技術総説

雨水成分の分析法 (3)

——基本操作と問題点——

Analysis of Chemical Composition in Rainwater

玉置 元則*・平木 隆年*・光木 偉勝*・松本 光弘**

目	次
1. はじめに	4. 雨水分析法の比較
2. 分析に供する雨水試料	5. 成分分析上における問題点
3. 雨水成分の基本的な分析法	6. おわりに

(本号所載はゴジックの分)

4. 雨水分析法の比較

4.1 雨水分析法の問題点と注意点

表7に雨水成分の各分析法が固有に持っている問題点と分析操作上での注意点を示す。

なお、雨水採取時における注意点については、すでに詳細に述べたが⁶⁾、とりわけロート（受器）の洗浄は重要である。特にpHの値はロート（受器）の洗浄状態に左右されやすく、ふたが自動開閉できる装置を用いても、洗浄を十分に行わない場合には、前回の降雨のpH（あるいは酸性ガスの吸収）の影響を受けることが多い。このことは、特に小雨、低pH降雨さらには降雨間隔の短い時、あるいは大気汚染物質の高濃度時に注意をはらう必要がある。⁴⁰⁾

4.2 IC法と従来法との比較

雨水中イオン成分をIC法と従来法（ F^- ：アリザリンコンプレクソン法、 Cl^- ：チオシアン酸第二水銀法、 NO_3^- ：サリチル酸ナトリウム法、 SO_4^{2-} ：グリセリン・アルコール法、 Na^+ 、 K^+ ：炎光光度法、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ：フレイム原子吸光法、 NH_4^+ ：インドフェノール法）の2種の方法により測定し、その分析値を比較した¹⁸⁾。

表8に両法の検出限界を比較して示す。また表9に、採取した雨水試料（奈良， $n=113$ ）について、両法で測定した各イオン成分の平均濃度を示す。

測定対象イオンのほとんどが $1\mu g/ml$ あるいはそ

表7 雨水分析法の問題点と分析操作上での注意点

項 目	問 題 点, 注 意 点
pH	中性域での指示値不安定（特に、イオン強度が小さい時）、電極からKClが溶出するから、pHを測定した試料で Cl^- 等の分析をしない。
SO_4^{2-}	比濁法は感度が悪いので、低濃度については信頼性が低い。
NO_3^-	サリチル酸ナトリウム法は硫酸、40% NaOH水溶液の使用等危険な操作が多い。また、室内が低温の時、NaOHが固化する（あたためて分析）。
Cl^-	使用する蒸留水等に Cl^- のブランク量が多い。特に、チオシアン酸第二水銀法での低濃度分析の際には、注意しないとマイナスの値を示すことがある。Hgを試薬として用いるため、後処理が必要。
NH_4^+	インドフェノール法での分析では、発色過程は恒温槽を用い、一定温度で操作した方がよい。
Na^+	Na^+ 分析用試料はガラス容器に保存しないこと。
K^+	Na^+ の妨害を除くためCsClを添加する。
Al^{3+}	ガラス容器から Al^{3+} が溶出する（特に0.02% H_2SO_4 溶液にすると、5日間で $0.16 \sim 0.28\mu g/ml$ の Al^{3+} が溶出し定量できない）。
Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} 等	添加する HNO_3 、 H_2SO_4 等の試薬ブランクがある。必ず分析時毎に試薬ブランクを厳密に分析する必要有り。

* 兵庫県公害研究所 Motonori TAMAKI, Takatoshi HIRAKI, Hidekatsu MITSUGI

** 奈良県衛生研究所 Mitsuhiro MATSUMOTO

表 8 I C 法と従来法の検出限界¹⁸⁾

イオン	I C 法 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	従 来 法 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
F ⁻	0.01	0.02
Cl ⁻	0.01	0.05
NO ₂ ⁻	0.03	—
SO ₄ ²⁻	0.1	—
NO ₃ ⁻	0.06	0.1
SO ₄ ²⁻	0.05	1.0
Na ⁺	0.02	0.01
K ⁺	0.07	0.01
Ca ²⁺	—	0.01
Mg ²⁺	—	0.005
NH ₄ ⁺	0.03	0.01

