

螯合离子交换树脂在水质分析中的应用

周 锦 帆

随着环境保护事业的发展,要检测的元素愈来愈多,这些元素常常处于微量状态.解决微量元素的检测,主要通过以下两个途径:(1)提高分析方法的灵敏度,特别是采用新的检测技术,庞叔薇同志^[1]在这方面作了较全面的介绍.(2)将微量元素富集同时除去干扰元素.事实上化学分离与富集很重要,因为即使某些测定方法的灵敏度很高,但常受样品主要组分的影响(如光谱分析中的基体效应、原子吸收中的非原子吸收等),使灵敏度和准确度都会降低.

微量元素富集通常用萃取、离子交换、共沉淀和蒸发浓缩等方法.萃取法的优点是快,但浓缩系数比较小(通常小于100);另外,萃取时加入缓冲剂和有机试剂有可能引进杂质,使空白增高.蒸发法浓缩则费时较多,且不能分离样品中的主要组分.共沉淀有引入杂质的可能性.所以,离子交换法,尤其是螯合离子交换树脂技术引起了人们的高度重视,因为螯合树脂像是一种“固体萃取剂”,能通过“选择性过滤”从大体积(如10升)样品中有选择地富集微量元素,其浓缩系数可达1000.本文对螯合树脂在水质分析中的应用作一概述.

一、螯合树脂的种类

螯合树脂是将具有高选择性的有机试剂在合成树脂时引入到树脂的骨架中,从而成为具有选择性交换能力的离子交换树脂.在

用螯合树脂进行分离时,在树脂上同时进行着两种反应:离子交换和络合反应,即在树脂上进行的是有选择性的交换反应.

螯合树脂的分类以 Елисева 的分离法为好^[2,3].螯合树脂大多以苯乙烯和乙烯基苯为骨架,然后引入不同的螯合功能团,按功能团的不同分为:

1. 亚氨二乙酸型树脂,市售的Dowex A-1、Chelex 100 即属这一类.
2. 膦酸树脂.
3. 偶氮、偶氮胂、8-羟基喹啉类树脂.
4. 水杨酸树脂.
5. 葡萄糖型树脂.

由于该树脂对硼的选择性非常好,所以又称为硼树脂,国外已有商品生产,如Amberlite XE-243树脂.国内也已合成成功,并用于硼的分析.

另一大类螯合树脂是以低分子聚合物与其它试剂缩合而成,如夕夫碱型树脂.

再一类就是天然聚合物,如甲壳质(含约9%氮).

二、螯合树脂分离微量金属的实验方法

用螯合树脂分离水样(地面水、海水、废水等)中的微量元素,通常在交换柱中进行,即所谓柱式法.但也有采用平衡法,即将一定量树脂加到酸度已调节好的样品溶液中,然后振荡一定时间,交换反应达到平衡后将树脂分离.为了达到更好的分离或者便于下一

步的测定,在分离时采取如下步骤:

1. 选择 pH 值和络合剂

pH 值对络合反应的影响很大。河渊计明^[4]测定了在不同 pH 值下重金属在 Chelex 100 上的分配系数 K_d 。数据表明,随着 pH 值的升高 K_d 很快增大,其原因是二乙酸的离子化程度增加了;相反,在酸性溶液中金属离子不能被树脂吸附,所以,重金属离子容易用酸将它们从 Chelex 100 上洗下。

在淋洗剂中加络合剂也能提高分离的选择性。Brajer^[5]测定了两价和三价金属离子存在二氨基丙烷时在 Chelex 100 上的分配系数,然后确定了 Co、Ni 和 Mn 的分离条件。Iyer^[6]测定了 40 多种金属离子在存在 1,10-菲绕啉时的分配系数。Vernon 研究了醋酸盐缓冲液和柠檬酸盐对 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 吸附于线型脲基聚合物的影响(图 1 和 2)。由图可见,通过选择 pH 和络合剂可以提高分离效果。

