

資料

ヒ素吸着性を有する磁性体複合化樹脂の開発と性能評価

樋野 耕一*・田島 政弘*

1. 目 的

ヒ酸や亜ヒ酸のような無機ヒ素化合物は強い毒性があるため、様々な法律においてヒ素含有濃度の基準値が制定されている。例えば、水道水質基準値¹⁾や環境基準値²⁾では0.01mg/L以下、排水基準値³⁾では0.1mg/L以下となっている。

ヒ素は鉱物中や土壌中に安定なヒ素化合物の形態で存在しており、鉱物の風化に伴い地下水などの環境水に流出すると考えられている⁴⁾。東南アジアでは飲料用の井戸水に高濃度のヒ素が溶出し健康被害が出ている地域がある⁵⁾。日本国内で同様の飲料水汚染が生じることは考え難いが、ヒ素を多く含む土壌は島根県をはじめ多くの地域にあり、土木工事の際の掘削土や排水中に含まれるヒ素の処理方法が問題となることがある。また、温泉水にもヒ素は溶出することが知られており、地域差があるものの3mg/L程度のヒ素を含む温泉もある⁶⁾。温泉水については、当分の間、上記の排水基準値を適用しないこととされているが、場所によっては現実に含有するヒ素濃度が環境基準値や排水基準値を大きく上回ることから、簡便、安価なヒ素処理方法の早急な確立が求められている。

ヒ素汚染水の処理方法としては、凝集剤による共沈法が一般的であるが他にも活性アルミナ、活性炭、水酸化鉄、イオン交換樹脂などを用いた吸着法や、高压で半透膜を通過させる逆浸透法など多くの方法^{7, 8, 9)}が知られている。特に、イオン交換樹脂は高いヒ素吸着特性に加え凝集剤や活性炭などは異なり再生、再利用が可能であるため経済的と言える。ただし、現状では吸着塔に充填する流通式での使用法が一般的であり、少量の溜め水等のバッチ処理には使用後の回収が不便なことから不向きと言える。また、性能がpHにより変化し、限られたpH範囲でのみ高い吸着性能を発現する機会が多いため、処理水のpHを調整しなければならない場合もある。

我々は本研究において使用後の回収性を高めることでバッチ処理での利便性を向上させ、更に従来のイオン交換樹脂の欠点となっていたpHによる性能変化の少ない新しいヒ素吸着樹脂を開発した。具体的には、バッチ処理後のヒ素吸着樹脂の回収法として、磁性体を複合化することによ

り磁石で容易に回収できるようにするとともに、複数のヒ素吸着官能基を一つの樹脂に複合化することで、処理水のpHの影響を受けにくいヒ素吸着樹脂とした。併せて、合成したヒ素吸着樹脂のヒ素吸着性能をバッチ試験により評価したので、それらの結果について報告する。

2. 方 法

2.1 ヒ素吸着性を有する磁性体複合化樹脂の合成

2.1.1 懸濁重合法による樹脂と磁性体の複合化

粒径が50nm以下の四酸化三鉄ナノ粒子（シグマアルドリッチジャパン株式会社製）を30wt%複合化した磁性体複合化樹脂の合成は次の手順で行った。

20mLのバイアル瓶に四酸化三鉄ナノ粒子7.72gを入れ、クロロメチルスチレン（CMS）/1,6-ビスアクリロイルオキシシヘキサン（BAH）/2,2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル（MAIB）のmol比が^{90/10/2}となるように、CMSを15.01g（98.3mmol）、架橋剤としてBAHを2.48g（11.0mmol）、重合開始剤としてMAIBを0.51g（2.2mmol）混合して原料モノマーとした。原料モノマーを良く振り混ぜ、さらに超音波（25kHz）を照射することで四酸化三鉄ナノ粒子を溶液中に均一に分散させた。

