ICP-OES 法による廃水中に存在する 粒子態元素の粒径分布の簡易測定

櫻井 千晶, 田中 優佳, 天野 憂子, 宇田川 彩, 西川 雅高

東京理科大学 環境安全センター (〒162-0826 東京都新宿区市谷船河原町12-1)

[平成29年 5月30日受付, 平成30年 1月15日受理]

Simple Determination of Elemental Size-distributions of Particulate Matter in Waste Water by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Chiaki SAKURAI, Yuka TANAKA, Yuko AMANO, Aya UDAGAWA and Masataka NISHIKAWA

Tokyo University of Science, Environmental Safety Center
(12-1 Ichigaya, Funagawara, Shinjuku, Tokyo 162-0826)

[Received May 30, 2017; Accepted January 15, 2018]

Summary

In waste water treatment, the removal of various trace elements is usually achieved by the addition of inorganic flocculants such as iron chloride. The efficiency of the process depends on the size distribution of the suspended particles formed in the coprecipitation process. In this study, using iron chloride as flocculant, the suspended particles in a waste water sample were subject to successive filtrations by Nucleopore filters (pore size: 10, 5, 3, 1, 0.6, 0.4, 0.2 μm , respectively) and then the total Fe and trace elements in the unfiltered water and the trace elements (including Fe) in each filtrate were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). For verification of the ICP-OES results, particulate Fe concentrations associated with each size fraction were determined after acid decomposition of each filter and analysis of the respective digests by ICP-OES. From examination of the size-distribution curve for the particulate Fe fractions (measured after acid decomposition) with that for Fe determination in the unfiltered sample, it was deduced that Fe particles in the size fractions less than $\sim 3 \mu\text{m}$ were completely atomized in the ICP discharge. The mode diameters of the particulate forms of Fe in the simulated wastewater were approximately 1 μm in the Fe coprecipitation process and 2.5 μm in the Fe-P coprecipitation process. These samples also exhibited the same mode diameters of suspended particles by Coulter counter measurement. In addition, the shapes of the distribution curves by direct ICP-OES measurement were comparable to those by Coulter counter measurement. In conclusion, the combination of direct ICP-OES measurement with sequential filtration using a range of Nucleopore filters represents a powerful scheme for quality control of the coprecipitation/coagulation conditions in wastewater treatment.

Key words: ICP-OES, sequential filtration, waste water, suspended particles, size-distribution

1. はじめに

工場や事業所などの特定施設から公共用水域に排出される処理水は水質汚濁防止法や下水道法により、ジクロロメタン等の有機化合物、BODやCd、Pb等の重金属、全リン(T-P)、全窒素(T-N)など20項目以上が規制されている。地下水汚染未然防止を目的として水質汚濁防止法が平成24年6月に一部改正されたことに伴い、特定事業所内の建屋排水管の定期点検が平成26年から一層厳しくなった。例えば、Pbの排水基準値は0.1 mg/Lであるが、地下浸透基準値は0.005 mg/Lである。教育研究活動により様々な実験廃水が生じる大学も、例外なく処理施設の運転管理に注意を払うことが求められている。多くの大学では、化学系実験室から出る実験廃液や器

具洗浄廃液は、学内の廃水処理施設において先ず中和処理された後、塩化第二鉄溶液や硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等による重金属元素の共沈作用・微粒子化工程、高分子凝集剤による凝集化処理工程、固液分離工程などを経て、pH調整後に高次処理排水として公共用水域に放流される。共沈作用・微粒子化工程で、廃水中に溶存する重金属元素が懸濁粒子化しなければ、後続の処理工程における除去操作がうまく機能しない。また、凝集剤の過剰投与は無用な汚泥量の増加に繋がり別の問題が生じる。この工程で生成する懸濁粒子群の代表粒径や粒径分布および化学組成を把握することができれば、凝集、沈降分離、ろ過と続く高次処理工程の管理に有益な情報となる。