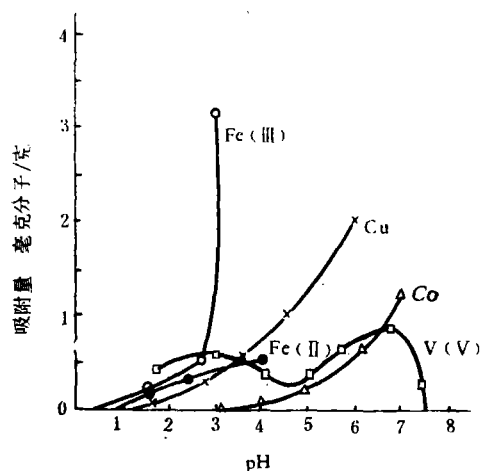


图 1 阳离子从醋酸缓冲液中吸附于线型脲基聚合物的量与 pH 的关系

即使同一种树脂, Na 型和 H 型的分离效果也不同。Mukherji^[7]研究了两价阳离子在 Na 型和 H 型磷酸树脂上的交换性能,发现 Fe^{3+} 在这两种型式的树脂上都强烈吸附(甚至在 4—6 NHCl)。但 Cu^{2+} 在 pH 2—4 不吸附于 H 型树脂,而在 Na 型树脂上, pH 2—5

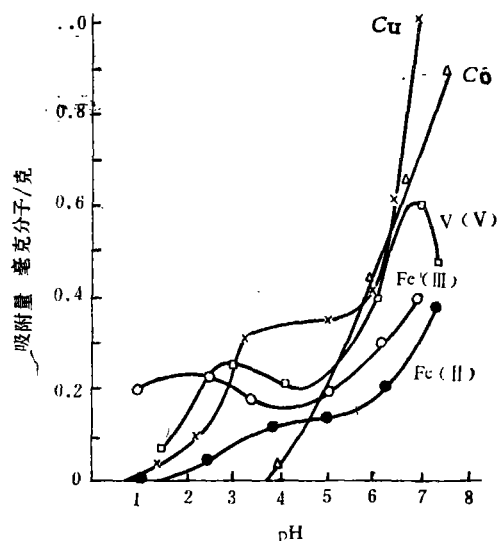


图 2 在存在柠檬酸盐时阳离子吸附于线型脲基聚合物的量与 pH 的关系

可吸附 $>95\%$ Cu^{2+} 。Figura^[8]认为将 Chelex 100 转成 Ca 型则对分离河水中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 更合适。

2. 再分离

螯合树脂的选择性各不相同,如硼树脂的选择性很好,在碱性介质仅硼吸附于树脂,而 Dowex A-1 和 Chelex 100 则选择性较差,所以有时还需进一步分离。例如,为测定海水中铀,将样品调到 pH 9.2 后通过 Dowex A-1 柱,用水洗下 P 分杂质,再用 3M HCl 洗下铀和其它杂质,接着在 Dowex AG2 × 8 (强碱 II 型阴离子交换树脂)上进行铀与其它杂质的分离,最后用中子活化法测定。又如,为测定蒸馏水中的铜,样品调到 pH 4.0 后通过夕夫碱型树脂(铜吸附于柱),在用 0.5 NHCl 洗下铜后再用 MIBK 萃取一次^[9]。

3. 采用大孔螯合树脂

大孔树脂是继苯乙烯树脂的出现以后又一发明,迄今还不到 20 年。这种树脂的表面积通常在 5 平方米/克以上,孔径大于 200 埃(按 Rohn and Hass 公司的定义)。Hirsch 首先合成了大孔的 EDTA 型和磷酸型树脂,并进行了较深入的研究,得到的选择性次序为:

