

産業排水中の重金属総量監視手法の 実用化に関する研究

——キレート樹脂およびイオン交換樹脂の吸着能に関する研究*——

平野 浩 二**・飯田 勝彦**・島田 武憲**
井口 潔**・長崎 義一**

1. はじめに

工場および事業場から排出された重金属が、水域環境を汚染し、機能障害等の人体への影響が懸念されている今日、重金属に関して、公共水域の水質、底質および懸濁物質についての実態調査^{1),2),3),4)}や、水域環境での挙動^{5),6),7),8)}についての研究が活発になされている。これらの研究によれば、重金属は河川等に排出されると、5分以内に約90%が懸濁物質に吸着し、河川を流下する間に底泥中に沈降堆積することがほぼ明らかとなっている。

著者等は、蓄積性有害物質である重金属による環境汚染防止を目的として、昭和51年にイオン交換樹脂カラムを利用した装置を試作して、産業排水中の重金属総量監視手法の検討⁹⁾を試みた結果、排水中の陽イオン状態の重金属を測定期間中の総量として測定する手法を見いだした。しかし、排水中での重金属は、液性や共存物質等の影響により、懸濁状、陽イオン解離状および錯イオン溶解状の形態を示し、従来の強酸性陽イオン交換樹脂のみを用いる方法では、シアンやEDTA等と錯イオンを形成している重金属を吸着捕集することは極めて困難である。また、一般的に産業排水中には Ca^{2+} や Na^+ が大量に混入しており、強酸性陽イオン交換樹脂への重金属吸着の著しい妨げとなっている。

そこで今回、本監視手法の実用化のために、より優れた吸着剤を選定することを目的として、 Ca^{2+} や Na^+ をほとんど吸着しないキレート樹脂¹⁰⁾を中心に、イオン交換樹脂も併せて吸着能試験を行った結果、若干の知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2・1 試薬および試験液

2・1・1 重金属溶液

約4.5 lの蒸留水にカドミウム、鉛、銅、亜鉛およびニッケルの市販原子吸光分析用標準液(和光純薬工業製)50 mlを別々に加え、希薄な水酸化ナトリウム溶液でpH 6に調整し、再び蒸留水を加えて全量を5 lとし、それぞれの重金属溶液中の濃度が10 ppmとなるようにした。

2・1・2 クエン酸ニアンモニウム添加試験液

原子吸光分析用標準液(カドミウム、鉛、銅、亜鉛、鉄、マンガンおよびニッケル)を、2・1・1と同様に添加した液に25%クエン酸ニアンモニウム50 mlを加え、pH 5, 7および9に調整し、全量を蒸留水で5 lとした。

2・1・3 エチレンジアミン四酢酸ナトリウム(以下EDTAと略す)添加試験液

原子吸光分析用標準液(カドミウム、鉛、銅、亜鉛、鉄、マンガンおよびニッケル)を2・1・1と同様に加えた液にEDTAを各重金属とのモル比が2対1になるように加え、pHを7に調整して蒸留水で全量を5 lとした。

2・1・4 重金属シアン錯塩溶液

約4.5 lの蒸留水に市販のテトラシアノカドミウム酸カリウム $[\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4]$ 、テトラシアノ亜鉛酸カリウム $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4]$ 、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、およびテトラシアノニッケル(II)酸カリウム $[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を重金属濃度が10 ppmとなるように加えて溶解し、希薄な塩酸と水酸化ナトリウム溶液を用いてpH 7に調整した。なお、テトラシアノ銅(I)酸カリウムは桑等の方法¹¹⁾にしたがって調整し、同様に試験液を調整した。

2・1・5 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} および Cl^- 添加液

2・1・4のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムおよびテトラシアノニッケル(II)酸カリウム溶液に別々に SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} および Cl^- が100 ppm含まれるように硫酸カリ

* Study on Practical Application of Monitoring Method of Total Amounts of Heavy Metals in Waste Water On Adsorption of Chelating Resins and Ion-exchange Resins

** Koji HIRANO, Katsuhiko IIDA, Takenori SHIMADA, Kiyoshi IGUCHI, Yoshikazu NAGASAKI (神奈川県公害センター湘南支所) Shonan Branch, Kanagawa Prefectural Environmental Center