ICP-OES法は、高温励起状態(6000～8000 K)のアルゴンプラ

プラズマ中に霧状に導入された水溶液中の測定対象元素がその高温プラズマ中で熱的に励起されたあと、低エネルギー準位へ遷移するときに発する元素固有の発光線強度を計測する方法である。このような原理から、水溶液中に溶存状態で存在する元素だけでなく微粒子状態で存在する元素も発光する。この性質を利用し、懸濁液をラジアル型（縦軸型）ICP-OES 装置や ICP-MS 装置にそのまま導入しバルク測定した先行研究¹⁻⁷⁾がある。

環境水中の懸濁粒子群の粒径別元素濃度は、粒子フラクション別分離法や孔径の異なるメンブランフィルタによる順次ろ過法と原子吸光法、ICP-OES、粒子線励起 X 線分析法 (PIXE)、蛍光 X 線分析法 (XRF) などと組み合わせて定量される。それらの中で、Nuclepore フィルタによるろ過法と機器分析を組み合わせた方法で簡便に粒径別元素濃度が得られる。例えば、Laxen and Chandler⁸⁾は、湖水試料 (60 ~ 100 mL) を孔径の異なる 7 種類 (0.1 ~ 8 μm) の Nuclepore フィルタでろ過しその酸分解液を原子吸光法で測定し粒子態 Fe と Mn の粒径別濃度変化を明らかにした。Ambe and Nishikawa³⁾は、降り始めから 0.2 mm の降雨量ごとに連続捕集した雨水中の粒子態 Al および Fe の粒径別濃度変化を、孔径の異なる 3 種類 (0.4 ~ 8 μm) の Nuclepore フィルタによるろ過とラジアル型 ICP-OES による測定の組み合わせから明らかにした。このような方法で対象試料中の懸濁粒子群の粒径分布を把握する場合、フィルタ孔径の適切な選択と機器分析精度の両方が粒径分布の確かさを左右する。

アキシアル型 ICP-OES 装置の場合、ラジアル型装置に比べて懸濁溶液のマトリックス影響を受けやすいほかコーンと呼ばれる集光部とのインターフェースが汚れやすい欠点などがあり、高濃度懸濁液の長時間連続導入はあまり推奨されない。しかしプラズマ炎の軸方向に沿って測光する本形式装置では、プラズマ炎に対し直角的な 1 点測光であるラジアル型装置のように懸濁液中の粒子態元素の存在状態によって最適測光位置が変わることはない。このようなアキシアル型装置の利点を考慮し、本報告では、孔径の異なる Nuclepore フィルタによる順次ろ過試料を本形式装置でバルク測定することによって、そのバルク測定値の差分から廃水中の懸濁粒子群の元素別粒径分布を簡便に推定する方法（以下、簡易測定法と記述）を検討した。

2. 実験

重金属を含む廃水では塩化第二鉄水溶液による共沈現象を利用した処理が一般的に行われており、著者の所属する東京理科大学（以下、本文中では大学と略す）の廃水処理施設でもこの工程が組み込まれている。そこで、共沈生成する粒子群の元素別粒径分布を測定するため模擬廃水による実験を行った。

2. 1 模擬廃水と実試料

2. 1. 1 模擬廃水

大学の廃水処理施設に流入する実験廃水の平均的組成を参考にして模擬廃水の主成分組成 (Ca^{2+} :25 mg/L, K^{+} :10 mg/L, Na^{+} :50 mg/L, Mg^{2+} :7 mg/L, Cl^{-} :70 mg/L, SO_4^{2-} :40 mg/L, NO_3^{-} :50 mg/L) を決定した。 Fe^{3+} と強く粒子化する PO_4^{3-} も廃水中の主成分の一つであり、学内の処理排水でもまだ 0.1 ~ 10 mg/L の範囲で存在している。そのため、 PO_4^{3-} が高濃度で含まれている模擬廃水 (PO_4^{3-} :10 mg/L) と含まれていない模擬廃水の 2 種類を調整した。模擬廃水に添加した元素 (Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Mn, Ni, P, Pb, Zn) の濃度については、Cu, Zn はじめ法規制対象となっているいくつかの微量元素の下水排除基準値が mg/L レベルであること、

