

# 界面活性剤ゲル抽出法を用いる金と銅の分離回収

村上良子\*・津森美保\*・佐々木義明\*・田頭昭二\*

Separation and recovery of gold and copper by using a surfactant extraction method.

Yoshiko Murakami\*, Miho Tumori\*, Yoshiaki Sasaki\* and Shoji Tagashira\*

An aqueous solution containing surfactants exhibits the property of being separated into two phases due to a temperature change or an addition of salts. The extraction and stripping of copper(II) and gold (III) as thiourea complexes were investigated between the anionic surfactant of sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS) and aqueous phases. The combination of extraction and stripping steps exploiting the nature of the separated surfactant phases seems to be a reasonable alternative to traditional extraction procedures being used organic solvents. At the  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> the recoveries of copper(II) and gold (III) were 86 % and 5.5 %, respectively. This method was applied to recover the copper and gold from an electric connector of PC.

## 1 はじめに

現在、多くの先進国ではごみ危機に直面しており日本でも排出総量および一人当たりの排出量も年々増加し大きな社会問題となっている。ごみあるいは廃棄物の処理法として埋め立てなどの陸上投棄、焼却処分による減量化などが採用されている。しかし、一方では有害廃棄物の埋立地からの浸出水による地下水汚染、焼却炉周辺におけるダイオキシンやPCBなど有害物質、およびカドミウム、鉛、水銀などの有害金属による大気汚染や土壌汚染の危険性が指摘されている。プラスチック、紙類、ガラス、金属などの廃棄物について可能な限り回収して再利用をはかることが、ごみ危機を克服する最良の方法と考えられる。また、ゴミとして排出される全量の10%程度が金属類と推定されている<sup>1)</sup>が、アルミ缶からのアルミニウムの回収にみられるように、リサイクルによる金属類の原材料としての再利用はエネルギーの節約および大気汚染、水質汚濁などの環境汚染の防止の観点からも重要である。

一部の製品をのぞき一般に金属製品の基盤部分には合金が使われ、しばしば鍍金がほどこされている。リサイクルには金属類を他のゴミから分別・回収したのち、目的の金属を分離・精製する必要がある。水溶液中から金属イオンを分離あるいは精製するために、共同沈殿現象を利用した沈殿分離法、溶媒抽出法、イオン交換法、各種のクロマトグラフ的方法、膜分離法、あるいは起泡分離法など多くの手法が知られている<sup>2)</sup>。これらの中で溶媒抽出分離法は古くから金属の分離法として広く利用されており、最も一般的な方法である。しかし、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼンなど汎用の抽出溶媒が揮発性であり、発ガン性などの人体に対する毒性や、環境への影響などが近年問題にされている<sup>3)</sup>。最近、有機溶媒を用いた液-液抽出法の代替法として、固体や液体の界面活性剤を抽出媒体とした界面活性剤抽出法による金属イオンの分離法に興味もたれている<sup>4-6)</sup>。洗剤の主成分である界面活性剤は、油脂からつくられる石鹼以外に目的に応じて種々のものが合成されている。これらの界面活性剤は一般的に毒性が低く、

また、有機溶媒と異なり不揮発性であることから、実験室や工場内での空気汚染による作業環境の悪化や健康への影響が小さい。陰イオン性界面活性剤水溶液は、強電解質の添加による塩析あるいはKrafft点以下への冷却により、水相と界面活性剤相とに相分離する性質を持つ。このことは低温では石鹼類が溶けにくいこと、多量の塩を含む海水や硬水中では洗剤（界面活性剤）が分離し洗浄効率が低下する現象として良く知られている。また、その相分離の際、ある種の化学種は界面活性剤相中に取り込まれる。本研究ではこの界面活性剤の相分離現象を利用したチオ尿素を配位子とする金(Ⅲ)あるいは銅(Ⅱ)錯体の塩析相分離による界面活性剤相への抽出挙動、及びその後の冷却相分離による水相への逆抽出挙動について調べた。携帯電話やコンピューターなどの電子機器では銅や金などの多くの有価金属が使われており、パソコン基板の接続コネクタからの銅と金の界面活性剤ゲル抽出法による分離・回収を試みた。

