

論 文

水中気泡放電による過酸化水素の製造と殺菌効果に関する基礎検討

倉橋正人*, 桂進司*, 水野彰*

(1996年12月12日受理)

Synthesis of H₂O₂ Using Discharge in Bubble

Masato KURAHASHI*, Shinji KATSURA* and Akira MIZUNO*

(Received December 12, 1996)

Mild sterilization using low concentration H₂O₂ has been of interest because H₂O₂ decomposes into oxygen molecules which do not pollute environment. In this paper, formation of H₂O₂ using a discharge inside bubble in liquid has been studied. Spectrum of the discharge indicated an intense emission due to the generation of OH radicals. After the discharge, OH radicals are converted into H₂O₂. Using pure water H₂O₂ concentration of up to 50 ppm could be obtained with tap water, H₂O₂ concentration was lower, but could be raised by inserting a separator. Sterilization effect of fission Yeast cells by the H₂O₂ water generated by the discharge was experimentally confirmed.

1. はじめに

電界集中型電極を用いることにより、水中気泡放電を発生させることができる¹⁾。水中気泡放電では放電によりラジカルが発生し、これが水中に溶解込み化学反応を誘起したり、殺菌を行うことが可能であると考えられる。水中での放電としては、水中パルス放電が研究されており²⁾、過酸化水素の生成³⁾、あるいはフェノールの分解反応の促進⁴⁾などが報告されている。また、水表面でグロー放電を起こしラジカルを水中へ溶解込ませるグロー放電電解法による過酸化水素の生成も報告されている^{5,6)}。過酸化水素の化学的生成法として、アントラキノン法⁷⁾があり、現在この方法により大量生産が行われている。この手法が開発される前までは水素と酸素の混合気中での放電により生産が行われていた⁸⁾。筆者らは水膜式パルス放電プラズマ反応装置により、空気中の悪臭ガスや排ガス中の窒素酸化物の効率的な除去が可能であることを報告している^{9,10)}。しかし、この方法では、ガス汚染物質およびそのプラズマ化学反応の生成物が水に吸収されるので、水の浄化法の開発が求められてきている。水中気泡放電によりラジカル反応を誘起できれば、浄化の一つの方法として利用できる可能性も考え

られる。また、過酸化水素が生成できれば、水中の微生物の殺菌にも利用可能である。

農業による汚染も大きな問題となっており、ハウス栽培などでの殺菌手段として、低濃度の過酸化水素の利用も考えられる。これは、殺菌において大量の殺菌剤を用いず、低濃度の殺菌剤で作物が発病しない程度まで菌数をコントロール(制菌)することが望ましいからである。さらに過酸化水素は最終的には分解し、無害になる特徴を有しており、環境保全という観点からも良い物質である。特に電気的方法で生成する過酸化水素は安定剤を含まず、分解が速いことも期待できる。

殺菌力を有する水としては、他にはオゾン水¹¹⁾、酸性水¹²⁾(ClOを含む)などがある。オゾン水は高濃度オゾンガスを水に溶解させたもので、オゾンガスがそのまま放出され問題となる場合がある。酸性水は、食塩をわずかに添加した水道水を電気分解し、ClOを20~50 ppm 含み pH=3~4としたものである。酸性水は病院内での手洗い、清掃など¹³⁾に用いられているが、塩素ガスの放出による臭いが問題となる場合がある。

本研究では、電界集中型電極¹⁾を用いて、水中気泡放電を発生させ、生成するラジカルの同定を行い、殺菌効果を実験的に調べたので以下に報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験装置を図1に示す。針電極周囲の電界強度を高くす

キーワード：水中気泡放電、活性酸素種、電気分解、殺菌、過酸化水素

* 豊橋技術科学大学エコロジー工学系 (441 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi 441, Japan