ICP-OES の感度に照らし、全て 1mg/L とした。さらに、下水排除基準では pH 範囲 (pH 5 ~ 9) も規定されており、弱酸性 (約 pH 5)、中性 (約 pH 7)、弱アルカリ性 (約 pH 9) の 3 種類の模擬廃水を調整した。なお、大学における実験容器や器具類の洗浄回数は厳しく規定されており、廃水中の化学物質の濃度が下水排除基準を超えることはない。同様の理由で、実験流し台から放流される実験廃水の BOD, COD, TOC 値は 10 mg/L を超えることが少ないため、模擬廃水中に有機系廃液成分は加えていない。

2. 1. 2 実試料

大学の廃水処理施設に流入する実廃水を 2 L 採取し、大学における廃水処理手順に従い処理した。下水排除基準内に収まるように pH 調整後、塩化第二鉄溶液を加え、懸濁粒子群を生成させた。

2. 2 簡易測定法の操作手順および懸濁粒子群の酸溶解方法

2. 2. 1 模擬廃水試料の懸濁化と順次ろ過操作

各種調整した模擬廃水試料に Fe^{3+} 濃度が 30 mg/L となるように塩化第二鉄溶液を加え、粒子生成させた。生成後直ちに試料 pH を確認し、その懸濁試料を攪拌後二分して、一方をコールターカウンタによる粒径分布測定に、もう一方を簡易測定法による粒径分布解析のためのバルク測定に供した (Fig. 1 参照)。バルク測定では、生成した懸濁粒子群を孔径の異なる Nuclepore フィルタで順次ろ過し、フィルタを通過した粒子群を含むろ液を ICP-OES 装置でそのまま測定した。なお、Nuclepore フィルタ (GE Healthcare 製, USA) は孔径が規格化されており、本報では孔径:10, 5, 3, 1, 0.6, 0.4, 0.2 μm の 7 種類を用いた。ろ過に供する試料量は、フィルタの目詰まりによる捕捉率への影響^{9, 10)}を回避するため、先行研究^{8, 11, 12)}を参考に 50 mL 以下にした。なお、ICP-OES 測定の対象とした元素は、Fe のほか Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Tl, Zn である。

2. 2. 2 フィルタに捕集した懸濁粒子群の酸溶解方法

Nuclepore フィルタ上に捕集した懸濁粒子群をフィルタごとテフ

Fig. 1 Experimental scheme for sequential filtration by Nucleopore filters to size-separate suspended particles in waste water, and verification of the proposed method by Coulter counter measurement. The differences in concentration values for successive measurements by direct ICP-OES measurement represent the concentration of elements in particles for the particular pore size fraction

ロンビーカーに入れ、濃硝酸（1～2 mL）を加えて懸濁粒子群を加熱酸溶解処理（120～140℃, 15～20分）をした。加熱処理後のフィルタを蒸留水（5～7 mL）で洗浄した。フィルタ洗浄液も含めて10 mLに定容後、酸溶解液中のFe濃度をICP-OES測定した。そして、バルク測定で求めた粒子態Fe量と実際にフィルタ上に捕集された粒子態Fe量の比較をした。また、粒子態Feとともに共沈した酸溶解した他元素も同時測定した。