## 2 実験及び結果

### 2・1 試薬及び装置

金(Ⅲ)貯蔵液は、テトラクロロ金(Ⅲ)酸四水和物( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (関東化学特級)の適当量を $1 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸で溶解した。市販原子吸光用金(Ⅲ)標準液(1000 ppm)を用いて、原子吸光光度法によりその濃度を決定した( $8.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )。

銅(Ⅱ)貯蔵液は、硫酸銅(Ⅱ)五水和物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (関東化学特級)の必要量を $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸で溶解し、 $0.15 \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液を調製した。使用に際してこの貯蔵液を水で希釈して用いた。チオ尿素溶液は、チオ尿素(和光純薬工業)の必要量を水で溶解し、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液を調製した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)溶液は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ハードタイプ、東京化成工業)の必要量を水で溶解し、10 wt%溶液を調製した。その他の試薬は、市販の特級品を使用した。

島津製AA-625-11型原子吸光/フレイム分光光度計(AAS)、あるいはVarian製Liberty Series II型高周波誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)を使用し既報<sup>10)</sup>に準じ金属濃度の測定をお

こなった。遠心分離には、日立製HIMAC CENTRIFUGE SCT5B型及び同CF7D2型を使用した。溶液の調製に用いた水の精製には、HiTEC Yamato Pure Line mc WL21を使用した。

### 2・2 抽出および逆抽出操作

$10 \text{ cm}^3$ 容目盛り付き遠心分離管に金(Ⅲ)あるいは銅(Ⅱ)、塩酸、チオ尿素及びSDBSの各溶液を入れ水で $10 \text{ cm}^3$ とし、これに $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を加えよく振りまぜ、SDBS相を析出させた。3000rpmで5分間遠心分離をおこない、デカンテーションにより水相とSDBS相を分離した。SDBS相に抽出された金(Ⅲ)あるいは銅(Ⅱ)の抽出率は全濃度と分離後の水相の金属濃度の差から求めた。

分離したSDBS相に塩酸あるいはチオ尿素を加え水で $10 \text{ cm}^3$ としてSDBS相を溶解したのち、これを氷冷してSDBSを再び析出させた。これを $0^\circ\text{C}$ 、5000rpmで遠心分離し、金属を水相に逆抽出した。この水相に含まれる金属はAASあるいはICP-AESを用いて定量した。この定量値から金(Ⅲ)あるいは銅(Ⅱ)の水相への回収率を計算した。

### 2・3 金(Ⅲ)の抽出および逆抽出

金(Ⅲ)の抽出および逆抽出(回収)の最適条件を得るために各因子の影響を調べた。抽出率はSDBS濃度変化による大きな変化は見られず、濃度が1wt%の以上になるとほぼ98%の抽出率が得られた。また、逆抽出についても1wt%以上では大きな挙動の変化は見られず、回収率はほぼ90%と高い値が得られた。また、抽出について $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 濃度の変化によっても大きな挙動の変化は見られず、3.5wt%以上になるとほぼ98%であった。また、逆抽出についても、3.5wt%以上で平均して87%の回収率を得た。

チオ尿素濃度の影響はFig. 1に示した。低濃度領域と高濃度領域では抽出率が低下し、 $2 \times 10^{-3} - 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度範囲でほぼ98%の抽出率が得られた。逆抽出についても回収率は抽出の時と同様の傾向が見られたが、 $2 \times 10^{-3} - 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度範囲でほぼ87%の回収率が得られた。抽出分離後のSDBS相からの金(Ⅲ)の回収率は塩酸の添加により向上した。添加塩酸濃度 $0 - 0.05 \text{ mol}$

