クエン酸共存下におけるニッケル含有廃液の フェライト化処理によって生成するスラッジの改質

来田村 實 信*・林 克 欣
川 端 成 彬

Stabilization of Sludge Produced by Ferrite Process Treatment of Wastewater Containing Nickel Ion and Citric Acid

Mitsunobu KITAMURA, Katsuya Hayashi
and Nariyoshi KAWABATA

Leached test was used to evaluate the safety of the ferrite sludge formed by conventional, two-step treatments and two-step treatments with pre-treatment by KMnO_4 . Simultaneously, the concentration of Ni, Fe and Mn ions in the treated water was measured before the leached test. The effect of pre-treatment on the concentration (C) of Ni, Fe and Mn in the elute was discussed by comparing the conventional and two-step treatments.

The C_{Ni} and C_{Mn} of ferrite sludge formed by the two-step treatment with pre-treatment were remarkably lower than that by conventional and two-step treatments in relation to $\text{Ni}(\text{OH})_2$ on the surface of ferrite particles. However, the limit in the ability to treat heavy metals decreases in the wastewater containing citric acid. XPS measurement of the sludge formed by conventional and two-step treatment with pre-treatment indicated the existence of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ on the surface of ferrite particles. The measurement after Xe^+ sputtering showed that the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ is present not only on the surface but also in the bulk of the particles formed by conventional treatment.

The two-step treatment with pre-treatment stabilizes the sludge and is favorable for steady operation of the ferrite process, industrial utilization of the sludge and good quality of the treated water.

Key words: ferrite process, citric acid, leached test, stabilization of sludge, industrial utilization

1. 結 言

われわれは、これまで主として有効利用の観点から、指標としての飽和磁化などを用いてフェライト法¹⁻⁸⁾による廃液処理から生成するスラッジの評価を行ってきた⁹⁻¹⁶⁾。すなわち、種々の重金属について模擬廃液を調製し、フェライト化処理を試み、廃液の希釈倍率（重金属濃度の逆数に比例）と生成スラッジの飽和磁化の関係、共存有機物等の影響、X線回折測定結果、生成スラッジ

からの重金属の溶出原因¹⁴⁾等について詳細に検討を行ってきた。その結果、フェライトスラッジからの重金属（例えば、ニッケル）の溶出は、化学量論的解析および生成スラッジのX線光電子分光法（XPS）による表面分析結果を考慮すると、有効利用可能な飽和磁化 $60\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上を有するスラッジでも表面には未反応の水酸化ニッケル（II）（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）などが残存して偏析し、スラッジの有効利用には注意を要することが明らかとなった。スラッジの安定化を計るためには、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 除去のための加熱や pH 調整 2 段階反応¹⁶⁾ などの安定化処理が有効であることがわかった。しかしながら、実際の処理においては、有機酸などのフェライト化反応を妨害する物質¹¹⁻¹³⁾ が混入している場合が多い。このようなフェライ

* 滋賀県立大学工学部材料科学科, 〒522-8533 彦根市八坂町 2500
平成 14 年 7 月 2 日受理

Table 1 The composition of wastewater employed

Ferrite process treatment	Sample No. (S.N)	Composition of wastewater (mol · l ⁻¹)				
		FeSO ₄	Addition of FeSO ₄	NiSO ₄	Citric acid	KMnO ₄
Conventional	1	0.1	—	0.01	—	—
	2	0.1	—	0.01	0.003	—
	10	0.1	0.05	0.01	—	—
Two-step With pH adjustment	20	0.1	0.05	0.01	0.003	—
	31	0.1	0.05	0.01	0.003	0.006
	32	0.1	0.05	0.01	0.003	0.009
	33	0.1	0.05	0.01	0.003	0.012
	41	0.1	0.10	0.01	0.003	0.001
	42	0.1	0.10	0.004	0.003	0.001
	43	0.1	0.05	0.004	0.003	0.001

