

逆相流動注射分析 (rFIA) と火力発電所の オンライン化学監視

李 永生※ 成澤芳男

立教大学理学部 〒171 東京都豊島区西池袋3-34-1

REVERSED FLOW-INJECTION ANALYSIS AND ON-LINE CHEMICAL MONITORING IN
THERMAL POWER PLANTS

Li Yong-sheng※ and Yoshio Narusawa

Department of Chemistry, Rikkyo (St. Paul's) University
3-34-1, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171

On-line monitoring with reversed flow-injection analysis (rFIA) in the thermal power plants is described. These methods are as follows: a rapid rFIA on-line monitoring of phosphate ion in boiler water, rFIA on-line method of determination of silicate ion in boiler water, a simultaneous rFIA determination of phosphorus and silicon in steam water, an rFIA on-line determination of copper in steam water, an rFIA method of determination of sulfate ion in power plant water and natural water, and spectrophotometric rFIA determination of exchange capacity for ion-exchange resin.

はじめに

流動注射分析 (FIAと略記¹⁾) は分析速度が大きい (120~240検体/h), 精度が良い (RSD<1.0%), 試薬と試料の消費量が少ない (μ l/回) 等の優れた特徴のある新しい化学分析技術である。FIAの基本流路は図1の①であり, 試薬の流れ

※勤務先 中国吉林省吉林市東北電力学院応用化学部化学計器研究室

に一定量の試料を注入するのが基本的考え方である。1982年Johnsonら²⁾はFIAの基本的考え方を逆に利用して試料の流れに一定量の試薬を注入する新技術を提出した。これは逆相流動注射分析(rFIA)と呼ばれ、基本流路は図1の②である。同じ実験条件下でFIAより感度が5倍ほど高くなり、試薬の消費量は大幅に減少する。rFIAがこのような利点を有するのは、注入された試薬ゾーンに混入するサンプル濃度を滞留時間の増加によって可能なかぎり最大値に近づけることができること、試薬ゾーンの試薬濃度が溶解度の制限内で可能なかぎり増加できること、試料濃度に対して試薬が「過剰」になるまで増加できることなどのためである。更に試料と試薬濃度の全てを可能なかぎり濃くできる条件下で高濃度の反応生成物を得ることができ、分析感度を高くすることができる。FIAでは試料濃度は流れている間、いつもある程度まで希釈されるのでrFIAに対して生成物の量が少なく、分析感度も低くなるのである。

rFIA法の最も大きい応用前景は試料の量に制限がなく、連続オンライン工業化学監視・管理ができることである。例えば工業廃水の連続オンライン監視、化学工業の中間過程の生成物成分の測定と監視、海水栄養成分、汚染された状況の調査、発電所の水質のオンライン分析などである。

発電所の中でエネルギー転換の主な媒体は水である。水は給水系、汽水系を循環して運行している。水質が良いか悪いかはボイラやタービンが安全で、効率的、かつ経済的に運行するのに直接大きく影響を与える。従って発電所の水質監視は発電ユニットの安全運転に対して重要な任務の一つである。現在では世界中の各発電所で汽水と蒸気品質を監視する主な方法は次の二種類である。即ち、オンライン(on-line)法とオフライン(off-line)法である³⁾。しかしこれら分析法の原理は化学反応の平衡に基づくので、特定の条件では分析速度の制限のため、監視に適さない場合がある。ある場合には酷いラグging(Lagging)を生じることになる。従って、rFIAを発電所の汽水分

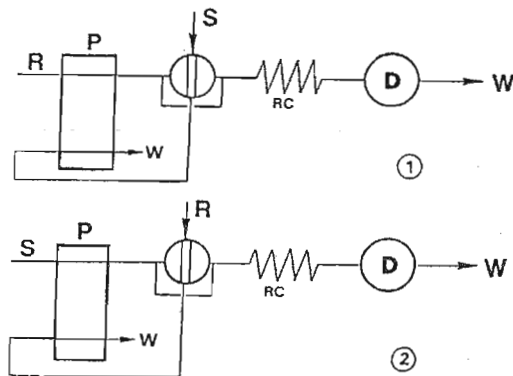


Fig1. Basic manifolds of FIA and rFIA
R—Reagent; D—Detector; S—Sample;
RC—Reaction coil; W—Water; P—Pump;