dm<sup>3</sup>の範囲で測定した結果, 0.03 mol dm<sup>-3</sup>以上の濃度で90%の回収率となった。

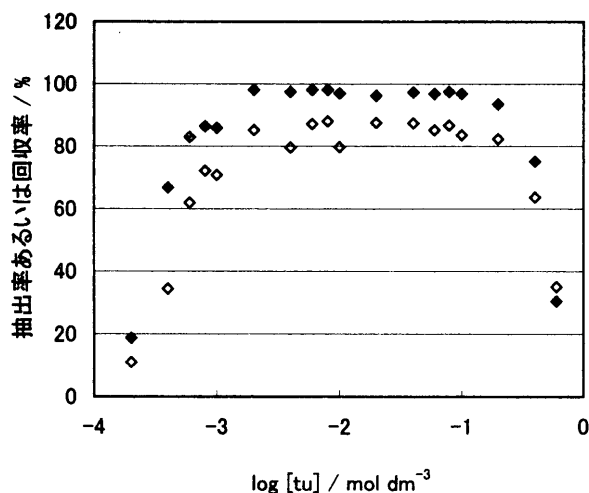


Fig. 1 Au(III)の抽出率と回収率に及ぼすチオ尿素濃度[tu]の影響

抽出率(◆), 回収率(◇)

$C_{Au} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{SDBS} = 2 \text{ wt } \%$ ,  
 $C_{Na_2SO_4} = 5 \text{ wt } \%$ ,  $C_{HCl}$ , 添加 =  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$

#### 2・4 金回収の有効濃度範囲

本法における金回収の有効濃度範囲を金(III)濃度  $8 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で調べた (Fig. 2)。抽出について, 初濃度の変化に対して抽出された濃度をプロットすると, 本実験の濃度範囲ではすべての点が直線上に乗った。逆抽出については,  $8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  の点と  $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の点以外はすべて直線上に乗った。 $8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  の点については, 原子吸光光度計の感度の下限のところ測定することとなり, このことによる誤差から正しく測れなかったために直線から外れたものと思われる。本法における金回収の有効濃度範囲は,  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  とした。

以上より, 金(III)の抽出・逆抽出の最適条件を, チオ尿素濃度  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ , SDBS濃度  $2 \text{ wt } \%$ ,  $Na_2SO_4$ 濃度  $5 \%$ , 添加塩酸濃度  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  とした。

#### 2・5 銅(II)の抽出および逆抽出

金(III)と銅(II)の分離のために金回収の最適条件での銅(II)の抽出および逆抽出についてチオ尿素濃度  $2 \times 10^{-4} - 0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で調べた

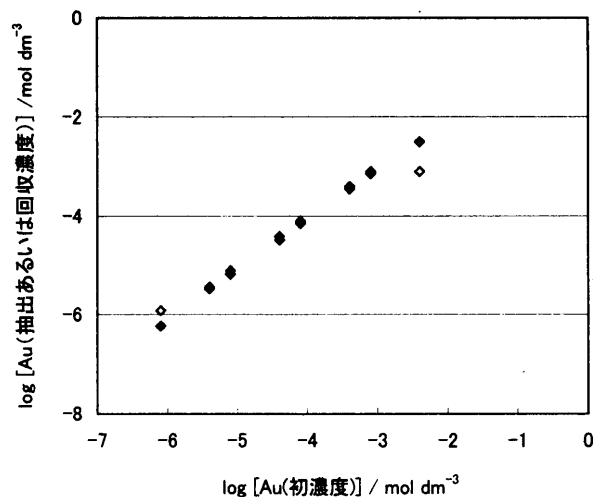


Fig. 2 Au(III)の回収限界  
抽出率(◆), 回収率(◇)

$C_{tu} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{SDBS} = 2 \text{ wt } \%$ ,  
 $C_{Na_2SO_4} = 5 \text{ wt } \%$ ,  $C_{HCl}$ , 添加 =  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$

(Fig. 3)。なお金(III)の溶液にはあらかじめ塩酸が含まれており, 銅(II)についての実験においても  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  となるように塩酸を加えた。銅(II)の抽出について測定したすべてのチオ尿素濃度範囲で塩析による分離が観測されたが,  $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  以上の濃度範囲ではなかなか相分離せず, 遠心分離に時間がかかった。冷析操作による逆抽出については遠心分離後すべてSDBS相が得られた。このとき回収率が高いものは遠心分離後のSDBS

