

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 100, 1986.

国立公害研究所研究報告 第100号

バックグラウンド地域における環境汚染物質の  
長期モニタリング手法の研究

Studies on the Methods for Long-Term Monitoring of  
Environmental Pollutants in the Background Regions

特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発

Development of Highly Sensitive and Selective Analytical Methods  
for Measurement of Pollutants in the Background Regions

昭和58～60年度 特別研究報告

Progress Report in 1983—1985

不破 敬一郎 編

Edited by Keiichiro FUWA

計測技術部

Chemistry and Physics Division

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

## 序

「モニタリング特別研究」の中の一項目である「高感度分析技術の開発」に関する中間報告が本文に収められている。

水銀、鉛、セレンはいずれも環境問題の中で又は生物圏中の元素として重要なものである。それぞれについて異なった方法により開発研究が行われて成果が得られた。そして、水銀に適用したヘリウムプラズマ発光法、鉛に適用したレーザー原子けい光法は、最も新しい分析法であり、他の元素に対しても当然用いられることが将来期待される。一方、ガスクロマトグラフィーに適用した表面電離型検出器は、環境有機物の高感度且つ迅速な新方法として注目すべきであるし、半導体レーザーを光源に用いた赤外分光法は、同じくガス状有機物の極めて選択性の高い方法として漸新である。

これらはいずれも、将来の機器による化学分析法に重要な影響を及ぼす可能性をもった報告であると考えられるので、本報告書の刊行は極めて喜ばしいことと思う。

昭和 61 年 6 月

国立公害研究所

副所長 不破 敬一郎

## 目 次

I. 本研究の意義と目的 .....	1
不破敬一郎・大槻 晃	
II. 報 文	
1. 大気圧動作型マイクロ波誘導ヘリウムプラズマ発光分析法による 天然水中の水銀の超微量分析 .....	3
野尻幸宏・大槻 晃	
2. カーボンカップアトマイザーを用いたレーザー原子けい光法による鉛の高感度分析 ...	21
古田直紀・大槻 晃	
3. セレン分析法の開発 .....	31
柴田康行・森田昌敏	
4. 表面電離型検出器のガスクロマトグラフィー； トリメチルアミン等の高感度・高選択な測定法として .....	55
藤井敏博	
5. 半導体レーザー赤外分光法による微量大気汚染物質の測定 .....	69
功刀正行・向井人史・安部喜也	

## CONTENTS

I . Necessity and purpose of the present study .....	1
Keiichiro FUWA and Akira OTSUKI	
II. Articles	
1. Analysis of ultra trace levels of mercury in lake water utilizing atmospheric pressure helium microwave induced plasma emission spectrometry .....	3
Yukihiro NOJIRI and Akira OTSUKI	
2. Laser induced atomic fluorometry with use of a carbon cup atomizer for ultra trace determination of lead .....	21
Naoki FURUTA and Akira OTSUKI	
3. Development of analytical systems of selenium .....	31
Yasuyuki SHIBATA and Masatoshi MORITA	
4. Surface ionization detector for gas chromatography : A potentially sensitive and specific method for measurements of trimethylamine and related compounds .....	55
Toshihiro FUJII	
5. Measurement of atmospheric pollutant gases with infrared laser absorption spectroscopy using a tunable diode laser .....	69
Masayuki KUNUGI, Hitoshi MUKAI and Yoshinari AMBE	

## 本研究の意義と目的 Necessity and Purpose of the Present Study

不破敬一郎・大槻 晃  
Keiichiro FUWA and Akira OTSUKI

This research report is the first one of a series of reports from the research project entitled "Studies on the Methods for Long-Term Monitoring of Environmental Pollutants in the Background Regions".

This research project was planned taking into consideration of "Global Environmental Monitoring System"(GEMS) reported by Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of International Council of Scientific Unions (ICSU). Although the GEMS contains, as components, the monitoring of atmosphere, oceans, rivers, lakes, groundwater, soils, vegetation and forest, drinking water and foods, the developments of the methodology should be most important to implement the pilot studies on the GEMS. Thus the main purpose of this research is to develop the methodology for the monitoring of national and global environmental pollution in Japan Islands.

The levels of pollutants in the background regions, which are not influenced by local human activities and its regulations, can be extremely low. Thus the developments of highly sensitive and reliable analytical methods for the monitoring of ultra trace of pollutants in all media are essential as the first step to detect the trend of changes in the baseline of pollutants. The first effort of this project was focussed upon the developments of analytical methods for the monitoring of specific pollutants in the background regions.

本研究報告は特別研究「バックグラウンド地域における環境汚染物質のモニタリング手法の研究」の一環として現在進行中の研究課題「特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発」の研究成果を中間的にまとめたものである。

全国的な、地球的規模の環境汚染をできるだけ早期に検知し警告を発するためには、環境汚染の影響が極めて少ない地域、あるいは全く影響のないいわゆるバックグラウンド地域において汚染物質をモニタリングするのが最も有効な手法と考えられており、既に外洋・南極等で観測が開

始されている。しかしながら、国外に観測地点を設置するのは種々の問題が伴うと共に、効率的ではない。我が国内で地球的規模の環境汚染が監視できるならば、より正確な情報を短い時間で提供できると共に、また経済的でもある。

バックグラウンド地域における汚染物質の濃度は極めて低く、今日の最新分析機器を用いても目的物質の濃縮操作なしに直接分析することは、多くの場合、不可能である。それ故、目的にあった高感度分析技術の開発が必要となる。分析化学的にみれば、汚染物質が極微量ではあるが、ある濃度以上存在するか、しないかを決定することは比較的容易である。しかしながら、バックグラウンド地域における汚染物質のベースライン値が増加傾向にあるのか、ないのかを決定するのは、極低濃度での測定値の精度とベースラインの変動幅と関連して極めて困難な問題になる。また図1に示すように<sup>1)</sup>、分析すべき目的化合物または元素の濃度、及び必要とされる測定値の信頼性（精度、正確さ）の程度に応じて、測定値の質の向上に払う努力量、すなわち分析コストは大きく変わる。すなわち、目的化合物・元素の濃度が低くなればなる程、測定値の高信頼性（精度、正確さ）を得るためには大変な努力と費用が必要になる。

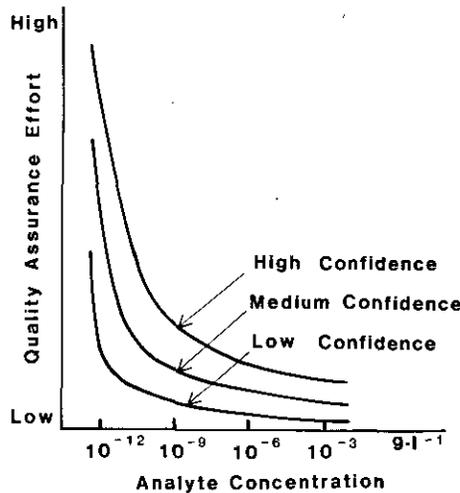


図 1 環境分析における測定値の信頼性、汚染物質濃度と分析コストの関係  
Fig. 1 Qualitative relationship of confidence, concentration, and quality assurance effort

本研究課題の目的は汚染物質のバックグラウンドレベルをできる限り容易に、高い精度で測定するための分析技術を開発することであり、それを用いてバックグラウンドレベルを決定するのが次のステップである。

#### 引用文献

- 1) L.H.Keith, R.A.Libby, W.Crummett, J.K.Taylor, J.Deegan, Jr., and G.Wentler, (1983): Principles of environmental analysis. Anal. Chem., 55, 2210-2218.

## II-1

### 大気圧動作型マイクロ波誘導ヘリウムプラズマ発光分析法による 天然水中の水銀の超微量分析

#### Analysis of Ultra Trace Levels of Mercury in Lake Water Utilizing Atmospheric Pressure Helium Microwave Induced Plasma Emission Spectrometry

野尻幸宏<sup>1</sup>・大槻 晃<sup>1</sup>

Yukihiko NOJIRI<sup>1</sup> and Akira OTSUKI<sup>1</sup>

#### 要 旨

天然水中のバックグラウンドレベルの水銀の分析のために、マイクロ波誘導プラズマ発光分析装置を用いる超高感度水銀分析法を開発した。水試料中の水銀を、スズ(II)によって還元して水銀蒸気として、金アマルガム化トラップに捕集する。加熱気化させてプラズマ光源に導入し、253.7 nm 原子発光線で水銀の定量を行う。この方法により、0.5 pgの検出限界(ブランク操作の変動の標準偏差の3倍として定義)が得られ、ng/l以下の濃度の水銀分析が50 ml程度の試料量で十分に行えるようになった。この方法によって、摩周湖湖水中の水銀の分析を行い、その中層水(30-50 mの深度)では約0.3 ng/lという著しく低い水銀濃度が観測された。

#### Abstract

A highly sensitive analytical method for the analysis of Hg in natural water samples was developed utilizing atmospheric pressure He microwave induced plasma (He-MIP) emission spectrometry. A combination of He-MIP and Hg preconcentration apparatus realized a quite high sensitivity for Hg. Mercury vapor was generated from water samples by reduction with Sn (II) and He gas purging. It was trapped with an amalgamation trap, using a Au coated pumice. The Hg vapor, removed by heating the trap, was introduced into the He-MIP. The atomic emission line of 253.7nm from the excited Hg atom in the plasma was observed with a monochromator and used for the determination of Hg. The detection limit, defined as 3 times the standard deviation of the blank operations, was 0.5 pg in 50 ml of water sample. It corresponded to 0.01 ng/l in a solution sample. The linear range of the calibration curve of this method was more than 10<sup>4</sup>, which was far wider than the

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba,  
Ibaraki 305, Japan.

conventional atomic absorption method for Hg analysis. The accuracy of the analytical method was confirmed with the analysis of a certified reference material. The improvement of the sensitivity appeared to be due to the good separation of Hg vapor from water and other concomitants, and the reduction of peak width of the introduced Hg vapor into the plasma source. The method was applied to the determination of ultra trace levels of Hg in lake water samples. The inorganic Hg concentration in sub-surface water from unpolluted Lake Mashu was found to be 0.3 ng/l. It was one of the lowest reported values for Hg in natural freshwater samples. The surface lake water contained 1.0 ng/l of it. Deep lake water also contained higher concentration of Hg than subsurface water. Both atmospheric and hydrothermal input of Hg were estimated from the results.

## 1 緒言

環境中において極めて有毒な元素である水銀の分析には、これまでも重大な関心が払われてきた。ところが、環境汚染の影響の少ない天然水中の水銀濃度は著しく低い。そのため、その信頼しうるバックグラウンド濃度の決定のためには、試料採取と処理の際の汚染に細心の注意を払った上に、極めて高感度な分析法を用いることが必要である。高感度分析法の開発される以前の水銀濃度の報告値は著しく高いことが多く、これは今日では分析の誤りであったと解釈されている<sup>1)</sup>。すなわち、高感度な分析法を用いない場合、分析種に対する高い選択性が得られず、共存成分の影響を受けて実際より高い濃度が測定されることが多い。また、高感度分析法によらなくては、試料の採取、処理における汚染の評価も不可能である。

最近になって、多くの研究者の努力によって、汚染の少ない外洋海水中的の水銀のバックグラウンド濃度が、数 ng/l あるいはそれ以下であることが分かってきた<sup>2-8)</sup>。また、国内の陸水域におけるバックグラウンド濃度も数 ng/l (ppt) 程度であると報告されている<sup>9)</sup>。

水中の微量水銀の定量のためには、冷原子吸光法 (cold vapor atomic absorption spectrometry, 以下 CVAAS と略す) を用いるのが今日の主流である。この方法では、水中の水銀を適当な還元剤により水銀原子に気化させ吸光セルに導入して、253.7 nm の水銀の原子吸収線の吸光度の測定を水銀ランプを光源として行う。水銀は常温でも原子状態で存在し得るため、特に原子化部 (化学炎, 加熱炉, プラズマなど) は必要としない。天然水試料中のような極低濃度の水銀分析には、通例、還元気化分離した水銀蒸気を、金, 銀, 冷却したガラスビーズなどの吸着剤上に捕集してから加熱脱離し、吸収セルに導入する。還元気化した水銀蒸気を、検出部に直接導入する方法は、比較的少量試料 (数 ml 程度) に適しており、極低濃度の分析が困難である。通常用いられる原子吸光装置で得られる検出限界は、およそ 1 ng から 0.05 ng の範囲である<sup>10-18)</sup>。したがって、1 ng/l を下回るような濃度の水銀の分析のためには、数 100 ml 以上の試料量を必要とする。原子吸光の原理による分析例では、Ingle らによる、直流点灯の水銀ランプを光源としその変動をダブルビーム補正によって抑えた新しいタイプの水銀分析装置<sup>19-21)</sup>、並びに、原口らによ

る、真空紫外分光を応用した水銀分析装置<sup>22,23)</sup>などでのみ、10 pg 以下の検出限界が報告されている。

一方、水銀の分析に対して、さまざまなタイプのプラズマを励起源とする発光分析も、先にあげた改良された CVAAS<sup>19-23)</sup>と同程度かそれ以上の高い感度をもっており、多くの場合 10 pg 以下の検出限界値が報告されている<sup>24-32)</sup>。これらの研究では、直流電極放電プラズマ<sup>24,25)</sup>、マイクロ波誘導プラズマ<sup>26-30)</sup>、低圧リング放電プラズマ<sup>31,32)</sup>などが使用された。

試料の取り扱いの容易さと分析の繰り返しの必要性を考慮に入れると、天然水試料の分析に当たって、1回の分析操作当たりの適当と考えられる試料量は、100 ml 以下であろう。すなわち、サンプリングとその後の取り扱いが容易な 500~1000 ml の試料で、数回繰り返して定量が可能となる。100 ml の試料で 0.1 ng/l の水銀を検出するためには、少なくとも 10 pg の検出限界が必要で、改良された CVAAS 法や、プラズマ発光分析法などの高感度分析法が、この用途にふさわしいことが分かる。

本研究では、発光分析用プラズマ励起源として近年開発された、大気圧下で動作可能なヘリウムマイクロ波誘導プラズマ (He-MIP) を、天然水中の極低濃度の水銀の分析のために応用した。このプラズマは Beenakker により 1977 年に開発されたもので<sup>33)</sup>、多くの金属、並びに、非金属元素の高感度分析が可能であることが確認されている<sup>34)</sup>。この光源を溶液試料中の水銀分析に応用した研究例もあり、8 pg の検出限界というかなりな高感度が得られているが、濃度としては 4 ng/l であり、バックグラウンドレベルの天然水試料に適用するには感度が不足する<sup>29)</sup>。そこで、この光源に適した金アマルガム化水銀捕集装置を組み合わせることでさらに高感度化を図った。製作した超高感度水銀分析装置を用いて、国内の陸水域のバックグラウンドレベルモニタリングを行っている摩周湖<sup>35-38)</sup>の湖水中の水銀の定量を行い、地球化学的な考察を行うためのデータを得た。

## 2 実験

### 2.1 装置

この実験のために用いた装置を表 1 にまとめた。通常の動作条件として、プラズマガス流量とマイクロ波出力は、それぞれ 300 ml/min 及び 80 W とした。プラズマは軸方向に測光して、1:1 像を分光器の入口スリット上に結像させた。マイクロ波キャビティの位置微調整機構を利用して、プラズマの発光部の中心を通常の測光位置とした。分光器のスリット幅は入口、出口とも 20  $\mu$ m で、分解能は約 0.05 nm であった。出力電流は、フィルター回路の時定数を 0.3 s とした直流アンプで増幅し、チャートレコーダーに出力した。水銀量の計算には、通常ピーク高さをを用いた。プラズマ発光分析システムの概念図を図 1 に示した。

表 1 装置構成  
Table 1 Instrumentation

microwave cavity	model 218L (EMS, U.K.), $TM_{010}$ - Beenakker type
plasma torch	7 mm o.d., 1 mm i.d., quartz
microwave generator	model MR-301 (Ewig Shokai Co. Japan), 2450 MHz
focusing lens	quartz, 50 mm diameter, 75 mm focal length
monochromator	model HR-320 (ISA, U.S.A.), Czerny-Turner mounting focal length : 0.32 m grating : 1200 grooves/mm, holographic dispersion : 2.5 nm/mm
high voltage supply	one part of JY38P (Jobin Yvon Co., France)
photomultiplier tube	model R-955 (Hamamatsu Photonics Co., Japan)
DC amplifier	laboratory constructed
chart recorder	model U228 (Nippon Denshi Kagaku Co., Japan)
data processor	model 7000AS (System Instruments Co., Japan)

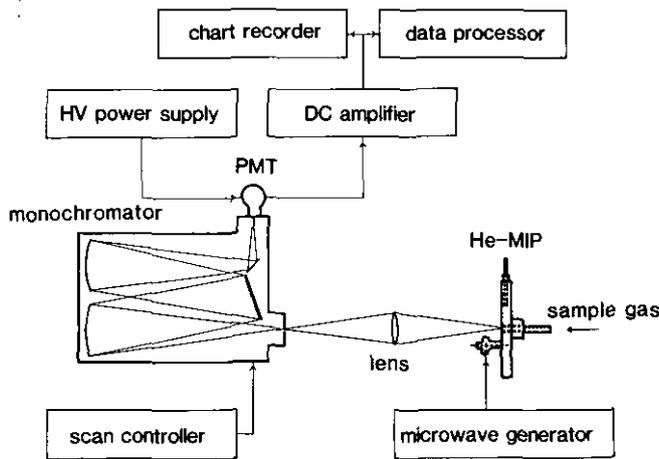


図 1 He-MIP 検出装置構成の概略図  
Fig. 1 Schematic diagram of He-MIP detection system used for this study

## 2.2 試薬

水銀(II)の標準溶液(1 mg/l, 0.1 N 硝酸酸性)は、市販の原子吸光用標準溶液 (100 mg/l, 関東化学)から調整し、Pyrex 容器中に保存した。1 及び 0.1 µg/l の標準溶液(0.1 N 硝酸酸性)を実際には使用したが、これは前記 1 mg/l 標準溶液から、毎日調整した。硫酸は、有害金属分析用試薬(和光純薬)を用いた。還元剤として用いた塩化第一スズ 10%溶液(0.1 N 硫酸酸性)は、有害金属分析用試薬(和光純薬)から調製した。これらは、市販の最高純度の試薬であるが、ng/l

レベルの分析の場合には問題となる量の水銀を含んでいたため、あとに述べる脱水銀法によって精製した。硝酸は、市販の電子工業用試薬 (ELSS, 関東化学) を、クリーン実験室内の合成石英製サブボイリング蒸留装置で精製して用いた。必要な純水は、Milli-Q システム (Millipore, U.S. A.) によって精製したものを用了。

摩周湖の湖水試料は、1984 年 6 月 20 日、摩周湖湖心付近で採取した。採取位置は図 2 に示した。

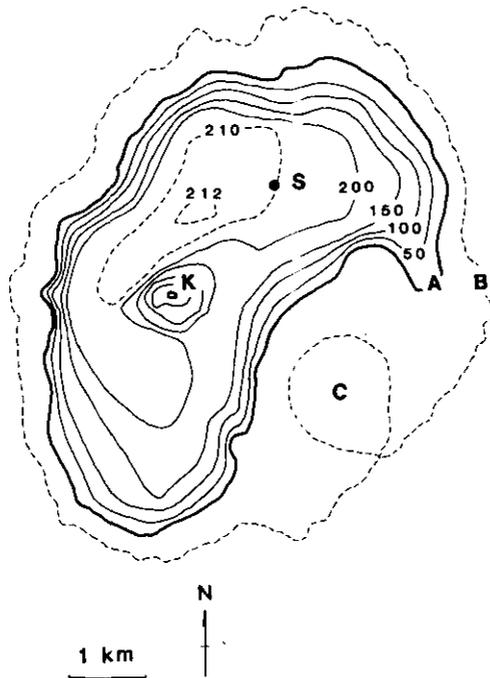


図 2 摩周湖におけるサンプリング位置

Fig. 2 Location of sampling point in Lake Mashu

A: lake shore line. B: border of intake area. C: crater of Mt. Kamuinupuri volcano. K: Is. Kamuishu (volcanic cone). S: sampling point. Numbers in the map indicate the water depths.