ト化処理が困難である系に対しても pH 調整 2 段階反応が有効かどうかを明らかにすることは非常に重要である。

本研究では、フェライト化処理における重金属のフェライト格子への組み込みにより重金属の溶出の少ない安定性の向上したスラッジを得ることを目的に、ニッケル塩水溶液にクエン酸を混入した模擬廃液を用いて、通常処理と pH 調整 2 段階処理に加えて、クエン酸を前処理する方法も試みた。得られたフェライトスラッジの溶出試験結果から磁性材料などへの有効利用の可能性やスラッジの安定性を検討するとともに、XPS によるスラッジの表面分析を行うことにより安定化処理のスラッジの改質に対する有効性を明らかにした。

2. 実 験

2.1 試料

フェライト化処理に使用した試薬は、硫酸鉄 (II) (FeSO₄ · 7H₂O)、硫酸ニッケル (II) (NiSO₄ · 6H₂O) および 25wt% 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液である。フェライト反応妨害物質はクエン酸 (C₆H₄(OH)(COOH)₃ · H₂O) である。溶出試験に使用した試薬は、0.1N 酢酸と 0.1mol · l⁻¹ 酢酸ナトリウムを 1:8 の割合で混合した pH 5.6 の酢酸緩衝液および硫酸 (H₂SO₄) (1+3) である。また、模擬廃液中のクエン酸を酸化する (前処理) ために、過マンガン酸カリウム (KMnO₄) も使用した。試料の調製にはすべて試薬特級を用いた。また、スラッジの表面分析のための標準試薬

Fig. 1 Sketch of the experimental apparatus (miniature plant) for testing wastewater by ferrite process.

Fig. 2 Block diagram of the procedure of ferrite process treatment.

として高純度化学研究所製のニッケルフェライト (NiFe_2O_4) を使用した。Table 1 に実験で用いた試料の番号 (S.N) とその組成 ($\text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$) を示す。

2.2 実験装置

フェライト化処理実験には、Fig. 1 に示す廃液処理試験装置 (ミニプラント) を使用した。この装置は攪拌子と酸化反応 (フェライト反応) のための空気を送入するシリコンチューブとが設置された容量 1ℓ の反応容器 (ビーカー) からなり、この容器はホットティングスターラの上に置かれている。

フェライト反応により得られたスラリーの固液分離には、国産遠心器社製 H-103N2 型卓上低中速遠心機を用い、固液分離後の得られたスラッジの溶出試験には、ヤマト科学製 SA-31 型振とう器を用いた。スラッジの飽和磁化の測定には、最大磁束密度 11000 G、磁場勾配 500 $\text{Oe} \cdot \text{cm}^{-1}$ の長計量器製作所製 MRS-1 型小型磁気天秤を用いた。処理水および溶出試験における溶出溶液中の重金属濃度の測定には、セイコー電子工業社製 SPS4000 型 ICP 発光分光分析装置を用いた。スラッジ粒子の表面分析には、島津製作所製 ESCA 3400 型 X 線光電子分光分析装置を用いた。反応の進行を把握するための酸化還元電位 (ORP: 標準電極は飽和 KCl-AgCl 電極) の測定には、堀場製作所製 H-7SD 型 pH メータ (白金電極) を使用し、コンテック社製 AD12-16L 型変換モジュールに

Fig. 3 Time dependence on ORP at the ferrite process. The standard electrode is KCl-AgCl .

より得られた信号をコンピュータで処理して行った。

2.3 方法

実験の概略を Fig. 2 に示す。フェライト反応 (通常処理) は、反応容器に模擬廃液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{t}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液) と硫酸鉄 (II) 28g (0.1 mol) を混入し、温度 65°C 、 $\text{pH} 9.5$ および空気流量 $2.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ の反応条件下⁹⁾ で行った。反応中、温度と pH は一定になるよう制御した。この反応条件下では、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ スピネルフェライトが生成する¹⁾。

Fig. 3 は通常処理反応中の ORP の時間変化を示したものである。ORP 曲線は $\text{pH} \cdot$ 温度調整過程 ($t < 0$) で時間 t とともに急激に低下するが、酸化過程 ($t \geq 0$) では一定値を保った後、反応の終点付近で $[\text{FeOH}]^+$ の消費に対応して急激に上昇する¹⁵⁾。pH 調整 2 段階処理は、上記のフェライト化処理 (通常処理) 反応の終点付近 (図中の E 点) で、一旦 pH 値を 3.5 まで下げたのち、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 14g (0.05 mol) または 28g (0.1 mol) を追加して、再度フェライト化反応を行ったものである。廃液中のクエン酸を酸化する場合には、模擬廃液の調製時に KMnO_4 を混入した。