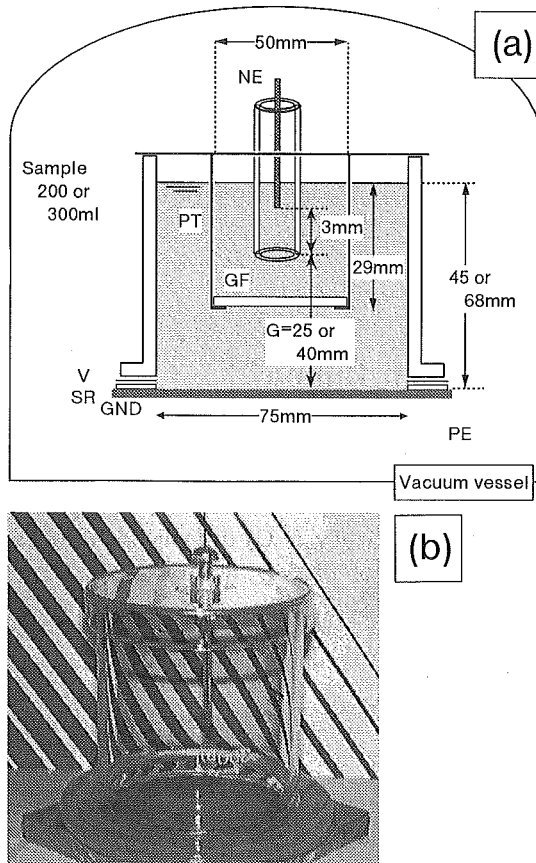


図1 セパレータ入り電界集中型電極

(a)セパレータ入り電極, (b)写真(セパレータなし)
 NE: ステンレス針電極(直流高電圧・陽極), 外径
 0.51 mm, GT: ガラス管, 内径 2 mm, 外径 3 mm, PE:
 アルミニウム平板電極(接地電極), SR: シリコンゴム
 シート, V: 塩化ビニリデンシート, GF: ガラスフイ
 ルター, PT: プラスチック管, 容量 50 ml.

Fig. 1 Electrode system.

(a) Electrode system with a separator, (b) Photograph
 (without a separator).

NE: needle electrode (+H.V.) [O.D.: 0.51 mm; stainless
 steel], GT: glass tube [I.D.: 2 mm; O.D.: 3 mm],
 PE: plate electrode (GND) [aluminum plate electrode],
 SR: silicone rubber sheet, V: vinylidene chloride sheet,
 GF: glass filter, PT: plastic tubular [inner sample: 50
 ml].

るために電界集中型電極¹⁾を用いた。これは針電極(直径
 0.51 mm のステンレス製パイプ)をガラスチューブ(外径 3
 mm, 内径 2 mm)の中に設置したものである。針電極の先
 端からガラスチューブの出口までを 3 mm とし, ガラスチ
 ューブ出口から平板電極までの距離を G [mm]として変化
 できるように作成した。電極は垂直に設置し, パイプの上
 部の穴はふさいである。平板電極は直径 75 mm のアルミ
 ニウム板である。また, 溶液サンプルを入れる容器は内径 75
 mm のガラス円筒を用い, 平板電極と接する面で塩化ビニ
 ルとシリコンラバーでシールした。針電極を正極性とした。
 針電極先端で気泡が放電しやすいように電極全体を真空容

器に入れ, 圧力 $p=110$ Torr (1.43×10^4 Pa) とした。

針電極先端近傍で生成された活性酸素が対向電極のアル
 ミニウム電極によって分解され酸化力が低下しないよう
 に, 円筒プラスチックの底面にガラスファイバーフィル
 タ(Advantec GA200, 直径 47 mm)をセパレータとして電
 極間に挿入した装置も使用した。

高電圧直流電源は内部抵抗 25.5 k Ω のネオントランスの
 出力を整流したものである。印加電圧は高電圧プローブ
 (Tektronix P6015)で測定し, 平均入力電力 P_{in} は高電圧
 電源の入力側に設置したパワーメータ(Yokogawa 2534)
 により測定した。

過酸化水素生成実験においては処理時間(電圧印加開始
 からの時間) t を $t=0 \sim 15$ min の間で変化させて測定を行
 った。表 1 にその実験条件を示す。

本実験で使用した水は純水製造装置で製造した抵抗率
 416 k Ω ·cm の純水と抵抗率 4.5 k Ω ·cm の水道水の 2 種類
 である。水道水を殺菌の実験で使用した場合には, 一度沸
 騰させた後, 室温に冷やし, 残留塩素を除去した。