この付近の深度は約 210 m であり、テフロンコートされた 10 l Go-Flo 型採水器 (General Oceanic, U.S.A.) で、表層から深層まで、10 深度にわたって採水した。採取した湖水は、柴田科学製、容量 500 ml, SPC ジョイントのガラスキャップ付きホウケイ酸ガラス瓶にとり、精製硝酸 4 ml を加えて研究所に持ち帰り、分析に供した。

国立公害研究所環境標準試料、人毛髪 (NIES CRM, No. 5, "Human Hair")<sup>39)</sup> を、分析の信頼性の検定のために用いた。10~20 mg の試料に精製硝酸を加え、テフロン製二重密閉容器内で加熱分解した<sup>40)</sup>。この方法は、水銀のような加熱分解中に飛散しやすい元素の分析に適し、雰囲気

気からの汚染が極めて少ない方法である。分解溶液は 400 倍に希釈し、そのうち 100  $\mu$ l を一回の水銀定量用に供した。

### 2.3 MIP への水銀蒸気導入装置

大量の空気や水蒸気の水銀 MIP への導入は、プラズマを不安定とするため、水銀の蒸気のみをプラズマへ送り込むシステムを製作することが今回の用途には望ましかった。そこで図 3 のような水銀捕集導入装置を製作した。すべての配管には内径 2 mm の FEP テフロン管を用い、すべてのコネクターにはテフロンインサート付きのステンレスジョイントを用いた。試料溶液パージ用のヘリウムガス (図 3 中の A) と、トラップした水銀のキャリアとなるヘリウムガス (図 3 中の B) は、銀粒子 (半井化学元素分析用) を充てんしたガラスカラム (長さ約 30 cm, 図 3 中の P) を通過させて水銀を除いた。3 系統のヘリウムガスの流量はすべて 300 ml/min とした。4 方バルブ (図 3 中の VA1) と 8 方バルブ (図 3 中の VA2) は、TFE テフロン/ステンレスのすり合わせバルブである。反応容器 (図 3 中の R) は Pyrex 製で、容量は 80 ml である。

金アマルガム化トラップ (図 3 中の T) は、内径 4 mm の石英管に 100 mg のガス状水銀捕集用の金コート多孔質吸着体 (10/20 メッシュ, 半井化学) を石英ウールの間に充てんして作成した。この吸着体は今枝らが開発したもので、その製法、特性などが報告されている<sup>4)</sup>。それによると

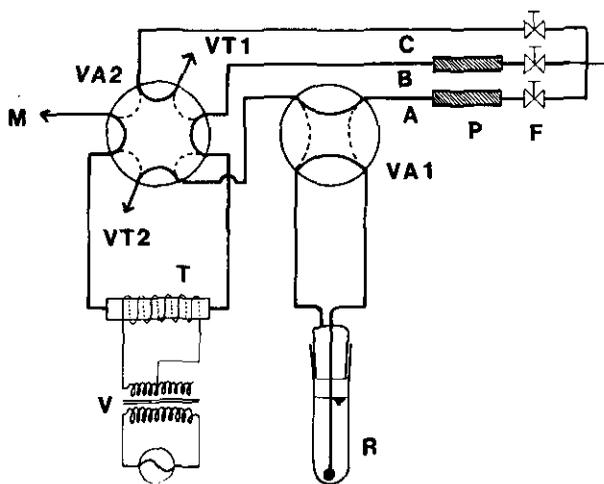


図 3 水銀分析用の試料導入装置の概略図

Fig. 3 Schematic diagram of sample introduction system for mercury analysis

VA1: 4 way valve. VA2: 8 way valve. R: reaction vessel. A: He gas line for sample purging. B: He gas line for carrier of Hg vapor into MIP. C: He gas line for plasma sustenance. P: gas purifiers of silver columns. F: flow control valves. VT1, VT2: vents. T: amalgamation trap. V: variable transformer. M: connection to He-MIP.

これは、軽石粒子上に微細な金粒子 ( $0.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$ ) を分散させたものであり、極めて優秀なガス状水銀捕集能を持っている。金含有量はおよそ 15 重量%とされる。

スイッチ操作によってこのトラップ部を加熱するようになっており、標準的な分析条件では、昇温速度約  $24^\circ/\text{s}$  (加熱開始後 30 s の平均) に設定した。90 s の加熱によりトラップの温度は  $900^\circ\text{C}$  まで上昇する。トラップの加熱を行わないときには、ファンによりこの部分を空冷するようにした。

## 2.4 実験操作

プラズマは点灯後ウォーミングアップのために 1 時間程度放置し、安定化を図った。分光器の波長設定は、水銀の中空陰極ランプの  $253.7\ \text{nm}$  の輝線をモニターして行った。

まず、先に示した還元剤溶液  $3\ \text{ml}$  と、 $10\ \text{N}$  硫酸  $3\ \text{ml}$  を反応管にとった後、排気口 (図 3 中の VT 2) につないで、試薬中の不純物の水銀を除去した。還元されて生成した水銀蒸気はヘリウムガスパージによって除かれる。通常の操作では、複数の反応管を用意して、前のサンプルの定量操作中にこの操作を行った。

一連の操作手順を表 2 に示した。最初バルブの位置は、4 方バルブ VA 1 は実線、8 方バルブ VA 2 は点線である。上記の操作で精製した試薬溶液の入った反応管を、VA 1 に接続した試料溶液  $50\ \text{ml}$  を反応管に加えた後に、VA 1 を回転させた。管内で生成した水銀蒸気は、室温の金トラップにアマルガム化されて捕集される。5 min の反応後、VA 1 をもとに戻した。配管内に残った水蒸気を排気してプラズマに入れないようにするため、10 s おいてから VA 2 を回転させた。プラズマに供給されているガス圧がこの操作によって一時的に変動するため、プラズマの発光シグ

表 2 He-MIP による水銀の定量操作の手順  
Table 2 Operation for mercury determination by He-MIP

- 
- purging of the reducing reagent in the reaction vessel for removal of contaminated mercury
  - addition of 50 ml of sample water to the reaction vessel
  - turning VA1
  - vapor generation of mercury contained in the sample and trapping on the gold amalgamator (5 min)
  - turning VA1
  - ventilation of the water mist from the sample water (10 s)
  - turning VA2
  - stabilization of the plasma source (50 s)
  - turning on the heater
  - generation of mercury vapor from the trap and detection of its emission signal (90 s)
  - turning off the heater, turning VA2
  - cooling down the amalgamator for next operation (2 min)
-

ナルのベースラインが変動する。そこで、ベースラインの安定を 50 s 待った。ヒーターのスイッチを入れてトラップを加熱した。トラップのクリーンアップも兼ねて、加熱時間は 90 s とした。水銀のシグナルは、加熱開始後約 17 s で現れた。ヒーターのスイッチを切り、VA 2 を戻した後、次の定量操作のためにトラップが冷えるのを待った。およそ 120 s 後には、次の一連の操作に入ることができた。このようにして、1 サイクルの定量操作に約 10 min を要した。

ng/l レベルの標準溶液を、コンタミネーションを受けずに調整することは不可能であるので、検量線は次のようにして作成した。反応容器に反応試薬と 50 ml の純水を取り、一連の操作を行った。操作を繰り返して不純物によるピークのないことを確認して、さらに操作を繰り返した。数回の操作で、ブランク値が得られた。この反応管中に少量の標準溶液 (1 または 10 ng/ml) をマイクロピペット (10 から 1000  $\mu$ l のもの) を用いて加えて操作を行い、水銀のピーク高さから、一定の水銀量に対するレスポンスを求めた。人毛髪の分解試料のような濃度の高いものも、同様にして少量を加える方法で定量した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 分析のための最適条件の設定

He-MIP における主要な分光学的な実験条件は、プラズマガス流量、マイクロ波出力、及びプラズマの測光位置である。水銀の 253.7 nm の原子発光線のシグナル/バックグラウンド比(SBR)ができるだけ大きくなるように、これらを調整した。一般に、プラズマ発光分析では SBR が大きいほど高い感度を得られる<sup>42)</sup>。プラズマガス流量とマイクロ波出力は、それぞれ 300~500 ml/min 及び 60~100 W の範囲で、安定なプラズマの動作と十分に高い SBR が得られた。一定量の水銀標準溶液を用いて、水銀の発光線のプラズマ内での分布を観測すると、それが最大となる位置は、ほぼプラズマのバックグラウンド発光の最大位置(これがプラズマの中心位置である)と一致した。ところが、SBR の最大位置は、中心からずれた位置にあって、ここで水銀の最高感度を得られると考えられた。本研究のために用いた MIP 光源では、Beenakker 型マイクロ波キャビティの中心軸上の穴にさしたトーチ(外径 7 mm, 内径 1 mm の石英管)内にプラズマが形成される。使用のたびごとに、トーチを回転させてプラズマが最も安定に点灯する位置に合わせこむため、管内にプラズマが点灯する位置は、トーチとキャビティの相対的な位置関係により異なるし、またトーチの劣化によっても異なってくる。水銀の最大感度を得るためには、装置の使用のたびごとに、測光位置の最適化をすることが望ましいが、多くの時間を費やすので実用的ではない。そこで、通常の使用のためには、プラズマバックグラウンドの最大位置に、測光位置を合わせることにした。したがって、水銀の検出感度は、実験のたびごとにある程度(数倍程度)変動した。

水銀の還元気化条件は、湖水試料中のいわゆる無機水銀が、完全に還元されるように検討した。1~2 min の反応時間では、ガスパージを繰り返すと再び水銀のピークが検出された。5 min の反応時間をとれば、摩周湖水のような貧栄養湖の試料では、ガスパージを繰り返してもピークは検出

されなかった。ただし、霞ヶ浦湖水のような富栄養湖の試料の場合は、5 min の反応時間でも、水銀が完全には還元されず、ガスパージを繰り返すたびにピークが検出された。結果として、夏期の霞ヶ浦湖心部湖水のろ過試料では、30 min 以上の反応時間を必要とした。すなわち、溶存有機物の少ない貧栄養湖の湖水では、水銀が比較的還元されやすい形態で含まれているのに対して、溶存有機物が多い場合は、なんらかの形で有機物と相互作用があつて、還元されにくい形態となっていることが推測された。霞ヶ浦湖水も、UV 照射によって有機物を分解すると、5 min の反応時間で、水銀は完全に還元された。通常、スズ(II)で容易に還元される水銀が、inorganic mercury,あるいは、easily reducible mercury とされ、total mercury は、なんらかの分解操作の後に定量されてきた。そして、場合によっては、その差が有機、あるいは、有機態水銀というように表現される。しかしながら、easily reducible mercury は、反応時間により変わってくるため、溶存有機物量の多いときは、その意味があいまいとなる。本研究では、溶存有機物の少ない貧栄養湖の酸性保存湖水の easily reducible mercury を定量したが、この値は、これまでに、外洋海水などで報告されている<sup>2-8)</sup> easily reducible mercury の一般的な定量条件とほぼ同じと考えてよく、値の比較ができる。

### 3.2 水銀の発光シグナルの形状とブランクの問題

典型的な発光シグナルの形状を図4に示す。大きな負のピークは、VA 2 の回転によるガス流量の変化による。ヒーターのスイッチを入れてから 8 s 後に小さな負のピークが現れる。これは多孔質吸着体上に吸着した水によると考えられ、反応管に純水のみを入れて操作を行っても現れる。

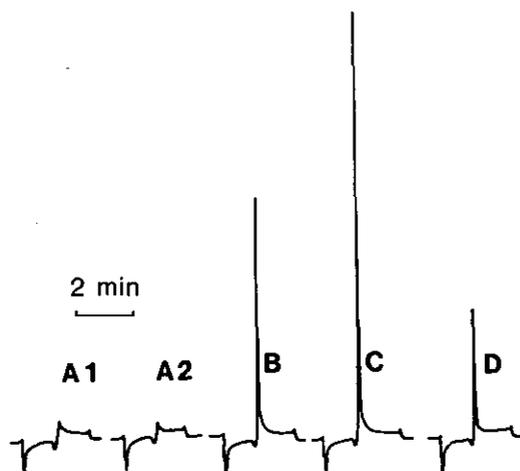


図 4 水銀の発光シグナルの典型例

Fig. 4 Typical chart recording of mercury emission signal

A1, A2: blank operations. B: standard (50 pg of Hg). C: standard (100 pg of Hg). D: 50 ml of lake water sample (calculated amount of Hg was 23 pg).

水銀のピークは、スイッチを入れてから17s後に現れる。このときのトラップ内の温度は、約380°Cである。ピークの半値幅は2.4sであった。水銀のピークの幅は、トラップの加熱電圧に依存し、電圧を上げて昇温を速くすると狭くなる。水銀に対する感度を上げるためには、ピークはできる限りシャープな方が良く、トラップ装置の耐熱を考慮して可能な限り高く設定した。この状態で、水銀のピークの出現するときの昇温速度は約32°/s、トラップ部の最高到達温度は約900°Cであった。VA2とMIPの間の配管はやや長いものがよく、バルブの切り替えの際のショックを小さくするため、1.5mのものを用いた。ガス流量と配管の体積から、トラップからプラズマに水銀蒸気が到達する時間を計算すると、1s以下である。水銀蒸気がキャリアガスで運ばれる間に起こるピークの広がりとはほとんどないと考えられ、確かにガス流量を300～500 ml/minの間で変化させてもピーク幅の変化は認められなかった。

ガスパージによって試薬中の不純物として含まれる水銀を可能な限り除いても、極小さな水銀のピークが認められる(図4のA1及びA2)。おそらくこれは、反応容器の表面、あるいは、材料から溶出するものと考えられ、その大きさは反応容器の洗浄法によって影響を受けた。硝酸(1+1)に長時間浸した後、十分に純水で洗浄し、電気炉で400°Cに加熱した反応容器を用いると、かなり小さくなった。その場合のこの水銀のブランクピークの高さは、約3 pgに相当し、水銀の検出感度はその繰り返し操作における変動から求められた。

### 3.3 感度、精度、定量範囲

上記ブランクピークの高さの変動の標準偏差の3倍として、検出限界値を計算した。先に記したように十分な最適条件を毎日定めるのが困難であって、いくらかの日間変動があったが、その最高値は0.5 pgであった。0.5 pgを試料の液量(50 ml)から濃度に換算すると0.01 ng/lとなる。その際のバックグラウンド発光強度に相当する水銀量(background equivalent concentration: BEC)は、21 pgであった。発光分光分析における検出限界は、BECにおよそ比例する。今回の検出限界はBECの2.4%であり、ピーク状のシグナルを検出する方法では妥当な値であると考えられる。検出限界の日間変動は、およそ0.5から3 pgの範囲であった。

25 pgの水銀の標準溶液について操作を繰り返した際の発光強度の再現性は、相対標準偏差として4.5%(n=5)であった。10 pgから100 pgの範囲の検量線の例を図5に示した。0, 10, 25, 50, 100, 200及び400 pgの標準溶液を用いて作成した検量線の相関係数は0.9999であり、非常に良い直線性が得られた。20 ngまで実験し、検量線の直線範囲の上限がそれ以上であることを確認した。すなわち10<sup>4</sup>以上のダイナミックレンジがあった。このような広いダイナミックレンジは、発光分光法の特徴であり、原子吸光法に比べて優れている点のひとつである。

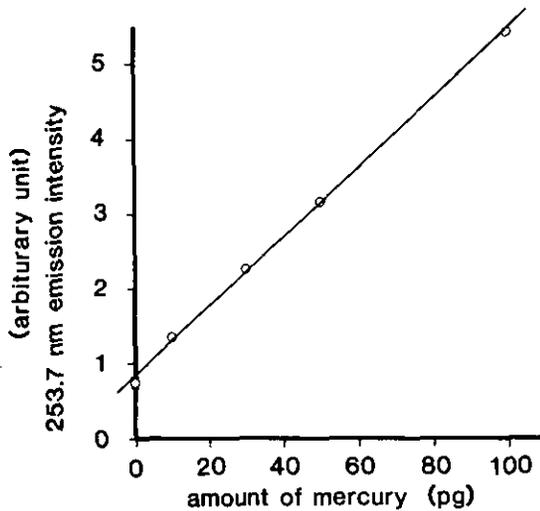


図 5 水銀の検量線

Fig. 5 Calibration curve for mercury

### 3.4 正確さ

人毛髪標準試料の分析結果は、 $4.4 \mu\text{g Hg/g}$  でありその繰り返し標準偏差は 4% ( $n=8$ ) であった。その保証値は、 $4.4 \pm 0.4 \mu\text{g Hg/g}$ <sup>39)</sup> であって、良い一致を示した。本法は、非常に高感度であるため、分析のために必要な試料量が CVAAS 法と比べて、著しく少なくてすむという利点があった。

### 3.5 摩周湖湖水試料の分析結果

摩周湖は、我が国の代表的な貧栄養湖であり、当研究所が、国内の陸水域における汚染物質のバックグラウンドレベルのモニタリングステーションとして、研究を続けている<sup>34,35)</sup>。さまざまな微量金属<sup>36)</sup> や微量有機汚染物質<sup>37)</sup> について、極めて低い濃度が得られ、人為的な汚染が極めて少ないことが既に明らかになっている。

図 6 に摩周湖湖心付近で得られた水銀濃度の鉛直分布を示した。0 及び 30 m は、3 本の試料容器にとったサンプルについて示してある。ng/l 濃度以下の実際の湖水試料に対し、全操作過程を含んだ再現性が約 20% であったことが示されている。

採水を行った時期は、春の循環期のしばらく後である。水深 100 m 以深では水温は  $4^{\circ}\text{C}$  以下、20 m 以深では  $4.5^{\circ}\text{C}$  以下であって、温度こう配は極めて小さい。20 m 以浅で弱い温度成層ができており、表面水温は約  $6^{\circ}\text{C}$  であった。摩周湖では、湖底の火山活動による、底層水中の炭酸ガス濃度の増大と塩類の増加が認められている。この効果による底層水の静水力学的な安定化と、湖底か

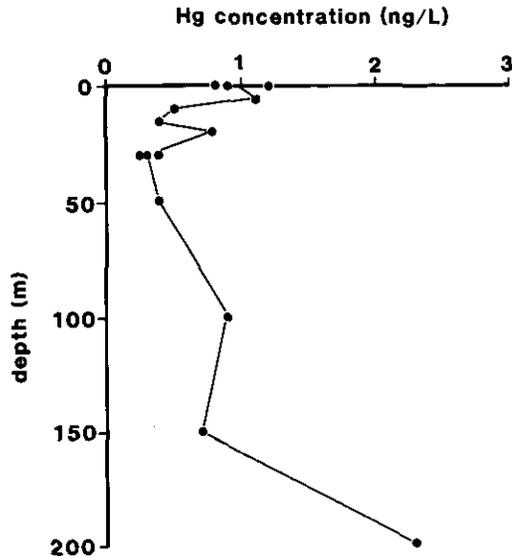


図 6 摩周湖における水銀の鉛直分布(1984年6月20日)

Fig. 6 Vertical profile of mercury concentration in Lake Mashu at June 20, 1984

らの地熱の供給による対流とのバランスによって、湖水の鉛直混合は支配されると考えられる。他の化学分析項目からは、1984年の春の循環期における鉛直混合は不完全であり、表層から50ないし100m程度までしか完全混合しなかったことが認められている。深層で濃度の増加する水銀の鉛直分布は、鉄やマンガンとの分布と共通性があり、火山性のガスや湧水による湖底からの供給を示唆している。200m層での濃度は、おそらくそれらの湧出口との位置関係により大きく変化するであろう。一方、20m以浅の表層水でも濃度の増加がみられた。最表層部(0及び5m)で特に著しく、大気からのこの元素の供給があることを示唆している。20m層のピークは、リン、アルミニウム、銅、亜鉛、鉛なども測定されており、これらの元素を比較的多く含む融雪水によって供給されたと考えられる懸濁態粒子濃度が、この深度で高いのではないかと考えられた。

摩周湖表面水(0m)の水銀濃度は、約1.0ng/lであった。松永により国内のいくつかの河川水と湖沼表面水が分析され、そのバックグラウンドレベルがおおよそ1~5ng/lと推定された<sup>9)</sup>が、今回の値はその下限の値と一致した。他のいくつかの汚染の少ない陸水域における分析値<sup>43-46)</sup>と比較しても、今回の分析値は最も低い値であった。今後、その季節変動を観測すれば、さらに詳細な湖水に対する供給の様子が推定できるであろう。

### 3.6 原子分光法による水銀の分析法との比較

溶液試料のCVAAS法は、還元気化生成した水銀蒸気の吸収セルへの導入形式により二つに大別できる。一つは、直接導入法であり、もう一つは、還元反応容器と、吸収セルとの間に、水銀の捕集トラップを設ける方法である。水銀の絶対量が一定の場合、試料溶液量が増大すると長い

還元反応時間を要し、気化生成する水銀蒸気のピーク幅の増大のために、絶対量としての検出感度が悪化する。そのために試料溶液量が限られ、 $\text{ng/l}$  以下の検出感度は得られない。後者のトラップを設ける方法では、還元反応に十分に時間をかけることができ、試料溶液量が増やせる。トラップから水銀蒸気を加熱気化して、吸収セルに導く過程は、試料量と関係がないため、絶対量としての検出限界は一定である。したがって、絶対量としての検出感度は、少量試料で直接導入を行った場合と大差無いにもかかわらず、濃度としての検出感度は向上する。

CVAAS 法でその感度を決定する重要な因子に吸収セルの長さがある。水銀の吸光度は、セル内の水銀の濃度とセル長との積に比例する。したがって、セル体積に比べて、十分に幅の広いピーク状の水銀蒸気が導入されたときには、感度はセル長に比例する。ところが、狭い幅のピークとして水銀蒸気が導入されるときには、セル長に比例した増感是实现しない。この場合、セル体積を小さくすることで増感が得られるはずであるが、光学系のアラインメントの点で限界がある。

今回の実験で検出器として用いたプラズマ光源の場合では、CVAAS と同様なことはいえる点と、若干事情の異なる点とがある。今回の光源と同じ He-MIP に還元気化した水銀蒸気を直接導入した実験例に田辺らの研究<sup>29)</sup>があり、 $2\text{ ml}$  の試料溶液で  $8\text{ pg}$  の検出限界が得られている。 $\text{pg}$  レベルの検出限界は優れたものであるが、感度を保ちつつ試料量を大きく増やすことは、ピークの広がりのため難しい。本研究では He-MIP に接続するために改良した水銀トラップを製作して用いた。大量の空気や水蒸気の導入は MIP を不安定にするため、二つのバルブの組み合わせによって流路を切り換えることとした。微量の水銀専用として、トラップのデッドボリュームをかなり小さく設計した。その結果試料量を増大することができ、溶液中の濃度としての検出限界が著しく向上した。その上に、絶対量としての検出限界値も約 1 けた向上した。その原因として次のようなことが考えられる。