析およびオンライン監視に応用すれば、現在使われているオンライン分析計の欠点と従来のオンライン分析法の不足を補うことができる。

図 1. ボイラ水中のリン酸イオンの迅速 r F I A オンライン監視法

ボイラの給水は腐食対策上 pH 9.0 前後の弱アルカリ性に保持される。リン酸塩はボイラ水の pH 調節剤の一つとして、中、高圧、超高压ボイラに広く使用されている。ボイラ水に通常使用されるリン酸塩は、アルカリ性を有するリン酸ナトリウム及びリン酸水素ナトリウムである。リン酸塩はカルシウム、マグネシウムなどの硬水成分と難溶性の塩を形成し、それらをスラッジ化するので軟化剤としても使用される。又、塩化マグネシウムなどの酸性塩化物に対する中和作用も有し復水器からの海水漏洩時にはボイラへの注入剤として使用される。リン酸塩の添加量が過剰すぎる場合はハイドアウト現象（ボイラ水中のリン酸イオン濃度は高負荷時には注入濃度より減少し低負荷時には上昇する）が生じる。またボイラ水壁管内面にリン酸塩が析出し鉄と複雑な化合物 ($\text{NaFePO}_4 \cdot \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ など) を容易に生じる。このようなスケールが生じると、ボイラ水壁管の膨出、噴破などがしばしば発生する。同時に蒸気中の Na_3PO_4 の携帯量も増加させてしまう。これは蒸気の品質に影響を与える上に積塩、沈積でリン酸塩のタービンへのキャリーオーバーで熱力設備とタービンに腐食を生じて、潜在的に損害を与える⁴⁾。又、リン酸塩は加入量が不足するとボイラ水中のカルシウムの濃度は安全濃度に降ろせられないで、 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3$ などのスケールが形成してこれらも熱力設備とタービンに潜在的に損害を与える。このように発電所でリンの監視は重要なものである。従って、Liらはモリブドリン酸青反応を原理として数種類の rFIA 法を確立した⁵⁾（図 2 に示す）。分析の際、 $50 \mu\text{l}$ の酸性モリブデン酸アンモニウムを試料の流れに注入すると、試料キャリアーは試薬ゾーンを携帯して、一つ目の反応コイル (RC_1) に入り、リンモリブデン黄を形成する。次に、 RC_2 において還元剤（アスコルビン酸）と反応してモリブドリン酸青を生成する。最後にフローセルを通して 780nm の波長の吸光度を測る。この方法は分析速度 140 試料/h, $\text{RSD} < 1\%$, 回収率 $96-100\%$; 定量範囲 $0.5-30\text{ppm}$ である。この検出法によると目的物質の監視がその運行と同時に進められ、検出のためのラギングの弊害を避けることができる。各種圧力ボイラにおける水質監視・測定に適用できる。図 2 のマニホールド①は自動バルブでモリブデン酸アンモニウムを一定量注入するためのものである。図 2 のマニ

ホルド②はもう一つのポンプを自動バルブの代わりに用い試薬を注入するための
 ものである。後者は流体動力学的注入法(Hydrodynamic injection)⁶⁾で、試薬注
 入ポンプの作動時間をコントロールし
 て、試薬の注入量とシグナルの感度を
 自在に調節できる。図2のマニホルド
 ③はZhangら⁷⁾が開発したもので、ミ
 クロ電磁バルブでロータリーバルブを
 置き換えマイクロ電磁バルブの開閉時間
 を厳密にコントロールすることにより
 定量注入を達成した。この法がSunら
 の方法⁸⁾と違うところはマイクロ電磁バ
 ルブをポンプの吸入端に置いていると
 ころである。特長はシステムを組み立
 てるエレメントが簡単なことであるが、
 しかし試料を取り変える時、前回試料
 がサンプリング口とコネクタの間に
 少し残り、次の試料が汚染されるのが
 欠点である。システム設計を合理的に
 すれば、その死体積をできるだけ小さ
 くすることができる。図2のマニホル
 ド④はポンプの代わりにマリオド恒流
 器⁹⁾を用い、恒流器の毛細管の下口か
 らキャリアの出口までの間の高さを
 調節することによってキャリア流量
 をコントロールできるようになってい
 る。この方法は2個のマイクロ電磁弁
 により2種類の試薬の注入量を制御する。
 特長はキャリアの脈動がなく、キャ
 リヤーの流動と停止のコントロールが
 容易で、ラッキングもなく、製造のコス
 トも安価であることである。