2.2 放電生成物の分析および濃度測定

一定時間水中気泡放電を行った後の水の酸化力をヨウ化
 カリウム-澱粉法で呈色し, チオ硫酸ナトリウム滴定法で
 測定した。その際, 測定された酸化力はすべて過酸化水素
 によるものとして濃度を求めた。

また紫外線吸光度計(Shimadzu UV-1200)を用いて
 200~500 nm までの紫外線吸収スペクトルを測定した。

2.3 放電発光スペクトル分析

水中気泡放電に使う発光のスペクトル分析を行い, 生成
 されるラジカル種の同定を試みた。図 2 に示すスペクトル
 測定電極と測定装置を用いた。紫外線近傍 200~500 nm の
 発光を測定するため電極は石英管で構成した。石英管は真
 空容器と電極をかねており, 内径 13.5 mm である。電界集
 中型の針電極は, 図 1 と同様のステンレスパイプであり,
 その周囲を内径 1 mm のガラス管で囲った。対向電極とし
 て直径 13 mm のアルミニウム平板を設置し, 電界集中型電
 極と平板電極の距離は 55 mm とした。この電極をスペクト
 ル測定電極系 1 と呼ぶこととする。

波長が 500~950 nm の間は石英管にかえ直径 27.5 mm
 のガラス管を用いた。これをスペクトル測定電極系 2 と呼
 ぶこととする。電界集中型電極は同一であり, 平板電極は
 直径 27 mm のアルミニウム板, 電界集中型電極と平板電極
 までの距離は 66 mm とした。

スペクトル測定電極系 1, 2 ともに気圧は手動式真空ポン
 プを用いて $p=110 \sim 350$ Torr ($1.43 \times 10^4 \sim 4.6 \times 10^4$ Pa) と
 して実験を行った。正極性直流電圧(約 3 kV)を印加した。

放電光はモノクロメータ(JASCO Co. CT-25CP, SMD-

表 1 実験条件
Table 1 Experimental conditions.

Experiment	Solution	Resistivity [kΩ·cm]	Separator	Treatment time [min]	Supplied power [W]	Distance G [mm]	Result
H ₂ O ₂ synthesis	pure water	416	—	0-15	20 or 42	25 or 40	Fig. 4(a)-(d)
H ₂ O ₂ synthesis	tap water	4.5	—	0-15	42	40	Fig. 5
H ₂ O ₂ synthesis	tap water	4.5	○	0-15	42	40	Fig. 6
Sterilization	pure water	416	—	0-15	42	40	Fig. 9
Sterilization	tap water	4.5	—	0-15	42	40	Fig. 9
Sterilization	tap water	4.5	○	0-15	42	40	Fig. 9

25C) で分光した後、光電子増倍管 (浜松ホトニクス R374) で電気信号に変換し、A/D コンバータ (Interface AZI-3123) を通してコンピュータ (NEC PC-9801) に入力した。スペクトル 1 nm ごとに 1 kHz のサンプリングレートで 2,000 回のサンプリングを行い光強度を平均化し、波長領域としては 200~950 nm を測定した。

2.4 殺菌効果

図 1 の装置を用いて菌を浮遊させた水に水中気泡放電を行い殺菌効果を調べた。これを直接殺菌法と呼ぶ。パン酵母菌を純水あるいは煮沸した水道水にけん濁し、処理時間 $t=5, 10, 15$ min で水中気泡放電を行い、各々の条件における生菌率を測定した。またあわせて、セパレータを挿入した電極も用いて、生菌率の評価を行った。

以下に示す方法で酵母菌用フィルム状寒天培地 (3M Petrifilm 6407) で培養し酵母菌の生菌率を求めた。

i) 1 ml 内に酵母菌数が 1,500 個程度になるように酵母

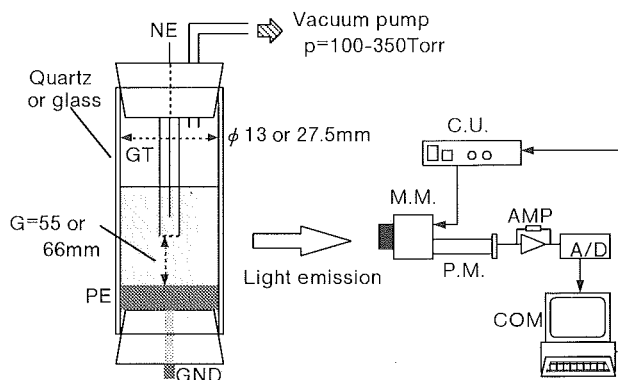


図 2 スペクトル電極系

NE: 針電極 (直流高電圧・陽極), GT: ガラス管 (内径 1 mm), PE: アルミニウム平板電極, M.M. & C.U.: モノクロメータ & コントロールユニット, P.M.: 光電子増倍管, AMP: アンプ, A/D: A/D コンバータ, COM: コンピュータ。

Fig. 2 Measurement of light emission spectrum.