表 9 I C 法と従来法による雨水中
イオン成分の分析値の比較¹⁸⁾ (奈良, n=113)

イオン	I C 法 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	従 来 法 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	I C 法/従来法
F ⁻	0.05 ± 0.04	0.05 ± 0.03	1.00
Cl ⁻	1.32 ± 2.80	1.22 ± 2.85	1.08
NO ₂ ⁻	n.d.*)	—	—
SO ₄ ²⁻	n.d.	—	—
NO ₃ ⁻	1.12 ± 1.81	1.0 ± 1.9	1.10
SO ₄ ²⁻	2.40 ± 2.82	2.2 ± 3.2	1.09
Na ⁺	0.58 ± 1.48	0.50 ± 1.34	1.16
K ⁺	0.23 ± 0.27	0.20 ± 0.29	1.15
Ca ²⁺	—	0.39 ± 1.21	—
Mg ²⁺	—	0.07 ± 0.18	—
NH ₄ ⁺	0.52 ± 0.74	0.46 ± 0.61	1.13

*) 検出されず

れ以下という低濃度であるが、表10に見られるように、検定の結果からは、1%の有意水準で平均値に有意差はなく、また相関係数も1%の有意水準で正の相関を示している。したがって、両法による測定値の差異

表10 I C 法と従来法とで分析した雨水
中イオン濃度のt-検定(t_0)、相
関係数(r)と回帰式($y = ax + b$)¹⁸⁾

イオン	t_0	r	a	b
F ⁻	2.44	0.72	0.73	0.02
Cl ⁻	2.55	0.99	0.99	-0.08
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	2.29	0.99	1.07	-0.16
SO ₄ ²⁻	2.51	0.98	1.10	-0.41
Na ⁺	2.38	0.99	0.90	-0.02
K ⁺	1.66	0.83	0.87	0.00
Ca ²⁺	—	—	—	—
Mg ²⁺	—	—	—	—
NH ₄ ⁺	2.33	0.93	0.76	0.07

n: 試料数 = 113, P: 有意水準 = 0.01,

 ϕ_1, ϕ_2 : 自由度, $\phi_1 = n - 1, \phi_2 = n - 2$, $t(\phi_1, P)$: $\phi_1, P = 2.623$ での t-分布, $r(\phi_2, P)$: $\phi_2, P = 0.25$ での相関係数.

はほとんどないものと思われる。

しかしながら、検出限界では、IC法は従来法に対し、SO₄²⁻で20倍、NO₃⁻で2倍、Cl⁻で5倍、F⁻で2倍まざっている点、ならびに実際の雨水においては、低濃度のSO₄²⁻の出現例(従来法の検出限界である1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下)が多い点を考慮すれば、雨水中のアニオン測定にはIC法がまざっていると結論される。さらに、分析操作の簡便、迅速性を合わせ考えるとIC法の利点は極めて大きいと言える。

一方、IC法によるカチオンの測定においては、Na⁺, K⁺, NH₄⁺とCa²⁺, Mg²⁺を同時に定量できない欠点がある。後者の両イオンに対しては高感度の原子吸光法が適している。

これらのことから考えて、雨水中のイオン分析では、

表11 SO₄²⁻ イオンの分析法の比較($\mu\text{g}/\text{ml}$)

分析法	グリセリン・アルコール法 ⁴⁾	トリン法 ¹⁹⁾	2-アミノペリミジン法 ¹⁷⁾	クロム酸バリウム法 ²⁹⁾	クロラニル酸バリウム法 ³⁰⁾	イオンクロマト法 ¹⁸⁾
感 度	1	0.2	0.05	0.3	0.01	0.05
定量範囲	1 ~ 100	0.3 ~ 12	1 ~ 20	1 ~ 50	0.2 ~ 4	0.05 ~ 50
長 所	簡便	高感度	簡便, 高感度	簡便	高感度 (種々の改良法有り) ³¹⁾	少量の試料で多成分を高感度で同時分析できる
短 所	感度が悪い	試料の前処理が必要	過酸化物の妨害を受ける	生成した硫酸バリウム等の沈殿を除去する必要がある	生成した硫酸バリウム等の沈殿を除去する必要がある	装置が高価