1) 反応容器から出てくる水蒸気や他のガス成分と、水銀蒸気が、完全に分離してプラズマに導入されたため、プラズマの温度低下や、スペクトル干渉がなくなった。田辺らによれば<sup>29)</sup>、水銀の発光波長には NO 分子の発光バンドが重なり、ブランクピークを完全になくすることができないことが報告されている。2) 金トラップ部の昇温を可能な限り速くして、水銀のピーク幅を非常に狭くしたため、プラズマに導入される水銀蒸気密度が高まり、感度が上がった。CVAAS の場合では、セル体積とのかねあいで、ピーク幅を狭くすることによる増感に限界があったが、MIP ではプラズマ光源部の体積が著しく小さいため、ピーク幅を狭くすればするほど増感すると考えられる。3) 還元反応試薬中の水銀のコンタミネーションを十分に除去したために、ブランクレベルが下がり、検出感度が上がった。もし市販試薬をそのまま使った場合には、 $100\text{ pg}$  に相当する水銀のコンタミネーションがあった。

これまでに報告されている水銀の主な高感度分析例を表 3 にまとめた。CVAAS の検出感度は、通常の方法では数十  $\text{pg}$  レベルまでであったが、Ingle らや、原口らの改良によって、 $\text{pg}$  レベルまで改善された。しかしながら、一般的には、プラズマ発光法や、原子けい光法の方が高感度であ

るようである。その中でも今回得られた水銀の検出限界(0.5 pg)は最高レベルであり、これは、He-MIPの高い励起能力によるものであろう。これは、ガスクロマトグラフィー-MIPによる塩化メチル水銀の検出限界<sup>30)</sup>とほぼ同じ値であり、MIPにガス状水銀を導入した場合の検出能力がこの程度の値であると考えられる。天然水のバックグラウンドレベルの水銀の分析法がこの研究で確立し、世界でも最高感度の水銀分析が可能となった。今後は、そのフィールド試料への適用と、それに含まれる水銀のキャラクタリゼーションに応用する予定である。

表 3 種々のタイプの原子分光分析法による水銀の検出限界の比較  
Table 3 Comparison of mercury detection limits with various types of atomic spectroscopic methods

method	author	ref. No.	year	line (nm)	D. L. (ng)	remarks
AAS	Long <i>et al.</i>	10	1973	253.7	0.3	CV, Ag-trap, D
AAS	Fitzgerald <i>et al.</i>	11	1974	253.7	0.2	CV, Cold-trap, D
AAS	Nishimura <i>et al.</i>	12	1975	253.7	0.6	CV, Ag-trap, D
AAS	Hawley and Ingle Jr.	19	1975	253.7	0.001	CV, D
AAS	Yoshida and Murozumi	13	1977	253.7	0.15	CV, Au-trap, D
AAS	Tanabe <i>et al.</i>	22	1980	184.9	0.009	CV, D
AAS	Oda and Ingle Jr.	21	1981	253.7	0.003	CV, D
AAS	Haraguchi <i>et al.</i>	23	1981	184.9	0.014	CV, ND
AAS	Takahashi <i>et al.</i>	6	1981	184.9	0.008	CV, Au-trap, ND
AFS	Kimoto <i>et al.</i>	47	1981	184.9	0.005	CV, Au-trap, ND
AES	Braman and Johnson	24	1974	253.7	0.01	traps, He-DC arc
AES	Talmi	26	1975	253.7	0.0005	GC, Ar-MIP
AES	Watling	27	1975	253.7	<0.01	Ag-trap, Ar-MIP
AES	Layman and Hieftje	28	1975	253.7	0.006	microarc, Ar-MIP
AES	Bricker	25	1980	253.7	0.001	Au-trap, He-DC arc
AES	Tanabe <i>et al.</i>	29	1981	253.7	0.008	He-MIP
AES	Wrembel	32	1983	253.7	0.0007	ED, LPRD
AES	Chiba <i>et al.</i>	30	1983	253.7	0.0004	GC, He-MIP
AES	this work	-	1986	253.7	0.0005	Au-trap, He-MIP

AAS: atomic absorption spectrometry. AFS: atomic fluorescence spectrometry.

AES: atomic emission spectrometry. CV: cold vapor generation. GC: interfaced to gas chromatography.

D: dispersive (AAS or AFS with monochromator).

ND: nondispersive (AAS or AFS without monochromator).

MIP: microwave induced plasma. LPRD: low pressure ring discharge. ED: electro-deposition

## 謝 辞

摩周湖における試料採取に当たっては、国立公害研究所客員研究員、北見工業大学教授、厚谷郁夫先生とその研究室の方々、及び環境庁阿寒国立公園管理事務所の職員の方々に、多大の協力を頂いた。ここに慎んで感謝の意を表したい。

## 引用文献

- 1) 角皆静男・乗木新一郎 (1983): 海洋の分析化学. 海洋化学, 西村雅吉編, 産業図書, 東京, 219-278.
- 2) Fitzgerald, W. F. and W. B. Lyons (1975): Mercury concentrations in open-ocean waters: sampling procedure. *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 468-471.
- 3) Matsunaga, K., M. Nishimura and S. Konishi (1975): Mercury in the Kuroshio, Oyashio regions and the Japan Sea. *Nature*, **258**, 224-225.
- 4) Baker, C. W. (1977): Mercury in surface waters of seas around the United Kingdom. *Nature*, **270**, 230-232.
- 5) Mukherji, P. and D. R. Kester (1979): Mercury distribution in the Gulf Stream. *Science*, **204**, 64-66.
- 6) Takahashi, J., H. Haraguchi and K. Fuwa (1981): Mercury distribution in the Northwest Pacific Ocean near Japan Islands. *Chem. Lett.*, **1981**, 7-10.
- 7) Olafsson, J. (1983): Mercury concentrations in the North Atlantic in relation to cadmium, aluminum and oceanographic parameters. *In: Trace Metals in Sea Water.*, Wong, C. S., E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg (eds.), Plenum Press, New York, 475-485.
- 8) Bloom, N. and E. A. Crecelius (1983): Determination of mercury in seawater at subnanogram per liter levels. *Mar. Chem.*, **14**, 49-59.
- 9) Matsunaga, K. (1976): Mercury in Japanese river waters. *Jpn. J. Limnol.*, **37**, 131-134.
- 10) Long, S. J., D. R. Scott and R. J. Thompson (1973): Atomic absorption determination of elemental mercury collected from ambient air on silver wool. *Anal. Chem.*, **45**, 2227-2233.
- 11) Fitzgerald, W. F., W. B. Lyons and C. D. Hunt (1974): Cold-trap preconcentration method for the determination of mercury in sea water and in other natural materials. *Anal. Chem.*, **46**, 1882-1885.
- 12) 西村雅吉・松永勝彦・小西繁樹 (1975): 天然水中の水銀の定量法. 分析化学, **24**, 655-658.
- 13) 吉田由利子・室住正世 (1977): 原子吸光法による水銀の定量. 分析化学, **26**, 789-794.
- 14) Donard, O. and P. H. Pedemay (1983): Improvements in the determination of mercury by cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **153**, 301-305.
- 15) Hon, P. K., O. W. Lau and M. C. Wong (1983): Novel static cold vapor atomic-absorption method for the determination of mercury. *Analyst*, **108**, 64-70.
- 16) Schmidt, D. and P. Freimann (1984): Determination of very low levels of mercury in sea water (North Sea, Baltic Sea, Northern North Atlantic Ocean). *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **317**, 385-387.
- 17) Neske, P., A. Hellwig, L. Dornheim and B. Thriene (1984): On the determination of traces of mercury in waters in the ppt-range. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **318**, 498-501.
- 18) Chou, H. N. and C. A. Naleway (1984): Determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **56**, 1737-1738.
- 19) Hawley, J. E. and J. D. Ingle, Jr. (1975): Improvements in cold vapor atomic absorption determination of mercury. *Anal. Chem.*, **47**, 719-723.
- 20) Christmann, D. R. and J. D. Ingle, Jr. (1976): Problems with sub-p.p.b. mercury determinations: Preservation of standards and prevention of water mist interference. *Anal. Chim. Acta*, **86**, 53-62.
- 21) Oda, C. E. and J. D. Ingle, Jr. (1981): Speciation of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry with selective reduction. *Anal. Chem.*, **53**, 2305-2309.
- 22) Tanabe, K., J. Takahashi, H. Haraguchi and K. Fuwa (1980): Vacuum-ultraviolet atomic absorption spectrometry of mercury with cold vapor generation. *Anal. Chem.*, **52**, 453-457.
- 23) Haraguchi, H., J. Takahashi, K. Tanabe and K. Fuwa (1981): Novel instrumentation of a

- nondispersive vacuum ultraviolet atomic absorption spectrophotometer for mercury. *Spectrochim. Acta*, **36B**, 719-726.
- 24) Braman, R. S. and D. L. Johnson (1974): Selective absorption tubes and emission technique for determination of ambient forms of mercury in air. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 996-1003.
  - 25) Bricker, J. L. (1980): Atomic emission spectrometric determination of mercury in natural waters at part-per-trillion level. *Anal. Chem.*, **52**, 492-496.
  - 26) Talmi, Y. (1975): The rapid sub-picogram determination of volatile organo-mercury compounds by gas chromatography with a microwave emission spectrometric detector system. *Anal. Chim. Acta*, **74**, 107-117.
  - 27) Watling, R. J. (1975): The determination of mercury at picogram/litre levels in water with a microwave-induced argon plasma emission system. *Anal. Chim. Acta*, **75**, 281-288.
  - 28) Layman, L. R. and G. M. Hieftje (1975): New, computer-controlled microwave discharge emission spectrometer employing microarc sample atomization for trace and micro elemental analysis. *Anal. Chem.*, **47**, 194-202.
  - 29) Tanabe, K., K. Chiba, H. Haraguchi and K. Fuwa (1981): Determination of mercury at the ultratrace levels by atmospheric pressure helium microwave-induced plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **53**, 1450-1453.
  - 30) Chiba, K., K. Yoshida, K. Tanabe, H. Haraguchi and K. Fuwa (1983): Determination of alkylmercury in seawater at the nanogram per liter level by gas chromatography/atmospheric pressure helium microwave-induced plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **55**, 450-453.
  - 31) Wrembel, H. Z. (1982): Low pressure ring discharge emission spectroscopy in the assaying of mercury ultra-low traces. *Spectrochim. Acta*, **37B**, 937-946.
  - 32) Wrembel, H. Z. (1983): Determination of mercury in water by electro-deposition and low-pressure ring-discharge emission spectroscopy. *Talanta*, **30**, 481-485.
  - 33) Beenakker, C. I. M. (1977): Evaluation of a microwave-induced plasma in helium at atmospheric pressure as an element-selective detector for gas chromatography. *Spectrochim. Acta*, **32B**, 173-187.
  - 34) Estes, S. A., P. C. Uden and R. M. Barnes (1981): Microwave-excited atmospheric pressure helium plasma emission detection characteristics in fused silica capillary gas chromatography. *Anal. Chem.*, **53**, 1829-1837.
  - 35) 国立公害研究所 (1982): 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第 36 号, 250p.
  - 36) Ambe, Y. and K. Fuwa, (eds.) (1985): Studies on the method for long term environmental monitoring. *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud., Jpn.*, **79**, 143p.
  - 37) Furuta, N. and A. Otsuki (1983): Time-resolved fluorometry in detection of ultratrace polycyclic aromatic hydrocarbons in lake waters by liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **55**, 2407-2413.
  - 38) Nojiri, Y., T. Kawai, A. Otsuki and K. Fuwa (1985): Simultaneous multielement determination of trace metals in lake waters by ICP emission spectrometry with preconcentration and their background levels in Japan. *Water Res.*, **19**, 503-509.
  - 39) Okamoto, K., M. Morita, H. Quan, T. Uehiro and K. Fuwa (1985): Preparation and certification of human hair powder reference material. *Clin. Chem.*, **31**, 1592-1597.
  - 40) Okamoto, K. and K. Fuwa (1984): Low-contamination digestion bomb method using Teflon double vessel for biological materials. *Anal. Chem.*, **56**, 1758-1760.
  - 41) 今枝一男・大沢敬子 (1979): 捕集剤として多孔質金を用いる水銀分析. *分析化学*, **28**, 239-244.
  - 42) Boumans, P. W. J. M., F. J. deBoer, A. W. Witmer and M. Bosveld (1978): Outline of a method for

spectrographic general survey analysis using liquid sampling and an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, **33B**, 535-544.

- 43) Minagawa, K., Y. Takizawa and I. Kifune (1980) Determination of very low levels of inorganic and organic mercury in natural waters by cold-vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration on a chelating resin. *Anal. Chim. Acta*, **115**, 103-110.
- 44) Olafsson, J. (1980): Temperature structure and water chemistry of the caldera Lake Oskjuvatn, Iceland. *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 779-788.
- 45) 坂元隼雄・鎌田政明(1981): 環境試料中の超微量水銀の定量. 日本化学会誌, **1981**, 32-39.
- 46) Yamamoto, J., Y. Kaneda and Y. Hikasa (1983): Picogram determination of methylmercury in seawater by gold amalgamation and atomic absorption spectrometry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **16**, 1-16.
- 47) 木本哲也・森宗久幸・森田秀芳・桜井 弘・下村 滋(1982): 微量水銀の定量における非分散原子蛍光法. 分析化学, **31**, 637-641.

II-2

カーボンカップアトマイザーを用いた  
レーザー原子けい光法による鉛の高感度分析

Laser Induced Atomic Fluorometry with Use of a Carbon  
Cup Atomizer for Ultra Trace Determination of Lead

古田直紀<sup>1</sup>・大槻 晃<sup>1</sup>

Naoki FURUTA<sup>1</sup> and Akira OTSUKI<sup>1</sup>

要 旨

レーザー原子けい光法は、鉛を分析する場合、励起波長 (283.3 nm) から遠く離れた波長 (405.8 nm) で、誘起したけい光を測定できるので、非常に高感度な分析法となる。極微量の鉛を検出するために、レーザー原子けい光測定システムを開発した。まず、カーボンカップアトマイザーを用いて、微量試料 ( $\mu\text{l}$  または mg レベル) を、ある限られた領域に気化させた。そのようにして気化した試料に、窒素レーザー励起の色素レーザーを照射し、そのとき発せられたけい光を、同時に、二つの異なった検出システムで測定できるようにした。その一つは、光電子増倍管 (PMT) を用いた検出システムで、単一波長の鉛の原子けい光強度が測定できる。もう一つは、マルチチャンネル面検出器 (SIT) を用いた検出システムで、広い波長領域のけい光スペクトルの情報を得ることができる。開発したシステムにより、現在のところ、鉛に対し、38 fg の検出限界が得られているが、この値は、最適な測定条件を見いだすことにより、さらに改善されると考えられる。

Abstract

Laser induced atomic fluorometry is an extremely high sensitive method for lead since the induced fluorescence can be measured at a wavelength (405.8 nm) far away from the exciting one (283.3 nm). In order to determine ultra trace level of lead, laser induced atomic fluorescence measurement systems were developed. A small amount of sample ( $\mu\text{l}$  or mg level) was vaporized in a confined volume with use of a carbon cup atomizer. A nitrogen laser pumped dye laser was irradiated to the vaporized sample, and the induced fluorescence was measured by two different types of detection systems simultaneously. One is a photomultiplier tube (PMT) based detection system, which enables to measure atomic fluorescence line intensity of lead. The other is a silicon intensified target vidicon (SIT) based detection system, which allows to get information of fluorescence spectra with a wide

- 
1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

range of wavelengths. At present, the developed system gives a tentative detection limit of 38 fg for lead, which can be improved if measurement conditions are optimized.

## 1 はじめに

多元素同時分析によって、多くの元素の情報を一度に得ることも必要だが<sup>1)</sup>、時として、一元素でもよいから、選択的で、しかも、高感度な分析を要求されることがある。レーザーを用いると、目的とする元素のみを、励起させたりイオン化させたりすることができるので、選択的かつ高感度な分析が期待できる。今までにも、レーザーを用いて“単一原子の検出”が可能であるとの報告もなされている<sup>2)</sup>。ここで特に注意すべき点は、この“単一原子の検出”の意味するところは、レーザーを照射し、検出を行っている微少領域の中に、フリーな原子が1個存在する状態を検出することができるということである。すなわち、前もって、フリーな原子の状態を作り出してやる必要があり、そのためには、試料として、多数の原子が必要になるのが普通である。分析化学的立場から重要なのは、実際に検出している原子の数ではなく、シグナルとして検出するのに必要な試料の絶対量の方である。環境試料の分析を行う際、必要な試料量が少なくすむということは、非常に重要なことである。サンプリングが楽になると共に、分析操作が簡単になるからである。

本研究でとりあげた鉛は、人為的起源の汚染の尺度となるので、環境モニタリングを行う際、最も重要な元素の一つにあげられている<sup>3)</sup>。現在、鉛の分析としては、ジチゾン四塩化炭素溶液で抽出濃縮操作を行った後に、カーボンロッドアトマイザーを用いた原子吸光法で測定するのが一般的である。しかし、環境中に存在する鉛の量は極わずかなために、抽出濃縮操作の段階でのコンタミネーションが常に問題となり、正確な分析値を出すのは難しい。今回開発した、カーボンカップアトマイザーを用いたレーザー原子けい光法を用いると、従来の方法に比べて、検出感度を1けた以上向上させることができるので、より少ない試料量で鉛の分析が可能となり、その結果として、抽出濃縮操作の段階でのコンタミネーションを少なくすることができる。

本報告では、開発した装置と、今までに得られている結果を紹介する。

## 2 装置

本システムの概念図を図1に示した。本システムの大きな特徴の一つは、試料の原子化部にカーボンカップアトマイザーを用いているところである。原子けい光法で、通常用いられているフレームに比べ、必要となる試料量はわずかですむ。マイクロリッター ( $\mu\text{l}$ ) またはミリグラム (mg) オーダーの試料を、カーボンカップに取り、熱を加え、試料中に含まれる鉛を、ある限られた領域内に気化させる。そのようにして作り出されたフリーな鉛原子に、窒素レーザー励起の色素レーザーを照射し、そのとき、発せられるけい光を検出する。けい光を検出する部分に、本システムのもう一つの特徴がある。レーザーを照射した方向に対して $90^\circ$ の方向に、2種類の検出系を設置し、同時に二つの異なった情報が得られるようになっている。一つは、分光器に取り付

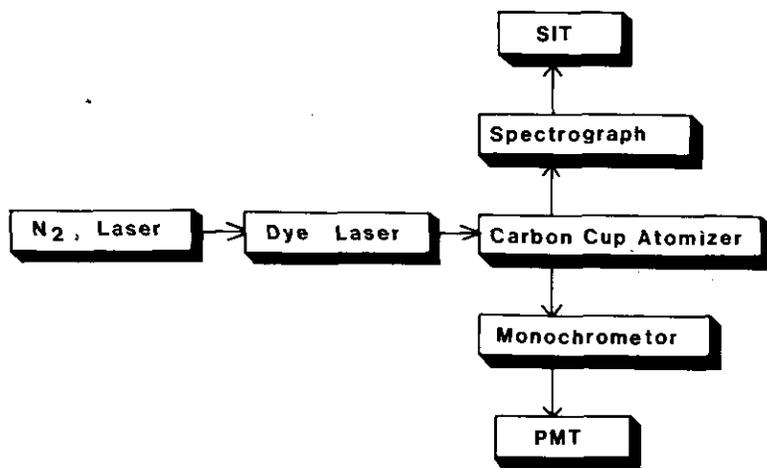


図 1 カーボンカップアトマイザーを用いたレーザー原子けい光法の概念図

Fig. 1 Block diagram of laser induced atomic fluorometry with use of a carbon cup atomizer

けた光電子増倍管 (PMT, photomultiplier tube) により、単一波長のけい光強度を測定し、もう一つは、写真分光器に取り付けたマルチチャンネル面検出器 (SIT, silicon intensified target vidicon) により、300 nm の波長領域のけい光スペクトルを測定している。以下に、各部分について、もっと詳しい説明を加える。

## 2.1 パルスレーザー

色素レーザーの励起用レーザーとして、モレクトロン社製 model UV-14 窒素レーザーを用いた。先頭出力とパルス幅は、それぞれ 425 kW と 10 ns であった。このレーザーを繰り返し速度 16 Hz で操作した。用いた色素レーザーは、同じく、モレクトロン社製 model DL-14 である。鉛の励起波長 283.3 nm のレーザーを発振させるために、ローダミン 560 色素で、566.6 nm のレーザーを発振させ、そのレーザーを SHG (second harmonic generator) で、半波長にした。モレクトロン社製 J3 パワーメーターで測定した 283.3 nm のレーザー光出力は、40  $\mu$ J であった。