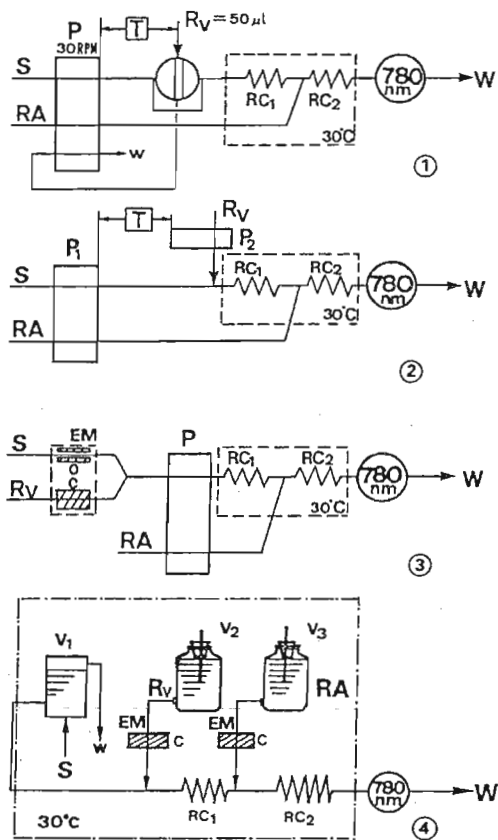


Fig 2. Four manifolds of determina-
 tion of phosphate with rFIA
 R_v—Molybdate; RA—Reducing agent;
 EM—Electric-magnetic valve;
 O—Open; C—Close; T—Timer;
 V—Costant-pressure containers;
 V₁—Sample; V₂, V₃—Reagents;
 RC—Reaction coils(ID φ 1.0mm);
 Lengths:RC₁—40cm; RC₂—150cm;

上述の4つのマニホルドはリンモリ

ブデン黄の反応に基づくリン酸イオンの測定もできるが、感度は低いので低リン酸塩処理の発電所での使用には適さない。

図3. ボイラ水中のケイ酸イオン rFIA オンライン測定法

ボイラ水の SiO_3^{2-} の濃度が高すぎる場合にはボイラ高負荷の水壁管内面にシリカスケールを容易に形成し、それによってボイラ水壁管がオーバーヒート、膨出、噴破などを引き起こし、同時に蒸気中のシリカ携帯量の増加も惹き起こす。熱力設備やタービン中にシリカが堆積し、堆積物下に腐食を生じて、タービンの効率に大きな影響を与える。従って発電ユニットに対してシリカの迅速監視は大きな役割を持っている。そこでLiら¹⁰⁾はモリブドケイ酸青の反応とrFIAを原理とし、監視されるボイラ水のキャリアーに試薬を注入し、正確かつ迅速なシリカのオンライン測定の新方法を確立した。この方法は定量範囲25-6000ppb SiO_3^{2-} 、RSD<1%、回収率98-105%。分析速度60検体/hであり、一回の測定にモリブデン酸アンモニウムを $100\mu\text{l}$ しか消費しない。試料水中の全ての共存イオンの干渉がなく、特に30ppmの PO_4^{3-} は50ppmの SiO_3^{2-} に対し干渉のなかったことが認められる。この方法は発電所汽水品質の管理基準の要求¹¹⁾を満たし、各種の出力を持つ発電所ボイラ水のオンライン監視に適用される。従って、これは新型のシリカ監視計の製造に応用できる。設計した4つのマニホルドは図3に示す。