ウム ($K_2SO_4 \cdot 10 H_2O$), リン酸水素カリウム (KH_2PO_4) および塩化ナトリウム ($NaCl$) を加えて調整した。

2.2 吸着剤

2.2.1 キレート樹脂

ダウエックス A-1, ダイヤイオン CR-20, エポラス MX-8C, エポラス 10, ALM-525, デュオライト CS-346, ユニセレック UR-50 H 型, ユニセレック UR-50 Ca 型およびフミン C。

2.2.2 強酸性陽イオン交換樹脂

アンバーライト IR-120 B

2.2.3 弱塩基性陰イオン交換樹脂

アンバーライト IRA-47

2.3 装置

2.3.1 10連式マイクロチューブポンプ

MP-1001 型 (東京理化工械製)

2.3.2 大容量フラクションコレクター

GLR-100 型 (大岳製作所製)

2.3.3 原子吸光分析装置

AA-775 型 ABQ (バリアンテクトロン社製)

2.4 試験方法

2.4.1 吸着試験

吸着剤 10 ml を充填した内径 15 mm のカラムに, おのおの 10 ppm に調整した重金属溶液 5 l を 10 連式マイクロチューブポンプを用いて, 3.6 ml/min の流速で通液し流出液をフラクションコレクターにより 200 ml ずつ分取して, 各分取液の重金属濃度を原子吸光光度法により測定し, 吸着剤の吸着能を試験した。

2.4.2 回収試験

一定量の重金属を吸着している吸着剤をカラムに充填し, キレート樹脂については, 2N HCl¹²⁾, 弱塩基性陰イオン交換樹脂については, HCl および NaOH を 3.6 ml/min の流速で通液させ流出液を 100 ml ずつ分取し, 各分取液中の重金属量を原子吸光光度法により測定し回収率を求めた。

2.4.3 貫流点交換容量の測定

吸着剤 10 ml を充填した内径 15 mm のカラムに, pH 7 に調整した 20 ppm のカドミウム溶液およびテトラシアノニッケル(II)酸カリウム溶液を 3.6 ml/min の流速で通液し, 流出液を 200 ml ずつ分取し, 分取液のカドミウムおよびニッケル濃度を原子吸光光度法にて測定し, 流出液中の重金属濃度が 0.02 ppm に達した時点での吸着剤 1 ml に対する重金属吸着当量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 キレート樹脂および強酸性陽イオン交換樹脂に対する重金属吸着状況

キレート樹脂 9 種と強酸性陽イオン交換樹脂 1 種について, pH 6 における重金属陽イオンの吸着能の検討を行った結果を図 1 と表 1 に示した。

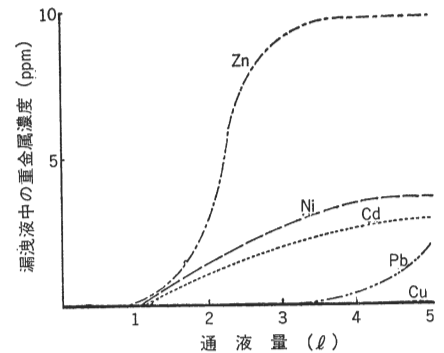


図 1 ダイヤイオン CR-20 への重金属吸着状況

表 1 重金属イオンの吸着状況

吸着剤	末端基	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
ダイヤイオン CR-20	Ca	△	○	△	◎	△
ALM 525	Ca	△	◎	△	◎	△
デュオライト CS-346	Ca	△	◎	△	◎	△
フミン C	Ca	◎	◎	◎	◎	○
ダウエックス A-1	Na	◎	◎	◎	◎	◎
エポラス MX-8C	Ca	◎	◎	◎	◎	◎
エポラス 10	Ca	◎	◎	◎	◎	◎
ユニセレック UR-50	H	◎	◎	◎	◎	◎
〃	Ca	◎	◎	◎	◎	◎
アンバーライト IR-120B	H	◎	◎	◎	◎	◎

表 1 中に示す記号は, 図 1 のダイヤイオンの例で示すように, 10 ppm の重金属溶液 5 l を通液した場合, それぞれの重金属の吸着状況にしたがい次のとおりとした。

◎: 重金属が全て吸着した 例, Cu

○: 重金属が若干漏れた 例, Pb

△: 一部の重金属が吸着した 例, Zn, Ni, Cd

表 1 から明らかなようにキレート樹脂のフミン C, ダウエックス A-1, エポラス MX-8C, エポラス 10, ユニセレック UR-50-H 型, UR-50Ca 型および陽イオン交換樹脂, アンバーライト IR-120 B は全項目において良い吸着能を示した。しかし, ALM-525, デュオライト CS-346 およびダイヤイオン CR-20 はカドミウム, ニッケルおよび亜鉛が吸着されにくいことが明らかとなった。