2. 3 測定装置の運転条件

試料中の無機元素の測定には、アキシアル型ICP-OES装置（Vista-Pro, Varian（現 Agilent Technologies）, USA）を使用した。その運転条件などを以下に記す。サイクロン型チャンバー付き同軸ネブライザを使用し、RFパワー1.2 kW、アルゴンガス流量15 L/min., 補助ガス流量1.5 L/min., 試料注入量1.0 mL/min., 積分時間と測定回数は5 sec. の繰返し3回測定とした。検量線用標準液はMERCK MILLIPORE社製ICP混合標準液Ⅳと関東化学製の原子吸光分析用P標準液を適宜希釈混合/調整した。測定対象の22元素の選択波長（nm）は、Al（396.152）、Ba（455.403）、Bi（223.061）、Cd（214.439）、Co（238.892）、Cr（267.716）、Cu（324.754）、Fe（238.204）、Ga（294.363）、In（325.609）、K（766.491）、Li（670.783）、Mg（279.553）、Mn（257.610）、Na（589.592）、Ni（231.604）、P（213.618）、Pb（220.353）、S（181.972）、Sr（407.771）、Ti（190.794）、Zn（213.857）である。

懸濁粒子群の粒径別体積分布の測定には、コールターカウンタ装置（Multisizer 4e, Beckman Coulter, USA）を使用した。測定容器容量（25 mL）、測定粒径範囲（0.4～12 μm）、分散剤を測定試料に添加しない運転条件で、試料中の懸濁粒子群を繰り返し測定した。

3. 結果と考察

3. 1 簡易測定法の定量性

主成分として PO_4^{3-} が含まれている模擬廃水に塩化第二鉄溶液を添加し、生成した懸濁粒子群を簡易測定法の手順で順次ろ過した。Fig. 2の柱状グラフは、(a) 各フィルタを通過したろ液をICP-OESによるバルク測定で得られたFe濃度の差分から求めた粒径別Fe量と、(b) 各フィルタ上で捕集した粒子を酸溶解し得られたFe量とを比較したものである。縦軸は全粒子中Fe量に対する各粒径区

Fig. 2 Comparison of particulate distributions for iron (a) after sequential filtration of samples by direct ICP-OES measurement, and (b) by ICP-OES measurement after acid digestion of particles collected on the filters

分のFe量の割合（%）を、各柱状グラフが示す粒径区分の幅は順次使用した各フィルタ孔径で表されている。捕集試料量が非常に少なく測定精度が悪い大粒子区分（孔径5～10 μm）を除き、各粒径区分において酸溶解により得られたFe量とバルク測定で得られたFe量の比は0.9～1.1の範囲内であった。

ICP-OESバルク測定による懸濁溶液中の粒子態元素の定量性は、RFパワーやプラズマガス流量などの発光部条件よりも試料導入方法や測光点の違いが測定感度に影響する。例えばSaba et al.¹⁾は、粒径既知のFe粉末を懸濁させた溶液をICP-OES（ホーン型チャンバー付きセラミックネブライザ）装置でバルク測定し、粒径14 μm以下の粒子態Feが定量できたことを報告した。Goodall et al.⁶⁾は、ICP-OES（シングルパス型チャンバー付きBabington型ネブライザ）装置で高濃度の耐火煉瓦微粉末スラリー溶液をバルク測定し、密度1の微粉末物質であれば粒径2.9 μm以下の粒子が高濃度（g/Lレベル）であっても主成分元素の定量が可能と報告した。これら先行研究はラジアル型ICP-OES装置で行われており、懸濁粒子群の組成や濃度によって発光強度が変化することが知られているため、溶存元素の測定で使用されるような国際標準規格に合致した多元素標準液などによる検量線を適用していない。Sugimae and Mizoguchi²⁾は空気動力学径で10 μm以下の大気粉じんをxylene溶媒中に懸濁分散させラジアル型ICP-OES（ダブルパス型チャンバー付き同軸ネブライザ）装置で粒子態Feをバルク測定した時、発光強度の変化に対処するため、試料と組成の類似した微粒子状標準物質（各元素の含有量が既知）を懸濁化した溶液を用いて検量線を作成し高い定量性を確保した。

本報告では、アキシアル型ICP-OES装置による懸濁試料のバルク測定において希釈混合標準液による検量線を使用した。このような検量線を用いても、模擬廃水中で生成した粒径3 μm以下の粒子態Feが誤差10%以内で定量できた。粒子態Feとともに共沈した他元素も同様の定量性を示した。