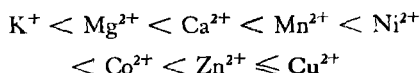
表 1 螯合树脂在水质分析中的应用

测定元素	分析主体	树脂类型	方 法 要 点
Au ^[14]	天然水	夕夫碱	将 1 升样品调节到 pH 7, 然后加 10 毫升浓 HCl 和 10 毫升 1% 的溴水, 放置过夜, 然后过柱, 用水洗去杂质, 最后用浓 HCl 洗下 Au. 用原子吸收法测定, 达 ppb 级。
Be ^[15]	环境样品	NaDAP	柱先用 2M HCl 通过, 然后用水洗。微量 Be 在含有过量 EDTA 下调至 pH 4, 过柱, Be 吸附, 除 UO_2^{2+} 以外其它元素不吸附, 最后用 1M NH_4F 洗下 Be。
Co ^[16]	海 水	Chelex 100	海水酸化后过柱, 用 4NHCl 洗下 Co。
Cu ^[17]	天然淡水、盐水	TEPA 树脂	研究 pH、平衡时间、树脂交联度对树脂螯合 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的影响, 本方法对 Cu^{2+} 的浓缩系数为 1000。 Cu^{2+} 用稀 HCl 洗下后用原子吸收法测定, Cu^{2+} 的回收率为 110%。
Cu ^[18]	海 水	甲壳质	比较了甲壳质和 Dowex A-1 分离海水中 Cu 的效果, 前者较好, 海水用过硫酸盐处理后过柱, 然后用 1M H_2SO_4 洗下 Cu, 用原子吸收法测定。
Cu ^[19]	含 Ni 溶液	8-羟基喹啉树脂	认为 8-羟基喹啉树脂分离 Cu 的效果比 Chelex 100 为好。样品调至 pH 1.4, 过柱。采用蠕动泵和可逆的离子交换柱。
Cu ^[20]	天然水	8-羟基喹啉树脂	自动分离和富集天然水中的 Cu^{2+} , 2 升样品中加醋酸缓冲液, 调至 pH 4.6, 过柱后柱用 10 毫升水洗, 最后用 25 毫升 1M HCl 洗下 Cu^{2+} , 用原子吸收法测定, 达 ppb 级, 标准偏差 < 2.0%。
Cu ^[21]	蒸馏水	夕夫碱型	样品调至 pH 4.0 后过柱, 用水洗, 然后用 0.5N HCl 洗下 Cu, 淋洗液用 MIBK 萃取, 用原子吸收法测定。
Fe ^[22]	海 水	羟基-纤维素型树脂	螯合剂是粉状的螯合型阳离子交换剂, 纤维素有羧基, 可用作 Fe^{3+} 的捕集剂, 在 pH 4.0 可用于海水中 Fe^{3+} 的富集。
Fe、U ^[23]	海 水	羧酸树脂	海水调节至 pH 8.2 后过柱, 可回收 95% 的 UO_2^{2+} 和 97% 的 Fe^{3+} 。经过柱分离后用 4N HCl 洗下的 Fe^{3+} 可用巯基醋酸测定。
Hg ^[24]	海 水	甲壳质	3 升海水通过柱, 68% Hg 吸附于柱, 用 1M 硫氰酸铵将 Hg 完全洗下。
Hg ^[25]	天然水、工业废水	SRXL 树脂	在含大量 Fe、Ni、Cu、Zn 的溶液中加入树脂负载纸, 仅样品 Hg 中吸附于纸上, 然后用射线荧光法测定。也可用 5% 硫脲将 Hg 从含 SRXL 树脂的交换柱上洗下。
In ^[9]	海 水	Dowex A-1	海水用 1M 氨水调至 pH 9.2 后过柱, 水洗后用 3M HCl 洗下 In 和其它吸附离子, 然后再用 Dowex AG2×8 阴离子树脂使 In 与其它离子分离, 最后用中子活化法测定。方法回收率为 94%。
Mo ^[26]	海 水	PAB 树脂	样品酸化至 pH 2.5 后过柱, 水洗后再用 1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 洗下 Mo, 最后用中子活化法测定。方法简便、快速。
Pt ^[26]	废 水	EDTA 型树脂	样品溶液中加入 0.1-1M HCl, 过柱, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 吸附于柱, 用 2N HCl 洗下杂质, 最后用水定量洗下 Pt。
U ^[27]	地面水	Chelex 100	样品调至 pH 4, UO_2^{2+} 强烈吸附, 而 Ca^{2+} 吸附很少, 分离后的 UO_2^{2+} 用 X-射线荧光法测定, 可达 ppb 级。
U ^[28]	天然水	Dowex A-1	样品调至 pH 6-8, 加入过量 EDTA, 过柱, U 吸附而与干扰元素分开, 然后用 4N HCl 解吸并用铀试剂 III 分光光度法测定。