3.2 重金属吸着におけるクエン酸ニアンモニウムと pH の影響

重金属溶液の中にクエン酸ニアンモニウム (2,500 ppm) を添加し, pH 5, 7 および 9 において吸着能試験

表2 重金属吸着におよぼすクエン酸ニアンモニウムの影響

吸着剤	pH	Cd			Pb			Cu			Zn			Fe			Mn			Ni		
		5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
ダウエックス A-1		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	◎	◎	◎	×	×	×	×	○	△	○	△	△
ダイヤイオン CR-20		×	×	○	×	×	×	◎	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×
エポラス MX-8C		×	◎	◎	×	△	◎	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×	×	△	×	×	△
エポラス B		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	×	×	×	◎	○	△	◎	△	○
ALM-525		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
デュオライト CS-346		×	×	○	×	△	◎	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
ユニセック UR-50 H型		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	◎	◎	◎	×	×	×	○	○	△	○	×	○
〃 〃 Ca型		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	○	◎	△	○	×	×	×	△	○	△	○	△	△
フミン C		○	○	◎	△	○	○	○	×	○	×	×	○	×	×	×	×	×	○	×	×	×
アンバーライト IR-120B		◎	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×	×

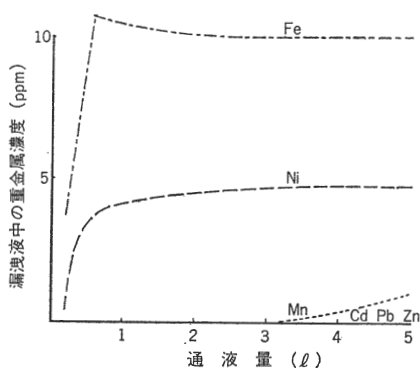


図2 クエン酸ニアンモニウム共存下におけるダウエックス A-1 への重金属吸着状況

を行った結果を表2に示し、その一例としてダウエックス A-1 (pH 7) の結果を図2に示した。

表2に示す記号は、表1と同様としたが×印は次のとおりとした。

×：重金属が全く吸着しなかった

(例、図2中のFe)

これらの記号は、以下の表においても同様に用いた。

強酸性陽イオン交換樹脂は、クエン酸ニアンモニウムの影響が大きく、全項目において著しい吸着能の低下が見られた。一方、キレート樹脂では、ダウエックス A-1、エポラス 10、ユニセック UR-50 H 型およびユニセック UR-50 Ca 型がクエン酸ニアンモニウムとの錯イオンの安定度が低いカドミウム、鉛および亜鉛において、クエン酸ニアンモニウムの影響が見られず良い吸着能を示した。逆に錯イオンの安定度が高い鉄、マンガ、銅およびニッケルにおいて影響が強く、特に鉄は全く吸着されなかった。エポラス 10 は、鉄以外の項目に良い吸着能を示し、9種のキレート樹脂中最も良い吸着能を示した。また、ユニセック UR-50 H 型は、吸着能

はすぐれているが樹脂粒が気泡を包含して浮きあがる傾向があり、実用面での作業性に問題が残った。同 Ca 型は作業性を改良したものであるが、H型に比べて若干吸着能が劣った。他のキレート樹脂においては、クエン酸ニアンモニウムの影響が強く、重金属はほとんど吸着されず、特に ALM-525 は、全項目全 pH 域において全く吸着能を示さなかった。一方、pH の影響は、項目および pH 値において異なった吸着能を示し、一貫した影響は示さなかった。

この試験結果から比較的吸着能の良いキレート樹脂においても、クエン酸ニアンモニウムのような錯化剤が共存すると、安定な錯イオンを形成する重金属は吸着されにくいことが明らかとなった。そこで安定な重金属錯イオンを効果的に吸着する樹脂およびその吸着条件を見いだすためクエン酸ニアンモニウムを添加し、pH 7 に調整した重金属溶液を用いて、弱塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト IRA-47 の吸着能について試験したところ、表3に示すような結果が得られた。この結果から重金属錯イオンは負に帯電しているため、マンガンを除いて弱塩基性陰イオン交換樹脂に良く吸着されることが明らかとなった。