3. 2 簡易測定法およびコールターカウンタ法による粒径分布測定結果の比較

アキシアル型ICP-OES装置によるバルク測定の有効性が確認されたため、それをベースにした簡易測定法により、Pを含む模擬廃水と含まない模擬廃水を塩化第二鉄処理し生成した粒子態Feの粒径別濃度を求めた。その測定結果を大気エアロゾルの粒径分布解析法^{13,14)}に基づき解析し、粒子態Feの粒径分布曲線を得た。Fig. 3(a)(b)の柱状グラフは粒径分布を、曲線は粒径分布曲線を表す。その結果、最頻度粒径は、Pを含む模擬廃水（Fe-P粒子群）で2.5 μm、Pを含まない模擬廃水（Fe粒子群）で1.1 μmであった。なお、Fig. 3における縦軸の単位は、式の分母が対数差であるため無次元となり、分子の粒子態Fe濃度の単位と同じになる。図の縦軸単位が濃度でも百分率でも、得られる粒径分布形や最頻度粒径は変わらない。

一方Fig. 4(a)(b)は、コールターカウンタ法で求めた粒径分布と積算分布曲線であり、測定された模擬廃水中懸濁粒子群の総体積に対する各粒径区分内体積の割合に基づき示されている。その結果、Pを含む模擬廃水（Fe-P粒子群）の最頻度粒径は3.0 μm（中位径:2.7 μm, 標準偏差:1.4 μm）、Pを含まない模擬排水（Fe粒子群）の最頻度粒径は1.1 μm（中位径:0.99 μm, 標準偏差:0.33 μm）であった。

簡易測定法とコールターカウンタ法による両解析結果とも、Fe粒子群よりもFe-P粒子群の方が粗大化した粒径分布形を示し、最頻度粒径もほぼ等しかった。したがって、塩化第二鉄による粒子化の把握において本報で提示した簡易測定法の妥当性が示された。

Fig. 3 Size distribution curves (solid line: histogram; dashed line: smoothing curve) of particulate forms by direct determination of Fe: (a) Fe-P coprecipitation process, (b) Fe coprecipitation process. $\triangle C$ (vertical axis) describes the differences between the bulk concentrations of Fe in the filtrate solutions and that in the subsequent filtrate solutions, and $\triangle \log Dp$ describes the differences of particle sizes defined by the pore size of each filter

3. 3 元素別粒径分布と pH の関係

塩化第二鉄溶液を添加し廃水中の重金属を共沈・除去する方法では、その粒子化は廃水 pH に依存する^{15,16)}。弱酸性、中性、弱アルカリ性に調整した模擬廃水を塩化第二鉄処理し、生成した懸濁粒子群の元素別粒径分布を簡易測定法により求めた。その結果を Fig. 5 に示す。Al, Bi, Cr, In, P, Pb は廃水管理に適用される広い pH 範囲 (pH 5 ~ 9) で粒子化し、その粒径分布形は粒子態 Fe と同じ形を示したことから、塩化第二鉄による共沈現象で除去されたことが推察された。Ba, Cd, Cu, Zn は中性からアルカリ性側で粒子化が認められ、Co, Mn, Ni はアルカリ性側でのみ粒子化が認められた。Fe 共沈化現象によるこれら 7 元素の粒子化は廃水 pH に依存することが示された。

したがって、多種類の重金属元素が含まれている廃水を処理する場合、優先除去する元素に応じた pH 管理が求められる。

Fig. 4 Cumulative size distribution curves and histograms (volume basis) for suspended particles by Coulter counter measurement, (a) in Fe-P coprecipitation process, (b) in Fe coprecipitation process