## 2.2 カーボンカップアトマイザー

カーボンカップアトマイザーとしては、バリアン社製 model 63 の原子吸光用装置を、原子けい光用に改良した。図 2 にカーボンカップアトマイザー部を図示した。カップの下からは、アルゴンガスを 7 l/min の速度で流して、カップの回りをアルゴン雰囲気に行っている。図 2 に示したように、カーボンカップの内容積は 30  $\mu$ l ある。そのカップに、マイクロピペッターで、10  $\mu$ l の試料を取り、乾燥 (150°C)、灰化 (200°C)、原子化 (1000°C) の三段階で、試料中の鉛を気化させた。

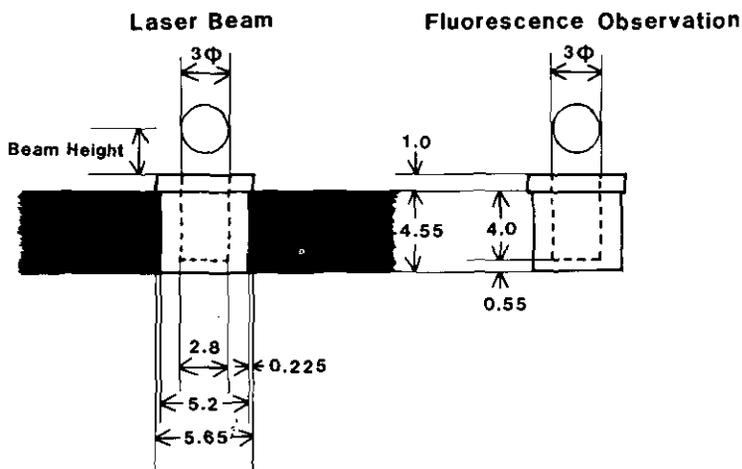


図 2 カーボンカップアトマイザー部  
Fig. 2 Carbon cup atomizer

カーボンカップの上 2.5 mm の所に、直径 3 mm のレーザー光(283.3 nm)を照射し、そのとき、発せられた鉛の原子けい光(405.8 nm)を測定した。

### 2.3 PMT 検出系

鉛の原子けい光を、焦点距離 15 cm の小型分光器で、分光したのちに、浜松ホトニクス社製光電子増倍管 R 446 で検出した。光電子増倍管には、日本測器社製 model PH-8A 電源で、 $-1.5$  kV の負高圧をかけ、得られた信号を、NF 回路設計ブロック社製高帯域プリアンプ(model BX-31)で 10 倍に増幅した後、同じく、NF 回路設計ブロック社製 model BX-531 デジタルボックスカーで測定した。そのボックスカーには、二つのゲートユニットが用意されている。一つは、ゲート幅 1 ns 固定のテクトロニクス社製 S-5 のサンプリングヘッドユニットで、もう一つは、ゲート幅が 10 ns から 5 ms まで可変のゲートユニットである。鉛の原子けい光の測定は、20 ns のゲート幅で行った。ボックスカー内でゲートパルスが発生させるのに、最低 150 ns 待たねばならないので、PMT と高帯域プリアンプの間に、テクトロニクス社製 model 7 M 11 遅延回路を入れて、シグナルを 150 ns 遅らせた。

### 2.4 SIT 検出系

焦点距離 20 cm の写真分光器により、出口面に、200 nm から 800 nm のスペクトルが得られる。SIT 面検出器と、そのコントローラ (OMA, optical multichannel analyzer) は、プリンストアプライドリサーチ社製 model 1205 D/01 と model 1205 A をそれぞれ用いた。写真分光器の逆線

分散が、24 nm/mm で、SIT 面検出器の長さが、12.5 mm なので、一度に測定できる波長領域は 300 nm となる。200 nm から 800 nm の任意の波長を中心に、300 nm のスペクトルが得られるように、SIT 面検出器全体を、±12.5 mm 自由にスライドできる機構にした。SIT 面検出器には、プリンストンアプライドリサーチ社製 model 1211 ゲートパルサーを取り付けて、ゲートモードとして使用した。ゲート幅は 40 ns から 999  $\mu$ s まで可変できる。このゲートパルサーが、ゲートパルスが発生するのに、最低 100 ns は待たねばならない。

### 2.5 トリガー信号のタイミング

以上、説明を加えてきた、装置全体のシステム図を図 3 に示した。パルスレーザーを照射した瞬間に観測される、けい光信号を、タイミングよく検出するためには、適切なるトリガー信号が必要となる。図 4 に、トリガー信号のタイミングを示した。図 4 の A から E までの信号は、図 3 に示した A から E の位置で、それぞれ観測される信号である。窒素レーザーは、パークレイニョークレオニクス社製 model 8010 パルスジェネレータからのトリガーパルス C により外部発振する。パルスジェネレータ 8010 は、窒素レーザーにトリガー信号 C を送るときよりも、 $t_{d1}$  以前に、SIT 面検出器用ゲートパルサー 1211 にトリガー信号 A を送る。ゲートパルサー 1211 は、トリガー信号 A を受け取った後、 $t_{d2}$  経過してから、SIT のゲートをオープンして、けい光スペクトル B を測定する。一方、PMT 測定系のボックスカーは、パルスレーザー光を検出した

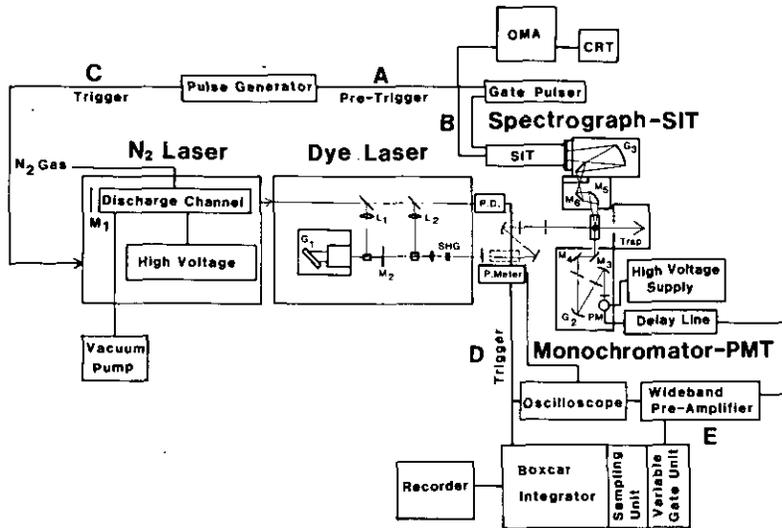


図 3 カーボンカップアトマイザーを用いたレーザー原子けい光法のシステム図  
 Fig. 3 Schematic diagram of laser induced atomic fluorometry with use of a carbon cup atomizer

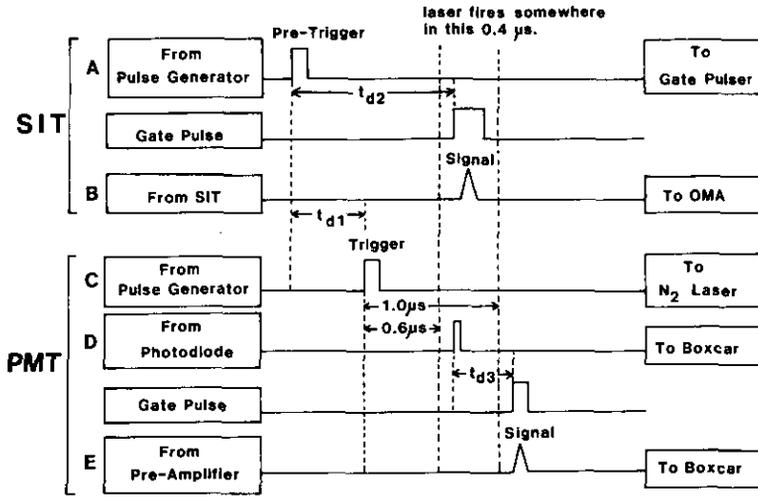


図 4 SIT と PMT によるけい光信号検出のタイミング

Fig. 4 Timing sequence of fluorescence signal detection by an SIT (silicon intensified target vidicon) and a PMT (photomultiplier tube)

フォトダイオードから、トリガー信号 D を受け取った後、 $t_{d3}$  経過してから、ボックスカーをオープンして、鉛の原子けい光シグナル E を検出する。

### 3 鉛の検出限界

レーザー原子けい光法の場合、検出限界を決めているのは、レーザーによる散乱である。多くの場合、励起するレーザーの波長と、けい光の波長が同じか、または、異なっていたとしても、かなり接近しているの、レーザーの散乱を除くのに苦労する。しかし、鉛の場合、図 5 に示したように、励起するレーザー波長 (283.3 nm) と大きく離れた波長 (405.8 nm) のけい光が使えるので、他の元素に比べて、特異的に感度よく測定することができる。

PMT 検出系で測定した結果を図 6 に示す。0.95 ng/ml の鉛溶液 10  $\mu$ l を、カーボンカップに取り、乾燥 (150°C) 40 s、灰化 (200°C) 10 s した後に、原子化 (1000°C) して得られるシグナルが図 6 (b) である。図 6 (a) は、鉛溶液を調製したときのブランク溶液 (0.044 N HNO<sub>3</sub>) に対して同様な操作を行った結果である。図 6 をみると明らかなように、灰化と原子化の段階で、スパイク状のノイズが観測されている。現在のところ、これが、カーボンカップに熱を加えたときに飛び散った、炭素粒子によるけい光信号なのか、それとも、鉛自身のけい光信号なのかはつきりしていない。スパイク状のノイズを無視して、バックグラウンドノイズの標準偏差の 3 倍のシグナル

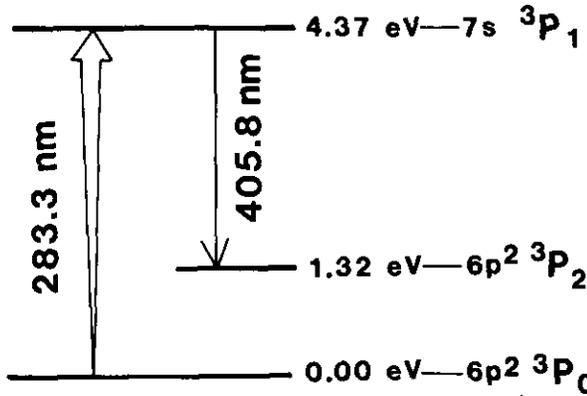


図 5 レーザー励起光(283.3 nm)と鉛原子けい光(405.8 nm)のエネルギーレベル

Fig. 5 Energy levels corresponding to laser excitation light (283.3nm) and lead atomic fluorescence light (405.8nm)

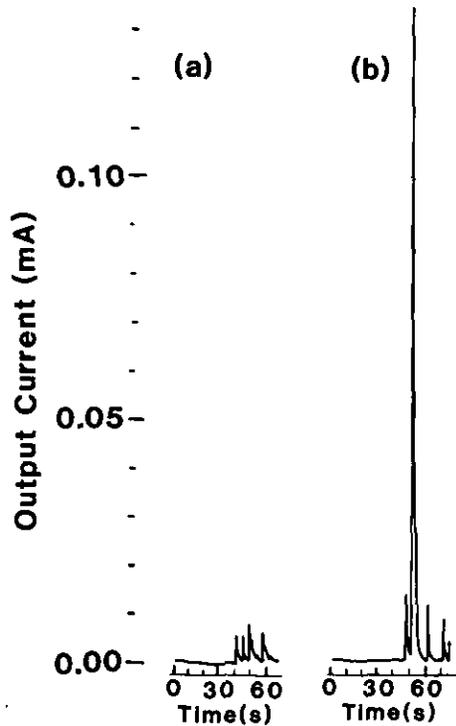


図 6 カーボンカップアトマイザーを用いたレーザー原子けい光法による鉛の検出  
(a) ブランク(0.044N HNO<sub>3</sub>), (b) 9.5 pg の鉛; (条件)乾燥(150°C)40 s, 灰化(200°C)10 s, 原子化(1000°C)

Fig. 6 Lead determination with laser induced atomic fluorometry with use of a carbon cup atomizer  
(a) Blank (0.044N HNO<sub>3</sub>), (b) 9.5pg Lead; (conditions) Dry (150°C)40s, Ash (200°C)10s, and Atomization (1000°C)

表 1 カーボン炉アトマイザーを用いたレーザー原子けい光法と原子吸光法によって得られる鉛の検出限界

Table 1 Detection limits of lead with laser induced atomic fluorometry and atomic absorption spectrometry with use of a carbon furnace atomizer

	レーザー原子けい光法			原子吸光法
	本研究	Bolshov <sup>4)</sup>	Human <sup>5)</sup>	L'vov <sup>6)</sup>
炉の種類	カーボンカップ	カーボンカップ	カーボンロッド	カーボンロッド
Pbの絶対量	38 fg	1.5 fg	6 fg	2 pg

を与える濃度を検出限界と定義すると、38 fg の検出限界が得られる。繰り返し精度は、0.95 ng/ml の濃度で8%であった。表1に、カーボン炉アトマイザーを用いたレーザー原子けい光法で今までに報告されている文献値と比較してみた。表中には、カーボンロッドを用いた原子吸光法による、1%吸収より求めた検出限界値もいっしょに載せておいた。本研究で得られた検出限界 38 fg は、他のレーザー原子けい光法で得られている検出限界と比較してみると、まだ改善の余地はありそうである。それでも、現在、一般に使われているカーボンロッドを用いた原子吸光法と比較してみると、2けたほど感度が良くなっている。たとえ、先程述べたスパイク状のノイズを除くことができなかつたとしても、1けたは感度が良くなっていることになる。

#### 4 おわりに

パルスレーザーを照射して、そのとき、発せられるけい光を測定するのに、PMT 検出系と SIT 検出系の2種類の検出系を設置して、同時に、二つの異なった情報が得られるのが、本装置の大きな特徴になっている。装置としてはできあがったものの、SIT 検出系の動作チェックは、現在進行中である。SIT 検出系によって得られる、けい光スペクトルの情報を基に、PMT 検出系で得られる鉛の感度を、さらに向上させるつもりである。

#### 引用文献

- 1) Furuta, N. (1980): Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud., No. 12, 1-84.
- 2) Alkamade, C. Th. J. (1981): Single-atom detection. Appl. Spectrosc., 35, 1-14.
- 3) 不破敬一郎・安部喜也・大槻 晃 (1981): 環境モニタリング. 環境情報科学センター, 東京, 47-81.
- 4) Bolshov, M. A., A. V. Zybin, V. G. Koloshnikov and M. V. Vasnetsov (1981): Detection of extremely low lead concentrations by laser atomic fluorescence spectrometry. Spectrochim. Acta, 36B, 345-350.

- 5) Human, H. G. C., N. Omenetto, P. Cavalli and G. Rossi (1984): Laser excited analytical atomic and ionic fluorescence in flames, furnaces and inductively coupled plasma—II. Fluorescence characteristics and detection limits for fourteen elements. *Spectrochim. Acta*, **39B**, 1345-1363.
- 6) L'vov, B. V. (1969): The potentialities of the graphite crucible method in atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, **24B**, 53-70.

II-3

セレン分析法の開発

Development of Analytical Systems of Selenium

柴田康行<sup>1</sup>・森田昌敏<sup>1</sup>

Yasuyuki SHIBATA<sup>1</sup> and Masatoshi MORITA<sup>1</sup>

要 旨

DAN (2, 3-ジアミノナフタレン)を用いたけい光分析法に基づき、それぞれ特長を持つ三種のセレン分析法を開発した。第一のシステムは、高速液体クロマトグラフィーを使って反応抽出液中のセレン-DAN複合体を分離、定量するもので、これまで報告のある中では最も低い検出限界 0.13pgSe に到達した。第二のシステムは、オートアナライザーを利用した自動分析装置で、10ppt を切る検出限界を持ち、20 検体/hr の速度で分析できる。さらに、オートアナライザーを利用して、Se (IV) と Se (VI) を 10ppt の検出感度で同時に分別定量できる第三のシステムを開発した。これらの分析法は、いずれもモニタリングやスクリーニングの目的で実際の環境試料に適用し得る段階に到達している。

Abstract

Three analytical systems of Se were developed based on fluorimetric analysis using DAN (2, 3-diaminonaphthalene) as a Se specific reagent. Each of these methods has its own specific advantage. By the introduction of an HPLC in the separation stage of Se-DAN complex, the first one has a detection limit of 0.13pg Se, one of the lowest detection limits reported so far. The second system is an AutoAnalyzer system having a capability of analysing 20 samples per hour down to a level of 10 ppt. The third one is related to speciation of selenium, and can quantitate selenite and selenate simultaneously with a detection limit of 10 ppt for both species. These methods will help us to clarify various aspects of Se in the environment.

1 まえがき

環境問題科学委員会 (SCOPE) は、1971 年に出した「地球規模での環境モニタリング (GEM) に関する勧告<sup>1)</sup>」のなかで、環境中での人為的汚染の程度を評価するための測定対象として、1)

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2  
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies. Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

水銀、2) 鉛、3) カドミウム、4) DDT 及びその代謝産物、分解産物、5) PCB、の五つをあげ、更に加えてヒ素、バナジウム、亜鉛、セレン、クロム、銅、ベリリウム、ニッケル、マンガンの9元素についてもモニタリングを考慮するよう勧告している。これらの元素はいずれも強い毒性を持ち、人間活動に伴う環境中への放出をきちんと監視していく必要があるものである。

これらの中で、本研究ではセレンの分析法の開発を取り上げた。セレンは人間にとって毒性の強い元素であると共に、一方必須栄養素でもあることが知られている。許容摂取量の幅の狭いことが大きな特徴の一つで、過剰摂取による中毒とか、あるいは逆に欠乏症とかを起こす危険性の高い元素である。セレンを多く含む土地に育った植物を家畜が食べると特異な中毒症状を示すことがきっかけで、環境中のセレンと生物との関係が注目を集めるようになってきた。そうしたセレン過剰地域を別にすれば、その自然での濃度は一般に低い。例えば天然水中では普通サブ ppb ないしそれ以下のレベルである。食物連鎖の過程で次第に生体内の濃度が増えていくように思われるが、環境中での動態や化学形態など、詳細についてはなお不明な点が多い。アメリカ National Research Council のまとめたセレンに関する報告書<sup>2)</sup>にも指摘されているように、こうした情報不足の原因の一つは、手軽にモニタリングやスクリーニングに利用できるような簡便でかつ十分高感度な分析法が確立されていなかったことにあると思われる。一方、生体内におけるセレンの化学形態や代謝についてもまだまだ不明な点が多い。そうした中で、近年特に必須性の面からの研究が進み、セレンの生理的役割として、生体内での過酸化反応に対する防御、及び他の重金属毒性の軽減作用などが浮かび上がってきた。また、疫学的に、ガンに対して予防効果を持つことも示唆されている。以上のように、環境科学の立場からみると、それ自体の毒性の問題もさることながら、逆に他の汚染物質との関連において生体にとって有用な役割を果たし得るものとしても、大いに注目される元素である。

環境モニタリングという立場から見た場合、分析法には、環境中での最も低いレベルにも十分対処できるだけの高い感度を持つことに加え、多数のサンプルをこなせることが望まれる。またセレンの場合、6価、4価、0価、-2価の4種の酸化状態で自然界に存在し、それに合わせて多くの化学形態をとり得ることが知られている。化学形態によって生物作用が異なることを考え合わせると、化学形態別の定量法の開発も大きなポイントとなる。以上の点を踏まえ、本研究では、

- 1) セレンの高感度分析法の開発
- 2) セレン分析法の自動化、省力化
- 3) セレンの化学形態別分析法の開発

の三つの目標を立て、それぞれ分析法の開発を進めていった。

## 2 セレンの分析法について

### 2.1 基本となる分析法の選択

セレンの分析法には、様々な方法のあることが知られている<sup>3)</sup>。それらの中で、本研究ではジア

ミノナフタレン (DAN) をけい光試薬とするけい光分析法を基本システムとして選び、開発を進めていった。分析の基本原則から考えてみると、原子吸光分析法 (AAS) や誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICPAES) は前処理なしでセレンの測定を行い得る方法だが、実際には感度不足、各種の妨害などの問題があり、環境試料への直接の適用は難しい。これらの問題点は水素化物発生法との組み合わせでかなり改善されるが、前処理操作が繁雑になる。中性子放射化分析法は特殊な施設を必要とし、一般的とは言えない。GC-MS を用いた方法は感度の点で有利であり、実際の分析例もいくつか出されているが、前処理が必要なほか測定に時間のかかる点が問題と言えよう。以上の方法と比べると、DAN を用いたけい光分析法は同じく前処理を必要とするものの、感度の点でも操作性でも遜色ない。また以下にまとめるように、高感度化、自動化に向けてさらに改善の余地が残されており、本研究を始めるに当たってけい光法の採用が適当と考えられた。以下、この方法の歴史を簡単に振り返りながら、問題点を整理して行きたい。