アニオンについてはIC法, カチオンについては従来法で行うのがよいと思われる。

4.3 SO_4^{2-} イオン分析法の比較

前節でIC法と従来法とを比較したが, その従来法も種々の方法が用いられている。ここでは, 分析例も多く, かつ分析法が多岐にわたっている SO_4^{2-} の場合を見てみる。

わが国の SO_4^{2-} 分析には, グリセリン・アルコール法がもっとも多く用いられている。IC法が普及してきた現在においてもその傾向は変わらないと思われる。しかしながら, 本法は簡便ではあるが, 感度が悪いいため, 雨水成分データの詳細な解析の必要性が増すとともに, より感度のよい分析法の採用が検討されてきた。それらには, トリン法, 2-アミノペリミジン法, クロム酸バリウム法, クロラニル酸バリウム法が含まれる(表11)。

表11に見られるように, 各法は感度の点でグリセリン・アルコール法にまさっているものの, 一概に優劣をつけがたいのが現状のように思われる。そのうちでも, 2-アミノペリミジン法は比較的簡便で精度よいデータが得られる。また, クロラニル酸バリウム法は非常に感度がよいため, 簡便に用いるための種々の改良法が示されるようになってきた³¹⁾。

5. 成分分析上における問題点

5.1 雨水試料の安定性

(1) 雨水中に含まれる粒子状物質からの金属成分の溶出

粒子状物質から雨水への金属成分の溶出を調べるために, それぞれの雨水を採取後直ちに HNO_3 試料(HNO_3 試料)と HNO_3 しない試料(未 HNO_3 試料)に二分し, 一定時間経過後に両者の濃度の差異を調べた(表

12)³²⁾。

Na^+ , K^+ の未 HNO_3 試料と HNO_3 試料の濃度間には差がほとんどなく, その濃度比は1.00に近似し, 統計的にも差が認められなかった。一方, Ca^{2+} と Mg^{2+} についての濃度比は, それぞれ1.41と1.24を示した。統計的にも有意の差が認められ, 粒子状物質からの溶出が推定された。なお, Ca^{2+} の濃度比は変動係数が大きく, 試料による濃度変動が大きいことがわかる。

したがって, 正確な金属成分の分析値を得るためには, HNO_3 によって粒子状物質を除去することが必要と思われる。

(2) 雨水中で化学反応を起す成分

大気中または雨水中で SO_x あるいは NO_x から生成される SO_3^{2-} と NO_2^- イオンは不安定であり, 酸化されやすいとされている。水溶液中5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ SO_3^{2-} , 30℃の実験では, 1週間後にすべて SO_4^{2-} に酸化された。また, 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Fe^{3+} イオンを添加した系では反応は速くなり, 図-11に見られるように, 30℃, 3時間で SO_3^{2-} の70%が SO_4^{2-} に酸化された¹⁸⁾。

図-11 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Fe^{3+} 溶液中の SO_3^{2-} 濃度減少速度¹⁸⁾
 $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 5 \mu\text{g}/\text{ml}$

表12 雨水中に含まれる粒子状物質からの金属成分の溶出

(神戸, 1984, 一雨全量採取, $n = 46$)

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
未 HNO_3 試料の濃度(A) / HNO_3 試料の濃度(B) 比	1.41 $\pm$ 0.42	1.24 $\pm$ 0.19	1.05 $\pm$ 0.18	1.04 $\pm$ 0.17
変動係数 (%)	30.1	15.6	17.1	16.7
(A/B) 比の有意性*)	$t_0 = 6.508$ 有	$t_0 = 8.276$ 有	$t_0 = 1.852$ 無	$t_0 = 1.538$ 無

*) A と B に差がなければ $A/B = 1.00$ となることから t 検定した。すなわち

$$t_0 = \frac{\bar{x} - \mu}{\sqrt{V/n}} \text{ を計算} (\mu = 1.00) \text{ して, } t(45, 0.01) = 2.704 \text{ と比較した。}$$