3. 4 実廃水への応用

本報告で対象とした学内実験施設から生じる通常の廃水には、Mn および Zn 濃度が 0.01 mg/L、P が 1 mg/L の下水排除基準以下の濃度レベルで含まれている。その流入廃水を塩化第二鉄処理し生じた懸濁粒子群を沈降分離することによって、排水基準や地下浸透基準などの法規制を常態的にクリアしてきた。実廃水の塩化第二鉄処理によって生成した粒子態 Fe と P の粒径分布を Fig. 6 に示す。両元素の粒径分布の形状はよく似ており、Fe 共沈現象が有効にはたっていたことが推察された。Mn および Zn は、孔径 1 μm の Nuclepore フィルタを通したろ液中のバルク濃度がいずれも ICP-OES の定量限界以下 (< 2 ppb) であった。簡易測定法では、粒子態の Mn および Zn は粒径区分 1 ~ 3 μm でのみ定量され、その他の区分では定量限界以下であった。そのため、両元素とも最大頻度径の存在する粒径区分は明らかになったが、粒径分布形は得られなかった。粒子態 Fe と P の最大頻度径も同じ粒径区分 (1 ~ 3 μm) にあり、廃水中の Mn および Zn は Fe 共沈現象により粒子化したものと推察された。

4. まとめ

重金属元素が溶存する実験廃水の処理に無機凝集剤として塩化第

Fig. 5 Size distribution curves for various elements co-precipitated with Fe in pH adjusted simulated waste water samples by direct ICP-OES measurement: acidic (pH 5.0), neutral (pH 6.6), alkaline (pH 9.0). (A): seven elements (Al to Pb) were in particulate form as a result of the Fe coprecipitation process in acidic, neutral and alkaline conditions. (B): four elements (Ba, Cd, Cu and Zn) formed particulates in neutral and alkaline conditions. (C): three elements (Co, Mn and Ni) were in particulate form in alkaline conditions

二鉄が一般的に利用されている。Fe 共沈現象で生じる懸濁粒子群の元素別粒径分布を簡便に測定することができれば、重金属元素の除去効率の把握や粒子化後に加える高分子凝集剤の添加量の調整など廃水処理工程の管理に役立つ情報となる。

そこで、孔径の異なる7種類の Nuclepore フィルタによる順次ろ過操作とアキシアル型 ICP-OES 装置によるバルク測定を組み合わせ、模擬廃水中の粒子態元素の粒径分布を得る簡易測定法を検討した。簡易測定法で得られた粒子態 Fe の粒径分布および最頻度粒径値はコールターカウンタ法で得られた懸濁粒子群の粒径分布および最頻度粒径値と近似し、簡易測定法で得られた粒径分布結果の妥当

性が示された。また、塩化第二鉄処理による各元素の粒子化率や生成粒子群の最頻度粒径および粒径分布は廃水 pH に依存することも示唆された。したがって、多種類の重金属が含まれる実験廃水进行处理する場合、除去対象元素に応じた pH 管理が必要である。

しかしながら、本報告で提案した簡易測定法には改善すべき課題や問題点がまだ残っている。例えば、元素別粒径分布を得るには少なくとも採水後1時間程度の時間を要し、凝集剤添加工程のリアルタイム管理にはまだ応えられない。また、有機溶媒が高い比率で混入する実験廃水には適用できない。他方、河川・湖沼水中に存在する微小な懸濁粒子群の元素別粒径分布情報が必要な調査・研究にお

Fig. 6 Size distribution curves of particulate forms in real waste water sample via direct measurement of Fe and P by ICP-OES

いて本法の応用も期待される。

謝 辞

模擬廃水試料の調整や機器分析にご協力いただいた東京理科大学環境安全センターの藤波浩美氏、懸濁粒子群の粒径分布測定にご協力いただいたベックマンコールター（株）の浦谷善紀氏、松原充代氏に深く感謝致します。