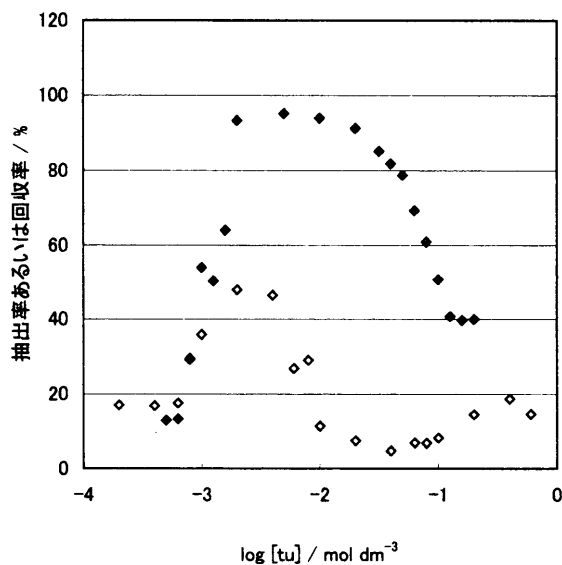


Fig. 3 Cu(II)の抽出率と回収率に及ぼすチオ尿素濃度[tu]の影響

$C_{Cu} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
 $C_{HCl} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{SDBS} = 2 \text{ wt } \%$ ,  
 $C_{Na_2SO_4} = 5 \text{ wt } \%$ ,  $C_{HCl}$ , 添加 =  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$

相の体積が小さく、逆に回収率が低いものについてはSDBS相の体積が大きくなるといった傾向が見られた。銅(II)の回収は金(III)と異なり $2 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$ 前後で47%と最大値を示し、これ以上のチオ尿素濃度では回収率が低下した。

2・6 金(III)と銅(II)の分離

金(III)と銅(II)の抽出率の差が大きく見られたチオ尿素濃度 $1 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$ および $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ を用いて、金(III)と銅(II)の混合溶液からのそれぞれの金属の分離・回収をおこなった(Table 1)。なお、他の条件は金(III)の最適抽出及び逆抽出条件に準じた。抽出のステップではチオ尿素濃度 $1 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$ の方が $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時に比べ銅(II)の抽出率は抑えられた。しかし、逆抽出においてはチオ尿素濃度 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時の方が銅(II)の回収率が抑えられた。また、金(III)の回収率もチオ尿素濃度 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時の方が高くなった。このことより、金(III)と銅(II)をよりよく分離し金(III)を回収するにはチオ尿素濃度 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ が適当であるということが分かった。

Table 1 金と銅の混合溶液からの金の抽出率及び回収率\*

No.	初濃度 / mol dm <sup>-3</sup>		抽出率 / %	回収率 / %	
	Au	Cu		Au	Cu
		C <sub>Au</sub> / C <sub>Cu</sub>	C <sub>Au</sub> / C <sub>Cu</sub>	C <sub>Au</sub> / C <sub>Cu</sub>	C <sub>Au</sub> / C <sub>Cu</sub>
1	$4.0 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	77.6	62.4	
	$5.0 \times 10^{-4}$		31.8	15.4	
	0.8		2.0	3.2	
2	$4.0 \times 10^{-4}$	0.1	97.3	89.2	
	$5.0 \times 10^{-4}$		73.8	5.1	
	0.8		1.1	13.9	
3	$2.0 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	97.8	84.5	
	$2.5 \times 10^{-4}$		32.4	15.2	
	0.8		2.4	4.4	
4	$2.0 \times 10^{-4}$	0.1	95.8	88.0	
	$2.5 \times 10^{-4}$		72.6	13.2	
	0.8		1.1	5.3	
5	$4.0 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	80.3	65.5	
	$5.0 \times 10^{-4}$		31.8	10.4	
	8		20.2	50.2	
6	$4.0 \times 10^{-4}$	0.1	97.3	91.0	
	$5.0 \times 10^{-4}$		71.9	45.9	
	8		10.8	15.9	
7	$4.0 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	80.5	69.5	
	$1.0 \times 10^{-4}$		30.3	13.1	
	4		10.6	21.3	
8	$4.0 \times 10^{-4}$	0.1	97.5	91.3	
	$1.0 \times 10^{-4}$		72.8	26.6	
	4		5.4	13.8	

\*C<sub>SDBS</sub> = 2 wt %, C<sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 5 wt %, C<sub>HCl</sub>, 添加 =  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$