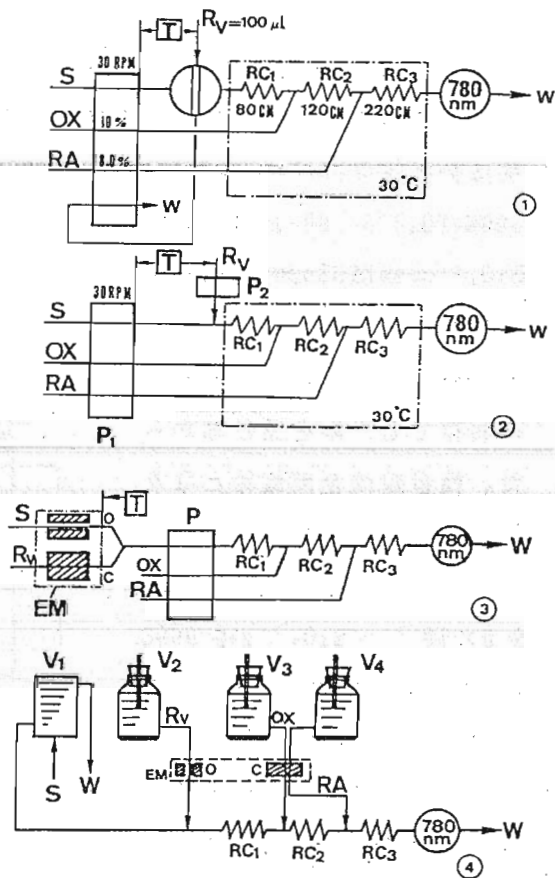


Fig 3. Four manifolds of on-line determination of silicate with rFIA
OX—Masking agent(Oxalic acid);
RC₁, RC₂, RC₃—140, 120, 80cm(φ 1.0mm)

測定のプロセスはモリブデン酸アンモニウム100 μ lをキャリアであるボイラ水に注入し、RC₁中でケイモリブデン黄を生成させ、それからRC₂にてシュウ酸と反応させて干渉を除去し(PO₄³⁻など)、またRC₃で還元剤と反応させてモリブドケイ酸青を生成させる。最後にフローセルを通して波長780nmの吸光度を測定する。現在のシリカ監視計による分析法に比べればコストが安く、試薬の消費量が少なく、分析速度が速い。もし反応温度を上げてフローセルの光路を長く(5-10cm)すれば給水、蒸気中の超微量シリカ(0-100ppb)の測定に使用できると考えられる。

三. 汽水中のリン、シリカの r F I A 同時オンライン測定法

最近、Li¹²⁾は反応の時間差、ダブル注入、rFIAなど数種の新FIA技術を利用して、ボイラ水中のSiO₃²⁻とPO₄³⁻を同時に迅速測定できるrFIA法を確立した。この方法は分析速度60回/h、定量範囲：50-6000ppbSiO₃²⁻、2-30ppmPO₄³⁻；回収率：96-100%(PO₄³⁻)、98-105%(SiO₃²⁻)；RSD<1%である。この方法で測定する時、50ppb SiO₃²⁻は濃度30ppmのPO₄³⁻の

共存でも干渉が認められず、

2ppmPO₄³⁻は6000ppbのSiO₃²⁻の

共存でも干渉を受けなかった。検量線は全部直線となり、

($A_{SiO_3^{2-}} = 9.48 \times 10^{-2} C - 3.0 \times 10^{-4}$, $A_{PO_4^{3-}} = 1.33 \times 10^{-2} C + 9.0 \times 10^{-3}$, $r(SiO_3^{2-}) > 0.9996$, $r(PO_4^{3-}) > 0.9991$), オンライン監視計の製造の複雑性は減少することになる。この方法も各種火力発電所に適用される。そのマニホールドは図4に示す。この方法に基づいてオンライン監視計が製作できれば一台の分析計はPO₄³⁻計とSiO₃²⁻計との二台の役割を果たす。その上一時間内で同時に5-20台

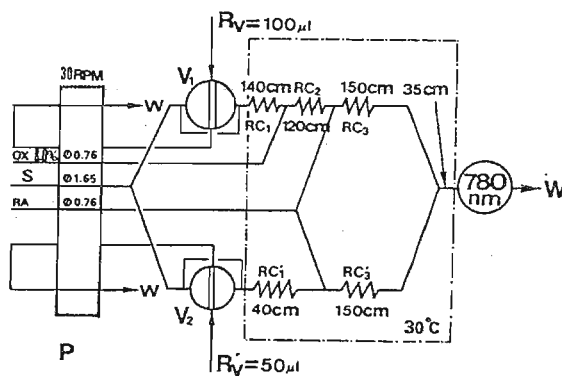


Fig 4. Simultaneous on-line determination of phosphate and silicate with rFIA
 R, R'—Ammonium molybdate(1.0%, 10%(w/v));
 RA—Reducing agent(Ascorbic acid or SnCl₂);
 RC₁, RC₂, RC₃—Reaction coils(ID ϕ 0.50mm);
 OX—Masking agent(Oxalic acid).