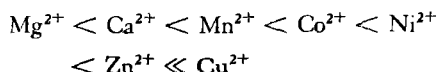
续 表

测定元素	分析主体	树脂类型	方 法 要 点
U ^[24]	海 水	甲壳质	在 pH7, 20℃ 下用 200 毫克甲壳质能从 50 毫升海水中 100% 地吸附 U, 但 Cu、Ag、Au 也吸附。
U ^[29]	海 水	苯酚甲醛树脂	pH 6 时对 UO_2^{2+} 的吸附为 99%, pH 4 为 35%, pH 2 则不吸附。用模拟海水作试验, pH 6 的 100 毫升人工海水用 200 毫克树脂吸附 U, 结果是加入 30 微克, 吸附 29 微克。
V ^[30]	海 水	甲壳质	样品用 1N H_2SO_4 调至 pH4.0, 过柱, 再将吸附剂挤入瓷坩埚, 然后用无水乙醇搅匀, 在 60℃ 干燥并恒重, 取 5 毫克粉末用原子吸收法测定。方法可测定 0.2—12.0 微克 V/升。
Mo、V ^[31]	海 水	Chelex 100	已过滤的样品用 0.2N HNO_3 调至 pH 5.0, 过柱, 用水洗去杂质, 用 2N NH_4OH 洗下 Mo 和 V, 用比色法测定。
Cd、Cu、Pb、Zn ^[7]	河 水	Chelex 100	树脂先用 2M $CaCl_2$ 转成 Ca 型, 样品用 HNO_3 调至 pH6.5, 过柱, 用 2M HNO_3 洗下 Cd、Cu、Pb、Zn, Cu、Zn 用原子吸收法测定, Cd、Pb 用极谱法测定。
Cu、Pb、Zn、Cd Fe、Ni ^[32]	工业废水	Dowex A-1	Cd、Cu、Pb、Zn 等元素在 pH>4 时在 Dowex A-1 上的吸附比 Dowex 50 强烈, 所以可用于分离水中的这些元素, 最后用 8N HNO_3 从柱洗下, 浓缩成小体积后用原子吸收法测定。
Th、W ^[29]	人工海水	苯酚甲醛树脂	Th(IV) 和 W 分别在 pH4 和 pH2 吸附于树脂。
Cu、Zn、Ni Cd、Co ^[33]	海 水	Chelex 100	已过滤的海水过柱, 流速 300 毫升/时, 用 250 毫升水淋洗, 然后用 2N HNO_3 洗下 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 用 2N HCl 洗下。
Cu、Zn、Ni ^[34]	海 水	Chelex 100	在 pH 8.2 时 2—24 微克/升的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、Zn 在 Chelex 100 上吸附, 得平均回收率分别为 92%、97%、93%, 而在 pH 6 时, 则 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 为 80%, Cu^{2+} 为 98%。然后将树脂压成片, 用 X-射线荧光法分析, 方法的检测限对 Cu、Ni、Zn 分别为 0.3、0.1、0.1 微克/升。
Cu、Zn、Pb、Cd Mn ^[35]	咸味水、沿海岸水	Chelex 100	在 pH 6—8 时样品中 Cu、Zn、Pb、Cd、Mn 定量地吸附于树脂上, 用 1N HNO_3 洗下, 再用原子吸收法测定。方法的回收率为 95—100%, 精密密度为 0.7—2.8%。
Ba、Ca、Cd、Ce、 Co、Cr、Cu、Fe、 La、Mg、Mn、Sc、 U、V、Zn ^[36]	海水、河水	Chelex 100	样品调至 pH8.0, 过柱, 用 0.01M HNO_3 淋洗, 再用 4M HNO_3 淋洗, 洗出液用中子活化法分析。对于海水样品, 除 Ca、Mg 外, 其它元素的回收率为 90—103%, 对于河水, Ca 和 Mg 的回收率分别为 98% 和 97%。方法可同时测定含量为 ppb 级的这十多个元素。
Cd、Mn、Fe、Co、 Ni、Zn、Pb ^[4]	天然水、雪	Chelex 100	样品溶液调至 pH6, 用醋酸溶液缓冲, 过柱, Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 强烈吸附, 而 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 不能定量吸附 (特别当存在 Ca 和 Mg 时)。这些元素用 2M HNO_3 洗下后用原子吸收法测定。
Cu、Pb、Zn、Cd ^[37]	海 水	Chelex 100	样品过柱后用酸洗下被测元素, 再用阳极溶出极谱法测定。
Cu、Pb、Zn、Cd ^[38]	海 水	甲壳质	3 升海水 (pH 8.2) 通过柱, 然后用 2M 醋酸铵洗下 Pb 和 Zn, 用 0.01M EDTA 洗下 Cu, Cd 用 0.1M KCN 洗下。然后用极谱法测定。淋洗液即为极谱测定的合适底液。
Fe、Cu ^[39]	盐 水	水杨酸型树脂	研究了不同金属离子在水杨酸型树脂上的选择性次序: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} = Co^{2+} = Zn^{2+}$ 分离时将含 100ppm Fe 和 Cu 的 1 升盐水调至 pH7, 上柱, 用去离子水洗, 最后用 2M HCl 洗下 Fe 和 Cu。用原子吸收法测定。