懸濁重合には200mLのトルビーカーを用いた。平均分子量1500のポリビニルアルコールと塩化ナトリウムをそれぞれ0.5wt%溶解した水溶液150mLの中に原料モノマーを注ぎ入れた。原料モノマーの水溶液中での懸濁にはホモジナイザー（IKA-WERKE製、ULTRA-TURRAX T50basic）を用い、回転数を500rpmとし、約30秒間懸濁処理した。懸濁後、時計皿でトルビーカーに蓋をし、80℃のオイルバス中で4時間加熱し、懸濁した原料モノマーの油滴粒子を重合反応により硬化させ磁性体複合化樹脂（1a）を合成した。反応後の1aは表面に付着した四酸化三鉄ナノ粒子を落とすために蒸留水で超音波（25kHz）洗浄を繰り返す行い、洗液が透明になるまで水洗した後100℃で乾燥し、ステンレス製ふるいで分級して、100μmから400μm粒径のもの収率を求めた。

同様に、四酸化三鉄ナノ粒子7.14gにCMS/BAH/MAIBのmol比が^{95/5/2}となるように、CMS15.01g（98.3mmol）、BAH 1.18g（5.2mmol）、MAIB 0.4g（2.0mmol）を混合した原料モノマーを用いて磁性体複合化樹脂（2a）

*環境技術科

を合成した。2aは、1aに比べてBAHが約半量の複合化樹脂となっている。

また、比較サンプルとしてCMS 10.00 g (65.5mmol)、BAH 1.65 g (7.3mmol)、MAIB 0.34 g (1.3mmol) を混合した原料モノマーから、1aと同様の手順でCMS / BAH / MAIBのmol比が90 / 10 / 2となる樹脂を合成しPCMSとした。なお、2aおよびPCMSも1aと同様にふるいで分級して、100 μmから400 μm粒径のものの収率を求めた。

2.1.2 磁性体複合化樹脂へのNMDG基の付加

ジムロート冷却管、攪拌子を備え付けた100mLナスフラスコに300 μmから400 μmに分級した1aを9.02 g とNMDGを6.63 g (34.0mmol) 入れた。さらに溶媒としてアセトン26 gと水13 gを入れ、100℃のオイルバス中で2時間還流し反応させた。反応後に水洗、乾燥させNMDGを表面に付加した磁性体複合化樹脂(1b)を合成した。

また、同じく300~400 μm粒径の2aを10.00 g とNMDGを6.23 g (31.9mmol) 加えて、アセトン30 gと水15 gの混合溶媒中で同様に合成した磁性体複合化樹脂を2bとした。

2.1.3 磁性体複合化樹脂へのNEt₃基の付加

ジムロート冷却管、攪拌子を備え付けた100mLナスフラスコに1bを4.86 g とトリエチルアミン (NEt₃) を0.67 g (6.6 mmol) 入れた。さらに溶媒としてエタノール15 gと水15 gを入れ、100℃のオイルバス中で1.5時間還流し反応させた。反応後に、水洗、乾燥させNMDGおよびNEt₃を表面に付加した磁性体複合化樹脂(1c)を合成した。

また、2bを5.08 g とNEt₃を15.21 g (150.3mmol) 加えて、エタノール25 gと水25 gの混合溶媒中で同様に10分間反応させた磁性体複合化樹脂を2cとした。2cの合成では、1cの合成から得られた3.1.2項に示す知見を元に、NEt₃量と反応時間を変更した。

2.2 ヒ素吸着試験

2.2.1 ヒ素吸着バッチ試験

ヒ素の酸化数には三価と五価があるが、前報¹⁰⁾においてNMDG型ヒ素吸着樹脂のヒ素吸着量は五価の方がより高いことを示した。よって、本報のヒ素吸着試験においては五価のヒ素溶液であるメルク株式会社製のヒ素標準液(1,000mg/L)を用いることとし、超純水で希釈した後、硝酸と水酸化ナトリウムで溶液のpHを調整した。一回の吸着試験には300 μmから400 μmに分級した粒径の磁性体複合化樹脂を25 mg用いた。ただし、2aの吸脱着繰り返し試験には200 μmから300 μmに分級した粒径の磁性体複合化樹脂を用いた。市販品の評価には、NMDG型ヒ素吸着樹脂として三菱化学株式会社製ダイヤビーズCRB-03を用い、四級アンモニウム型陰イオン交換樹脂としてオルガノ株式会社製アンバーライトIRA402BL-Clを用いた。市販品のヒ素吸着樹脂は含水率が約50%であったため、一回の吸着試験に用いるヒ素吸着樹脂の量は50mgとして、湿潤状態のまま用いた。