NE: needle electrode (+H.V), GT: glass tube (I.D. 1 mm), PE: plate electrode (aluminum), N: needle electrode, M.M. & C.U.: monochromator & control unit, P.M.: photo multiplier, AMP: amplifier, A/D: A/D converter, COM: computer.

菌けん濁液を調製する。ii) i) で用意したサンプルから 1 ml 採取し、フィルム状寒天培地上へ塗布する。iii) i) のけん濁液を水中気泡放電にかけ殺菌処理する。iv) 処理水から 1 ml 採取し、フィルム状寒天培地上に塗布する。v) ii) と iv) のフィルム状寒天培地を 25°C で約 72 時間培養する。vi) ii) で発芽したコロニー数を初期生菌数 N_0 として iv) で発芽したコロニー数 $N(t)$ を下式を用いて生菌率 η を求めて評価する。

$$\eta = \frac{N(t)}{N_0} \times 100 \% \quad (1)$$

つぎに純水あるいは煮沸した水道水を用い、過酸化水素濃度が約 16 ppm になるまで水中気泡放電を行った後、酵母菌を加え、殺菌効果の測定を行った。この方法では菌は水中気泡放電にさらされないで、間接殺菌法と呼ぶ。間接殺菌法による殺菌効果を以下の手順で評価した。

i) 純水および煮沸した水道水で水中気泡放電を発生させ過酸化水素濃度約 16 ppm の酸化力のある水を調製する。ii) 純水 0.5 ml 中に菌数が 75,000 個程度になる酵母菌けん濁液を用意する。iii) 酵母菌けん濁液を 0.5 ml 採取し、i) で調製した酸化力のある水 50 ml に混ぜる。iv) 混ぜはじめたときを $t=0$ min とし、上記混合溶液から 5 min 経過ごとに 1 ml 採取し、フィルム状寒天培地に塗布する。 $t=0 \sim 30$ min とした。v) 菌を塗布したフィルム状寒天培地を 25°C で約 72 時間培養し、 $t=0$ min で発芽したコロニー数を初期生菌数 N_0 として $t=0 \sim 30$ min それぞれにおいて発芽したコロニー数 $N(t)$ を式(1)を用い生菌率 η を求めた。

3. 結果と考察

3.1 水中気泡放電発生の様子

電界集中型電極へ電圧を印加すると針電極先端で電気分解が始まり気泡が生じる。気泡が成長しガラスチューブ内に広がると水中気泡放電が始まる¹⁾。水中気泡放電の開始とともに気泡が膨張し、気泡がガラスチューブから排出されると放電が消失する。しばらくすると再び電気分解が始

まり水中気泡放電を繰り返す。純水を用いた場合は放電の様子がはっきり目視観察できたが、水道水の場合、放電の持続時間が非常に短く目視観察するのは困難であった。また、実験後の水を攪拌して水の温度を測定したところ、純水、水道水とも温度は 38°C 以下であった。

3.2 過酸化水素の生成

水中気泡放電により酸化力を有する水の生成が可能であった。これは紫外線吸光分析などから、過酸化水素の生成によるものである。純水を用い、電圧印加開始からの処理時間 t 、電極間距離 G 、入力電力 P_{in} を変化させたときの過酸化水素濃度を図3(a)~(d)に示す。縦軸は濃度、横軸は処理時間 t である。この実験条件の範囲においては、 $G=40\text{ mm}$ 、入力電力 $P_{in}=42\text{ W}$ のときが最も高濃度である。電極間距離 G によらず処理時間 t が 10 min 以上では、過酸化水素濃度が飽和し、ほとんど増加しないことも判明した。図3(b)と(d)のように電極間距離 G は同一で入力電力 P_{in} が異なる場合の結果を比較すると、 P_{in} の大きいほうが濃度が高くなっている。また、 P_{in} が同一で電極間距離 G の異なる(c)と(d)を比較すると、 G が小さく電界強度が高い(c)の条件のほうが放電が強くなり過酸化水素濃度が高くなると思われたが、実際には G が大きいほうが濃度が高い結果が得られた。目視観察より、 $G=25\text{ mm}$ では放電頻度が少なく、 $G=40\text{ mm}$ のほうが高頻度でありかつ放電持続時間も長い。このことが $G=40\text{ mm}$ のほうが高濃度となった原因である。