のボイラの水質監視とコントロールができる。これは従来型のオンライン監視計に対して画期的な変革と言える。

四. 汽水中の微量銅の r F I A オンライン測定法

発電所設備中の銅合金部品や復水器銅管などの腐食状態の監視がなされている。タービン内及びボイラ水壁管内面に銅の酸化物の沈澱するのを防止するのと銅の加速腐食作用を抑えるため、汽水循環系中の銅含有量を厳密に監視する必要がある。ボイラの出力値が高いほど、銅の含有量が一層小さいことが要求される。それゆえ、汽水中の銅イオンを迅速、簡便、かつ正確に定量することが研究の課題となっている。従って、Zhang と著者ら¹³⁾は先ずFIAマジングゾーンと接触反応とを用いてCu²⁺の新しい定量法を開発した。この方法は分析速度60検体/h, RSD<1.0%, 回収率95-101%, 定量範囲0-100 μg/l(r>0.9990), Cu²⁺の検出限界が0.4 μg/lであり、汽水中の共存イオンの干渉が認められない。発電所の給水、ボイラ水、返回水、水道水中の超微量銅迅速分析に利用される。しかしこの方法はオンライン監視にはまだ適応しない。

Caoら¹⁴⁾はH₂O₂によるヒドロキノンの酸化反応におけるCu(II)の接触作用に基づいて、汽水中超微量Cu(II)のFIA-接触分光光度法を開発した。この方法は分析速度60検体/h, 分析範囲0.4-25ppbCu²⁺; 検量線方程式:

$A = 0.0281C_{Cu} - 0.0114$, 相関係数 $r > 0.99974$ であり、よい直線関係が見られる。この方法では上述の接触反応に活性なリン酸塩緩衝溶液を使うのが巧妙である。前述の方法と比べると、この方法は試薬の調製が簡単で、試薬としては常用品のもので入手が容易である。しかしこの方法もオンライン監視にはまだ適応しない。それで張海平らはrFIA法を用いて上述の方法をオンライン監視法に改良した。分

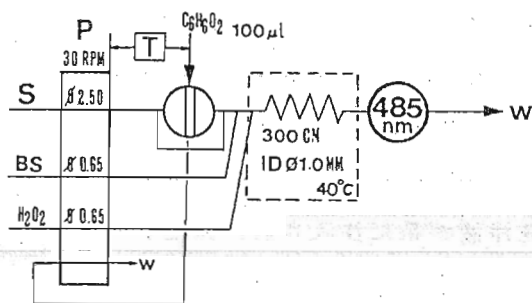


Fig 5. Flow manifold used for determination of trace copper with rFIA
 $C_6H_6O_2 - 9.0 \times 10^{-2} M$ Hydroquinone;
 BS— $NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 (0.3M, pH=8.0)$;
 S—Sample; $H_2O_2 - 4\% (v/v)$.

析マニホールドは図5に示す。この方法はヒドロキノンの濃度 $9.0 \times 10^{-2} M$; H_2O_2 4%; 緩衝溶液 $NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$ 0.3M, pH=8.0; 回収率98-101%であり, 分析速度は60検体/h, 測定範囲は1-50ppbである。

五. 発電所用水及び天然水中硫酸イオンの r F I A 法

発電所用水中の SO_4^{2-} の測定には, 従来滴定法が用いられた。この方法は誤差が大きく再現性が悪いので現在現場ではほとんど用いられない。しかし, 現在用いている重量法及び分光光度法はいずれも操作が複雑で, 測定時間が長すぎる等の欠点がある。従って, Yuanら¹⁵⁾は SO_4^{2-} の迅速連続分析のrFIA法とFIA法の研究を行った。そのrFIAマニホールドは図6に示す。この方法Liが設計した三通道異歩注入バルブ¹⁶⁾の機能を活用したものである。図6中バルブを破線位置にすると $BaCl_2$ 試薬(170 μ l)がサン