ヒ素吸着バッチ試験は10mLのPETバイアルに、ヒ素溶

液10mLとヒ素吸着樹脂を入れ、振とう機(ヤマト科学株式会社製SA-31)を用い15時間振とうした。ヒ素吸着樹脂のヒ素吸着量およびヒ素吸着率は吸着試験前後の溶液中ヒ素濃度の差から算出した。溶液中のヒ素濃度は原子吸光度計(日立製作所株式会社製、Z-5010)を用いてグラファイト炉原子化法により測定した。

2.2.2 ヒ素吸着等温線

ヒ素吸着等温線は、pH別に濃度の異なるヒ素溶液を予め複数調整しておき上述のヒ素吸着バッチ試験と同様に行い、試験後に残存するヒ素濃度をヒ素吸着平衡濃度とし、求めたヒ素吸着量と共にプロットして近似線を引いた。

1bの場合、全てのpHにおいて、1, 2, 3, 4, 5mg/Lに予め調整したヒ素溶液を用いた。1cでは、pH3およびpH7の場合、1, 2, 3, 4, 5mg/Lに調整したヒ素溶液を用い、pH11の場合は、2, 3, 4, 5, 7mg/Lに調整したヒ素溶液を用いた。2cでは、pH3およびpH7の場合、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8mg/Lに調整したヒ素溶液を用い、pH11の場合は、2, 3, 4, 5, 6mg/Lに調整したヒ素溶液を用いた。IRA402BL-Clでは、pH3の場合、0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 1, 2mg/Lに調整したヒ素溶液を用い、pH7の場合、1, 2, 3, 4, 5mg/L、pH11の場合、5, 10, 20mg/Lに調整したヒ素溶液を用いた。CRB-03では、pH3の場合、5, 6, 7mg/Lに調整したヒ素溶液を用い、pH7の場合、1, 2, 3, 4, 5mg/L、pH11の場合、0.5, 0.7, 1, 2, 3, 4mg/Lに調整したヒ素溶液を用いた。

2.2.3 2aの吸脱着繰り返し試験

2aのヒ素吸脱着繰り返し試験にはpH3、濃度3mg/Lに調整したヒ素溶液を用いた。初回のヒ素吸着試験は2.2.1項の手順で行った。ヒ素吸着済みの樹脂からヒ素を脱離させるための再生溶液には1M水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

ヒ素吸着済みの2aを20mLのガラス製バイアルに移し入れ、再生溶液を20mL加え15時間振とう機で振とうした。その後、2aが落下しないようにバイアル底に集磁し、バイアル内の溶液を全て取り除いた。続いて、バイアルに純水を入れ洗液が中性になるまで2aを繰り返し洗浄したものを再生2aとした。再生2aの全量を再び10mLのPETバイアルに移し入れ、繰り返しヒ素吸着試験を2.2.1項の手順で行った。同様の手順で吸着と再生を繰り返し、4回目のヒ素吸着試験まで行った。

2.2.4 2cの吸脱着繰り返し試験

2cのヒ素吸脱着繰り返し試験は濃度3mg/Lのヒ素溶液をpH3, 7, 11に調整してpHごとに行った。

試験方法は2.2.3項と基本的に同じ手順で行ったが、2.2.3項の方法で再生した2cをOH型再生2cとして3, 4, 7回目の繰り返し吸着試験に用いた一方で、2, 5, 6回目の繰り返し吸着試験ではCl型再生2cを用いた。Cl型再生2cは、20mLバイアルに入れたOH型再生2cに0.5Mの塩化ナトリウム水溶液を20mL入れ7時間振とう機で振とうして調整した再生2cである。

2.2.5 共存イオン存在下におけるヒ素吸着パッチ試験

共存イオン試薬として和光純薬株式会社製の硝酸イオン標準液 (1000mg/L), 硫酸イオン標準液 (1000mg/L), リン酸イオン標準液 (1000mg/L) を用い, 別々に試験した.