2・7 サンプルからの金の分離回収

サンプルとしてパソコン基板の接続コネクタ一部分をカッターナイフで削りとり、採取・精秤したものを王水で溶解、蒸発乾固した後、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸で溶解したサンプル1、サンプル2(緑色透明)、および王水で溶解する前に接続コネクタに付着した有機物を除く目的で $600^\circ\text{C}$ で強熱し同様に溶解して調製したサンプル3の3種類を用いた。これらのサンプルについてICP-AESで半定量分析を行ったところ、金や銅のほかにニッケルや亜鉛が存在することがわかった(Table 2)。ニッケル(II)についてチオ尿素濃度 $1 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$ と $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ においてSDBSによる抽出挙動を調べたところ、チオ尿素濃度に関係なく7%の抽出率が得られた。また逆抽出についてもチオ尿素濃度に関係なく22%の回収率が得られた。以上の結果から、ニッケル(II)はチオ尿素を配位子に用いて、ほぼ金(III)と分離できることがわかった。同様に亜鉛(II)についてチオ尿素濃度 $1 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$ の時は11%、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時は4%の抽出率が得られた。また逆抽出については濃度に関係なく9%の回収率が得られ、亜鉛(II)はチオ尿素を配位子に用いた時、ほとんど抽出も逆抽出もされないことがわかった。

Table 2 パソコン基盤の接続コネクタ中の金と銅の含有量

測定元素	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Ag	x	x	-
Al	○	○	-
Au	0.038*	0.053*	0.051*
Ce	◎	◎	◎
Cd	x	x	-
Co	○	○	-
Cr	x	x	-
Cu	0.708*	0.701*	0.830*
Fe	x	x	-
K	○	○	○
La	x	x	-
Li	x	x	x
Mg	○	○	○
Mn	x	x	-
Mo	x	x	-
Na	◎	◎	◎

◎:存在量が多量, ○:微量, x:検出せず, -:測定せず  
\*(含有量)g / (金属)g

EDTAを加えると金(Ⅲ)と他の金属との分離が改善された。EDTA濃度 $1 \times 10^{-5} - 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲でチオ尿素濃度 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ と $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ について調べた。EDTAは金(Ⅲ)と反応して金コロイドを生成する<sup>11)</sup>が、本実験では金コロイドは確認されなかった。このことから金(Ⅲ)はEDTAよりもチオ尿素と反応しやすいことが分かった。塩析分離による金(Ⅲ)の抽出についてはEDTAの濃度に関係なく一定の抽出率97-98%が得られた。逆抽出については、EDTA濃度が高くなるにつれて回収率が減少する傾向が見られた。また、EDTAの濃度が低い範囲ではチオ尿素濃度が $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の方が $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ の時の回収率を10%近く上回っていた。

銅(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)についてEDTA濃度を変化させて調べた。抽出において銅(Ⅱ)についてはEDTAを $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 加えるとその抽出率は51%と、EDTAを加えないときよりも低い抽出率が得られた。また、ニッケル(Ⅱ)と亜鉛(Ⅱ)についてはEDTAを加えても加えなくても抽出率はほぼ0%であった。逆抽出においては、銅(Ⅱ)についてはEDTAを加えたときの回収率が54%に対して、EDTAを加えないときの回収率は64%となり、EDTAを加えたときのほうが10%低い抽出率が得られた。ニッケル(Ⅱ)については、どちらの回収率も4-5%と大差なく、また、どちらの場合も抽出率を上回った。亜鉛(Ⅱ)についても、どちらの回収率も15-17%と大差なく、また、どちらの場合も抽出率よりも高い値が得られた。以上より、EDTAを加えることは銅(Ⅱ)の回収率を抑制するのに効果があることが分かった。

サンプルからの金の分離・回収をチオ尿素濃度 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 、塩酸濃度 $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ 、SDBS濃度2 wt%、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 濃度5 wt%、添加塩酸濃度 $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ として試みた。また、EDTAを加えた場合と、加えなかった場合を検討した(Table 3)。

EDTAを加えた場合、サンプル1では金(Ⅲ)はそのうちの82%が回収された。これに対して銅(Ⅱ)の回収率は4.8%であった。金属の含有量が同程度のサンプルについて、先に述べた操作を2