表3 クエン酸ニアンモニウム共存下の弱塩基性陰イオン交換樹脂への重金属吸着状況

吸着剤	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
アンバーライト IRA-47	◎	◎	○	◎	◎	△	◎

3・3 キレート樹脂および弱塩基性陰イオン交換樹脂への重金属シアン錯イオンの吸着

安定な錯イオンを形成する重金属は、キレート樹脂には吸着されにくく、弱塩基性陰イオン交換樹脂に良く吸着されるという試験結果から、メッキ工場の排水中に多

表4 キレート樹脂および弱塩基性陰イオン交換樹脂への重金属シアン錯イオンの吸着状況

吸着剤	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
ダウエックス A-1	◎	×	◎	×	×	×
エポラス 10	◎	×	◎	×	×	×
ユニセレック UR-50 Ca型	◎	×	○	×	×	×
アンバーライト IRA-47	×	◎	△	◎	◎	◎

く含まれているシアンイオンの重金属吸着に対する影響を検討した。キレート樹脂のうちこれまでの試験で良い吸着能を示したダウエックス A-1, エポラス 10, ユニセレック UR-50 Ca 型および弱塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト IRA-47 について, 重金属シアン錯イオンの吸着能の試験を行ったところ, 表4に示すような結果を得た。

表4から明らかなように, キレート樹脂はシアン錯イオンとして安定度の高い鉄, 銅およびニッケル¹³⁾を全く吸着せず, 逆に安定度の低いカドミウムと亜鉛を良く吸着した。弱塩基性陰イオン交換樹脂は, キレート樹脂とは反対の吸着選択性を示し, 安定度の高い鉄, 銅およびニッケルを良く吸着し, 安定度の低いカドミウムや亜鉛はほとんど吸着しなかった。

3.4 重金属吸着におよぼす EDTA の影響

メッキ廃水を始めとして各種重金属洗浄廃水中に含まれる EDTA は, 種々の金属イオンとキレート結合して極めて安定な錯陰イオンを形成し, 処理技術上も極めてやっかいな共存物質とされている。そこで EDTA 共存下におけるキレート樹脂ダウエックス A-1 と, 弱塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト IRA-47 の重金属吸着状況を検討した結果, 表5に示す通りであった。

表5 重金属吸着におよぼす EDTA の影響

吸着剤	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
ダウエックス A-1	×	×	×	×	×	×	×
アンバーライト IRA-47	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表5から明らかなように EDTA は, 各種重金属イオンと非常に安定な錯陰イオンを形成しているため, ダウエックス A-1 では全く吸着されず, アンバーライト IRA-47 に良く吸着された。

これまでの結果から排水中に溶解している重金属で, 陽イオンおよび安定度の低い錯イオン形態のものは, キレート樹脂で, 安定度の高い錯イオン形態のものは, 弱塩基性陰イオン交換樹脂で吸着捕集できることが明らかとなった。

3.5 弱塩基性陰イオン交換樹脂への重金属錯イオンの吸着に及ぼす SO_4^{2-} , PO_4^{3-} および Cl^- の影響

産業排水中には, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} および Cl^- 等の陰イオンが多量に含まれている。そこで弱塩基性陰イオン交換樹脂への重金属錯イオンの吸着に及ぼすこれら共存陰イオンの影響について検討したところ, 図3に示すような結果であった。

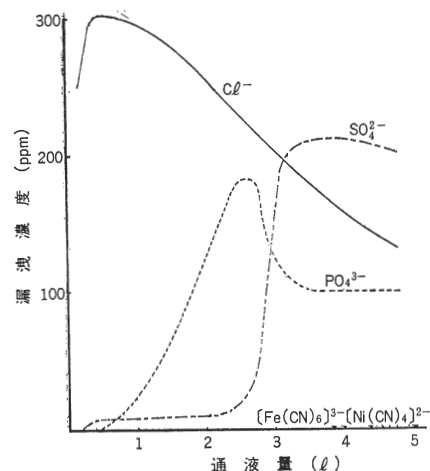


図3 アンバーライト IRA-47 のイオン吸着選択性

図3から明らかなように重金属錯イオンは, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} および Cl^- よりも弱塩基性陰イオン交換樹脂に選択的に吸着されることが確認された。

なお, 図3において Cl^- の漏洩曲線が最初から原液濃度より高いのは, アンバーライト IRA-47 がもともと Cl 型であるためであり, また SO_4^{2-} と PO_4^{3-} の漏洩曲線が途中で原液濃度より高くなるのは, 樹脂中で SO_4^{2-} や PO_4^{3-} と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ や $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ が置換するためと考えられる。