前処理として, 10mLのPETバイアルに2cを25mgとpH3に調整した濃度100mg/Lの硝酸イオン溶液10mLを加え6時間振とうし, ヒ素吸着樹脂に予め硝酸イオンを吸着させた. 続いて, ヒ素吸着樹脂が落下しないようにバイアル底に集磁し溶液を全て取り除き, pH3に調整したヒ素濃度3mg/L, 硝酸イオン濃度100mg/L の硝酸イオン含有ヒ素溶液10mLを加えた. その後振とう機で15時間振とうし, 溶液中残存ヒ素濃度を測定した. pH7, 11に調整した硝酸溶液においても同様の手順で行った.

硫酸イオン, リン酸イオンについても硝酸イオンと同様の方法で試験をした. なお, 比較として行った共存イオン無添加のヒ素イオン吸着試験はpH3, 7, 11に調整した3mg/Lヒ素溶液を用い, 2.2.1項の手順で行った.

3. 結 果

3.1 ヒ素吸着性を有する磁性体複合化樹脂の合成

3.1.1 懸濁重合による磁性体複合化樹脂の合成

懸濁重合では攪拌スピードや反応スケールなどの条件が懸濁効率に影響を及ぼし合成する粒子の粒径が変化する. 粒径が小さいほど表面積が増加し, 高いヒ素吸着性能を期待できるが, バッチ処理に使うことを考慮すると, 小さすぎる粒径のヒ素吸着樹脂は扱いにくいと考え, 本研究ではステンレス製ふるいを用いた分級で100 μ mから400 μ m程度の粒径になる粒子が多くなるように, ホモジナイザーの回転数を低く抑え, 懸濁時間も短くした.

表1に約100 μ mから約400 μ mの粒径に分級した磁性体複合化樹脂の収率をまとめた. 1aは合計収率が82%となり, 2aは合計収率が80%となった. どちらの場合も300 μ mから400 μ mに分級できる粒径の粒子が最も多くなった. 図1に, 2aの300 μ mから400 μ mに分級した粒子の電子顕微鏡像(株式会社日立製作所製, S-3200)を示す.

なお, 四酸化三鉄未配合原料モノマーから合成したPCMSの粒径別収率は, 粒径が小さくなるほど高くなった.

3.1.2 磁性体複合化樹脂とNMDG, NEt_3 の反応

磁性体複合化樹脂のクロロメチル基は, NMDGや NEt_3 などのアミノ基と置換できるため, ヒ素吸着特性をもつ官能基の導入が容易に行える. ただし, 置換反応は S_N2 型の反応機構であるため, 分子の大きさ等の条件で反応性が変わる. 実際に, NEt_3 はNMDGより反応性が高く, NMDG付加反応後の磁性体複合化樹脂に残存するクロロメチル基とも容易に反応が進行した. これは, NMDGに比べて NEt_3 の分子が小さく, 立体障害の影響を受けにくいためと考えられる. また, 1cの合成では, 樹脂粒子が割れて, 約52%が粒径300 μ m以下に小径化した. これは, NEt_3 の反応性が高

いゆえに樹脂内部に浸透して反応することで樹脂が膨張したためと推測する. 2cの合成では NEt_3 濃度を上げ, 反応時間を短縮した. その結果, 樹脂の割れを1%以下に抑えることができた. クロロメチル基との置換反応の反応率は, 反

表 1 1a, 2a, PCMSの粒径別収率

	粒径			合計 (%)
	100-200 μ m	200-300 μ m	300-400 μ m	
1a	16%	30%	36%	82%
2a	6%	30%	44%	80%
PCMS	36%	29%	12%	77%