## 2.2 けい光分析法の問題点

芳香族ジアミン化合物と亜セレン酸の特異的反応を利用した分析法の歴史は長い。特に吸光法からけい光法に変わって感度が大幅に向上し、様々な分野でセレン分析法として用いられるようになってきた。なかでも 1962 年に Parker と Harvey<sup>4)</sup> によって導入された DAN は感度の点、操作性の点で最も優れ、現在ではけい光試薬としてもつばら DAN が用いられるまでになっている。DAN とセレン (亜セレン酸) との反応式を図 1 に示す。この方法の原理、問題点はこの式に集約されていると言えよう。DAN と反応し得るのは酸化数 4 の亜セレン酸のみであり、総セレン量を知るためには試料を分解し 4 価にそろえてやる必要がある。酸性下、還元条件下では還元されて揮散しやすいため、分解の際には十分に酸化的な条件下に保つ必要がある。反応の至適 pH は酸性側 1.5 前後とされ、DAN、亜セレン酸それぞれ図に示す解離状態で反応するものと考えられる。DAN は比較的不安定な物質で、酸素、熱、光等で副生成物を生じ、またいくつかの元素や強い酸化、還元作用を持つ物質によっても影響を受けることが知られている。検出限界の向上に当たってのポイントは、以下のようにまとめられよう。

- 1) 前処理過程を最適化する。特に、分解過程での揮散防止、(亜)硝酸イオンの除去、還元条

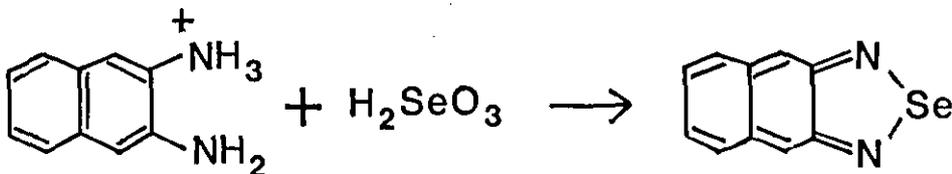


図 1 セレン (亜セレン酸) と DAN の反応<sup>10)</sup>

Fig. 1 Reaction between Se (selenite) and DAN<sup>10)</sup>

件の確立などに留意する。

2) DAN とセレンの反応を最適化する。具体的には、

2-1 副反応の進行、他の物質、元素による妨害をなるべく抑える。

2-2 分析値のバラツキを抑える。

2-3 主生成物を分離して測定する。

3) 検出系の最適化を行う。特に、溶媒の選択、酸素クエンチングの防止などに留意する。

4) 分析過程でのセレンの混入をできる限り抑える。

これらの点に留意したセレン分析法の開発例としては、オートアナライザーシステムの導入<sup>5-7)</sup>、及び HPLC<sup>8)</sup>、TLC<sup>9)</sup> 等による検出系の構築があげられよう。特に Watkinson の報告したオートアナライザーシステムは、自動化による分析精度の向上のほか、前処理過程や検出系にも考慮を払ったもので、分析システム全体にわたって参考となる点の多い、優れたシステムだと思われる。一方、高感度化のもう一つの方向として、副生成物を除去してブランクレベルを下げ、結果的に検出限界の向上を図る試みがなされている。Lott 等は既に 1974 年にこの点に着目し、反応生成物を HPLC で分けるシステムを報告した<sup>8)</sup>。しかしながら、彼等のシステムは亜硝酸の同時定量の方に目を向けたためか分離も悪く、感度の上で進歩は見られなかった。一方、最近になり、いくつかの TLC 分離による検出法が報告されている。特に、Funk らの方法<sup>9)</sup>は Triton X-100 処理の導入などで pg オーダーの高い検出感度を示し、本研究を始めるに当たって大いに触発された方法である。

### 2.3 開発に当たっての基本方針

研究を始めるに当たり、測定対象としては水試料、及び生物試料を想定した。環境水中のセレン濃度は一般に低く、特に海水表面では ppt オーダーとされている。現在の分析レベルではこの濃度を直接測定するのは困難で、前処理段階で濃縮倍率をかせぐことにより、辛うじて測定しているのが現状であろう。研究の第一段階として、我々はまず DAN-けい光定量法の限界を見極める目的で高感度検出システムの開発を行った。基本的には、反応抽出液を HPLC で分離し、Se-DAN 複合体のみを定量するシステムで、前処理、反応段階は Watkinson の報告<sup>6)</sup>に基本的にならい、HPLC-検出システムの部分で主に高感度化のための改良を行うこととした。分離手段として HPLC を選んだのは、何といたっても一度にロードできるサンプル量が TLC に比べて多く、高感度化の目的には有利と思われたからである。検出限界に関しては、Watkinson の報告で 33 pg/サンプル相当の値が出されている<sup>7)</sup> (ただし、彼の論文では後でふれるセレンの混入にはいっさい言及しておらず、0.1 ng/ml の標準溶液を 2 ml ずつ吸入させたときに得られる結果の標準偏差が 5.5% であることだけ記してある。上の値は、 $3\sigma$  を検出限界として計算した)。本研究ではこの値を越えることを一つの目標とした。

次いで自動化、省力化を主な目的として、第二段階のシステム開発を行った。スクリーニング

やモニタリングの目的には、高感度であることに加えてサンプルの処理スピードの向上が必要である。また、生体内での存在形態を知るためには各種クロマトグラフィーによる分離、精製あるいは標準物質との比較が必要であるが、そのためにも高感度かつ簡便なセレンの分析法が望まれる。基本としたのはオートアナライザーシステムだが、流路系その他について検討を加え、第一段階の結果も考慮に加えながら開発を進めることとした。

一方、第三段階の化学形態別分析法については、開発進行中でのアイデアがもとになっている。環境水試料中のセレンの化学形態については、酸化数4の亜セレン酸及び酸化数6のセレン酸が主な形態とされている<sup>3)</sup>。化学形態別の定量法の一つの方法としては、適当なクロマトグラフィーの手法と、化学形態によらない検出法との組み合わせが考えられる。DAN-けい光法は酸化数4の亜セレン酸に特異的な検出法で、このままではクロマトグラフィーと組み合わせても亜セレン酸しか検出できない。しかしながら、適当な還元系(6価から4価へ)をさらに組み込むことによってセレン酸の検出も併せて可能になることに気がつき、オートアナライザーシステムをもとに新しい化学形態別定量法を開発を行うこととした。

### 3 セレンの高感度分析法の開発

#### 3.1 予備的検討及びシステムの構成

前節でも述べたとおり、この分析法の原理はDANとセレンの反応抽出液中から主生成物だけを分離して定量しようとするものである。分離と検出の最適条件を見いだすため、SeとDANの化合物(Naphtho [2, 3-c] [1, 2, 5] selenadiazole; 以後NSDと略す)を合成し<sup>4)</sup>、以下の実験に用いた。NSDはシクロヘキサンに容易に溶けるが、それほど極性が低いわけでもない。TLCプレート(Merck KG60)上での移動度は、クロロホルムで0.68、エタノールで0.80、アセトニトリルでは0.86であり、シクロヘキサンと水ではほとんど移動しない。一方、極性の低い溶媒中でより強くけい光を出す傾向がある(図2)。調べた限りでは、アルコール系の溶媒はいずれも極端に発光強度が弱い。水酸基の存在、あるいはプロトンの供与能の関係ではないと思われる。分離のためのカラムとしては順層系と逆層系の二つが考えられるが、本研究では分離能とけい光強度とのかねあいから、最終的に、逆層系のODSカラムとアセトニトリルとの組み合わせを選んだ。HPLCはWatersのHPLCシステムを用い、日立社製の650-10 S型けい光光度計にマイクロフローセル(18  $\mu$ l)を装着して検出系を構築した。カラムにはWatersの $\mu$ Bondapak C 18 (4.6  $\phi$   $\times$  300 mm)またはガスクロ工業のUNISIL 5C18 (4.6  $\phi$   $\times$  250 mm)を用いた。

#### 3.2 システムの最適化

##### 3.2.1 けい光光度計

アセトニトリル中でのNSDの励起、発光の強度分布に合わせて光度計側の波長を設定し(励起378 nm, 発光557 nm)、スリット幅の最適化(励起側15 nm, 発光側17 nm)を行った。さらに、

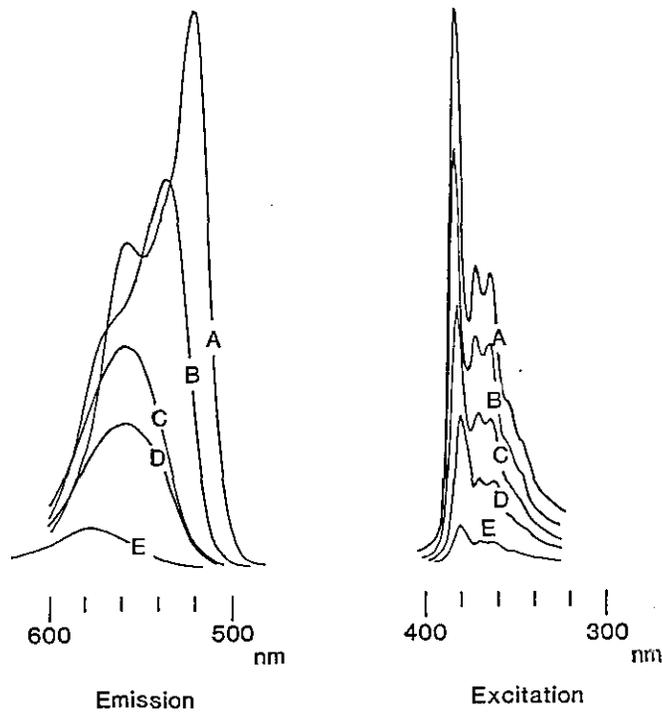


図 2 NSDの励起、発光スペクトル

Fig. 2 Excitation and emission spectra of NSD in various solvents

The solvents used are as follows; A: cyclohexane, B: tetrachloromethane, C: chloroform, D: acetonitrile, E: methanol. On the measurement of the excitation spectrum in each solvent, the observation wavelength was fixed to the maximum emission peak in the solvent. The reverse situation was attained for the measurement of the emission spectrum. The slit width of the excitation and the emission side are 2nm and 5nm, respectively.

迷光の影響を除く目的で、カットオフフィルター(Corning 3-69)を発光側スリット前に装着した。

### 3.2.2 溶媒

酸素によるクエンチング<sup>4)</sup>を防ぐため、溶媒のアセトニトリルに窒素ガス(純ガスB)を吹き込んで溶存酸素を追い出した。また、溶媒自体についても種々検討を行ったが、アセトニトリル(和光純薬;液体クロマトグラフ用)100%を使い、これにシクロヘキサンに溶かしたNSDを打ち込んだ場合が最も良い結果を与えた。NSDをアセトニトリルに溶かして打ち込んだ場合、得られるピークはかえって幅広くなり、S/N比の上でも分離の面からも得にならない。実際の分析の際には、反応液からのNSDの抽出にシクロヘキサンを用いるのが一般的だが、以上の結果は操作性の上からも好ましいものと言える。

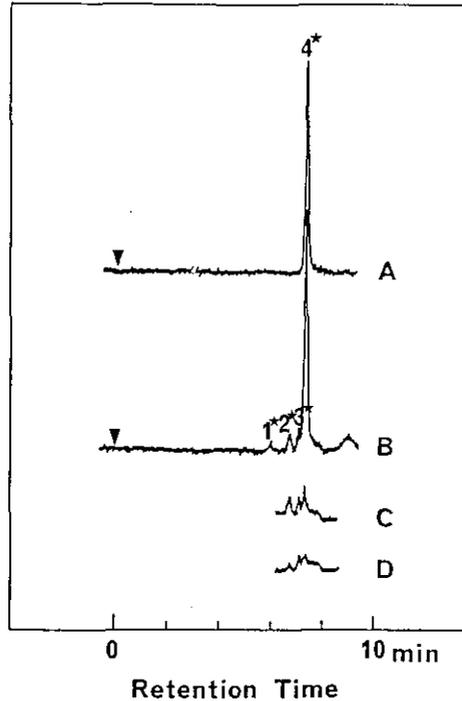


図 3 UNISIL 5C18 カラムによって得られたクロマトグラムの比較

Fig. 3 Comparison of several chromatograms from UNISIL 5C18 column

The samples are as follows; A: synthesized NSD (dissolved in cyclohexane), B: extract of the reaction mixture of selenite and DAN, C: blank (extract of the reaction mixture of 0.1N HCl and DAN), D: blank' (same with C except that the reaction mixture was not heated in this case). See text for the experimental conditions. The final clean-up of DAN by cyclohexane was performed just before the reaction.

### 3.3 反応条件の検討

UNISIL 5C18 を用いて反応抽出液を分離した結果を図3に示す。A は合成した NSD, B は 100 pg の亜セレン酸を含む溶液と DAN を反応させてシクロヘキサンの抽出されたものを打ち込んだ結果, C, D はブランク溶液に対して B と同じ操作を行った結果 (D は加温していない) である。4 \* のピークが NSD のもので, 他の副生成物と分離されて出てきていることがわかる。

反応時間を変えて, それぞれのピークの大きさを調べてみた (図4)。A は NSD のピーク, B は図3の 3 \*, C はブランクで NSD と同じ位置にあるピークの高さをそれぞれ反応時間を変えてプロットした結果である。反応は, EDTA 0.025M を含む亜セレン酸溶液 4 ml (pH 約 1.5) に 0.1% の DAN 溶液 (0.1 N 塩酸溶液) を 1 ml 加え, 50°C に加温して行った。図の A から明らかのように, 反応は, この条件では 10 分で終了する。一方, 副生成物の量は, 時間と共に増大してゆき, NSD のピークのようにプラトーには達しない (B)。またブランク (図3の C) で NSD と同じ位置に小さなピークが認められたが, その時間変化から, これは副生成物のピークではなく,

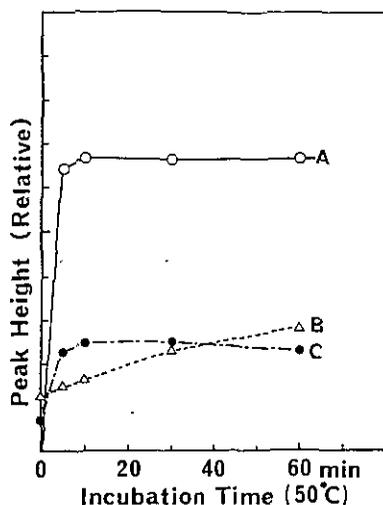


図 4 反応時間とピーク高さとの関係

Fig. 4 Relationship between reaction time and peak heights in the chromatograms

A: NSD peak (corresponding to 50pg Se), B: one of the byproducts (peak 3\* of Fig. 3), C: the peak in the blank at the same position as NSD (peak 4\* of Fig. 3, C).

やはり NSD のものであることが明らかになった (図 4 の C)。恐らく試薬からの混入によるものと思われる。またこの結果から、この 4 \* の位置には副生成物のピークが重なっておらず、以上の HPLC 条件で NSD のみを完全に分離して検出できていることが明らかになった。

### 3.4 最適化の結果とシステムの検出限界

最終的な分析条件を表 1 にまとめた。溶媒や試薬には、けい光バックグラウンド強度のなるべく低いもの、あるいはセレンや他の重金属元素の含有量のなるべく少ないものを選び、検出限界の向上に努めている。使用した水は、Milli-Q システム (Millipore Ltd.) を通した超純水をさらに石英ガラス製二段蒸留装置で蒸留したものである。また、反応容器には、硝酸で洗浄したパイレックスガラス製遠沈管 (Corning: 円錐形共栓付目盛付 10 ml) を用い、恒温槽 (50°C) で 10 分間加温した後、シクロヘキサン (同仁化学; ルミナゾールグレード) を加えてかくはん、抽出、遠心分離して、上層のシクロヘキサン層を HPLC に打ち込む方法をとった。一方、試薬の DAN (同仁化学) は、常法に従って 0.1 N HCl に 0.1% 濃度で溶かして用いたが、3 回ほどシクロヘキサンで前抽出を行って不純物を除いた後、もう一度使用前に前抽出してから用いている。DAN は不安定な物質で、たとえ褐色ビンに保存しても徐々にこわれて副生成物を生じていく (図 5)。これら副生成物の中には、けい光性でかつ retention time の遅いものもあり、繰り返し測定の際に邪魔になるため、なるべく完全に除いてやることが望ましい。すなわち、使用前のクリーンアッ

表 1 高感度セレン分析システムの分析条件

Table 1 Experimental conditions of the highly sensitive detection system for selenium

HPLC	system	Waters HPLC system Pump 6000A Injector U6K
	column	$\mu$ Bondapack C18 (4.6 $\phi$ $\times$ 300mm ; Waters Ltd.) UNISIL 5C18 (4.6 $\phi$ $\times$ 250mm ; Gasukuro Kogyo)
	eluent	Acetonitrile (Wako Pure Chemical Co., ; LC grade) bubbled by N <sub>2</sub> warmed by ribbon heater (about 30°C)
	flow rate	1.5ml/min ( $\mu$ Bondapack) 0.7ml/min (UNISIL)
	DETECTOR	system
	cell	18 $\mu$ l micro-flow cell
	wavelength	Ex. 378nm (15nm)
	(slit)	Em. 557nm (17nm)
	filter	Corning 3-69 sharp cut filter mounted in front of Em. slit

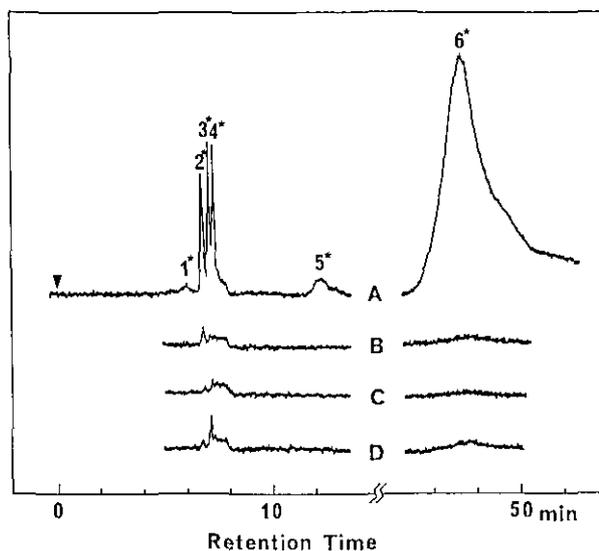


図 5 DAN 溶液に対するクリーンアップの効果

Fig. 5 Effect of cleanup step of DAN reagent

DAN solution was extracted several times by cyclohexane before use, an aliquot of which was injected in the system to evaluate the clean-up stage. A : first extract, B : second extract (about 10 min after the first extraction), C : third extract, D : fourth extract (before the fourth extraction, the solution was left 1.5 h at room temperature in a brown bottle). The increase of a few by-products are noticeable by comparing C and D.

ブが検出限界の向上のために重要である。

以上のような操作の一つ一つの高感度化への寄与を見積もることは簡単ではないが、その中で大きなものとしては、先に述べたフィルター装着で約2.5倍、溶媒の窒素パージで約3.2倍のS/N比の改善を得ることができた。また、二つのODSカラムの比較では、検出限界に差は認められなかったものの、粒径の細かいUNISIL 5C18 (5 $\mu$ )の方法が分離能では明らかに上であった(NSDの理論段数は、 $\mu$ Bondapackが4000であるのに対しUNISILは14400)。

以上の最適化の結果、到達した検出限界は予想を上回るもので、S/N比=2をとると0.13 pg Seであった(図6)。この値は、目標としたWatkinsonの値を大幅に上回るとともに、これまで報告されているあらゆる方法の中でも、最も優れたものである。

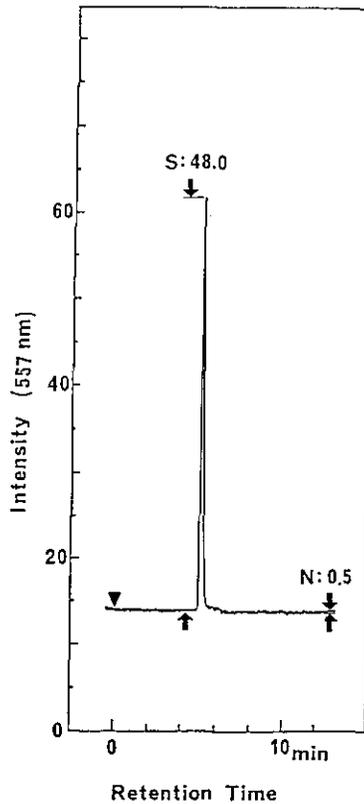


図 6 セレンの検出限界

Fig. 6 Detection limit of selenium

20  $\mu$ l of cyclohexane containing NSD (6.8 pg Se) was injected into the system (column:  $\mu$ Bondapack C18). Flow rate was 1.5ml, and the other conditions were same as before.