Table 3 パソコン基盤の接続コネクタ部分からの金の回収

Samp. No.		1	2	3	4	5	
$C_{\text{EDTA}}$		$10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$			0M		
含 有 量 / wt%	0	Au	3.93		5.23		3.93
		Cu	84.23		91.29		84.23
		Ni	7.95		9.99		7.95
		Zn	0.41		0.42		0.41
	1	Au	3.23			3.14	
		Cu	4.03			13.26	
		Ni	1.10			1.23	
		Zn	0.00			0.06	
	2	Au		2.24			2.59
		Cu		1.04			1.14
		Ni		0.07			0.29
		Zn		0.00			-0.01
3	Au			3.17			
	Cu			1.14			
	Ni			-0.05			
	Zn			0.00			
回 収 率 / wt%	1	Au	82.24			79.82	
		Cu	4.78			15.75	
		Ni	13.88			15.44	
		Zn	4.68			13.40	
	2	Au		57.11			66.03
		Cu		0.01			1.35
		Ni		0.84			3.59
		Zn		-0.54			-2.77
	3	Au			60.66		
		Cu			1.25		
		Ni			-0.51		
		Zn			0.19		

$C_{\text{HCl}} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{\text{Cu}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{\text{SDBS}} = 2 \text{ wt}\%$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 5 \text{ wt}\%$

回繰り返して行った場合、金(Ⅲ)は57%が回収され、銅(Ⅱ)の回収率は0.01%となった。

また、サンプル2について先に述べた操作を全体の液量を5倍にし、抽出・逆操作を3回繰り返したところ金(Ⅲ)は60%回収された。また銅(Ⅱ)についてはその回収率を1.25%に抑えることができた。EDTAを加えていない場合、サンプル1について操作を一回だけ行くと、金(Ⅲ)はそのうちの80%が回収された。それに対して銅(Ⅱ)の回収率は15%とEDTAを加えた場合よりも高いものであった。同様のサンプルについて抽出・逆抽出操作を2回繰り返した場合も、金(Ⅲ)は66%回収されたが銅(Ⅱ)も1.3%回収され、分離の面から見ると、EDTAを加えた場合よりも劣ることが分かった。なお、操作を3回繰り返した場合、金(Ⅲ)は35%、銅(Ⅱ)は1.1%の回収率となり、操作を繰り返すことによって金(Ⅲ)も多くの量が損失することが分かった。

### 3 結語

実際に金(Ⅲ)がどのような形でSDBS相に取り

込まれるのかその機構については不明であるが、チオ尿素を用いることで金(Ⅲ)はSDBS相に抽出され、また条件によって90%前後が水相に逆抽出されることが分かった。銅(Ⅱ)についても、チオ尿素を用いることでSDBS相に抽出され、条件によっては90%前後が回収されが、その条件が金(Ⅲ)とは異なることも分かった。従って金(Ⅲ)の最適抽出・逆抽出条件を用いれば、金(Ⅲ)と銅(Ⅱ)やその他の金属との混合溶液から金(Ⅲ)が優先的に分離・回収されることが分かった。

#### 参考文献

- 1) S. F. Zakrzewski 著, 古賀・篠原・松野訳 “環境汚染のトキシコロジー”, pp190-203(1995) (化学同人).
- 2) 日本分析化学会編 “分離分析”, (1998)(朝倉書店).
- 3) 並木博 “環境と測定技術”, 25(8), 77(1998).
- 4) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise and C. Matsubara: Anal. Sci., 13, 1(1997).
- 5) S. G. Weber : "Comprehensive Analytical Chemistry XXXI. Surfactants in Analytical Chemistry", Edited by E. Pramauro and E. Pelezetti, pp. 393-451(1996), (Elsevier, Amsterdam).
- 6) W. L. Hinze and E. Pramauro: Crit. Rev. Anal. Chem., 24, 133(1993).
- 7) S. Tagashira, Y. Murakami, S. Otobe and Y. Sasaki: Anal. Sci., 14, 849(1998).
- 8) S. Tagashira, Y. Murakami, M. Yano and Y. Sasaki: Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2137(1998).
- 9) 田頭昭二, 奥園高太郎, 村上良子, 佐々木義明: 環境化学, 9, 359 (1999).
- 10) 羅曉天, 村上良子, 田頭昭二, 佐々木義明: 山口大学機器分析センター報告, No.7, 15(1999).
- 11) 上野景平著, “キレート滴定”, pp116(1989)(南江堂).