通常処理と pH 調整 2 段階処理の 2 種の処理方法から得られたスラリーは Fig. 2 に示すとおり、遠心分離器によりろ液 (処理水) と固形物 (スラッジ) に分離した。処理水は ICP 発光分光分析装置による Ni および Fe 濃度の分析に供し、スラッジは飽和磁化測定、表面分析および溶出試験に供した。 KMnO_4 を使用した場合にはさらに ICP 発光分光分析装置による Mn 濃度の分析も行った。これらの測定用試料の調製方法や洗浄などの操作についての詳細は前報¹⁶⁾ と同様である。

溶出試験は、フェライトスラッジの実環境中での安定性の評価のために、環境庁告示法¹⁷⁾ とは異なり、pH

5.6¹⁸⁾ の酢酸緩衝液を用いて前報¹⁶⁾と同様に行った。溶出金属 (Fe, Ni および Mn イオン) の濃度測定は、設定時間ごとに試料を一部採取しメンブランフィルター (0.8 μm) で吸引ろ過して得られたろ液について、ICP 発光分光分析装置を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 フェライト化処理

10 種類の模擬廃液を 2 種類のフェライト化処理法 (通常処理および pH 調整 2 段階処理) で処理をした後、固液分離して得られた処理水中の Fe および Ni イオン濃度を測定した。KMnO₄ を使用した場合は、Mn イオン濃度も測定した。その結果、ここには示していないが、フェライト化処理後の処理水中には処理法の種類に関係なく、Fe イオンの残存濃度は $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下、Ni のそれは $0.04 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下で、いずれも JIS の定量限界¹⁹⁾ 以下であり、処理水の残留重金属濃度に関しては通常処理で十分であることがわかった。pH 9.5 での $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の溶解度 ($[\text{Ni}^{2+}] = 0.06 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ²⁰⁾) が JIS の定量限界とほぼ同程度であることを考えると、Ni イオンのほとんどは鉄-ニッケルフェライトを形成しているが、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ も一部生成している可能性もある。この一部生成した可能性のある $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の大部分は、処理水の分析結果を考慮すると、固液分離の際に吸着等により固形物 (スラッジ) 側に移行したものと考えられる。このことは、重金属含有廃液をフェライト化処理した後の処理水中には排水基準をこえる重金属が残存することはないというこれまでの報告¹⁰⁾とも一致する。Mn イオン濃度の測定結果も Ni についての結果と同様で、生成した $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の大部分は、固液分離の際に吸着等により固形物 (スラッジ) 側に移行したものと考えられる。

フェライト結晶格子点への金属イオンの取り込み形態については、鉄イオンの場合、結晶骨格を形成するイオンであることから、ほぼ全量格子点へ取り込まれているものと考えられる。しかしながら、Ni や Mn イオンの場合は、結晶格子点のいくつかで Fe イオンと Ni あるいは Mn イオンとの入れ換わりが必要なため、必ずしも結晶格子点に全量取り込まれるとは言い難い。すなわち、存在形態として、Ni や Mn イオンはスピネルフェライトの結晶単位の成長段階で、水酸化物としてその結晶の隙間に入り込むか、フェライトの吸着作用によって、その結晶表面に吸着されたかなどが考えられる¹⁵⁾。これらの詳細については、溶出試験結果やスラッジの表面分析結果などと考え合わせて以下で検討する。

3.2 溶出試験

Fig. 4 は通常処理 (S.N 1 (○) および S.N 2 (●)) と pH 調整 2 段階処理 (S.N 10 (□) および S.N 20 (■))

Fig. 4 Leached test of ferrite sludge formed by conventional and two-step treatments with pH adjustment of wastewater (S.N 1, 2, 10 and 20). Relation between concentration (C_{Ni}) of Ni and elution time (t).