### 3.5 まとめ、及び今後の課題

HPLC分離—けい光検出法を軸として種々の最適化を行った結果、0.13 pg Seの検出感度を持つセレンのけい光分析システムを作ることができた。また、このシステムではNSDのピークを他の副生成物のピークと分離して検出できていることも示された。すなわち、原理的には、実サンプルのセレン濃度の測定に対しても同じレベルの検出限界まで到達し得ることが期待されるわけである。

このように、従来のけい光分析法に比べて大幅に高感度化を図れた原因はいろいろあると思われるが、その中でも重要なのは、良い分離—検出系を見いだすことができたことであろう。シクロヘキサン抽出—ODSカラム—アセトニトリル溶出という系は、結果的にはセレンのけい光分析法とHPLCのそれぞれの分野で最も普通に用いられているものを寄せ集めただけにすぎないともいえる。しかしながら、この系はNSDと他の副生成物との完全分離をもたらしたばかりでなく、窒素パージによるけい光強度の増大で高感度化に寄与する一方、操作面でも抽出溶媒のシクロヘキサンをそのまま打ち込めること、NSDのretention timeが短いことなど多くの利点を持っている。シクロヘキサンはアセトニトリルに難溶で、実際にカラムの中で起こっていることはそう単純ではなさそうであるが、いずれにせよ再現性もあり、連続使用にも耐えられる。実用性も十分と言える。また、反応抽出液の分離、分析が可能になった結果、前処理過程や反応条件に関しても、より詳細に解析できるようになった。分析システム全体の最適化についても、この分離系が果たした役割は大きい。

今後の問題としては、実試料の測定の際に、検出限界をどこまでこのシステムの限界に近づけられるかがあげられる。特に問題となるのは、

- 1) 前処理—反応—抽出の過程で、試薬や容器からのセレンの混入をどこまで抑えられるか
- 2) 抽出液の何%をHPLCに打ち込めるか

の2点であろう。セレンの混入に関しては、3.3節で指摘したように、既に反応—抽出過程でセレンの混入が認められ、そのレベルはサンプル当たり $17 \pm 1.5$  pgと見積もられている。分解過程を含めればさらにこの混入レベルの増大が見込まれる。このレベルをどこまで抑えられるかが実サンプルに対する検出限界を決める要因になるものと思われる。もう一つのポイントは、検出系への打ち込み量の増加であろう。先にあげた例では(図6)、シクロヘキサン1 mlで抽出した後、うち20  $\mu$ lをHPLCに打ち込んで検出している。0.13 pg Seが打ち込み量に対する検出限界であることを考えると、この量比では、もとのサンプルに対する検出限界は6.5 pg Se/サンプルということになる。これを改善するためには、抽出溶液量と打ち込み量をなるべく接近させれば良いことになる。我々の経験では、抽出シクロヘキサン量を100  $\mu$ lまで減らしても抽出効率はあまり落ちず(約86%)、そのうち80  $\mu$ lをマイクロシリンジでとってHPLCに打ち込むことは比較的容易であった。混入の問題を解決できれば、この方法で原理的に0.19 pg Se/サンプルの検出限界を得ることができると考えられる。実サンプルの分析に当たってこの数値にどこまで近づけるかが、

今後の課題と言えよう。

## 4 セレン分析法の自動化、省力化

### 4.1 概要

現在セレンの分析法について、感度と自動化の両面から見て総合的に最も高いレベルにあるのは、Watkinson のオートアナライザーを用いたシステムであろう<sup>5-7)</sup>。セレン分析法の自動化、省力化を進めるに当たって、我々も Technicon のオートアナライザーをシステムの中心に据え、分析システムを構築していった。

日本テクニコン社製のオートアナライザーは、連続的なフローシステムであり、流路内での拡散を避けるために適当な間隔で分節用の空気を導入していることが最大の特徴である。この空気分節によって、溶液は短い単位に区切られ、両隣りとも混ざりあうことなく流路の中を流れて行き、その間に加熱、反応等の処理をうけて、最終的に検出系に導入される。空気の存在が拡散防止、及び圧力バッファーとして役立っている一方で、特に加熱、反応を経て全体の流れを不安定にする要因の一つにもなり得ることが第一の注意点であろう。また、分節用空気の除去、液-液分離のステップなども全体の分離能、検出感度等に大きな影響を及ぼすことになる。こうした点に考慮を払いながら、系の構成、流量等を、より高感度化を目指して改良していった。特に、流路系の構成については、二度にわたって全面的な改造を行っているが、それぞれについての詳細な記述は避け、ここでは最初のシステムについて報告する。また、前処理段階についても検討を加えたので、併せて報告する。なお現行の三番目のシステムは、次節で述べる化学形態別分析システムと共用できるように余分な流路系を接続した状態で用いているものだが、基本的にはそれほど大きな違いはない。

### 4.2 オートアナライザーシステム

DAN を用いたセレンの分析法のフローチャートを図7に示す。硝酸+過塩素酸による試料の湿式分解の後、210°Cまで最終的に加熱して硝酸を完全にとばす(過塩素酸は残った状態にする)。セレンは完全に無機化され、酸化数4の亜セレン酸及び6のセレン酸になる。次いで最終濃度4NになるようHClを加え、10分間沸騰させ、セレンをすべて酸化数4の亜セレン酸に還元する。アンモニアでpHを約1.5に調整した後、マスティング剤のEDTA及び試薬のDANを加えて反応させ、生じたNSDをシクロヘキサンで抽出し、けい光光度計で定量する。オートアナライザーシステムでは、このうち反応からけい光定量までのステップを適当な流路系に組み込んで、自動化、省力化を図ろうとするものである。

図8にオートアナライザーのフローシステムを示した。実際に用いたのは日本テクニコン社製のAutoAnalyzer IIシステムで、サンプラーIV型、ポンプIII型、恒温槽を組み合わせ、これに日立社製のF1000型けい光検出器を接続した。けい光検出の際の酸素によるクエンチングを抑

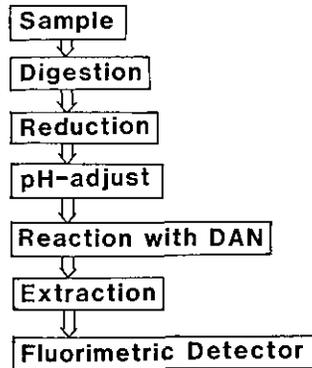


図 7 セレン分析法のフローチャート

Fig. 7 Flow chart of the analytical method of selenium

The flow rate of each line is indicated in parenthesis (ml/min). DAN was dissolved in 0.1N HCl at the concentration of 0.1% (w/v). The flow lines in which cyclohexane flows were constructed by glass tube, teflon tube, or Solvafrexpump tube.

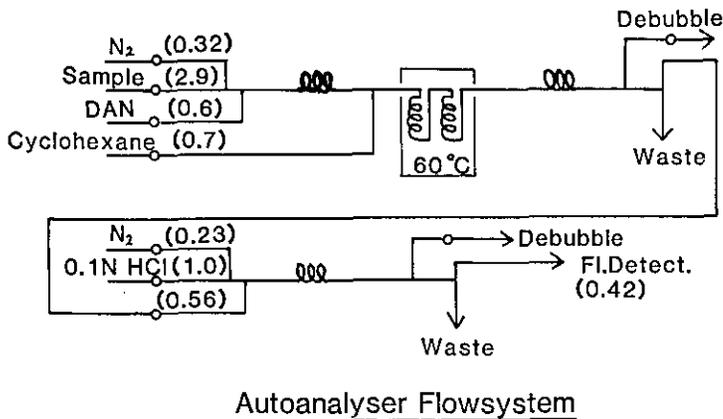


図 8 オートアナライザーのフローダイアグラム

Fig. 8 Flow diagram of the AutoAnalyzer-based selenium determination system

The concentrations of HCl were as follows; A: 4N, B: 1.7N. Each selenium solution (1ng Se/sample) was mixed with hydroperchloric acid, and heated to 210°C. Then HCl was added to each tube, and the solution was heated in an heating block on hotplate. Three independent samples were analysed for each condition.

えるため、洗浄用の 0.1 N HCl にはあらかじめ窒素ガスを吹き込んであり、また、分節用にも同じく窒素を用いている。各ラインの流量は、最初に適当に流量を設定してうまく動くシステムを構成した後、基本的にはなるべく高感度化をはかる方向で改良し、最終的に落ち着いた結果である。Watkinson のシステム<sup>5)</sup>と比較すると、基本原理が同じだけに全体的な構成は似ているが、細部はかなり違ったものとなっている。最大の違いは、シクロヘキサン抽出の後、抽出

液を 0.1N HCl で洗浄するラインを設けたことである。このようなフローシステムでは、検出限界は、基本的にはベースラインのノイズレベルで決まってくる。すなわち、ベースラインの発光強度を低く抑えることでノイズレベルの絶対的な変動を抑え、高感度化をはかることができる。また、このラインを設けたことで、窒素置換を容易に、しかも効率良く行えるようになった。このシステムで 2.8 倍の S/N 比の向上が得られたのに対し、Watkinson のシステムでは窒素分節及びシクロヘキサンと DAN 溶液の窒素バブルを同時に行って 2.3 倍<sup>7)</sup>の向上にとどまっている。またその他に、反応コイルを長くし、温度を上げたため、DAN の使用量はかなり抑えられている。抽出を完全なものとするため、シクロヘキサンは反応コイルの前で導入するようにした。また、各溶液の流量も、全体的により少なめに設定されている。感度の面から見れば、基本的にはサンプル量に対して抽出溶媒のシクロヘキサン量が少なくなればそれだけ濃縮倍率がかせげることになるわけだが、流量を落としすぎると流れの安定性が落ち、かえってノイズレベルの増大が認められるようになる。一方、廃液処理や運転費用のちょっとした差も、長期間の使用を考えるとけっこう馬鹿にならない違いになってくる。既にこの系で長時間運転し、安定性、再現性、感度いずれも満足すべき状態にあることを確認してはいるが、上に述べたような意味でこれでベストとは言いきれない面があることも確かである。

また、現実のシステムの構築に当たっては、分節用窒素ガスの分離部分や液-液分離の部分の出来、不出来が系全体の性能に大きな影響を与えてくる。うまく構築された場合には、この空気分節システムは長い流路を引きまわしてもほとんど拡散を引き起こさない。現在使用中のシステムは、前節で述べたように共用性を重んじたため、無駄の多いシステムになっているが、それでも分離能、感度ともにそんな色ないものになっている (図 12 参照)。

### 4.3 試料の前処理

#### 4.3.1 湿式分解処理

先に述べたように対象としては水溶液系の試料を想定しており、簡便化をはかると同時に外部からのセレンや妨害物質、元素の混入をできるだけ避ける目的で、一本のパイレックスガラス製遠沈管 (10 ml) の中で、分解、還元、pH 調整をすべて済ませるシステムになっている。なお、使用する試薬、水、容器については前節で述べたとおりであり、また分解に使用する硝酸、過塩素酸は、和光の有害金属測定用のものを石英ガラス製のサブボイリング装置で一度蒸留して用いた。塩酸、アンモニア水は、関東化学の電子工業用のものをそのまま用いた。セレン酸標準液は、セレン酸ナトリウム (半井化学) より、また亜セレン酸標準液は原子吸光用 (関東化学; 1000 ppm Se の亜セレン酸溶液) を希釈して、それぞれ作成した。

通常の測定では、サンプル 1 ml 前後に硝酸、過塩素酸をそれぞれ 0.5 ml ないし 1 ml 加え、ホットプレート (Corning 製) 上に置いたアルミブロック内に入れて加熱する。以上の操作は、クラス 1000 のクリーンルーム内に設置されたドラフトを用いている。サンプル量は適宜増減可能

だが、加熱の際の突沸を避けるために2~3 ml程度以下に抑えた方が安全である。酸の量も試料の有機物量に応じて適当に調整しているが、後で硝酸を完全にとばす際に過塩素酸を残す必要があるため、過塩素酸量をあまり減らすことは難しい。ただしpH調整後、過塩素酸アンモニウムの溶解度の関係で試料溶液を希釈してやる必要があるため、最初に過塩素酸を入れすぎるとそれだけ試料溶液を希釈してセレン濃度を測らなければならないことになる。特に濃度の薄いサンプルに対しては、それなりの配慮が必要になる。その他の場合として、試料が多量のカリウムイオンを含む場合、過塩素酸カリウムの沈殿が生じて以後の操作がやりにくくなることがある。あるいはまた、脂肪の多いサンプルに対しては、この条件でうまく分解しきれない場合もある。適宜希釈するなり、他の分解条件を試みるなりする必要がある。

他に、加熱の際の温度均一性も重要で、良い加熱装置を使うことの他、ドラフトの風量が強すぎないこともポイントの一つである。加熱はアルミブロックの温度をモニターしながら行っており、大体の見当として、120°Cで2時間ほど加熱して硝酸+過塩素酸の量にまで全量をボイルダウンした後、160°Cで1~2時間加熱して硝酸をほぼ完全にとばし、最後は加熱温度を最高にセットして、ブロック温度が210°Cになったところで遠沈管を取り出すという方法をとっている。加熱にかなり時間をかけているが、このくらいゆっくりやると突沸事故はまず起こらない。Watkinsonの方法<sup>6)</sup>では沸石を入れて加熱しているが、セレンの混入を恐れ、ここでは代わりにゆっくり加熱する方法をとった。なお、この分解条件で、最も分解されにくい物質と言われるトリメチルセレンニウムイオンも完全に分解できる。

#### 4.3.2 塩酸還元

過塩素酸白煙の条件下ではセレンはしばしば最も酸化されて6価まで行ってしまうことが指摘されており、DANと反応させるために酸化数4の亜セレン酸に還元してそろえてやる必要がある。この還元法についてはいろいろな報告があるが、4~6 Nの塩酸を用いるのが一般的である。ここでも最終濃度4 Nの塩酸溶液にして150°C(初期温度)、10分という条件をとっている。6価のセレン酸標準液を用い、還元効率に対する塩酸濃度と反応時間の影響を調べた結果を図9に示す。4 N HCl濃度では5~10分の間に還元が完了し、30分まで加熱を続けてもそれ以上の還元は進まないのに対し、HCl濃度を下げるとかえって還元が進みすぎることがわかる。

#### 4.3.3 pH調整

反応の至適pHは約1.5で、塩酸還元後pH調整してやる必要がある。Watkinsonの報告<sup>6)</sup>にない、EDTA(0.02 M)及びpH指示薬(ブロムクレゾールパープル; 0.001%)を加えたアンモニア水(1:1)をpH調整に用いた。この溶液を加えて一度全体のpHをアルカリ側へもっていった後、加熱して余分のアンモニアをとばし(紫色から黄色に変化する)、0.1 N HClで5ないし10 mlにメスアップする方法をとった。各試料はメスアップ後サンプルカップに移してオート

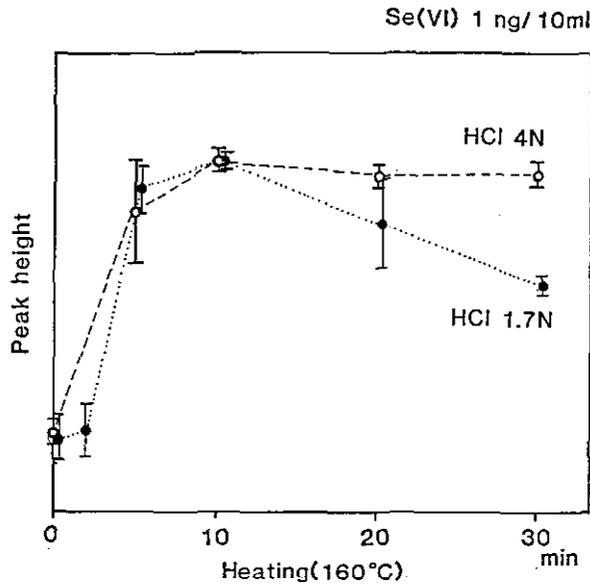


図 9 塩酸還元条件の検討

Fig. 9 Examination of the reduction condition of selenate to selenite by HCl

サンプラーにのせ、20 サンプル/h の速度で分析してゆく。

以上の前処理は、ホットプレート一台に 25 穴のアルミブロックを 2 個のせて、一度に最高 50 サンプルを処理することが可能である。ホットプレートを 2 台使い、合わせて 100 サンプルを一度にこなした経験もあるが、それ以上の数を一度に一人でこなすのはいさかしんどい仕事になるように思う。

#### 4.4 安定性、直線性、検出限界

システムの安定性は満足すべきもので、数時間動かしても、1 ppb の亜セレン酸標準溶液の与えるシグナル強度は、2, 3% の標準偏差の範囲内におさまってくる。また直接性も良好で、補正後 (後述)、100 ppt から少なくとも 100 ppb まで検量線は直線になる (これより濃い試料は、薄める必要がある)。高濃度側については、実際上はけい光光度計が限界を決めているといえる。問題なのは、低濃度側である。オートアナライザー本体の検出限界は、ノイズレベルを対象とする限りにおいては、導入する試料溶液に対して 10 ppt を切るところまで十分にいつているが、ここでも前処理段階でのセレンの混入が効いてくるため、実試料に対してなかなか数十 ppt 以下まで下げられないというのが現状である。現時点では、サンプルとともにブランク及び標準溶液を合わせて処理して測定し、後で各シグナルからブランク強度を差し引いてセレン量を求めている。

#### 4.5 まとめ及び今後の課題

以上のように、ホットプレートーアルミブロッカーパイレックスガラス製遠沈管の組み合わせによる前処理過程と、オートアナライザーシステムによる検出系との組み合わせで、一度に50~100サンプルを10 pptのレベルまで分析できるシステムを構築することができた。オートアナライザーシステムは、スイッチオンから1時間ほどで測定可能となり、20 サンプル/hの速度でサンプルをこなすことができる。一方、試料の前処理については、毎日同じスケールで処理するとして、容器の酸洗浄も含めて考えれば、50~100 サンプル/日程度が普通にこなせる数だと思われる。これで満足するか、不十分と見るかは、こなすべきサンプルの量にもよるので一概には言えないが、全体でみると検出系の方にまだ余裕があり、前処理段階が律速になっていることは間違いない。また検出限界についても、前処理段階でのセレンの混入が今のところ全体のレベルを決めている状態で、これをいかに減らすかが今後の課題といえる。これ以上の高感度化、高速化をはかるためには、前処理システム全体を考え直す必要があるように思われる。また測定データをA/D変換してパソコンに取り込ませ、データ処理面での改善をはかれるようにするの、今後の課題の一つであろう。

Watkinsonのシステムとの一つの違いとして、ここではなるべく高感度化をはかるために、0.1 N HCl 洗浄ラインを設置した。このラインの有効性については先に述べたとおりだが、デメリットもある。液-液分離を2回繰り返すために分離能がどうしても落ち、サンプル処理速度を犠牲にせざるをえなかった(Watkinsonのシステムでは40 サンプル/hで処理できると報告されている<sup>5)</sup>)。上に述べたように、現時点ではサンプル処理の過程でのセレンの混入で全体の検出限界が決まっている。そのため、この後のシステムではこのラインをはずし、処理速度の向上の方に重きを置いたものに変更している(図12参照)。前処理過程での改善が進んだ段階で、もう一度このラインの有効性を確かめてみる予定である。

### 5 セレンの化学形態別分析法の開発

#### 5.1 概要

2.3節でも述べたように、この方法の開発は、前章のオートアナライザー開発中に出てきたアイデアがもとになっている。図10にその原理を示す。亜セレン酸とセレン酸を含む試料を適当なHPLCシステムにかけて、それぞれの成分を分離する。カラムからの溶出液に適当な還元剤を混ぜて反応させ、酸化数6のセレン酸を4の亜セレン酸に選択的に還元する。pH調整後、そのまま先のオートアナライザーシステムに導入してやれば、亜セレン酸のピークとセレン酸のピークとを、別々に検出できるはずである。すなわちDANをポストカラム誘導化剤として用い、けい光検出によって、HPLCで分離した亜セレン酸とセレン酸を分別定量しようとするものである。最大のポイントは、適当な還元系を見つけることである。塩酸還元は、前にも述べたようにかなり過激な反応条件を必要とし、オンラインシステムに組み込むのは難しい。いろいろな還元

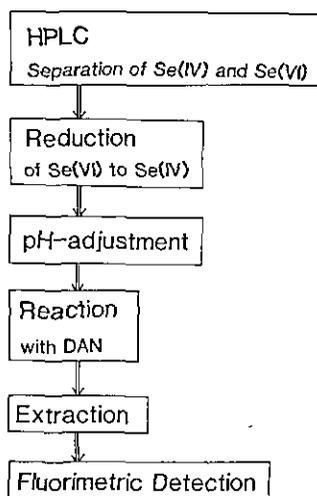


図 10 亜セレン酸とセレン酸の分別定量法の原理  
Fig. 10 Analytical scheme for selenite and selenate

剤を調べてみた結果、臭化水素酸を使うと、より温和な条件でうまく還元できることがわかり、これを使ってオートアナライザーシステムを再構築することにした。

## 5.2 還元条件の検討

セレン酸の標準液に様々な濃度で臭化水素を加え、一定温度で加熱しながら、生じてくる亜セレン酸の量を時間を追って調べてみた。図 11 に、70°Cと 87°Cでの結果を示す。5 分間に限ると 70°Cでは 4 N、87°Cでは 3 N でほぼ 100%還元が進み、この濃度では時間をかけても 4 価より先には還元されないことがわかる。反応温度を上げると濃度はさらに低くて済み、100°C、5 分間の条件では 1.8 N で十分であった。

## 5.3 オートアナライザーシステムの構成

図 12 に、オートアナライザーに組み込んだ全体の構成を示す。HPLC からの溶出液は、1 ml/min の速度でシステムに導入され、臭化水素酸と混ぜ合わせて(最終濃度 1.8 N)加熱槽に流し込まれる。還元後、分節用窒素を入れ直した後で、適当量の  $K_3PO_4$  溶液と混合し、pH を約 1.5 に調節する。この後は、前節のオートアナライザーシステムと基本的に同じである。なお、シクロヘキサンのみ窒素置換を行っている。この状態で、HPLC カラムをつながらずに直接亜セレン酸とセレン酸の標準溶液を流し込み、還元効率を調べてみた。得られたシグナルの強度比は 1: 0.98 で、還元がほぼ定量的に進んでいることがわかった。

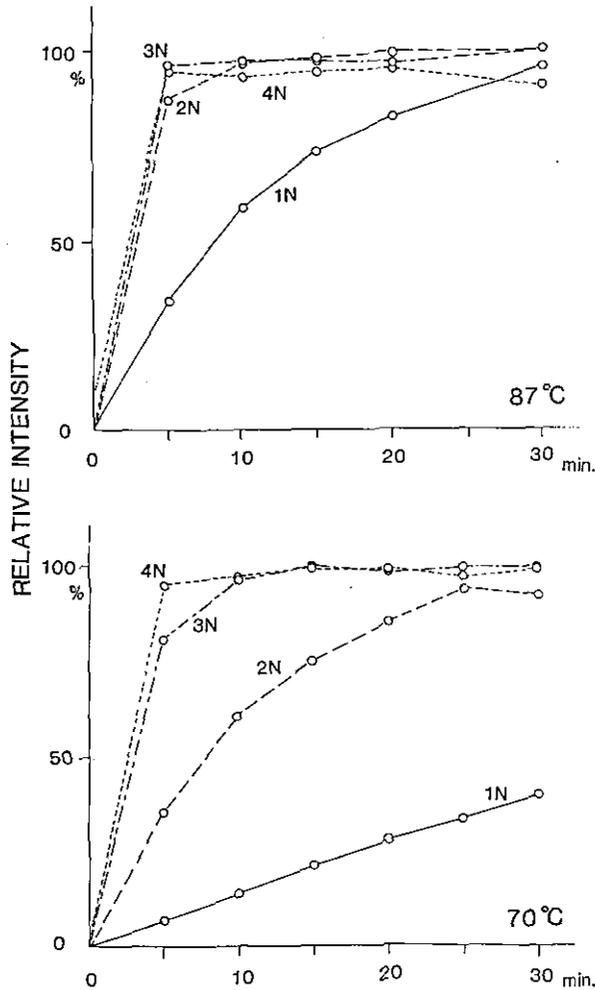


図 11 臭化水素酸による還元条件の検討

Fig. 11 Examination of the reduction condition by HBr

The concentrations of HBr and the reaction temperatures were indicated in the figure. After reduction, the pH of each solution was adjusted, and the selenite quantity was measured by Auto Analyzer system.