煮沸した水道水を用いたときの過酸化水素濃度の測定結果を図4に示す。条件としては純水において最も過酸化水

素濃度が高かった、 $G=40\text{ mm}$ 、 $P_{in}=42\text{ W}$ を採用した。処理時間 t は最大 15 min とした。水道水での過酸化水素濃度は純水に比べ極めて低い値となった。この原因は過酸化水素が水道水中の鉄イオン等の不純物の酸化、あるいは対向するアルミ対向電極の酸化に使われたためであろうと思われる。セパレータを電極間に挿入することで対向電極の酸化は防ぐことができると考え、図1に示すセパレータを用いた。 $G=40\text{ mm}$ 、 $P_{in}=42\text{ W}$ における水道水での過酸化水素濃度を図5に示す。セパレータの使用により過酸化水素濃度を高めることが可能であるという結果が得られた。

純水を用いた場合にもセパレータを挿入した実験を行った。この場合、純水が針電極側にセパレータを通して引き込まれ、セパレータ内外の水面の高さの差が 30 mm 以上となった。このためセパレータ内部の純水が容器からあふれてしまい、実験ができなかった。この原因はまだ判明しておらず、その説明は今後の課題である。

3.3 紫外線吸光による生成物測定

水中気泡放電による酸化力がどのような活性酸素種に由来するか紫外線吸光光度計で調べた。実験に純水を用いた場合の実験前後の紫外線スペクトルの差スペクトルを図6に示す。縦軸は吸光度、横軸は波長を示している。 $G=40\text{ mm}$ 、 $P_{in}=42\text{ W}$ 、 $t=15\text{ min}$ の条件で処理したサンプルを用いた。その結果、波長 210 nm 付近に吸収ピークが存在する

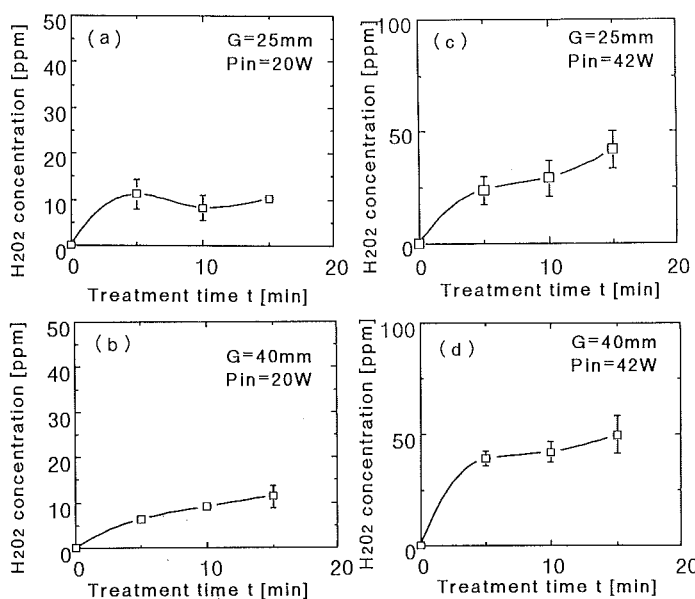


図3 純水使用時の水中気泡放電による過酸化水素生成

Fig. 3 H_2O_2 synthesis by discharge in pure water.

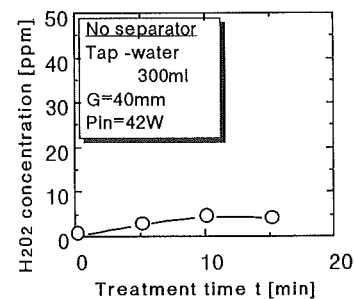


図4 水道水使用時の水中気泡放電による過酸化水素生成

Fig. 4 H_2O_2 synthesis using tap-water.