大孔 EDTA 型螯合树脂



大孔磷酸型螯合树脂



他认为在大孔螯合型树脂上进行金属离子的分离,速度更快,淋洗效率更高。

4. 悬挂 (danglation) 技术

Cambell^[11] 在 1966 年提出了悬挂分离技术,以后又作了应用的报导^[11,13]。所谓悬挂技术是将 50% 树脂与 50% 纤维素做成树脂负载纸 (resin-loaded paper), 然后剪下一定大小的片 (如 1.3 厘米) 悬挂在样品溶液中,同时加放射性同位素作为收集指示剂。例如,测定水样中的 Au,就同时在样品中加入 ¹⁹⁵Au 作为收集指示剂,放置一定时间后取出,清洗,然后用 x-射线荧光法或中子活化法测定。微量金属的富集是取决于金属向树脂负载纸扩散的速度,这显然与微量元素的浓度、体积和溶液的粘度等因素有关。悬挂时间与富集程度亦有关。所以,这种方法必须有合适的放射性同位素作为收集指示剂才能得到准确的结果,该方法已用于含大量 Fe³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的天然水和工业废水中微量汞的测定^[13]。方法的优点是能用于取样量大的样品并简化了化学分离手续。

三、分析应用

螯合树脂在水质分析中的应用列于表 1。

四、讨论和结语

1. 从报导来看,螯合树脂主要用于重金属的分离和富集,而用于碱金属分离的螯合树脂的报导极少。Ratner^[39]认为含 -NO₂ 功能团的树脂对 K⁺、Rb⁺、Cs⁺ 有较好的选择性。另外,由于冠醚能萃取分离碱金属,所以有报导冠醚树脂使碱金属与其它金属离子分离^[40]。如果研究成功,则对碱金属的分离是

很有意义的。

2. 对于分离非金属离子的螯合树脂,除成熟的硼树脂外,曾报导将 Sb(C₆H₅)₂ 功能团接到聚苯乙烯骨架的对氟有选择性的树脂上。但总的来说非金属离子的螯合树脂无论是合成或应用,报导较少。

3. 关于螯合树脂分离金属离子的机理,人们很重视。例如, Hering^[41] 研究了亚氨基二乙酸型螯合树脂的络合理论, Inczedy^[42] 用平衡常数数据和方程式,计算了淋洗 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子时淋洗剂的 pH 值。但是,总的来说,机理还未完全清楚,分离时所用的树脂、淋洗剂及其浓度等条件目前仍只能通过实践来摸索。

4. 螯合树脂对环境科学来说,不仅在水质分析方面应用的潜力很大,而且对污水处理方面也有很大的发展前途。例如, Vernon^[43] 就采用将氧肟酸引入到聚苯乙烯一二乙烯苯骨架的螯合树脂用来除去废水中铀、铁、铜、钴和镍。

总之,由于螯合树脂分离水质中的金属离子具有操作简单快速、选择性好、浓缩系数大的优点,所以对水质中微量元素的检测有很重要的意义,让我们重视这方面的研究工作,从而把水质检测技术提高到一个新的水平。

参 考 文 献

- [1] 庞叔薇,分析化学,6,306(1978).
- [2] Елисева, О. П., Синтез и Аналит. Примеры Хелатны Стол. М., 1969.
- [3] Мясождова, Г. В., ЖАХ, 26, 2172 (1971).
- [4] 河渊计明,分析化学(日),25,213(1976).
- [5] Brajter, K. et al., Analyst, 103, 632(1978).
- [6] Iyer, S. G. et al., Ind. J. Chem., 14A, 437 (1976).
- [7] Mukherji, A. K., Z. Anal. Chem., 226, 401 (1967).
- [8] Figura, P. et al., Anal. Chem., 49, 1950(1977).
- [9] Matthews, A. D. et al., Anal. Chim. Acta, 51, 287 (1970).
- [10] Zlatkis, A. et al., Anal. Chem., 42, 1201 (1970).
- [11] Campbell, W. J. et al., Anal. Chem., 38, 987