臭化水素酸による還元の手続きは、100°Cで安定に作動するように、各流路をすべてポンプでコントロールし、少し内圧がかかるようにした closed system になっている。また、通常のセレン分析システムとして用いる場合には、HPLC との接続を外して代わりにオートサンプラーからのラインをこの位置につないで使う。その場合、加熱槽 (100°C) での加熱はやめ、また臭化水素酸及び  $K_3PO_4$  溶液の代わりに 0.1 N の塩酸溶液を同じラインから流し込む。40 サンプル/h の速度で処理可能である。また、検出限界も、標準溶液に対しては 10 ppt のレベルにまで到達している。

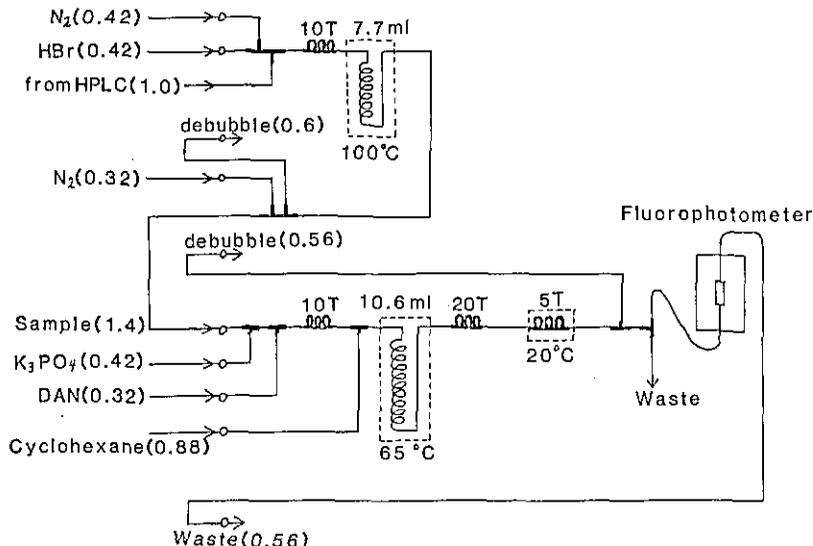


図 12 オートアナライザーのフローダイアグラム (分別定量法)

Fig. 12 Flow diagram of the AutoAnalyzer-based speciation system of selenium

The flow rate of each line is indicated in the parenthesis (ml/min.). The concentration of each solution was as follows; HBr 6N,  $K_3PO_4$  2M, DAN 0.2% (w/v) in 0.05N HCl.

#### 5.4 HPLC システムの選択

亜セレン酸とセレン酸の分離には、陰イオン交換樹脂の Nucleosil 5SB (ガスクロ工業; 4.6  $\phi \times 300$  mm) を使い、0.075 M リン酸アンモニウム緩衝液 (pH 7.2) を溶出液として用いた。なお、条件設定の際には、ICPAES を HPLC につないでセレンの検出器として用い、分離条件の検討を行った。

この HPLC システムをオートアナライザーにつないで、亜セレン酸及びセレン酸の標準溶液を打ち込んでみた(図 13)。A は亜セレン酸とセレン酸をそれぞれ 5 ppb Se の濃度で含む溶液を 200  $\mu$ l 打ち込んだもの、B は亜セレン酸のみ、C はセレン酸のみ含む溶液 (5 ppb Se) をやはり 200  $\mu$ l 打ち込んだ結果である。retention time 6.4 分と 12.8 分のところに、亜セレン酸及びセレン酸のピークがそれぞれ検出された。なおこのほかに、このシステムではポストカラム誘導化のステップに 9.3 分かかっている。検出限界を見極めるために、さらに濃度を下げて調べてみた。D は亜セレン酸とセレン酸をそれぞれ 0.5 ppb Se 濃度で含む溶液を 200  $\mu$ l 打ち込んだもので、検出器の感度を 10 倍に上げてある。このクロマトグラムから、いずれに対しても 0.1 ppb Se 前後の検出限界をもつことがわかる。また、E は水道水を同じく 200  $\mu$ l 打ち込んだ結果で、亜セレン酸の位置に、0.17 ppb Se 相当のピークを認めた。セレン酸は検出限界以下であった。

以上のように、この分別定量法は操作が簡単で感度も高い。先に述べた 0.1 ppb という値は、実際の環境試料へ直接適用するには今一步のところであるが、検出感度についてはまだ改善の余

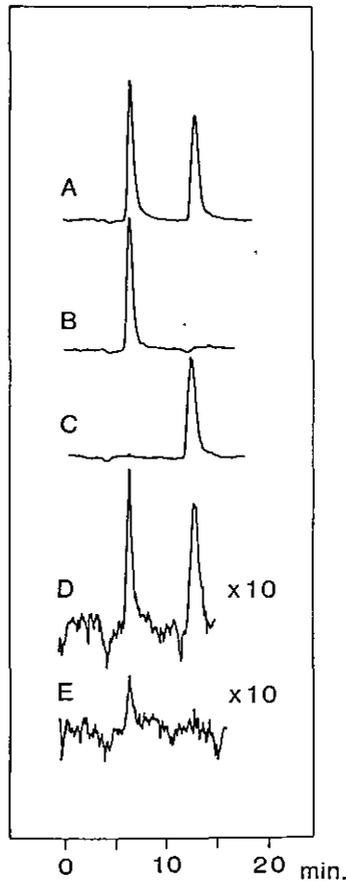


図 13 標準溶液及び水道水のクロマトグラム

Fig. 13 Chromatograms of standard solutions and a tap water

The sample volume was  $200\mu\text{l}$  for each case. A: mixture of selenite (5ppb Se) and selenate (5ppb Se), B: selenite (5ppb Se), C: selenate (5ppb Se), D: mixture of selenite (0.5ppb Se) and selenate (0.5ppb Se), E: a tap water. In the case of D and E, the sensitivity of spectrofluorimeter was increased 10 fold. The excitation wavelength was 380nm, and the emission wavelength was 520nm (slit width was 10nm for both sides). Nucleosil 5SB ( $4.6\phi \times 300\text{mm}$ ) was used for the separation.

地が残されている。カラムをより口径の大きなもの(UNISIL Q  $\text{NH}_2$ ;  $7.6\phi \times 300\text{mm}$ )に変更し、打ち込み量を  $2\text{ml}$  に増やして検出限界を調べてみた(図 14)。亜セレン酸とセレン酸の濃度はそれぞれ  $0.01\text{ppb Se}$  であるが、いずれも十分検出可能であることがわかる。

#### 5 まとめ、及び今後の課題

オートアナライザーを使ったポストカラム誘導化システムを HPLC と接続することにより、簡単でかつ非常に高感度な亜セレン酸とセレン酸の分別定量法を構築することができた。検出限

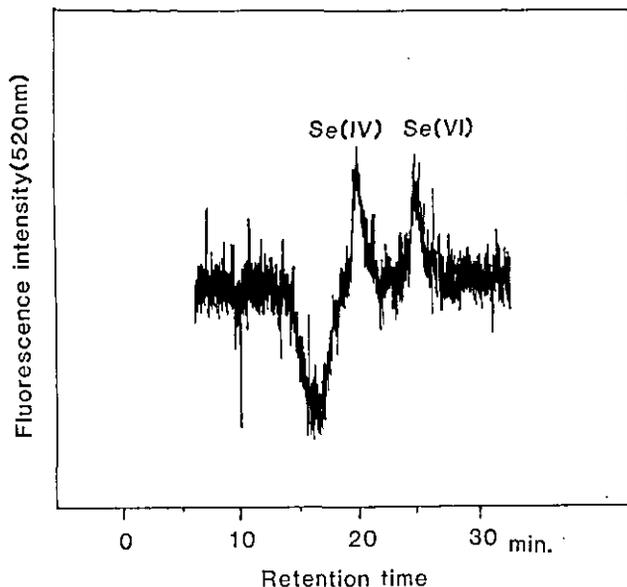


図 14 UNISIL NH<sub>2</sub> でのクロマトグラム

Fig. 14 Chromatogram of a standard solution on UNISIL NH<sub>2</sub> column

2ml of a mixed standard of selenite and selenate (0.01ppb Se each) was injected. The column was UNISIL NH<sub>2</sub> (7.6φ×30mm).

界は既に 10 ppt 以下まで下げられることを確認している。これまでの方法は、いずれも多量の試料を採取してこれになんらかの前処理をほどこすことにより、濃縮すると共に、化学形態別の測定をあわせて可能にするものであった<sup>3)</sup>。本法では少量の環境試料をただカラムに打ち込むだけで分別定量が可能であり、前処理過程でのセレンの混入の心配はない。検出限界に関しても、これまでの報告値<sup>3)</sup>を見る限りではほとんどの環境試料に対してそのまま適用可能なレベルに到達している。特に濃度の低い試料に対しては、例えばエバポレーターで 10 倍程度濃縮してやればよい。海水など極一部のサンプルを除いて、このシステムはすぐにでも適用可能なだけの性能を持っている。

実サンプルへの適用に当たって問題になるとすれば、むしろサンプリング方法、容器、及び保存方法であろう。また、もう一つの問題点として考えられるのは、セレン以外の物質、元素による妨害である。カラムを通すとはいえ、特に有機物の多い工場廃水などの汚れた試料に対しては、注意する必要があるかもしれない。これらの問題に対しては、今後サンプルの分析を行いながら検討して行きたいと考えている。

## 6 結 語

DAN を用いたけい光分析法をもとにして、1) セレンの高感度分析法の開発、2) セレン分析法の自動化、省力化、3) 亜セレン酸とセレン酸の分別定量法の開発、の三つの仕事を行ってきた。

1)の仕事の結果から、このけい光分析法の潜在的な検出感度は、従来の報告よりもはるかに低いところにあり、適当な工夫をこらすことによりサブ pg の領域にまで到達しうることが明らかとなった。また、オートアナライザーの導入によって、感度の上では多少落ちるものの 10 ppt を切る感度で 20 サンプル/h の速度で測定できる装置を作りあげることができた。さらに、臭化水素酸を使ったオンライン還元システムをこのオートアナライザーに組み込むことによって、非常に高感度の亜セレン酸、セレン酸の分別定量システムを作ることができた。これらの装置は、いずれもこれまでに報告されている中では、最も高い感度を持つものであり、実際の環境試料に対しても、繁雑な濃縮過程を経ずに適用し得る段階にまで到達している。

一方、これらの開発を通して、いくつかの問題点も浮かびあがってきた。特に問題となるのは、前処理過程でのセレンの混入である。前処理を必要としない 3) の分別定量法を除いては、実サンプルの測定に当たって、この混入レベルが全体の検出限界を決めているのが現状である。ただし混入量は、分解過程も含めて今のところ 0.1 ng Se/サンプルのオーダーである。これは、これまでの分析法では検出限界ぎりぎり、あるいはそれ以下のレベルである。混入の経路については、まだはっきりしていない。試薬のみならず、容器の材質も含めて、今後検討を続けて行く必要がある。

まえがきでも述べたように、セレンの重要性が認識されつつある一方で、その環境中あるいは生体内での挙動、存在形態に関する研究はまだまだ不十分な状態にあるというのが現状であろう。必須栄養素であると同時に強い毒性を持つ、というのがセレンの本態である。その扱いを誤らないためには、なによりもまず、各方面にわたる確固たる知識の積み重ねが必要である。こうした分析法の開発を通して、上記の目的に少しでも寄与できることを願ってやまない。

## 謝 辞

オートアナライザーの流路系の構成に当たっては、日本テクニコン(株)の榎本順雄氏に有益な助言をいただきました。この場を借りて感謝いたします。

引用文献

- 1) SCOPE (1971): Global environmental monitoring, SCOPE, c/o Royal Society, London, England, 67p.
- 2) National Research Council (1976): Selenium. National Academy of Sciences, Washington D. C., U. S. A.
- 3) Robberecht, H. and R. Van Grieken (1982): Selenium in environmental waters: Determination, speciation and concentration levels. *Talanta*, **29**, 823-844.
- 4) Parker, C. A. and L. G. Harvey (1962): Luminescence of some piaszelenols. A new fluorimetric reagent for selenium. *Analyst*, **87**, 558-565.
- 5) Brown, M. W. and J. H. Watkinson (1977): An automated fluorimetric method for the determination of nanogram quantities of selenium. *Anal. Chim. Acta*, **89**, 29-35.
- 6) Watkinson, J. H. (1979): Semi-automated fluorimetric determination of nanogram quantities of selenium in biological material. *Anal. Chim. Acta*, **105**, 319-325.
- 7) Watkinson, J. H. (1982): Improvements to the sensitivity, resolution and blank value in the semi-automatic fluorimetric determination of selenium. *Anal. Chim. Acta*, **134**, 417-419.
- 8) Wheeler, G. L. and P. F. Lott (1974): Rapid determination of trace amounts of selenium (IV), nitrite, and nitrate by high-pressure liquid chromatography using 2,3-diaminonaphthalene. *Microchem. J.*, **19**, 390-405.
- 9) Funk, W., R. Kerler, J. Th. Schiller, V. Dammann and F. Arndt (1982): Pre-chromatographic derivatization of samples for (HP)TLC. *J. High Resolut., Chromatogr. Chromatogr. Commun. (J. HRC & CC)*, **5**, 534-538
- 10) Cukor, P. and P. F. Lott (1965): The kinetics of the reaction of selenium (IV) with 2,3-diaminonaphthalene. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3232-3239.

II-4

表面電離型検出器のガスクロマトグラフィー；  
トリメチルアミン等の高感度・高選択な測定法として

**Surface Ionization Detector for Gas Chromatography:  
A Potentially Sensitive and Specific Method for Measurements  
of Trimethylamine and Related Compounds**

藤井敏博<sup>1</sup>

Toshihiro FUJII<sup>1</sup>

**要 旨**

新しい原理に基づく、ガスクロマトグラフィーのための選択性のある高感度検出器を考案した。加熱した金属(例えば白金)エミッターを用いるイオン化検出器で、その原理は、エミッター表面での正イオンの表面電離機構である。したがって、熱分解によって小さいイオン化ポテンシャルを持つ化学種が生成される有機化合物が、特異的にかつ高感度に検出出来る。

主要な感度特性、応答特性と共に、安定性(耐久性)について、トリブチルアミン(TBA)を用いて検討した。最小検出感度として、TBA に対し $1 \times 10^{-14}$ g/s が得られた。

**Abstract**

A new selective detector for gas chromatography is described which uses an electrically heated Pt filament as an emitter surface. The ionization mechanism is the positive surface ionization of chemical species on the hot surface. With the Pt emitter in an air environment, this detector provides extremely sensitive and specific response to organic compounds, which form their dissociative species at a low ionization potential.

Sensitivity, detectability, and stability characteristics were examined for the newly-developed surface ionization detector (SID), using tri-*n*-butylamine (TBA) as a test compound. The SID for gas chromatography provides high sensitivity of 1.58 Coulomb/g for TBA.

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

## 1 まえがき

Rb 塩, Cs 塩をビード状に Pt フィラメントに固定し, 加熱して使用する熱イオン化検出器 (Thermionic Ionization Detector, TID) は, 窒素, リン化合物に対し, 高感度で選択的なガスクロマトグラフィーの検出器として, 確立したものとなっており, リン系農薬, 医薬品, 環境あるいは食品等に含まれる化学物質の検出に広く使用されている<sup>1)</sup>。しかし最近までその動作原理は論争的となっていた。しかし極最近, TID での水素プラズマ炎が, 窒素あるいはリン含有有機化合物を CN や PO, PO<sub>2</sub> に変えるラジカル発生源として作用し, それらラジカルがアルカリ金属塩ビード上で, それぞれ CN<sup>-</sup>, PO<sup>-</sup>, PO<sub>2</sub><sup>-</sup> の負イオンとなる負イオン表面電離 (Negative-ion Surface Ionization, NSI) 機構であることがはっきりした<sup>2)</sup>。電子親和性の大きい化学種に対し, NSI によって生成される負イオンの割合は, Saha-Langmuir の式にて表現できる<sup>3)</sup>。

$$n^-/n_0 = g^-/g_0 \exp\left(\frac{Ea - \phi}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで,  $n^-/n_0$  は中性の化学種を表面にぶっつけたときに, 表面から反射してくる負イオンと中性種の個数の比,  $\phi$  は表面の仕事函数,  $T$  は表面温度,  $Ea$  は電子親和力,  $k$  はボルツマン定数である。したがって負イオンの生成効率は  $\phi$  が小さい程大きく (アルカリ塩ビードを使用する理由はここにある),  $Ea$  の大きい値を持つ化学種ほどよくイオン化される (例えば  $Ea(\text{CN}) = 3.17\text{eV}$ )。

一方, この現象とおもしろい対照となる正イオンの表面電離 (Positive-ion Surface Ionization, PSI) が当然考えられる。歴史的にみると, PSI の発見の方がはるかに古い。Na, K 等のアルカリ原子が加熱された金属表面で正イオンになることは, 1920 年代に観測された<sup>4)</sup>。特に質量分析法が出現してから, PSI に関する多くの興味ある現象が解明された。PSI においては, 小さいイオン化ポテンシャル (IP) を持つ化学種が,  $\phi$  の高い表面で効率よく正イオンにイオン化することが判明した。

PSI は, 質量分析法の一つの特異的なイオン化法としての開発も進み, 特に精密同位体測定には不可欠な手法となっている。ただし最近に至るまで, PSI の対象は, IP の低い金属元素に限られていたと言える。しかし 1960 年代後半, ある種の有機化合物も効率よく正イオンに表面電離されることが質量分析法により確認されるに至り<sup>5)</sup>, 有機化合物への PSI の適用が興味ある研究分野になりつつある<sup>6,7)</sup>。

今回, 1) 有機化合物の中にも効率よく表面電離されるものがあるということ, 2) TID が NSI を利用した有効な検出器であるなら, 当然 PSI を用いたガスクロマトグラフィーの検出器が考えられていだろうという着想から, ガスクロマトグラフィーの新しい検出器として, 表面電離型検出器 (Surface Ionization Detector, SID) の研究に着手した。

## 2 SID のメカニズムの理論的考察

PSI も、Saha-Langmuir の式によって解釈できる<sup>3)</sup>。

$$n^+/n_0 = g^+/g_0 \exp\left(\frac{\phi - IP}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 $n^+/n_0$  は中性の化学種の個数に対する正イオンの個数の比、 $g^+/g_0$  はそれらの統計的重さの比、 $IP$  はイオン化する化学種のイオン化ポテンシャル、その他の記号は(1)式に記されたと同じ意味を持つ。(1)式も(2)式も、化学種と表面との間に完全な熱力学的平衡が完全に成立しているという仮定のもとに成立する。