雨水中の SO_3^{2-} の酸化は、太陽光線、温度の上昇、溶存酸素、Fe、Mn等の触媒作用等の因子によって促進されるものと考えられる。ちなみに奈良では一年を通じ、雨水中の SO_3^{2-} 濃度は検出限界 ($0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$) 以下であった。

しかしながら、降雨時に試料を採取し、直ちにあるいはホルムアルデヒドを $1 \text{ ml}/\ell$ の割合で加え、pHを中性またはpH10以下で SO_3^{2-} を固定した後、1 mlのサンプルループあるいは濃縮カラムの使用により、IC法による雨水中の SO_3^{2-} 測定は可能になるように思われる。

一方、雨水中の NO_2^- はpHが低下するほど濃度減少は速く、pH 3, $[\text{NO}_2^-]_0 = 0.03 \mu\text{g}/\text{ml}$ の条件では、5日で NO_2^- 濃度は半減する³³⁾。しかしながら、通常の条件では SO_3^{2-} に比べて安定で、採取後直ちに分析すれば、ほぼ正確な分析値が得られる。

(3) 雨水中主成分の安定性

主に、pH, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ の安定性について詳しく調べられている³⁴⁾。

これらのうち、ほとんどの成分は、ポリエチレン容器中、冷暗所で5～6年保存しても安定であり、濃度減少しない。また、1年程度室内放置すると、pHの明らかな上昇が認められている。一方、閉鎖系のガラス容器に入れた雨水は、室内に1か月程度放置しても、ほとんどの成分は濃度変化しない(図12)。しかしながら、いずれの条件においても、例外的にpHと NH_4^+ 濃度が大きく変化する試料が存在する。

このように通常の雨水の分析では、主成分は安定で

図-12 採取した雨水のpHと導電率(EC)の経時変化

神戸, 1983, 2, 分取。
ガラス製容器中, 室内放置

ある。ただし、雨水成分の濃度の変化をもたらす因子は光、温度、共存粒子、ガスの溶解と考えられるので、考慮する必要がある。

5.2 分析における妨害の除去 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 分析を例にして)

雨水に含まれるイオン成分は濃度が低いため、成分分析における妨害は少ない。ここでは高濃度の Al^{3+} 、 SO_4^{2-} あるいは PO_4^{3-} 等の共存により妨害を受けるとされている Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の分析について見てみる。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の定量には原子吸光法がもっともよく使われる。 Ca^{2+} 分析にあたっては共存物質による干渉が多く、その除去が一般に必要である³⁵⁾。一方、 Mg^{2+} 分析には干渉も非常に少なく、また分析を行う上での問題点も少ないとされている。しかしながら、共存元素等による干渉は Ca^{2+} の場合より小さいものの、ある程度は存在する³⁵⁾。この共存物質による妨害をランタン(La)またはリチウム(Li)溶液等の添加によって抑制できることが知られており^{19), 36)}、最近いくつかの検討結果も報告されている³⁷⁾。

表13に、雨水分析におけるランタン溶液の添加の有無による分析値の差異を示す³²⁾。この場合、ランタン溶液は雨水試料5 mlに $500 \mu\text{g}/\text{ml}$ LaCl_3 2 mlを添加した⁴⁾。

表13 LaCl_3 溶液添加による雨水中 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン分析における妨害の抑制

	Ca (LaCl_3 添加噴霧 直接噴霧)	Mg (LaCl_3 添加噴霧 直接噴霧)
一雨全量採取 汚過試料	0.99 ± 0.14 (n=57)	0.98 ± 0.14 (n=57)
一雨全量採取 未汚過試料	1.13 ± 0.17 (n=46)	1.00 ± 0.11 (n=46)
汚過式一週間 採取試料	1.26 ± 0.10 (n=16)	

