rocks

No.	Author's method				Dithizone extract method			
	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (%)	sample weight (g)	Zn content (mg)	%	sample weight (g)	Zn content (mg)	%	difference (%)
2.	2.27	1.0020	4.30	0.429	0.3016	1.35	0.445	- 0.016
6.	2.25	1.006	4.26	0.425	0.2501	1.05	0.419	+ 0.006
5.	10.95	1.0181	1.65	0.162	0.5034	0.80	0.158	+ 0.004
3.	23.03	1.0006	0.95	0.094	1.0026	1.00	0.099	- 0.005

Tab. 7 にみる如く両方法の結果は良く一致して居り信頼する事の出来る方法と思考する。

II 燐酸鉄礬土を主成分とする燐礦石の場合

II, 1. 鉄イオンの除去法

これ迄述べた様に燐酸石灰を主成分とする燐礦石の場合は鉄分が少く亜鉛の定量にはさほど差支えなかつたが、燐酸鉄礬土を主成分とする燐礦石では鉄分が多くこの鉄分が大きな妨害作用をなしこれを除去せずに定量を行う事は大きな誤差を招いたり或は全く定量不可能ともなる。鉄の除去には色々方法があるが一般に行われているような方法即ち鉄をアンモニア水で沈澱せしめる時には共沈により亜鉛が失われこのため誤差を起す事に就いては多くの研究があり(14)(15)、この方法で鉄を除去して亜鉛を定量する際は何らかの補正が心要である。又山本は陽イオン交換樹脂を通じて後鉄を塩化物に変えエーテル-塩酸で抽出して除去した後亜鉛やマンガンをポーラログラフ法で定量する方法について報告している(16)、この方法もエーテル-塩酸で鉄を抽出する面倒な操作を必要とする。梅崎は鉄礦石中の亜鉛の定量に陰イオン交換樹脂を用いて鉄(III)

と亜鉛の分離に良好な結果を得ている (17) ので著者はこの方法を燐礬石中燐酸及び鉄を除去するのに利用してみた。

II, 2. 陰イオン交換樹脂による鉄, 亜鉛の分離

陰イオン交換樹脂はアンバーライト IRA-400 (80~100メツシユ) を 25ml ビュレットの上部を切つたものにつめた。カラムの径は 1 cm 長さ 11cm に充填した, 溶液溜としてビュレットの上部に 200ml の分液漏斗をゴム管で連結した。樹脂は規定の塩酸及び水酸化ナトリウム溶液を交互に流して賦活を行い最後に 2 N 塩酸 100ml を用いて樹脂を Cl 形とした。2N 塩酸は 100ml 中鉄 (III) 22mg 亜鉛 4 mg を含む溶液 50ml を上記 Cl 形陰イオン交換樹脂に流し後 2 N 塩酸 40 ml を流速 0.5ml/min で通過させて後溶離液を水に換え蒸溜水 70ml を流し各フラクション 10ml について鉄はチオン酸塩による比色法で亜鉛は塩化アンモニウム—アンモニア水支持塩でポーラログラフ法によつて定量した。この結果を Fig. 4 に示す。

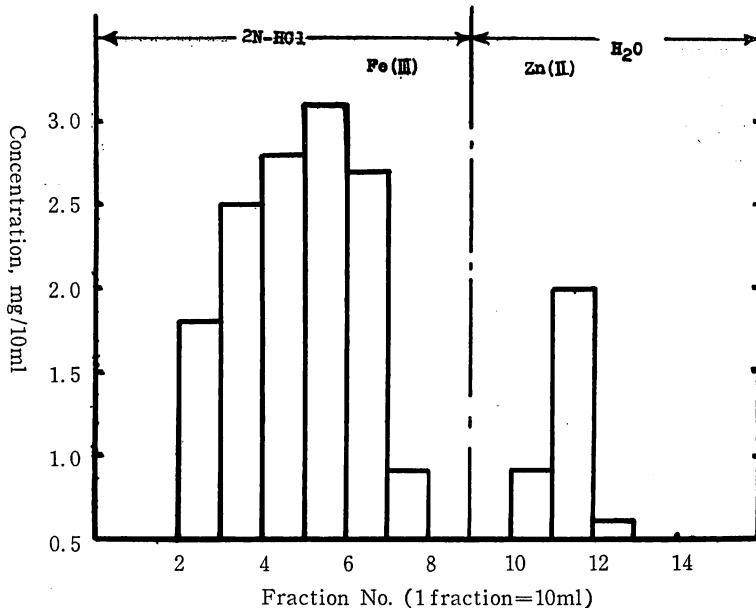


Fig. 4 Elution curve of Fe (III) and Zn (II) by 2N HCl & H₂O

図に示されるように鉄と亜鉛の分離はこの濃度に於ては 80ml の 2 N 塩酸通過で充分に出来る事が明らかである。次に鉄, 亜鉛の分離が充分に出来る事を知つたので, 鉄を 25mg/100ml 燐酸三石灰を 0.5g/100ml 亜鉛を 4mg/100ml を含む 2 N 塩酸 100ml 溶液を造り前記カラムに通して 2 N 塩酸 50ml を流し鉄を分離した後水 70ml を流して亜鉛を回収して見た, 溶離液は 2 N 塩化アンモニウム—アンモニア水支持塩を用いポーラログラフ法により定量してみた結果, 亜鉛 4.05 mg を定量した。この様に陰イオン交換樹脂を用いて鉄と亜鉛の分離が簡単な操作と少量の試薬により出来, 燐酸と鉄の妨害をなくして亜鉛のポーラログラフ法による定量が出来る事を知つたのでこの方法を実際の試料について試みてみた。