から得られたフェライトスラッジについての溶出試験の結果であり、ニッケルの溶出濃度 C_{Ni} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) を時間 t (h) に対してプロットしたものである。 $t=0$ における C_{Ni} の値は、処理水中に残存する Ni の濃度とした。S.N 10 のスラッジの飽和磁化 σ は $79.8 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ で有効利用が可能となる良質なフェライトスラッジであることがわかった。

溶出試験の結果については、図からわかるように、 C_{Ni} はほぼ 48 時間でいずれも一定値となる。通常処理と pH 調整 2 段階処理を比較すると、クエン酸の混入のない場合でも通常処理 (○) では非常に高い C_{Ni} を示すが、pH 調整 2 段階処理 (□) では Ni の溶出はほとんど認められない。この試料について、 $t=48 \text{ hr}$ における溶出試験前のスラッジに含まれる Ni の量に対する Ni の溶出量の比を計算により求めた結果は 0.013 であった。すなわち、Ni の溶出が 1% 程度に抑制され、Ni の約 99% がフェライト結晶格子に組み込まれ、再利用に適した安全なスラッジが得られたことがわかる。しかしながら、クエン酸の混入した系 (●および■) では、処理の困難さを反映して C_{Ni} は高くなり、pH 調整 2 段階処理でも Ni 溶出の抑制が非常に困難となる。

ここには示さないが、溶出試験の結果、実験時間内で Fe の溶出濃度はこの 2 種の処理法についていずれも $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下であったことから、Fe イオンの大部分はフェライト結晶格子の形成に消費されたことを示唆している。このことを考え合わせると、この溶出結果は、フェライト粒子表面に存在する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の量がクエン酸の混入により多くなったことを意味する。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の生成機構については明確ではないが、クエン酸の存在により、酸化反応が妨害され不完全な結晶構造^{10,15,16)}を有するス

Fig. 5 Leached test of ferrite sludge formed by two-step treatments with pH adjustment of wastewater (S.N 31, 32 and 33). Relation between concentration (C_{Ni}) of Ni and elution time (t).

ラッジが生成して、結晶内部に組み込まれない多量の Ni イオンが $\text{Ni}(\text{OH})_2$ として存在したものと考えられる。

クエン酸のフェライト反応に対する妨害作用を低減するために、pH 調整 2 段階処理の前に、 KMnO_4 による前処理（酸化処理）を行った。得られたスラッジの Ni の溶出試験結果を Fig. 5 に示す。 KMnO_4 の混入量とともに C_{Ni} は低くなるが、Ni の溶出抑制は十分でないことがわかる。この原因を明らかにするために、同じ系の Mn の溶出試験結果を Fig. 6 に示す。S.N 33 の C_{Mn} の値は、S.N 32 に比べて非常に高いため、ここには示していない。 C_{Ni} の結果とは逆に KMnO_4 の混入量が増加すると、 C_{Mn} は増加する。Fig. 5 および 6 の結果は以下のように説明される。Fe を $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 使用したフェライト化処理において重金属を処理できる最大の濃度は、生成物が MFe_2O_4 (M は重金属) であることから $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ となる。この実験で用いた Ni と Mn 合わせた濃度は、S.N 31 で $0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、化学量論的に十分処理可能と考えられるが、クエン酸の混入しない系に対する実際の処理においては、 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ²¹⁾ が最大濃度といわれている。一方、これらの系では、処理困難な濃度を有するクエン酸が混入している。このことから、これらの系では、高い C_{Ni} と C_{Mn} が得られたものと考えられる。また、 C_{Ni} の結果とは逆に KMnO_4 の混入量が増加するとともに、 C_{Mn} が増加することについては、Ni と Mn では、処理の容易さがほぼ同じである⁹⁾ ことから、結晶格子内に固定され処理できた Ni と Mn の割合は最初の仕込量の割合とほぼ同じであるため、処理できず溶出した Ni と Mn の割合も最初の仕込量の割合と同じとなったためと説明できる。すなわち、 KMnO_4 の混入量が増加するとともに、相対的に Ni の量が減少し、結果として S.N

Fig. 6 Leached test of ferrite sludge formed by two-step treatments with pH adjustment of wastewater (S.N 31 and 32). Relation between concentration (C_{Mn}) of Mn and elution time (t).