3.6 回収率の検討

キレート樹脂について 2N 塩酸を使用して, 酸の使用量と回収率の検討を行ったところ表6のような結果を得た。

表6から明らかなようにダウエックス A-1 は, カドミ

表6 キレート樹脂の重金属回収率と酸の使用量

キレート樹脂	重金属	2N HCl				
		100 ml	200 ml	300 ml	400 ml	500 ml
ダウエックス A-1	Cd	16	48	63	67	68
	Pb	98	100			
	Cu	94	98	99		
	Zn	78	98	100		
	Fe	94	98	100		
	Mn	99	100			
	Ni	98	100			
エポラス 10	Cd	75	90	95	97	98
	Pb	91	99	101		
	Cu	99	100			
	Zn	91	98	99	100	
	Fe	93	98	100		
	Mn	100				
	Ni	80	91	96	98	
ユニセレック UR-50 Ca 型	Cd	100				
	Pb	100				
	Cu	99	100			
	Zn	99	100			
	Fe	100				
	Mn	99	100			
	Ni	100				

ウムと亜鉛の脱着が困難で、特にカドミウムは 2N HCl 500 ml を通液しても 68% しか回収されなかった。また、亜鉛は 2N HCl 100 ml を通液した場合 78.7% の回収率であり、100% 回収するためには 300 ml 通液しなくてはならなかった。その他の重金属は、2N HCl を 100 ml 通液すれば 94% 以上回収された。

ユニセレック UR-50 Ca 型は、非常に脱着されやすく全ての項目において、2N HCl 100 ml を通液することによりほぼ 100% 回収された。

エポラス 10 は、カドミウムとニッケルの脱着能があまり良くなかったが、2N HCl を 200 ml 通液すれば全ての重金属が 90% 以上回収された。

一方、アンバーライト IRA-47 に吸着したニッケルシアン錯イオンについて、溶離液として 1N HCl の後 1N NaOH、2N HCl の後 1N NaOH、1N NaOH の後 1N HCl、1N NaOH の後 2N HCl、および 2N NaOH の後 2N HCl を通液して、重金属の回収率を求めたところ表 7 に示すような結果を得た。

表 7 から明らかなように HCl だけでは 80% 前後の回収率であり、また HCl の後 NaOH を通液した場合は、重金属の水酸化物の沈殿を生成した。逆に NaOH の後

表7 アンバーライト IRA-47 の重金属回収率と溶離液使用量

シアン錯イオン	溶 離 剤									
	1N HCl					1N NaOH				
[Ni(CN) ₄] ²⁻	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml
	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	31	54	60	70		沈殿生成				
	2N HCl					1N NaOH				
	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
	69	76	78	79		沈殿生成				
	1N NaOH					1N HCl				
	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
	73	82	85	86		97	98			
1N NaOH					2N HCl					
100	200	300	400	500	100	200	300	400	500	
64	79	85	87		99	100				
2N NaOH					2N HCl					
100	200	300	400	500	100	200	300	400	500	
71	80	83	83		95	96				
[Fe(CN) ₆] ³⁻	1N NaOH					2N HCl				
	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
	97	99	100							
[Cu(CN) ₄] ³⁻	1N NaOH					2N HCl				
	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
	56	70	76	79	80	99	100			
[Zn(CN) ₄] ²⁻	1N NaOH					2N HCl				
	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
	7	11	14	15	17	55	83	95	98	99

に HCl を通液した場合は、非常に高い回収率を示し、特に 1N NaOH と 2N HCl の組み合わせでは 100% の回収率が得られた。また、錯イオンの安定度の高い鉄は、1N NaOH 300 ml を通液するだけで 100% 回収され、銅は 1N NaOH 500 ml の後 2N HCl 200 ml を通液することにより 100% 回収された。

錯イオンの安定度の低い亜鉛は、1N NaOH だけでは脱着されにくく、1N NaOH の後の 2N HCl により、ほとんど全て回収されることが明らかとなった。

3・7 貫流点交換容量の測定

これまでの研究成果を産業排水中の重金属総量監視手

表8 貫流点交換容量測定結果 (m mol/1 ml-wet-R)

吸着剤	ダウエックス A-1	エポラス 10	ユニセレック UR-50	アンバーライト IRA-47
末端基	Na	Ca	Ca	Cl
貫流点交換容量	0.20	0.38	0.45	0.45