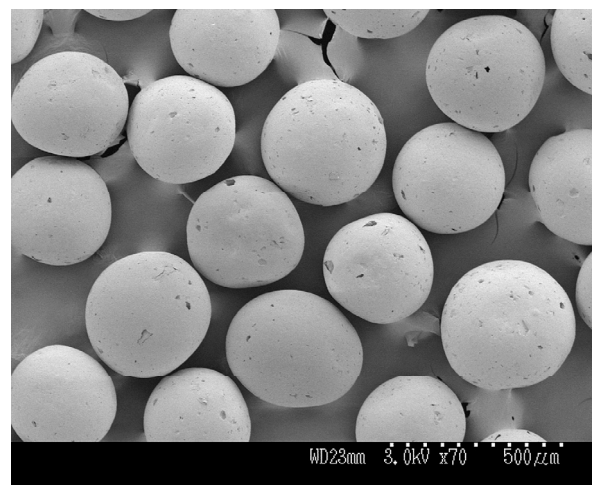


図 1 2aの電子顕微鏡像

表 2 磁性体複合化樹脂の重量増加率および窒素含有率

重量増加率(%)	窒素含有率(%)
-	0%
14.3% ¹⁾	1.1%
2.5% ²⁾	1.6%
-	0%
19.3% ¹⁾	1.4%
5.4% ²⁾	2.1%