31 に比べて、S.N 32 の C_{Mn} が増加したものと考えられる。

このような Ni と Mn の溶出の抑制の限界を明らかにするために、前処理（クエン酸の酸化）時に加える KMnO_4 量を $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (わずかな赤紫色の呈色) にし、 NiSO_4 および追加の FeSO_4 の量をかえて処理を行った。得られたスラッジの Ni と Mn についての溶出結果を Fig. 7 および 8 に示す。Fig. 7 から S.N 41 の C_{Ni} について、追加の FeSO_4 量が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ と増加したにもかかわらず、わずかな溶出が確認できる。しかし、S.N 43 の結果より NiSO_4 の濃度を $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ に下げることにより、追加の FeSO_4 量が $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ でも溶出はほとんどないことがわかる。また、Fig. 8 からいずれの試料も Mn の溶出がほとんどないことがわかった。これらのことから、

Fig. 7 Leached test of ferrite sludge formed by two-step treatments with pH adjustment of wastewater (S.N 41, 42 and 43). Relation between concentration (C_{Ni}) of Ni and elution time (t).

Fig. 8 Leached test of ferrite sludge formed by two-step treatments with pH adjustment of wastewater (S.N. 41, 42 and 43). Relation between concentration (C_{Ni}) of Mn and elution time (t).

廃液中にクエン酸のようなフェライト反応妨害物質が存在している場合、前処理時に加える $KMnO_4$ 量をできるだけ少量にすれば、安全に処理できることがわかった。しかしながら、pH 調整 2 段階処理を行ってもその処理能力は低く、Ni と Mn 合わせた濃度は $0.005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であることもわかった。

3.3 表面分析

フェライト粒子表面における $Ni(OH)_2$ の存在を確認するために X 線光電子分光分析を行った。McIntyre ら²²⁾ によって得られた O 1s 電子の結合エネルギーを Table 2 に示す。Fig. 9 および 10 には、X 線光電子分光法測定で得られた O 1s 電子の結合エネルギーのスペクトルを示す。図には Table 2 の $NiFe_2O_4$ および $Ni(OH)_2$ に対する結合エネルギーをそれぞれ実線および破線で示してある。Fig. 9 および 10 はそれぞれスパッター前およびス

Fig. 9 XPS spectra of O 1s electrons for ferrite sludge before sputtered.

Fig. 10 XPS spectra of O 1s electrons for ferrite sludge after sputtered for 5 minutes.

パッター後のものを示す。測定に使用した試料は、S.N. 43 のスラッジである。比較のために、S.N. 2 のスラッジと標準品の $NiFe_2O_4$ も使用した。Fig. 9 と 10 の曲線は、ともに上から順に、S.N. 2、S.N. 43 および $NiFe_2O_4$ に対する結果である。スパッター前は 3 試料とも 530 eV 付近にピークがみられる。本研究でのフェライト反応条件 (pH 9.5 および温度 65°C) 下では、 $Ni(OH)_2$ から NiO が生成されることはない²³⁾ と考えると、530 eV 付近のピークは $NiFe_2O_4$ に由来するものであり、3 試料ともフェライト結晶構造を形成しているものと考えられる。さらに、S.N. 2 および S.N. 43 から得られたスラッジでは、高エネルギー側の 531 eV 付近に $Ni(OH)_2$ に起因する肩部が存在している。この肩部は S.N. 2 に対する曲線の方が明確である。スパッター後では、S.N. 43 で高エネルギー側の肩部がほぼ消失しているのに対して、S.N. 2 の高エネルギー側の肩部はかなりの強度が低いものの存在しているのがわかる。以上の結果から、S.N. 2 より得られたフェライトスラッジの表面には、Ni 溶出の原因物質であると考えられる多くの $Ni(OH)_2$ が存在しており、スラッジ内部でもその存在量はかなり少なくなっているものの $Ni(OH)_2$ は残存しているといえる。S.N. 43 から得られたスラッジでは、表面にはわずかに $Ni(OH)_2$ の存在が確認できるものの、粒子内部では $Ni(OH)_2$ はほとんど存在し

Table 2 Electron binding energy (eV) of Ni compounds*

	O 1s
NiO	529.6 ± 0.15
$NiFe_2O_4$	529.9 ± 0.15
$Ni(OH)_2$	531.2 ± 0.30

* Numerical values in this table are some of the data from 22)