法に活用するためには、排水中の重金属を漏なく捕集する必要があり、使用する吸着樹脂の貫流点交換容量を求めた。キレート樹脂3種について20 ppmのカドミウム液を使用して、また弱塩基性陰イオン交換樹脂については、テトラシアノンニッケル酸カリウム溶液(ニッケルとして20 ppm)を使用して、貫流点交換容量を求めたところ表8のような結果が得られた。

キレート樹脂では、ユニセレック UR-50 Ca型が0.45 m mol/ml-wet-Rで最も交換容量が大きく、ダウエックス A-1は0.2 m mol/ml-wet-Rと最も小さくユニセレックとエポラスの半分程度であった。

4. まとめ

1 キレート樹脂9種と陽イオン交換樹脂1種について、錯化剤を含まない溶液中の重金属に対する吸着試験を行った結果、ダウエックス A-1、エポラス MX-8C、エポラス 10、ユニセレック UR-50 H型、およびユニセレック UR-50 Ca型の5種のキレート樹脂と陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-120 Bが優れた吸着能を示した。

2 溶液中にクエン酸ニアンモニウムやシアンイオンが共存し錯イオンを形成している重金属は、陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-120 Bには全く吸着されなかった。しかし、錯イオンの安定度の低いカドミウム、鉛、および亜鉛は、ダウエックス A-1、エポラス 10、およびユニセレック UR50-Ca型に良く吸着され、逆に安定度の高い錯イオンを型成する鉄、マンガン、ニッケルおよび銅は、キレート樹脂には吸着されにくいことが明らかとなった。しかし、これ等の安定な重金属錯イオンは、弱塩基性イオン交換樹脂アンバーライト IRA-47によく吸着された。

3 EDTAとキレート結合して、きわめて安定な錯イオンを形成している重金属は、キレート樹脂にまったく

吸着されないが、弱塩基性陰イオン交換樹脂に良く吸着された。

4 弱塩基性陰イオン交換樹脂に対する重金属錯イオンの吸着に対して、 Cl^- 、 SO_4^{2-} および PO_4^{3-} は試験した100 ppmの濃度まではまったく妨害しないことが確認された。

5 キレート樹脂に吸着された重金属は、2N HClで良く回収され、特にユニセレック UR-50 Ca型においては全項目とも100%回収された。また弱塩基性陰イオン交換樹脂に吸着された重金属は、1N NaOHの後に2N HClを通液することにより良い回収率を得ることが明らかとなった。

—引用文献—

- 1) 平野浩二, 椎野祐輔, 西山信一, 福井昭三, 菅野三郎: 衛生化学, **22**, (1) 6~10 (1976).
- 2) 柴原真理子, 山崎理恵子, 西田和夫, 鈴木潤三, 鈴木静夫, 西田英郎, 多田史: 衛生化学, **21**, (4) 173~182 (1975).
- 3) J. D. Smith, R. A. Nicolson & P. J. Moore: Environmental Pollution, **4**, 153~157 (1973).
- 4) Frank W. Pita and Norman J. Hyne: Water Research: **9**, 701~706 (1975).
- 5) 多田 史, 富重久美子, 谷原崇生, 横山功一, 鈴木静夫: 衛生化学, **19**, (5), 260~265 (1973).
- 6) B. A. Malo: Environmental Science & Technology **11**, (3), 277~282 (1977).
- 7) 成瀬洋児, 安藤 良, 土山ふみ, 杉山博夫: 全国公害研究会誌, **5**, (1), 29~32 (1980).
- 8) 平野浩二, 渡辺貞夫, 井口 潔, 猪子正憲, 村林真行, 松野武雄: 安全工学, **18**, (4), 192~198 (1979).
- 9) 平野浩二, 渡辺貞夫, 金子幹宏, 椎野祐輔, 和田 裕: 全国公害研究会誌, **3**, (1), 33~38 (1978).
- 10) 植嶋宏元, 井上 卓: 環境技術, **7**, (6), 528~537 (1978).
- 11) 桑 義彦, 寺峰禎次: 電気化学, **28**, 216~220 (1960)
- 12) 佐竹正忠, 麻野俊樹, 高木靖弘, 米窪達雄: 日本化学会誌, (5), 762~767 (1976).
- 13) アンデルス, リングホルム: 「錯形成反応」 p. 284