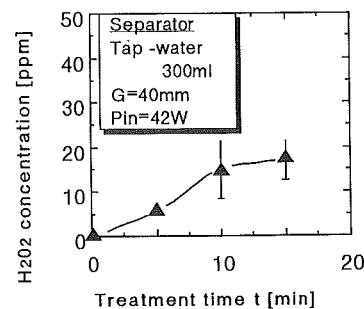


図5 セパレータを用いた純水での水中気泡放電による過酸化水素生成

Fig. 5 H_2O_2 synthesis using separator.

ことが判明した。この波長付近にピークが現れる物質は、本実験系においては過酸化水素、もしくは溶存窒素と酸素ラジカルから生じる硝酸、亜硝酸のいずれかである。過酸化水素、オゾン水、硝酸、亜硝酸の吸収ピークを表 2^{14,15)} に示す。紫外線吸光度から過酸化水素と硝酸、亜硝酸の区別をつけることは難しいが、超純水製造装置により作った純水を真空装置で脱気した後に水中気泡放電を行った本実験では硝酸あるいは亜硝酸の生成は考えにくい。また、電気分解で生成された酸素を気泡中で放電しているため、オゾン水が生成している可能性があるが、オゾン水の吸収ピークである 265 nm 付近にはピークが測定されず、また水中気泡放電後の水からオゾン特有の刺激臭も認められなかったことから、オゾン水の生成も無視できる程度であると思われる。従って純水では水中気泡放電により過酸化水素が生成されていると思われる。水道水には硝酸あるいは亜硝酸が数 ppm 存在しているため、吸収ピークが過酸化水素と

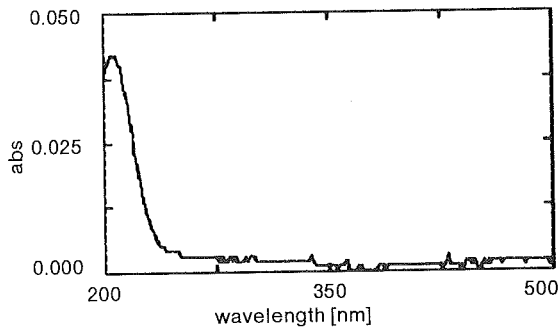


図 6 純水での水中気泡放電後の紫外線吸収差スペクトル
Fig. 6 Difference of ultra-violet absorption spectrum of pure water after the discharge.

表 2 各分子の紫外線吸収ピーク
Table 2 Ultra-violet absorption each molecules.

Molecule	Absorption peak [nm]
O ₃	265
H ₂ O ₂	215
NO ₃ ⁻	214
NO ₂ ⁻	214

重なるが、純水の場合と同様、水中気泡放電による酸化力の原因は過酸化水素の生成によるものと考えられる。

3.4 水中気泡放電の発光スペクトル

正極性の直流電圧を印加したときの純水中の水中気泡放電の発光スペクトルを図 7 に示す。横軸は波長、縦軸は放電発光強度の平均値を表している。309 nm, 656.3 nm^{3,16)} にそれぞれ OH ラジカルと H α のスペクトルが観察された。酸素のスペクトル (777 nm^{3,16)}) は観察されなかった。OH ラジカルと H α のスペクトルが観察されることから、電気分解により生じた酸素気泡内に水蒸気が高濃度で存在しており、これが放電により分解され OH ラジカルおよび水素を生じていることが推察できる。気泡内部で生じた OH ラジカルは水に溶解込み過酸化水素となる。

3.5 殺菌効果

直接殺菌法の結果を図 8 に示す。縦軸は生菌率 η 、横軸は処理時間 t を表している。純水、煮沸した水道水、および水道水を用いセパレータを挿入した条件での結果である。どの条件においても処理時間 t が増加すると生菌率が低下することが確認された。水道水でセパレータを挿入した条件において、 $t=5$ min で生菌率が 100% を越えているが、これはセパレータであるフィルタに付着した菌が、培養用のサンプルを回収する際に振動などで浮遊し誤差となったのではないと思われる。