ないことがわかった。

4. 結 論

スラッジの安定性および有効利用の可能性を検討するために、ニッケル塩水溶液にクエン酸を混入した模擬廃液を用いて、通常処理と pH 調整 2 段階処理に加えて、クエン酸を前処理する方法も試みた。その結果、数多くの有用な知見が得られた。

フェライト化処理後の処理水中に残存する Ni, Fe および Mn イオンは処理法の種類に関係なく JIS の定量限界以下であることがわかった。溶出試験結果からは、フェライト化反応にて生成した水酸化ニッケル (II) からのニッケルイオンの溶出が通常処理で多く認められたが、pH 調整 2 段階処理を行うことによりニッケルはフェライト結晶格子点に組み込まれ、その溶出が抑制されることがわかった。しかし、クエン酸が混入した系では、pH 調整 2 段階処理を行ってもニッケルの溶出を抑制できないことがわかった。ニッケルの溶出を抑制するためには、KMnO₄ によるクエン酸の酸化が有効であるが、クエン酸を含まない系に比べて重金属の処理能力は低く、0.005 mol・l⁻¹ 程度であることがわかった。これらの溶出は X 線光電子分光分析によるフェライト粒子表面の分析結果とも矛盾せず、Ni(OH)₂ の存在に起因していることもわかった。

参 考 文 献

- 1) 木山雅雄: 粉体及び粉末冶金, 23, 77 ~ 84 頁 (1976)
- 2) 桂 敬, 玉浦 裕, 寺田 博: 工業用水, 223, 16 ~ 29 頁 (1977)
- 3) M. Kiyama: Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, pp. 134 ~ 138 (1978)
- 4) 玉浦 裕, 桂 敬: 化学, 35, 393 ~ 396 頁 (1980)
- 5) 近藤正樹, 中島信顕, 平沢輝高: 粉体及び粉末冶金, 29, 236 ~ 240 頁 (1982)
- 6) 近藤正樹, 中島信顕, 平沢輝高: 粉体及び粉末冶金, 29, 241 ~ 245 頁 (1982)
- 7) M. Kiyama, T. Takada: Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, pp. 888 ~ 890 (1983)
- 8) 玉浦 裕, 小堀由紀子, 桂 敬: 日本化学会誌, 1983, 1433 ~ 1436 頁 (1983)
- 9) 来田村實信, 本田由治, 高月 紘: 日本化学会誌, 1989, 121 ~ 126 頁 (1989)
- 10) 来田村實信, 本田由治, 高月 紘: 日本化学会誌, 1991, 1014 ~ 1019 (1991)
- 11) 来田村實信, 渡辺信久, 本田由治, 高月 紘: 環境科学会誌, 5, 15 ~ 22 頁 (1992).
- 12) 来田村實信, 田中 皓, 志村公久, 本田由治, 高月 紘: 環境科学会誌, 11, 139 ~ 146 頁 (1998)
- 13) 来田村實信, 田中 皓, 吉村 陽, 本田由治, 高月 紘: 環境科学会誌, 11, 269 ~ 276 頁 (1998)
- 14) 来田村實信, 田中 皓, 西 博和, 窪田 剛, K.P. Kanazawa, 本田由治, 高月 紘: 水環境学会誌, 21, 690 ~ 695 頁 (1998)
- 15) 本田由治, 来田村實信, 高月 紘: 水環境学会誌, 22, 35 ~ 39 頁 (1999)
- 16) 来田村實信, 野村智樹, 徳満勝久, 川端成彬, 本田由治: 水環境学会誌, 24, 850 ~ 855 (2001)
- 17) 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(環境庁告示第 44 号) (1982)
- 18) 北野 大, 及川紀久雄: 人間・環境・地球, 共立出版 (1996)
- 19) 日本規格協会 (編): JIS ハンドブック環境測定, 日本規格協会 (2000)
- 20) 公害防止の技術と法規編集委員会 (編): 公害防止の技術と法規: 水質編, 産業公害防止協会 (1981)
- 21) 奥田胤明, 石原敏夫: NEC 技報, 37, 35 ~ 42 頁 (1984)
- 22) N. S. McIntyre, M. G. Cook: Anal. Chem., 47, 2208 ~ 2213 (1975)
- 23) M. Kiyama: Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1646 ~ 1650 (1974)