1) NMDG付加反応における重量増加率 2) NEt_3 付加反応における重量増加率

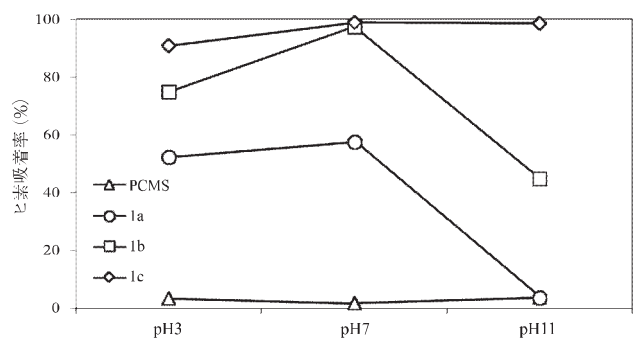


図 2 ヒ素吸着ユニット別ヒ素吸着特性の比較

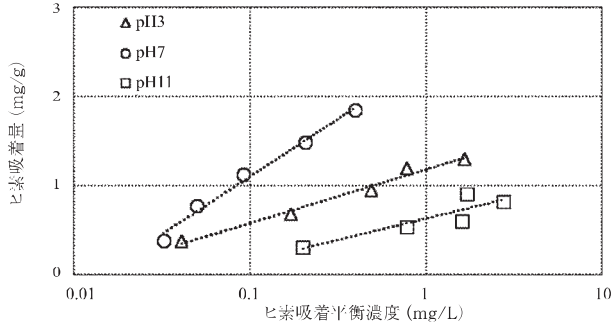


図3 1bのpH別吸着等温線

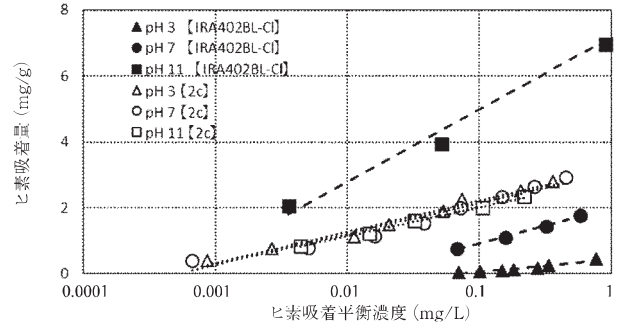


図7 2cのpH別吸着等温線とIRA402BL-C1のpH別吸着等温線の比較

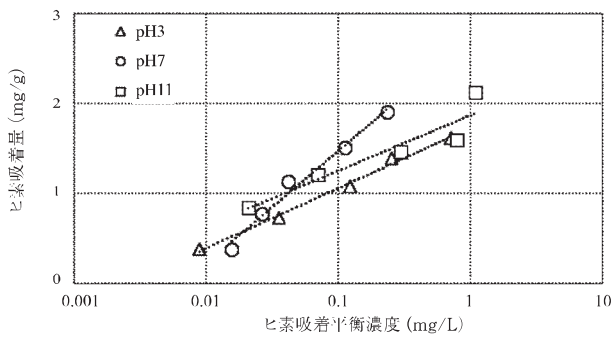


図4 1cのpH別吸着等温線

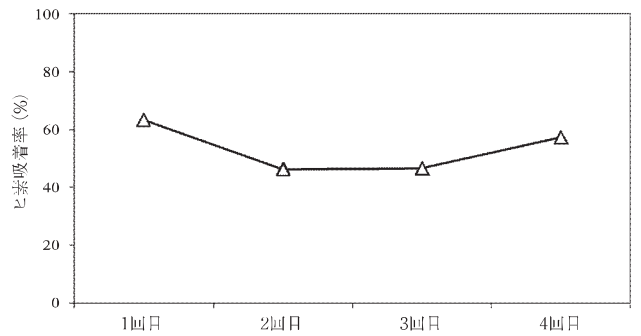


図8 2aの吸脱着繰り返し吸着試験結果

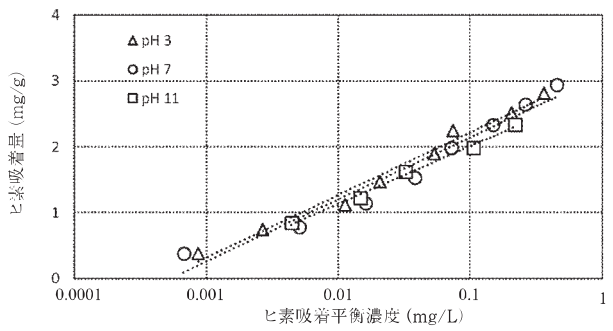


図5 2cのpH別吸着等温線

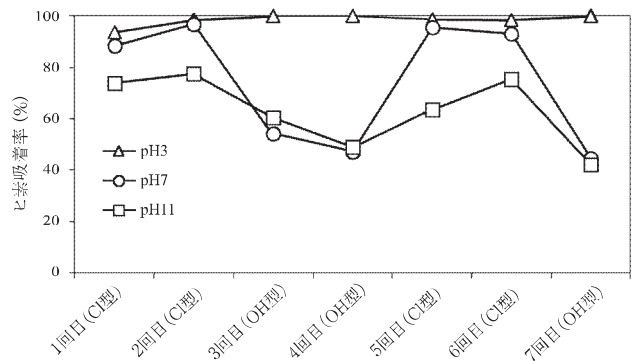


図9 2cの吸脱着繰り返し吸着試験結果

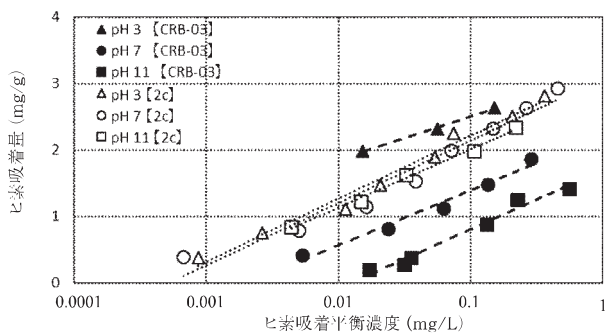


図6 2cのpH別吸着等温線とCRB-03のpH別吸着等温線の比較

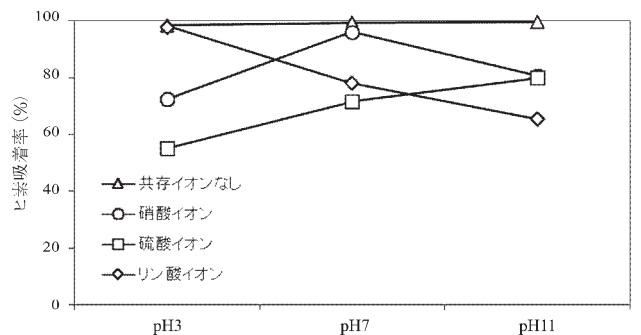


図10 2cの共存イオン存在下でのヒ素吸着特性

応前後の重量増加率（反応前後の重量差／反応前重量）から求め、CHN同時分析装置（株式会社住化分析センター製、SUMIGRAPH NCH-900）による窒素含有率の測定値と併せて、官能基の導入量を比較する目安とした。

表2に各磁性体複合化樹脂の重量増加率および窒素含有率を示す。この結果のとおり、BAH架橋密度の低い2bと2cの方がそれぞれ1b、1cより反応率が高くなった。これは、配合するBAH量の減少により樹脂粒子内部の化学結合密度が低くなり、反応分子であるNMDGおよび NEt_3 の樹脂への浸透深度が深くなったためと推測する。