殺菌時の過酸化水素濃度の測定結果を図 9 に示す。直接殺菌法では水に菌が浮遊しているため、水中気泡放電で生成された過酸化水素が菌の殺菌と菌表面の有機物の酸化に使われると思われる。したがって殺菌時の過酸化水素濃度は、菌を含まない水で水中気泡放電を行ったときの過酸化水素濃度に比べ (図 3, 5 参照)、低い値となるとと思われる。

間接殺菌法の結果を図 10 に示す。純水を用いセパレータなしで水中気泡放電を行った後のサンプルと、煮沸した水道水を用いセパレータを挿入し放電を行ったサンプルに酵母菌をさらして殺菌効果を調べた結果である。両サンプルとも過酸化水素濃度約 16 ppm とした。また、30%過酸化水素 (nacalai tesque) を純水で希釈し、濃度 16 ppm とし

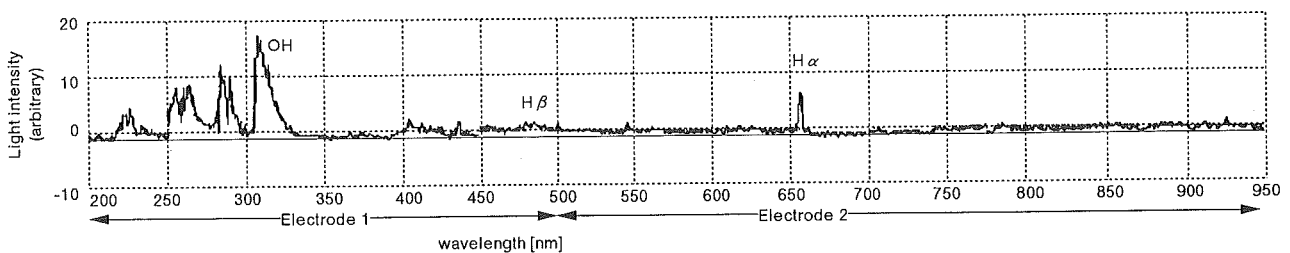


図 7 純水での水中気泡放電発光スペクトル
Fig. 7 Light emission spectrum of discharge in bubble using pure water.
 $p=110-350$ Torr ($1.43 \times 10^4-4.6 \times 10^4$ Pa), glass tube inner diameter 1 mm, Electrode 1 : quartz, Electrode 2 : glass.

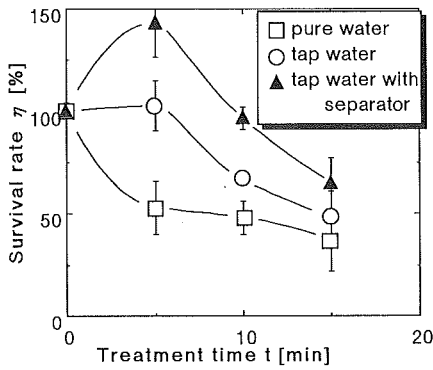


図 8 水中気泡放電による直接殺菌
Fig. 8 Direct sterilization using discharge inside bubble.

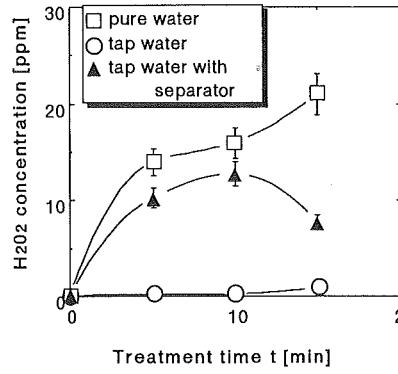


図 9 直接殺菌法における過酸化水素濃度
Fig. 9 H₂O₂ concentration after direct sterilization.

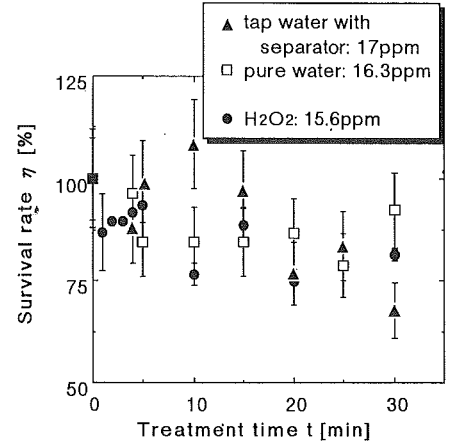


図 10 水中気泡放電により生成した過酸化水素水による間接殺菌
Fig. 10 Indirect sterilization using H₂O₂ water generated by the discharge in bubble.