表13に見られるように、 Ca^{2+} 分析については、一雨全量採取した汚過試料では LaCl_3 溶液の添加は必要でないと言える。しかし、未汚過試料や一週間採取試料では LaCl_3 溶液添加の方が高い値を示す。また、他の汚染物質も高いと考えられる高濃度域でその傾向が顕著であることから³²⁾、妨害抑制のために LaCl_3 溶液を添加すべきと思われる。

一方、JIS K0102(工場排水試験方法)³⁶⁾では Mg^{2+} 分析においても、 LaCl_3 溶液を添加することになっているが、表13に示されるように、雨水試料ではその添加の必要性は認められなかった。

表14 雨水のpHとイオン強度との関係

pH	EC	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ Cl ⁻	NH ₄ ⁺ Ca ²⁺ Mg ²⁺ K ⁺ Na ⁺	アニオンの和	カチオンの和	降雨量	採取時期
	μS/cm	μg/ml	μg/ml	μequiv/ml		mm	
6.3	15	1.9 1.3 0.31	0.14 0.06 <0.005 0.13 2.1	0.069	0.104	21.0	1983, 秋*)
6.3	98	7.6 8.8 5.3	1.3 6.1 0.64 0.70 2.4	0.450	0.550	1.0	1984, 夏
6.4	170	20 37 13	1.3 14 1.7 1.5 9.2	1.37	1.35	0.5	"
6.3	310	13 0.52 87	0.14 1.5 4.9 22 41	2.72	2.33	9.0	"
4.2	16	1.2 0.26 2.2	0.07 0.06 0.10 0.13 1.2	0.091	0.134	229.0	1983, 秋
4.2	28	2.8 1.9 0.40	0.70 0.20 0.041 0.08 0.09	0.101	0.124	13.0	1984, 夏
4.2	71	9.7 8.7 3.6	1.5 3.3 0.36 0.54 1.2	0.444	0.407	0.5	"
4.2	320	49 18 67	4.3 18 2.8 3.8 27	3.20	2.70	0.5	1984, 冬

神戸地域, *) 山間部

また、Na⁺、K⁺の原子吸光法または炎光光度法による定量に際しても、両元素相互に干渉しあい正の誤差を生じるが、セシウム (Cs) 溶液の添加によって干渉を抑制できることが知られている^{35), 37)} 通常の雨水においては、Na⁺濃度がK⁺濃度に比べて多量に含まれるため、Na⁺分析ではK⁺の干渉はほとんど無視できる。しかし、K⁺分析ではNa⁺の干渉が大きくCsCl溶液の添加 (雨水試料 5 mlに5,000 μg/mlCsCl 1 mlを添加) が必要である。³²⁾

5.3 イオン強度の小さい試料

イオン強度の小さい試料 (濃度の低い試料) は、イオン強度の大きい試料に比べて、検出限界付近の値を測定するため、精度の確保が困難であり、測定誤差が生じやすいので、注意が必要である。

たとえば、pHやECのような電気的測定では、溶液中を流れる電流が少ないため、電極の状態等の影響を受けやすく、イオン強度の大きい試料では、まったく誤差を生じない測定条件でも、イオン強度の小さい試料の場合大きな誤差となりうる。

一方、pHはアニオンとカチオンのバランスによって決まるため、イオン強度の小さな雨水でも低いpHを示す場合がある。表14にその一例を示す。

なお、pH測定値を評価する場合、イオン強度の大小によって、同じ値でも意味が異なる。

5.4 分析値の信頼性の確認

分析したデータの信頼性を確認することは極めて重要である。個々の雨水試料についての確認は、主にイオンバランスを用いて行われている⁷⁾。それ以外に導電率の値を用いる方法もある³⁸⁾。

雨水中のカチオンの総和 (T-⊕と略記, H⁺+NH₄⁺+Na⁺+Ca²⁺+K⁺+Mg²⁺+……) とアニオンの総和 (T-⊖と略記, SO₄²⁻+NO₃⁻+Cl⁻+

……) を当量単位で表現した時、両者は等しくなり、その比は1になるはずである。このイオンバランスは、分析精度の向上とともに、1に近い値として示されつつあり、分析値の信頼性の尺度として用いうる。たとえば、図-1, 2のように、T-⊕とT-⊖との関係を図示して調べるとか、T-⊕/T-⊖比を計算し、その値が1から大きくずれる試料についてチェックするとかされている*)。