プルのキャリアに注入されて, 同時にEDTA洗浄液が定量チューブ(250 μ l)に充填される。バルブを実線位置に切り換えると, 洗浄液が系に注入され, 系とフローセル中の残留物が洗浄される。波長を360nmに合わせる場合は, 有機物を含む濁度の低いサンプル中の SO_4^{2-} の測定に適用する。分析範囲3~20ppm, $r > 0.9947$, 分析速度40検体/hで, SO_4^{2-} の連続オンライン測定に実用化することが可能となる。もし波長650nmを選ぶ

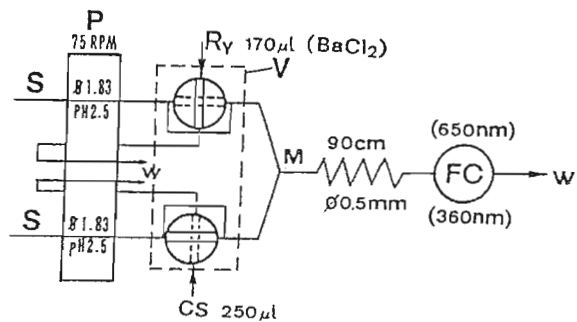


Fig 6. rFIA manifold used for determination of sulfate ion in water
Rv—14g/l Barium chloride;
CS—Cleaning solution (EDTA).

なら, 低濁度水中の高濃度 SO_4^{2-} の測定に適用される。分析範囲20~230ppm; $r > 0.9988$; 分析速度50~60検体/hである。

六. イオン交換樹脂交換性能の r F I A 分光光度測定法

火力発電所でイオン交換樹脂は主に脱塩システムに利用されて水を浄化する。

その需要は非常に大きくなっている。イオン交換樹脂の交換性能の優劣性によって処理された水質の良し悪しはきめられる。従って、もしイオン交換樹脂交換性能を迅速かつ正確に測定できる方法があれば、新しい樹脂と取り替えられた樹脂の評価ができ、運転中のイオン交換樹脂交換性能の変化を監視でき、汚染された樹脂の回生方法を選択できる。それにより樹脂の消費量を大幅に低下させることができ、大きい経済利益が得られる。従来の樹脂交換性能の測定はマニュアル模擬法である。実験操作が煩雑

で、四日間で一つのカラムのデータしか得られない。実験コストが高いし、実験の時間も長い。さらに実験条件の制御も難しく、データの精度も良くない。従ってLi¹⁷は1984年にFIAを樹脂の交換性能測定に応用できるようにすることを着想した。1987年、孟祥利と李永生らはアニオン樹脂交換性能測定のFIAとrFIA法を確立した。図7①および②のマニホールドは孟氏と李らが内海喩法¹⁸⁾とモリブドケイ酸青法¹⁹⁾に基づいて設計した、アニオン樹脂性能測定

のrFIAマニホールドである。マニホールド①は自動注入バルブを用いるrFIAである。理論的に言うと、マニホールド②は強塩基性アニオン樹脂の性能を研究するのに特に代表性がある。

実際に測定する場合は、前処理した新しい強塩基性アニオン樹脂を1ml取り、ミクロ

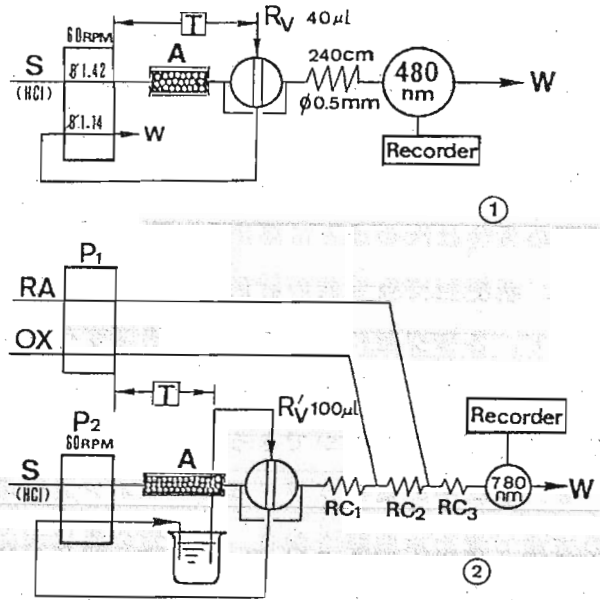


Fig 7. Flow manifold used for determination of exchange-capacity of anion exchange resin based on rFIA

①—rFIA manifold based on utsumi method.