3.2 ヒ素吸着試験

3.2.1 四酸化三鉄、各種官能基のヒ素吸着特性調査

CMS、四酸化三鉄ナノ粒子、NMDG、 NEt_3 の主に4成分から成る1cについて、各成分別のヒ素吸着特性を検証した。図2に、1cとその合成中間体に相当する1aおよび1b、さらに四酸化三鉄ナノ粒子未配合樹脂のPCMSについて、初期濃度を3mg/Lに調整したヒ素溶液を用いたヒ素吸着パッチ試験の結果を示す。

図2からPCMSにはヒ素吸着性が見られないが、四酸化三鉄ナノ粒子を30wt%複合化させることにより、1aではpH3とpH7の場合のヒ素吸着率が向上し、酸性域から中性域にかけてヒ素吸着特性が発現した。つまり、四酸化三鉄ナノ粒子がヒ素吸着特性を持つことを示している。ただし、四酸化三鉄ナノ粒子の複合化だけではpH11の場合のようにアルカリ性域においてはヒ素吸着特性が発現しなかった。更にNMDGを表面に付加させた1bでは、pH3とpH7の場合にヒ素吸着率が大きく向上した一方で、pH11ではヒ素吸着率が50%に満たなく、広範囲のpH領域で十分なヒ素吸着特性があるとは言えなかった。続いて、アルカリ性域のヒ素吸着特性の改良を狙い NEt_3 基を導入した。 NEt_3 基を導入した1cは、課題であったpH11のアルカリ性域において高いヒ素吸着特性を示し、酸性域からアルカリ性域まで性能の変化が少ないヒ素吸着性を有する磁性体複合化樹脂となった。

図3に1b、図4に1cのpH別吸着等温線を示す。吸着等温線の比較からもわかるように、 NEt_3 基を導入した1cではpH変化に伴うヒ素吸着特性のばらつきが小さくなり、全体的に性能が向上した。1cにおいては、工場排水基準値と同じヒ素吸着平衡濃度の0.1mg/Lでのヒ素吸着量がpH3、7、11全てにおいて1mg/gを超える結果となった。

3.2.2 ヒ素吸着性を有する磁性体複合化樹脂の最適化と

市販品との比較

ヒ素吸着性能は、四酸化三鉄の複合化量、NMDG、 NEt_3 の導入量により変化する。これらの要素からヒ素吸着性能を最適化した磁性体複合化樹脂が2cである。2cの吸着等温線は図5となり、pH3からpH11に至るまでほぼ同等のヒ素吸着特性を示した。水道水質基準値と同じヒ素吸着平衡濃度の0.01mg/Lでのヒ素吸着量が1mg/gを超え、工場排水基準値と同じヒ素吸着平衡濃度の0.1mg/Lでのヒ素吸着量は

2mg/gを超える良好な結果となった。

市販品のNMDG型のヒ素吸着樹脂および、四級アンモニウム型の陰イオン交換樹脂について、同様の条件で吸着等温線を作成し、2cと比較した結果を図6と図7に示す。市販品のNMDG型のヒ素吸着樹脂CRB-03は推測通り中性域からアルカリ性域にかけてのヒ素吸着特性が低く、pH7とpH11の条件でのヒ素吸着特性は2cの方が上回った。

四級アンモニウム型の陰イオン交換樹脂IRA402BL-Clはアルカリ性域で非常に高いヒ素吸着特性を示す反面、中性域から酸性域でのヒ素吸着特性は低く、pH3とpH7の条件では2cが上回る結果となった。

図6と図7それぞれの比較は、乾燥重量が等しくなる条件で行った結果であり、2cは四酸化三鉄ナノ粒子の複合化により比重が高いため同体積による比較では、さらに市販品より優れた結果になることが期待できる。