たサンプルの殺菌効果もあわせて示す。上記3種のサンプルともに処理時間と殺菌効果の関係はほぼ同じであった。

直接殺菌法と間接殺菌法を比較すると、前者のほうが殺菌効果が高かった。これは放電により発生した酸化力の大きいOHラジカルが直接反応する可能性があること、あるいは針電極付近の不平等電界によって酵母菌が誘電泳動力で移動し放電による紫外線を強く受けること、などの可能性が考えられる。一方、間接殺菌法では3者ともにほぼ同じ結果であり、過酸化水素濃度により殺菌効果が支配されている。

水中気泡放電により生成された低濃度過酸化水素水は市販の過酸化水素と異なり安定化剤が含まれないため、分解が速く残留が少ないことが期待できる。このため日常的に使用し、殺菌濃度の増加を抑えるような使用が可能であると思われる。過剰な殺菌を行わず、適当な制菌を行うための濃度および分解速度と残留の関係を求めることは本方式適用にあたっての課題である。

4. まとめ

水中気泡放電を用いて酸化力を有する水が生成された。さらにその殺菌効果を調べた結果、以下の結論が得られた。

- (1) 水中気泡放電で生成される水の酸化力は過酸化水素によるものである。
- (2) 純水を用いたほうが不純物を含む水道水より高い濃度の過酸化水素が生成される。
- (3) セパレータを挿入することで水道水の場合の過酸化水素濃度を増加させることが可能である。
- (4) 水中気泡放電により、水中に浮遊する酵母菌の濃度を減少させることが可能であった。
- (5) 水中気泡放電により生成された低濃度過酸化水素水(約16 ppm)の殺菌効果も確認できた。

貴重な御討論を頂いた中部電力株式会社電気利用技術研究所の岩尾憲三氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 倉橋正人, 桂 進司, 水野 彰: 静電気学会誌, **20** (1996) 357
- 2) J.S. Clements, M. Sato and R.H. Davis: IEEE Trans. Ind. Appl., **IA-23** (1987) 224
- 3) 孫 冰, 佐藤正之, 原野安士: 静電気学会講演論文集 '96, p. 199, 静電気学会 (1996)
- 4) A.K. Sharma, B.R. Locke, P. Arce and W.C. Finney: Hazard. Waste Hazard. Mater., **10** (1993) 209
- 5) A.R. Denaro and A. Hickling: J. Electrochem. Soc., **105** (1958) 265
- 6) Y. Kanzaki, N. Nishimura, J. Toba, M. Konuma and O. Matsumoto: Denki Kagaku, **57** (1984) 126
- 7) 赤澤ほか: 第5版化学便覧応用化学編, p. I-708, 日本化学会編, 丸善 (1995)
- 8) 佐々木熊三, 牟田明德: 電池・放電化学, p. 207, 佐々木熊三, 牟田明德編, 日刊工業新聞社(1961)
- 9) A. Mizuno, K. Shimizu, T. Matsuoka and S. Furuta: IEEE Trans. Ind. Appl., **31** (1995) 1463
- 10) 藤山雄一, 金 賢夏, 奥本 衛, 木下勝弘, 水野 彰: 静電気学会講演論文集 '96, p. 191, 静電気学会 (1996)
- 11) J. Feng, D.C. Johnson, S.N. Louery and J.J. Carey: J. Electrochem. Soc., **141** (1994) 2708
- 12) 岩沢篤郎, 中村良子: 臨床と微生物, **20** (1993) 469
- 13) 岩沢篤郎, 中村良子: Expert Nurse, **10**(7) (1994) 40
- 14) 飯田芳男ら: 分析化学便覧, p. 25, 日本分析化学会編, 丸善 (1971)
- 15) 及川紀久雄: イオンクロマトグラフィ, p. 27, 武藤義一, 及川紀久雄編, 講談社 (1983)
- 16) R.W.B. Pease and A.G. Gaydon: The Identification of Molecular Spectra, p. 170, 257, 264, Chapman and Hall, London (1976)