②—rFIA manifold based on silicomolybdic acid reaction.

Rv.—0.063% $\text{Hg}(\text{SCN})_2 + 3.03\% \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Nitric acid, alcohol);

RA—Reducing agent;

Rv'—Ammonium molybdate; A—Resin column;

RC₁, RC₂, RC₃—80, 120, 150cm (φ 0.5mm);

OX—Oxalic acid.

カラムに充填して、50mlの2% NaOHを流速 2.5ml/minでカラムに流し樹脂を再生する。その後脱塩水で残りのアルカリを洗浄する。それから、塩化物イオンの含有量 5.7meqのHCl水溶液サンプル(人工的合成するカチオン塔流出水)を流し製水を行う。その際の流速2.5ml/min (7.64m/h)である。マイクロカラム流出水中のCl⁻を2分間ごとに測定する。1サイクル脱塩周期で 225mlの脱塩水がつくられ、時間は120分かかる。時間効率はマニュアル法より48倍位高まる。測定されたCl⁻の濃度(或いはSiO₃²⁻の濃度)結果と運行時間を図に作成して典型的な流出水曲線を得た。この曲線の一定値を示す部分の高さは出水水質の良さを表す；一定値を示す部分の長さは樹脂の貫流容量の大きさを示す；曲線の変異点と尾を引くことは樹脂交換速度の大きさと作業層の厚さを示す；曲線の上部を積分して面積値から樹脂の平衡交換容量と貫流容量 (Break through capacity) が得られる。この方法は実験の作業効率を大いに上げただけでなく、測定結果の信頼度と正確さも大いに高める。

この方法は次の通りに応用される。

1. 新樹脂交換性能の評価 すなわち再生条件とマイクロカラム運行条件を一定として、各種樹脂についてイオン濃度変化曲線を求めると、樹脂の交換特性が知られる。異なる樹脂の流出水曲線の比較により、樹脂の優劣さを定性あるいは定量的に評価することができる。

2. 脱塩中の樹脂状態の観察 イオン交換塔中の樹脂を定期的に取りだし、この方法で流出水曲線を測り、新樹脂の流出水曲線と比べると、水処理系統中の樹脂が運行中に汚染を受けたかどうか、あるいは汚染された程度がどのくらいかが分かる。

3. 汚染された樹脂の回生方法 (recovering method) の選択への応用 工業の発展にしたがって水源の汚染がひどくなってきて、さらに水の前処理系統では様々な欠陥が存在するので、時々水処理脱塩系統での樹脂の汚染、特にアニオン樹脂の有機物汚染という問題が生じる。それでイオン交換塔の流出水質が悪くなり、イオン交換速度が遅くなり、交換容量も低下してしまう。各種回生剤 (Recovering agent) を用いて汚染された樹脂を回生し、それぞれについて上述の方法を用いて流出水曲線と平衡交換容量を測り、回生前の曲線との比較によって、回生剤の選択ができる。

4. イオン交換機構の研究 例えばこの FIA法を用いて厳密かつ正確に流速をコントロールすることにより、単一なイオンを含む流入水について各流速でのイオン交換速度の速さと規律を研究することができる；配列と異なる複数種のイオ

ンを含む流入水を研究すれば流速と交換速度の関係も得られると考える。このようなことに基づいて作業層の厚さの変化規律を求めれば、イオン交換塔の設計への指導に役に立つであろう。