- (1966).
- [12] Green, T. E. *et al.*, *Anal. Chem.*, **42**, 1749 (1970).
- [13] Law, S. L., *Science*, **174**, 285 (1971).
- [14] Zlatkis, A. *et al.*, *Anal. Chem.*, **41**, 1692 (1969).
- [15] Piper, N. R., *Anal. Chim. Acta*, **42**, 423 (1968).
- [16] Lai, M. G. *et al.*, *CA*, **68**: 15986 (1968).
- [17] Dingman, J. *et al.*, *Anal. Chem.*, **44**, 1351 (1972).
- [18] Muzzarelli, R. A. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **69**, 35 (1974).
- [19] Parrish, J. R., *Lab. Pract.*, **24**, 399 (1975).
- [20] Guedes, M. M. *et al.*, *Z. Anal. Chem.*, **287**, 19 (1977).
- [21] Hirsch, R. F. *et al.*, *Talanta*, **17**, 483 (1970).
- [22] 小辻奎也、林滋彦, 分析化学(日), **23**, 802 (1974).
- [23] Vernon, F. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **83**, 187 (1976).
- [24] Muzzarelli, R. A. A. *et al.*, *Talanta*, **16**, 1571 (1969).
- [25] Muzzarelli, R. A. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 371 (1973).
- [26] Hering, R., *CA*, **72**: 59593 (1970).
- [27] Hathaway, L. R. *et al.*, *Anal. Chem.*, **47**, 2035 (1975).
- [28] Suleck, Z., *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **32**, 3140 (1967).
- [29] Мясоедова, Г. В. *et al.* *ЖАХ*, **23**, 504(1968).
- [30] Muzzarelli, R. A. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **70**, 283 (1974).
- [31] Riley, J. P. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **41**, 175 (1968).
- [32] Biechler, D. G., *Anal. Chem.*, **37**, 1054 (1965).
- [33] Riley, J. P. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **40**, 479 (1968).
- [34] Leyden, D. E. *et al.*, *Anal. Chem.*, **47**, 733 (1975).
- [35] 佐竹正忠等, 日本化学杂志, 762(1976).
- [36] Lee, C. *et al.*, *Talanta*, **24**, 241 (1977).
- [37] Florence, T. M. *et al.*, *Talanta*, **23**, 179 (1976).
- [38] Muzzarelli, R. A. A. *et al.*, *Talanta*, **18**, 853 (1971).
- [39] Ratner, R. *et al.*, *J. Appl. Chem.*, **18**, 48 (1968).
- [40] Blasius, E. *et al.*, *J. Chromatogr.*, **96**, 89 (1974).
- [41] Hering, R., *CA*, **74**: 57854 (1971).
- [42] Inezedy, J. J., *Proc. Analyt. Div. Chem. Soc.*, **15**, 49 (1978).
- [43] Vernon, F., *Proceeding of the International Conference on Theory and Practice of Ion Exchange*, Soc. of Chemical Industry, London, England, July, 1976.

(上接第 74 页)

表 2 关于我国道路噪声标准的建议
[等效连续噪声级的最大限, 分贝(A)]

道路旁的建筑物	建筑物周围露天中的道路噪声级, [分贝(A)]
1. 城市住宅	55
2. 城市医院	50
3. 行政机关、旅馆、剧院、电影院	60
4. 商店	75
5. 工厂	80

关于我国车辆噪声, 目前对于城市污染较甚者, 是农用拖拉机、摩托车和载重汽车。

总之, 关于我国环境噪声标准的制订, 作者认为, 在初期不可过于复杂(例如, 对于噪声反射面等因素可以不考虑), 否则不易有效地实施。因此这种噪声标准的制订, 应该以简而明为宜。

为了控制城市环境噪声的污染, 迅速制

订有关法令或条例, 是完全必要的, 也是非常迫切的。还应该注意, 在立法之后, 应能实现“有法可依, 有法必依, 执法必严, 违法必究”。赏罚必须严明, 社会主义法制必须得到遵守。只有这样, 才能真正做到在城市中消除和减少环境噪声污染的危害。

参 考 文 献

- [1] 马大猷, 噪声污染与控制技术, 环境保护, **1**, 17 (1974).
- [2] 北京市环境保护科学研究所, 国外城市公害及其防治, 1977, 石油化学工业出版社.
- [3] 松井昌幸等, 公害防止的管理と实务, 1974, 日刊工业新闻社.
- [4] 山本宜正, 騒音規制法の解説, 1970, 化学工场.
- [5] McLoughlin, J., *The Law and Practice Relating to Pollution Control in the Member States of the European Communities*, 1976, Graham and Trotman Ltd., London.