次に、導電率を用いる確認法の一例を示す。2.4で述べたように、雨水中主成分の濃度から、それぞれのイオンの水溶液中の極限当量電導度 (表15) を用いて、雨水の導電率の値 (ECcal) を算出することができる。

表15 各イオンの極限当量イオン電導度 (25℃)³⁹⁾
(cm²・Sint)

カチオン	λ ⁺	アニオン	λ ⁻
H ⁺	349.81	½ SO ₄ ²⁻	80.02
NH ₄ ⁺	73.55	NO ₃ ⁻	71.46
½ Ca ²⁺	59.50	Cl ⁻	76.35
Na ⁺	50.10	½ CO ₃ ²⁻	72
K ⁺	73.50	½ SO ₃ ²⁻	72
½ Mg ²⁺	53.05	HCO ₃ ⁻	44.5

導電率: EC (s) とすると、

$$A=1,000 \cdot EC/c \quad (c: \text{当量濃度})$$

$$1,000 \cdot EC = \lambda H^+ \cdot [H^+] + \lambda NH_4^+ \cdot [NH_4^+] + \dots$$

$$\lambda SO_4^{2-} \cdot [SO_4^{2-}] + \lambda NO_3^- \cdot [NO_3^-] + \dots$$

このECcalと実測した導電率の値 (ECmeas) との関係を図-13のように図示あるいはECcal/EC

*) 低濃度の試料については個々の成分のデータの信頼性が低いため、1から大きくずれる試料も多い。また、極めて低いpHの試料についてはHSO₄⁻の補正、高いpHの試料についてはHCO₃⁻の補正が必要である⁷⁾。

図-13 実測した雨水のEC値 (ECmeas) と雨水成分濃度から計算して求めたEC値 (ECcal) との関係 神戸, 1984~1985, 全量採取, $n=57$

図-14 雨水のECcal / ECmeas と $T-\oplus / T-\ominus$ との関係 図-13と同一の試料

measの比で示して、確認することができる。

なお、図-14には、 $ECcal / ECmeas$ と $T-\oplus / T-\ominus$ との関係を示す。中心から遠く離れている試料は二種のチェックとともに異常値として確認されたことになり、図中のイオン間の関係は次のように示される。

$\ominus$ イオンが過多	$\oplus$ イオンが過多
$\oplus$ イオンが過小	$\ominus$ イオンが過小

これらの方法では、その試料のいずれか（または複数）の成分の分析値に異常があるとしか指摘できない。しかしながら、2.3で述べたように、pHを除くほと

んどの成分はECと非常により相関関係にある。このことは通常の降雨では、雨水の組成が一定していることを示している。したがって、一定区間（地域、季節）のそれぞれの成分の平均値を算出すれば、その平均的な組成比からのずれを調べることで、異常の成分がどれであるか、ある程度見つけだすことができる。

一方、図-5~7に見られるように、一定区間の雨水試料のそれぞれの成分は、一定の濃度分布を示すことが多い。したがって、このような図を用いることによって、一定時期に採取した雨水データ全体の信頼性の確認も可能である。

6. おわりに

雨水は年々酸性化しているのか、雨水の質的变化をもたらしているものは何か等を雨水データをもとにして考察しうるのは、正確な分析値が得られているという保証があつてのことである。確かに、低濃度域での分析における信頼性の確保あるいは不安定成分に対する迅速な分析法の確立等まだまだ未解決の問題はあるにせよ、雨水はもっとも分析しやすく、かつ解析しやすい環境試料の1つと思われる。それだけに、たえまない分析法の改良と、より一層の分析精度の確保が望まれる。

最後に、本稿記載に関し、適切な助言をいただいた、神奈川公害センター、牧野 宏、東京都公害研究所、古明地哲人、千葉県公害研究所、押尾敏夫、広島県環境センター、大原真由美、群馬県衛生公害研究所、関口恭一の各氏に深く感謝します。