MengとLiらが初めてこの方法を汚染された樹脂の回生方法の選択に応用して、十数種類の市販の表面活性剤から一番有効な表面活性回生剤を選出した。この回生剤は $0.48\text{meq/ml}\cdot R$ の平衡交換容量を持つ汚染されたアニオン樹脂を交換容量 $0.91\text{meq/ml}\cdot R$ の樹脂（同じ新しい樹脂の場合、平衡交換容量は $1.06\text{meq/ml}\cdot R$ である）に回復できる。この結果は発電所の脱塩系統に応用されれば、樹脂の消費量を大幅に低下させることができ、より大きい経済利益が得られる。

強酸性カチオン樹脂の性能の測定については、ナトリウムがテルル酸カリウムとメタノール溶液中で反応し沈澱を生成し、 630nm の波長で比濁法を用いて行える。そのFIAマニホールドは図7の①と類似している。

強酸性カチオン樹脂と強塩基性アニオン樹脂の中性塩分解容量の測定については図7の①のrFIAマニホールドを用いて行える。試薬を混合指示剤に代え；水サンプルを NaCl 溶液に代え、波長を 580nm とする。マイクロカラムに強酸性カチオン樹脂を充填する場合は、測定するものは H^+ イオンの含有量変化曲線となる。この結果を利用してカチオン樹脂の中性塩の分解容量の計算ができる；アニオン樹脂を充填する場合は、得られるのは OH^- イオンの含有量の変化曲線である。

上述の技術は半導体や医薬産業の水質管理へのイオン交換樹脂の利用の新しい展開として期待されるものがある。

終わりに

発電所へrFIA技術の応用研究の面には、まだ沢山のすべきことがある。例えば、現在の発電所の汽水中の鉄、ナトリウム、カリウム、塩化物イオンのrFIA法による分析方法はまだ完全に研究されていない。rFIA技術を使えば、現在のオンライン監視計を、適応性・正確さ・分析速度・安定性という点でより優れた新型監視分析計に転換できることには疑問がない。研究テーマはまだ沢山残っていて、大勢の人の協力が必要である。また原子力発電所の水質オンライン監視にも応用できると考える。

参 考 文 献

- [1] J. Ruzicka, and E. H. Hansen, Anal. Chim. Acta, 1975, 78, 145.
- [2] K. S. Johnson, and R. S. Petty, Anal. Chem., 1982, 54, 1185.
- [3] Cheng Wei-cai, and Wang zhong-jia, 《火力發電廠化学計器》, 水利電力出版社, 1988, (ISBN7-120-00312-7) 160.
- [4] 電力中央研究所編, 《汽力發電所給水处理ハンドブック》, 1985,
- [5] Li Yong-sheng, Jilin Dianli Jishu, 1989, 80(2), 10.
- [6] Li Yong-sheng and Cheng Wei-cai, 《流動注射分析》, 北京大学出版社, 1986, No.13209-47.
- [7] Zhang Hai-ping, Pan Hong-ze and Cheng Wei-cai, Fengxi Shiyanshi, 1990, 9(6), 31.
- [8] Sun Li-jing and Fang Zhao-lun, Fengxi Huaxue, 1981, 9, 586.
- [9] Dan Dezhong, Wan Yuping and Du Gu, Fenxi Shiyanshi, 1991, 10(2), 59.
- [10] Li Yong-sheng, LihuaJiayan, 1990, 26(1), 40.
- [11] 中国電機工程学会水处理專業委員会編, 《火力發電所水汽試驗分析方法》, 水利電力出版社, 1984, No.1513-5721.
- [12] Li Yong-sheng, Dianli Jishu, 1990, 23(1), 21.
- [13] Zhang Hai-ping, Yue Hui-ling and Li Yong-sheng, Gongye Suichuli, 1987, 7(5), 42.
- [14] Cao Shun-an and Zhong Jin-chang, Guolu Suichuli, 1988, 4(1),
- [15] Yuan Shi-ping, Gongye Suichuli, 1987, (4), 50.
- [16] Li Yong-sheng and Cheng Wei-cai, Fengxi Yiqi, 1986, 69(3), 46.
- [17] Li Yong-sheng, DianliSheji yu SuichuliDongtai, 1984, (1),
- [18] S. Baban, D. Beetlestone, D. Betteridge, and P. Sweet, Anal. Chim. Acta, 1980, 114, 319.

(1992年10月19日受理)