II, 3. 操 作

燐酸鉄礬土を主成分とした燐礬石は燐酸石灰を主成分とする燐礬石に較べて亜鉛の含有量は少ない, それで試料は幾分多く取つた方が亜鉛の定量には都合が良い。細粉試料 1 g 或は 2 g を精

秤し王水を加え常法にしたがつて分解する珪酸を除去するため蒸発乾涸し再び塩酸を少量加え溶解せしめ珪酸を分離した後に液を湯煎上でほとんど蒸発乾涸せしめこれに 2 N 塩酸 100ml を加え溶解せしめそのまゝ Cl 型陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-400) を通し後 50ml の 2 N 塩酸で洗滌して鉄を除き次に水 40ml に溶離液を換え亜鉛を溶離する後溶離液を 50ml のメスフラスコに全部洗い移す後正しく標線まで薄めこれより 10ml 取り出し 2 N 塩化アンモニウム—アンモニア水の 0.02%ゼラチンを含む溶液を 10ml 加え正しく 20ml とし此れの一部を電解瓶にとり 10 分間水素を通じた後 -0.8 ~ -1.4 Volt 間のポーラログラムを取り検量線から亜鉛を求める。

II, 4. 実際試料の分析

この様な法で実際試料に就て分析した結果を前に記したヂチゾン抽出後塩化アンモニウム—アンモニア水支持塩でポーラログラフ法で定量した結果と比較してみた、その結果を Tab. 8 に示す。

Tab. 8. Determination of Zn in phosphate rocks

No.	Author's method			Dithizone extract method			
	sample weight (g)	Zn content (mg)	%	sample weight (g)	Zn content (mg)	%	difference (%)
3.	1.0007	0.95	0.094	1.0026	1.00	0.099	- 0.005
5.	1.0006	1.65	0.164	0.5034	0.80	0.158	+ 0.006
9B-4.	1.0074	1.00	0.099	1.0048	1.08	0.107	- 0.008

Tab. 8 にみる様に本方法とヂチゾン抽出法とはよく一致して居りこの方法は信頼して良い方法と思考する。

§ 結 言

燐礦石中の亜鉛をポーラログラフ法で定量する際燐酸石灰を主成分とした燐礦石の場合、鉄分が少くその妨害が殆んどない時は試料を酸処理して珪酸を除いた溶液を蒸発して出来るだけ酸を除いてゼラチンを加えずにポーラログラムを取る事によつて良好な結果が得られる。此の際共存鉄の影響や燐酸石灰含有量の影響を調らべ普通の燐礦石の場合殆んど影響のない事を知つた。極大抑制剤ゼラチンの添加は亜鉛波に大きな影響を及ぼすので不適當である。燐酸鉄礬土を主成分とした燐礦石の場合試料を酸で処理して珪酸を除いた溶液を蒸発乾涸せしめ 2 N 塩酸に溶かし陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-400) を通して 2 N 塩酸で洗滌して後水で亜鉛を溶かした液に就て塩化アンモニウム—アンモニア水支持塩でポーラログラムを取る事によつて良好な結果が得られる。この方法を用いて燐礦石中の亜鉛を定量する事によつて分析が迅速で簡易化されるものと思つた。

最後に此の研究に協力してくれた桂幸昭君、友寄英淳君、及び前原信広君に深く感謝する。

参 考 文 献

- (1) 兼島清：琉球大学文理学部紀要 I p. 8-24 (1956)
- (2) 山本勝巳：分析化学 5 p. 340-342 (1956)
- (3) Stout, Levy, Williams : Collection Czechoslov, Chem. Commun 10 129 (1938)
- (4) Reed, Cummings : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 489 (1940)

- (5) 山本勝巳：日化誌76 p.1203 (1955)
- (6) 箱守新一郎：山本勝巳：日化誌75 p. 134 (1954)
- (7) Hinsvark, Houff, Wittwer, Sell: Anal. Chem. 26. 1203 (1954)
- (8) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: Text Book of Quantitative Inorganic. Anal 130 (1952)
- (9) 箱守新一郎・山本勝巳：日化誌75 p. 134 (1954)
- (10) 兼島清：琉球大学文理学部紀要 I p. 15 (1957)
- (11) 石橋雅義・藤永太郎：ポーログラフ分析法 p. 174 (1956)
- (12) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: Polarography I 123 (1952)
- (13) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: Polarography I 164 (1952)
- (14) 真島美智雄：分析化学 5 p. 324 (1956)
- (15) 山本勝巳：分析化学 6 p.94 (1957)
- (16) 山本勝巳：分析化学 6 p. 340-342 (1956)
- (17) 梅崎芳美：分析化学 7 p. 37 (1958)