3.2.3 吸脱着繰り返し試験

キレート樹脂やイオン交換樹脂は、吸着限界に達したものを廃棄せずに酸やアルカリを用いて再生させた後に再利用し繰り返し使うことができる。一方で、無機系の凝集剤は再利用が不可能なものが多い。1c、2cについても有機系のNMDG基と NEt_3 基については、再生が可能であることは容易に推測できるが、四酸化三鉄ナノ粒子の持つヒ素吸着特性の再生に関する知見がなかったため、まず2aの再生および再利用について検証した。四酸化三鉄ナノ粒子は極端に強い酸性下においては溶解してしまうため、アルカリ溶液で再生した。結果を図8に示す。pH3のヒ素溶液中でヒ素の飽和吸着を行い、1M水酸化ナトリウム溶液による再生を繰り返し4回行ったが、ヒ素吸着性能は全く低下すること無く、四酸化三鉄ナノ粒子は再生利用が可能であることを示した。続いて、2cのヒ素吸脱着繰り返し試験を行った。 NEt_3 基は4級アンモニウムカチオン構造をとっているため、対アニオンが存在する。対アニオンの種類によりヒ素吸着特性が変化する可能性が考えられたため、1、2、5、6回目の吸着試験では対アニオンが塩素イオン（Cl型）構造となるように2cを再生し、3、4、7回目の吸着試験では対アニオンが水酸基イオン（OH型）構造となるように2cを再生してヒ素吸脱着繰り返し試験を行い比較した。

図9に示すように、Cl型に再生処理した場合、OH型に再生処理したものより、中性域からアルカリ性域のpH7とpH11でヒ素吸着率が高くなった。

中性域からアルカリ性域とは、図2からもわかるように NEt_3 基のヒ素吸着特性に強く依存する領域である。つまり、 NEt_3 基のヒ素吸着特性はCl型の方が、OH型より高いと言える。再生処理方法で吸着特性は変化するが、図9に示すとおり、2cは複数回の繰り返し再生利用が可能であることを示した。

3.2.4 共存イオンのヒ素吸着特性への影響

2cを用いた陰イオン共存下でのヒ素吸着試験結果を図10

に示す。NMDG基はヒ素、およびホウ素に対する選択的な吸着特性を持つが、 NEt_3 基は一般的な陰イオン交換樹脂と同じく四級アンモニウムカチオン構造であるため、高濃度の共存陰イオン存在下においてヒ素吸着の選択性が低下する可能性が考えられる。

高濃度の硝酸イオン共存下では中性域からはずれた酸性側、アルカリ性側とともにヒ素吸着特性が低下した。高濃度の硫酸イオンが共存する場合も全体的にヒ素吸着特性が低下したが、特に酸性側になるほど影響を強く受けた。高濃度のリン酸イオンが共存すると、アルカリ性側において強い影響を受けヒ素吸着特性は低下したが、pH3の場合にはほとんど影響を受けることはなかった。

文 献

- 1) 水質基準に関する省令。平成15年5月30日、厚生労働省令第101号
- 2) 水質汚濁に係る環境基準について。昭和46年12月28日、環境庁告示第59号。
- 3) 排水基準を定める省令。昭和46年6月21日、総理府令第35号。
- 4) 吉村尚久、赤井純治。土壤および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染-総説-。地球科学。2003, vol. 57, no. 3, p. 137-154.
- 5) 安藤正典。開発途上国における水と衛生。インド・バングラディッシュにおける地下水汚染と健康影響。公衆衛生研究。2000, vol. 49, no. 3, p. 266-274.
- 6) Kazuharu, Yoshizuka. ; Syouhei, Nishihama. ; Hideki, Sato. Analytical survey of arsenic ingeothermal waters from sites in Kyushu, Japan, and a method for removing arsenic using magnetite. Environmental Geochemistry and Health. 2010, vol. 32, no. 4, p. 297-302.
- 7) 徳永修三。水中からのヒ素の除去技術。水環境学会誌。1997, vol. 20, no. 7, p. 452-454.
- 8) 森義斉。イオン交換樹脂の最新技術 最新のイオン交換樹脂。JETI。2007, vol. 55, no. 11, p. 183-185.
- 9) Laurent, Dambies. ; Richard, Salinaro. ; Spiro D. Alexandratos. Immobilized N-Methyl-D-glucamine as an Arsenate-Selective Resin. Environmental Science & Technology. 2004, vol. 38, no. 22, p. 6139-6146.
- 10) 樋野耕一、田島政弘。電子線グラフと重合によるヒ素吸着材の開発と性能評価。島根県産業技術センター研究報告。2012, no. 48, p. 12-15.