要 約

廃水処理工程には、廃水中の微量元素を除去するために塩化第二鉄を用いた粒子化工程が組み込まれている。生成直後の懸濁粒子群の粒径分布を簡便に知ることができれば、その後に続く凝集沈殿処理操作の管理に有益な情報となる。ICP-OES 法による測定では、溶存態元素だけでなく微小粒子中の元素も発光する。7 種類の孔径の異なる Nuclepore フィルタによるろ過法とアキシカル型 ICP-OES によるバルク測定結果から、廃水中に懸濁する粒子態 Fe 濃度を求めた。各フィルタにトラップされた粒子態 Fe を酸溶解し得られた濃度と ICP-OES によるバルク測定から求めた粒子態 Fe の濃度が、約 3 μm 以下の粒径範囲ではほぼ合致した。また、コールターカウンタ法で並行測定して得られた粒径分布と ICP-OES によるバルク測定から求めた粒子態 Fe の粒径分布に大差はなかった。したがって、本報で提案した順次ろ過と ICP-OES によるバルク測定を組み合わせた簡易測定法は、廃水処理における懸濁粒子群の簡易的監視法として役立つことが示された。

文 献

- 1) Saba, C.S., Rhine, W.E. and Elsentraut, K.J.: Efficiencies of sample introduction systems for the transport of metallic particles in plasma emission and atomic absorption. *Anal. Chem.*, **53**, 1099-1103 (1981)
- 2) Sugimae, A. and Mizoguchi, T.: Atomic emission spectrometric analysis of airborne particulate matter by direct nebulization of suspensions into the inductively coupled plasma. *Anal. Chim. Acta*, **144**, 205-212 (1982)
- 3) Ambe, Y. and Nishikawa, M.: Emission efficiency for particulate forms of iron and aluminum in rain-water measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **193**, 355-360 (1987)
- 4) Ebdon, L. and Collier, A.R.: Particle size effects on kaolin slurry analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **43B**, 355-369 (1988)
- 5) Laird, D.A., Dowdy, R.H. and Munter, R.C.: Elemental recoveries for clay minerals analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using slurry nebulisation. *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 515-518 (1990)
- 6) Goodall, P., Foulkes, M.E. and Ebdon, L.: Slurry nebulization inductively coupled plasma spectrometry — the fundamental parameters discussed. *Spectrochimica Acta*, **48B**, 1563-1577 (1993)
- 7) Taylor, H., Garbarino, J.R., Murphy, D.M. and Beckett, R.: Inductively coupled plasma-mass spectrometry as an element-specific detector for field-flow fractionation particle. *Anal. Chem.*, **64**, 2036-2041 (1992)
- 8) Laxen, D.P.H. and Chandler, I.M.: Size distribution of iron and manganese species in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 731-741 (1983)
- 9) 植松光夫, 南川雅男, 有田英之, 角階静男: 海水中の懸濁粒子量の測定法, 北大水産彙報, **29**, 164-172 (1978)
- 10) 金井 豊: コロイドを観察・分離する分析法について, 地質ニュース, **631**, 19-23 (2007)
- 11) Zonta, R., Cecchi, R., Costa, F., Simionato, F. and Ghemandi, G.: A filtration system for the size separation of freshwater samples. *Sci. Total Environ.*, **143**, 163-172 (1994)
- 12) Saibu, B., Bjornstad, E., Lindstrom, N.S. and Lydersen, E.: Size fraction techniques in the determination of elements associated with particulate or colloidal material in natural fresh waters. *Talanta*, **32**, 907-913 (1985)
- 13) 藤村 満, 橋本芳一: アンダーセン・サンプラーによるエアロゾルの粒度分布の解析, 分析化学, **24**, 36-41 (1975)
- 14) 早狩 進, 松本光弘, 齋藤勝美: 環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例 (I) アンダーセン・サンプラー解析アドイン, 大気環境学会誌, **35**, 377-385 (2000)
- 15) 藤井雄二郎: 陽イオンの共沈現象について, 浮選, **55**, 14-19 (1975)
- 16) 大楠 弘, 萱島敏幸, 杉之原幸夫: 共沈法による廃水中の微量マンガ、鉛、バナジウムのケイ光 X 線分析, 九工大研究報告(工学), **38**, 63-71 (1979)