引用文献

- 1) 酸性雨対策検討会：酸性雨に係る情報収集結果報告書，1983。
- 2) 玉置元則，環境技術，**14**，132 (1985)。
- 3) 大喜多敏一，公害と対策，**19**，1186，1287 (1983)。
- 4) 環境庁：昭和59年度酸性雨成分分析調査実施細則，1984。
- 5) 環境庁：環境測定分析法注解 I，p308，丸善，1984。
- 6) 玉置元則，環境技術，**12**，841 (1983)。
- 7) 玉置元則，平木隆年，光木偉勝，渡辺 弘，第25回大気汚染学会講演要旨集，p323 (1984)。
- 8) 玉置元則，平木隆年，渡辺 弘，大気汚染学会誌，**20**，71 (1985)。
- 9) C. C. Pratt, M. R. Coscio, S. V. Krupa, Atmos. Environ., **18**，173 (1984)。
- 10) 松本光弘，板野龍光，大気汚染学会誌，**18**，595 (1983)。
- 11) 東京天文台編：理科年表，昭和60年度版，丸善，1984。
- 12) 関口恭一，狩野和男，氏家淳雄，大気汚染学会誌，**18**，1 (1983)。

- 13) 松本光弘, 板野龍光, 大気汚染学会誌, **20**, 12 (1985) .
- 14) 江阪 忍, 谷尾桂子, 環境技術, **14**, 165 (1985) .
- 15) 環境における微量分析 (別冊化学12), p147, 化学同人, 1972.
- 16) 坂井 弘: 農業公害ハンドブック, p117, 地人書館, 1974.
- 17) 田中 茂, 楠部 匡, 岩下 宏, 橋本芳一, 日化, **1979**, 1415.
- 18) 松本光弘, 板野龍光, 大気汚染学会誌, **19**, 247 (1984) .
- 19) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, 金原出版, 1980.
- 20) 梅田弘志, 新谷幸三, 渡辺 弘, 第23回大気汚染学会講演要旨集, p265 (1982) .
- 21) 奥野年秀, 辻 正彦, 山崎富夫, 新谷幸三, 第20回大気汚染学会講演要旨集, p118 (1979) .
- 22) 平木隆年, 玉置元則, 兵庫県公害研究所研究報告, **13**, 5 (1981) .
- 23) 三重県: 昭和56年度環境庁委託業務結果報告書, “分析の自動化に関する研究” (全窒素分析装置の精度試験), 1982.
- 24) 日立製作所: ゼーマン原子吸光分光光度計分析法説明書.
- 25) 小林禧樹, 渡辺 弘, 大気汚染学会誌, **19**, 203, 209, 276 (1984) .
- 26) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, Anal. Chem., **47**, 1801 (1975) .
- 27) J. Crowther, J. McBride, Analyst, **106**, 702 (1981).
- 28) たとえば, W. F. Koch, Anal. Chem., **51**, 1571 (1979).
- 29) 岩崎岩次, 他, 日化, **79**, 33, 38, 44 (1958) .
- 30) R. J. Bertolacini, J. E. Barney, Anal. Chem., **29**, 281 (1957) .
- 31) たとえば, 栗田恵子, 青木一幸, 東京都公害研究所年報, 85 (1985) .
- 32) 光木偉勝, 他, 兵庫県公害研究所研究報告, 投稿中.
- 33) 玉置元則, 平木隆年, 日化, **1981**, 292 .
- 34) 玉置元則, 平木隆年, 第24回大気汚染学会講演要旨集, p547 (1983) .
- 35) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三編: 最新原子吸光分析, p809, 広川書店, 1980.
- 36) JIS K0102, 工場排水試験方法.
- 37) たとえば, 楠 憲一, 三谷美嶺雄, 渡辺和範, 愛媛県公害技術センター所報, **6**, 7 (1985).
- 38) 関口恭一, 第25回大気汚染学会講演要旨集, p235 (1984).
- 39) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編Ⅱ, 丸善, 1966.
- 40) 玉置元則, 他, 兵庫県公害研究所研究報告, 投稿中.