有機物の表面電離マスペクトロメトリーは、最近の研究分野ではあるが、既にかんりの化合物の PSI マスペクトルが蓄積されつつある。どの種の官能基を持つ化合物がよくイオン化され、イオン種はどんなものとなるかが判明しつつある。これらの結果によると、ほとんどの場合有機化合物は、加熱した金属表面でまずラジカルに分解する。それらは通常もとの分子より  $IP$  は小さく、これらがイオン化される。表面上で熱分解によって形成される化学種 (S) に対して生成する正イオンの電流、 $i_s$  は次式で表される。

$$i_s(T) = n \cdot Y_s(T) \cdot \beta_s(T) \quad (3)$$

ここで、 $T$  は表面の温度、 $n$  は気相より表面に衝突する有機化合物分子の数、 $Y_s(T)$  は表面化学反応によって生成する化学種 S の収率である。 $\beta_s(T)$  は、イオン化効率で、(2)式を用いて次のように表現できる。

$$\beta_s(T) = \frac{1}{1 + g_0/g^+ \exp\left(\frac{IP - \phi}{kT}\right)} \quad (4)$$

(3)、(4)式より考察すると、有機物に対し、PSI が効率よく起こるためには、表面化学反応が速く進行する特性を持ち、かつ大きい仕事関数を持つ表面でなければならない。また PSI が、化学種に特異的な現象であり、その  $IP$  に強く依存することが理解できる。

以上の理論的考察をもとに、Pt フィラメントをコイル状にしたエミッターを作り、島津製作所製の TID のキャリアーガス出口ノズル上にセットし、試料として tri-*n*-butylamine (TBA) をテスト試料を用いて予備的な実験を行った。応答特性、感度特性とも有望な結果が得られたので、下記の項目に重点を置きながら、本格的な SID のキャラクターゼーションを行った。

- (i) エミッターの材料として、Pt もよい特性を示したが、一番いい材料であるかどうか。他にもっと良い材料はあるだろうか。
- (ii) エミッターの形状と取り付け位置。
- (iii) エミッター付近のガス雰囲気によって応答特性はどのように変わるか。

(iv) 安定性, 再現性, 耐久性はどうか。

最初に, エミッターの材料として 10 種の高い融点 (1500°C以上) を持つ金属を選び, その感熱特性を比較した。その中から良好な結果を示すものを選び出し, さらにエミッターの置かれた付近のガス組成 (キャリアガスと付加ガス) の応答特性への影響を調べた。最終的には, Pt フィラメントのエミッター装備の SID の主要な性能と寿命等について詳細に検討した。

### 3 装置と実験

試作した SID 検出器をガスクロマトグラフ (島津製モデル GC-7A) に取り付けて実験を行った。図 1 に検出器の概略図を示す<sup>9)</sup>。同じく島津製 TID 検出器を改造したもので, 0.25 mm φ の金属フィラメント (図 1 の場合 Pt フィラメント) を用い, コイル状にエミッターを作り, ノズル (カラム出口) とコレクター電極間に固定する。ノズル上のリング電極に, +200 V を印加させ, エミッター上で生成する正イオンをコレクターに集め, その電流量をエレクトロメーターで測定する。エミッターは, キャリヤーガスを付加ガスの混合ガス雰囲気中で, 700~1200°K 程度に加熱し, φ をできるだけ高い表面状態にして使用する。カラムから分離して流出してくる有機化合物は, この加熱エミッターで, 熱分解され, 同時にそのうち IP の低いもの〔ほとんどの場合 (M-1)〕が PSI によりイオン化され, 信号となる。

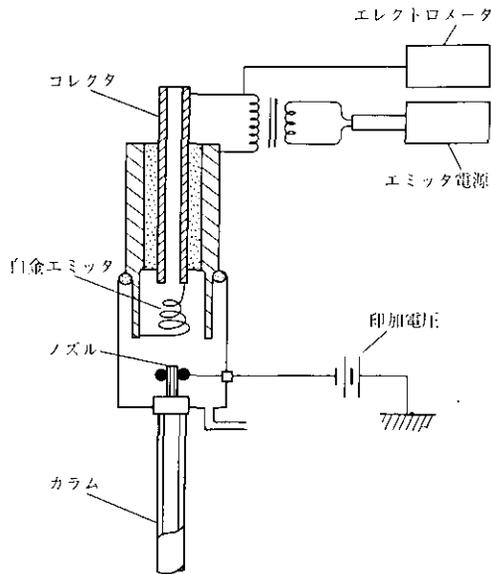


図 1 白金エミッターを取り付けた表面電離型検出器 (SID) の構造  
Fig. 1 Construction of the surface ionization detector with Pt emitter

表 1 エミッター材料による感度と検出限界値の比較  
 Table 1 To compare the emitter materials in terms of sensitivity and detection limit, using the TBA as a test sample

emitter material	work <sup>a)</sup> function (eV)	melting <sup>a)</sup> point (C)	sensitivity <sup>b)</sup> (Coulomb/g)	detection <sup>c)</sup> limit (g/sec)	emitter <sup>d)</sup> temperature (T)
Pt	5.65	1774	1.58	$1.0 \times 10^{-14}$	650
Rh	4.98	1966	$2.7 \times 10^{-13}$	$1.6 \times 10^{-3}$	<650
Mo	2.6	2620	$2.5 \times 10^{-1}$	$5.4 \times 10^{-14}$	<650
Ir	5.27	2450	6.52	$1.7 \times 10^{-15}$	<650
Ni	5.15	1453	$2 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-13}$	<650
Co	5.0	1495	$3.4 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-12}$	<650
Re	4.96	3180			
W	4.55	3410			
Ta	4.25	3000			
Pd	5.17	1552			

a) These data are taken from "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 60 th edition, 1979-1980.

b) To be measured under the optimum condition for the detection limit.

c) Minimum detectable amount at the signal to noise ratio 2.

d) Temperature for the minimum detectable amount.

ガスクロマトグラフィーのカラムとしては、10%アピエゾン L+5%KOH をクロモソルブ W・AW・DMCS の担体にコーティングしたものを、長さ 2 m、内径 2.6 mm φ のガラスカラムに充てんして使用した。応答特性を調べるために、TBA を用いて行ったが、その時のカラム温度は 150°C、検出器オープンの温度は 250°C に設定した。

表 1 に、エミッターとして比較検討した 10 種の金属材料を示す。すべて 0.25 mm φ の線状フィラメントで、日本電球工業 KK から購入した。エミッターに整形後、検出器本体に取り付けた後、20 ml/min の流量の空気ガスを流しながら、高い温度で(それぞれの融点より 300°C 程度低い温度)、2 時間コンディショニングした後用いた。エミッターの温度は、オプティカルピロメーター(チノ製作所、モデル 760) で測定した。

得られたガスクロマトグラムのピーク面積は、電気量(クーロン)で表した。感度は、その電気量を導入試料量で割り算した値で表現した。ノイズレベル、バックグラウンド電流は、アンペアで表示した。検出限界値は、ノイズレベルの 2 倍値を、感度で割った値とした。

検出器の使いやすさ(安定性)は、最適エミッター温度のバックグラウンド電流、ノイズレベル電流の時間変化、試料の繰り返し導入による再現性、検出器をスイッチオンしてからのベースラインの時間変化等で評価した。

## 4 結果と考察

### 4.1 感度を決める因子

バイアス電圧：クリップ状で、そのループの部分の半径が 2 mm 程度のエミッターを Pt フィラメントで作成し、TBA を用いてリング電極に印加する電圧 (V) と正のイオン電流 (信号),  $i$  (A), の関係を調べた。 $i$  (A) は、V が増加するに伴って増えるが V = 200 ボルト付近で一定になったので、コレクター電極に対してリング電極の電圧は、200 V に設定して、その後の実験を行った。この Pt エミッターに 2.2 A の電流を流して加熱し (約 600°C), トリアルキルアミンの混合物試料 (各 140 Pg) を用いて、SID によるガスクロマトグラムを求めた (図 2)。この予備的な性能テストの結果が、特に感度、選択性等の特性に対して興味あるものであったので、エミッターの形状、材質、温度に対する応答特性の詳細な検討を行った。

エミッターの形状：エミッターの長さ (表面積) とその位置は、感度特性に影響を与える。Pt 線を用いて、エミッターの長さ と 応答 の 関係 を 調べ た 結果 を 図 3 に 示 す。コイル状 (直径 4 mm  $\phi$ ) にエミッターを作り、巻き数を変えることによりエミッター長さを変化させた。8 巻以上で

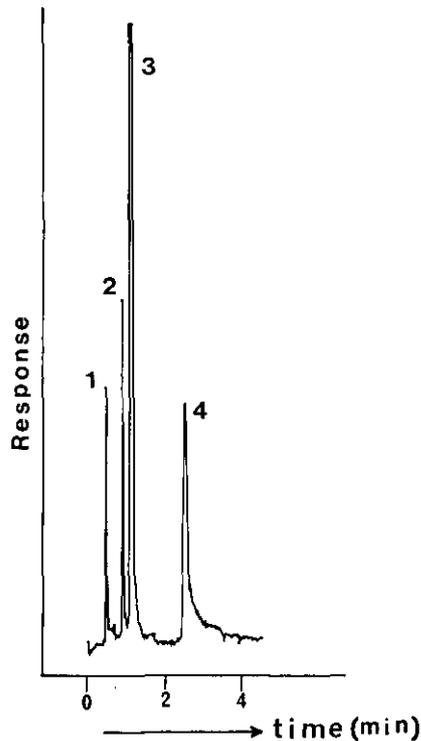


図 2 SID による典型的なアミン化合物のガスクロマトグラム

Fig. 2 Typical gas chromatogram of amine compounds by the SID gas chromatography

Peaks are (1) trimethylamine, (2) triethylamine, (3) acetone (solvent), and tripropylamine. Sample size was 140 pg each.

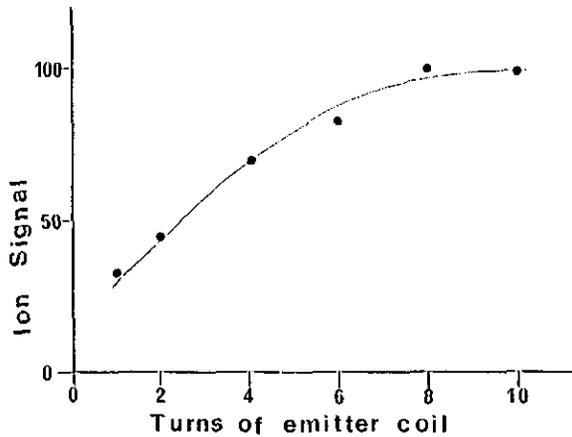


図 3 感度のエミッター長さによる依存性

Fig. 3 Dependence of ion signals on the length of the Pt emitter

The emitter temperature ; 650°C. Sample ; 0.1 ppm TBA in acetone. GC operational conditions ; column temperature, 150°C, a 30 ml/min nitrogen carrier gas mixed with the additional gas of air at 20 ml/min.

信号は最大値に達し、一定となった。ただし1巻でも最大値の30%程度の応答があり、実用的な使用には問題ないと思われる。エミッターの検出部本体内部での位置は、特に多重コイル状エミッターではクリティカルでなく、特別の配慮をする必要はなかった。

**エミッター温度：**図4にエミッター温度変化による応答特性を示す。エミッター温度変化は、エミッターの加熱電流を変えることにより行った。信号電流もバックグラウンド電流も、低い温度領域で、エミッター温度と共に増加する。この特性の一部は、表面電離の温度特性を記述する Saha-Langmuir の式で説明できるとと思われる。バックグラウンド電流は、エミッターの材料である Pt 中に含まれる K, Na がイオン化され  $K^+$ ,  $Na^+$  として脱離してきたものと考えた。この考察は、時間経過とともに、バックグラウンド電流レベルが減少してくるという事実とも矛盾しないし、加熱した金属から、正のアルカリイオンが放出するという現象は古くから知られている<sup>4)</sup>ことから間違いなからう。しかし一か月間もこのエミッターを使用しても、感度に対する特性は変化しない。このことは、信号の特性は、エミッターに含まれるアルカリ金属不純物に関係しないことを示唆している。

エミッター温度の高い領域では、試料によるピークと SID のノイズレベルの比の値が減少する。この結果は、良い検出限界値に対して、最適エミッター温度が存在することを意味する。図4から明らかなように、Pt エミッターの場合、エミッターの加熱電流が 2.2~2.5 A に設定したとき、良好な検出限界値が得られる。その際のノイズレベルは  $1 \times 10^{-14}$  A のオーダーであった。

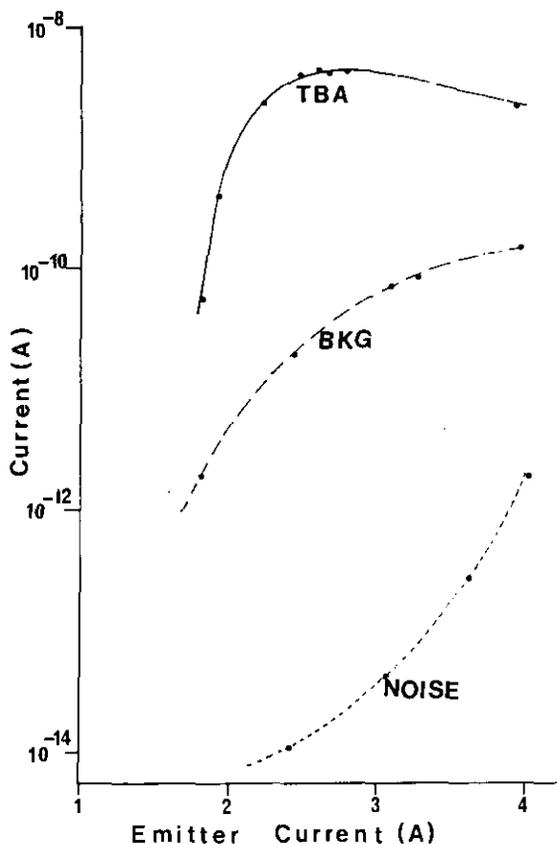


図 4 エミッター電流(エミッター温度)による TBA の感度(実線), ノイズ電流(点線), バックグラウンド電流(破線)の変化  
 Fig. 4 Emitter current dependence of tributylamine response (solid), noise current (dotted lines), and background current (dashed line) under a 40ml/min helium carrier gas mixed with additional gas of the dried air at 20ml/min. Sample size was 16 ng of TBA in acetone.

エミッターの雰囲気：表面電離質量分析法において、エミッターを酸素ガス雰囲気にとくと、その表面が酸化され仕事関数が大きくなり<sup>9)</sup>、一方有機物の雰囲気下では炭化され仕事関数が減少することがよく知られている<sup>10)</sup>。SIDのエミッターに関して、このガス雰囲気の影響が存在するかどうかを、Pt, Ir, Moのエミッターについて検討した。最初に、空気をキャリアガスにして、前項装置と実験で記述した条件でエミッターをコンディショニングした。この操作で、エミッター表面に酸化被膜が形成されると思われる。次にキャリアガスを He ガスに変え、その他には付加ガスを加えないで、1 ppm TBA のアセトン溶液を 1 $\mu$ l 繰り返し導入し、その応答変化を測定した。信号電流は、繰り返し導入とともに減少し、検討したすべてのエミッターに対して、この傾向が観測された。この現象は、エミッター表面で有機物と酸化被膜を形成する金属酸

化物が反応し、酸化被膜が除々にはがれていく結果と解釈される。この解釈は、前述した表面電離質量分析法でよく知られた事実とも矛盾しない。

したがって以上の考察から、SIDにおいても酸化被膜を持つエミッターが感度の向上に有効であることが結論でき、その酸化エミッターは、補助ガス流路から空気(あるいは酸素)ガスを供給すれば容易に作成することができる。キャリアーガスに He を用いた場合、少なくとも 10 ml/min の空気を供給すれば、感度の良好な酸化被膜におおわれたエミッターを保持することができる。

SID をキャリアーガスとして He を用いた場合と N<sub>2</sub> を用いた場合で、その応答の特性に違いが観測される。エミッターの加熱電流を同じにセットしても、He の場合と N<sub>2</sub> の場合で応答の様相は違ってくる。この結果は、N<sub>2</sub> と He の熱伝導度の違いにより、エミッター表面の温度が違い、したがって応答も同じようにならないものと思われる。またキャリアーガスとして He を用いた場合、補助ガスとして空気が少なくとも 10 ml/min が必要であることを述べたが、窒素をキャリアーガスとして使用した場合、この量より少なくても良く 1~2 ml/min で十分である。この結果に対する解釈は、現在のところできていない。以上キャリアーガスの相違による応答の違いが観測されるが、それぞれに対して分析条件の最適化をはかれば、検出能は実質的に同じになるので、実用的には He を使用しようと N<sub>2</sub> を使用しようとかまわない。

エミッター材料：エミッターの材料として十種の材料について検討した。すべて 0.25 mm φ の線材を、クリップ状(単巻)のエミッターに成形し、可能な限りエミッターの形状と取り付け位置を同じようにして、応答特性について比較を行った。TBA のテスト試料を用い、30 ml/min の N<sub>2</sub> キャリヤーガスに 20 ml/min の空気を加えて測定を行った。図 5 に 6 種のエミッターに対する、応答のエミッター温度依存性  $i(T)$  と  $i_b$  を示す。検討したもののうち、W, Re, Ta を材料としたエミッターは、650°C 以下の低い温度で使用しても、数時間で焼き切れてしまうので結果が得られなかった。また Pd に関しては、応答がまったく得られなかったので図から除いた。

$i(T)$  の曲線は、Ni, Co, Pt のエミッターに対しては、山型となり、その他の金属エミッターに対しては、表面温度と共に応答は増加し、高い温度で一定の飽和値となった。 $i_b$  の値は、材料により大きく異なった。最大感度は、エミッター材料により大きく異なり、大きい順に列べると次のようになる。

$$\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Mo} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Co}$$

Ir エミッターの値は、Pt のその 4 倍、Mo は Pt の 1/6 となった。シクロヘキセンに対する応答も、これらのエミッターについて検討した。感度の高い順序は、TBA に対して得られた順序と同じであった。

最初、エミッター素材の違いによる感度特性の相違は、素材の仕事関数で説明できると予想し

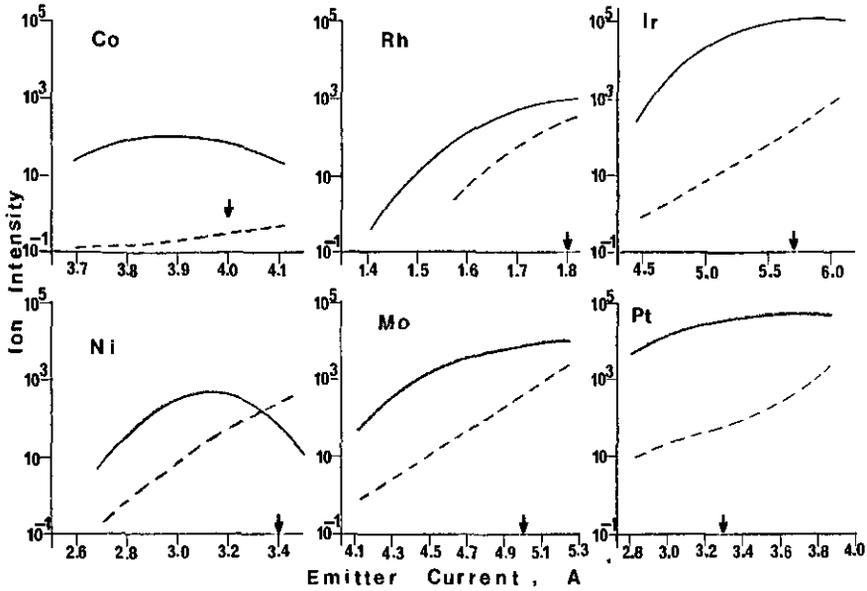


図 5 エミッター電流による TBA の感度 (実線) とバックグラウンド電流 (破線) の変化

Fig. 5 Emitter heating current dependence of TBA response (solid line) and back ground current (dashed line)

The operational conditions are the same as shown in Fig. 3. The arrow mark indicates the onset temperature (approximately 650°C) above which the incandescence can be perceived

た。しかし実験結果からは、明白な関係は見いだせなかった (表 1)。この事実は、大気圧のガス雰囲気が高い温度に保たれたエミッターの表面は、例えば酸化物等の素材と違った表面に変化し、それらの仕事関数の相違が、感度特性の違いになって現れることを示唆している。

#### 4.2 感度特性

前項の実験から、エミッターの材料として Ir が一番良いという結果が得られた。しかし、実用的見地からみると、Pt と Ir の差異はほとんどないと言ってよい。しかも Pt は Ir に比べて安価で、手に入りやすい。この二つの理由から、主要な感度特性は、クリップ状の Pt エミッターについて検討を行った。

**直線性：**試料量と信号量との関係を、TBA のテスト試料を用いて測定した。検量線の直線部分、すなわち dynamic range は  $10^4$  であった。

**感度：**感度 (S) はイオン化する化学種の IP とその化学種の表面での生成効率に依存する。したがって、感度は、試料によって大きく変わる。またある試料に対する感度も、例えばエミッター温度のような測定条件によっても感度は変化する。図 3 からわかるように、感度は、ノイズ

レベルが増えるとともに増加する。したがって最小検出感度に対して、エミッターの最適温度  $T_m$  が存在する。感度は単位量(グラム)当たりのイオン量(クーロン)で表現できる。エミッター温度  $T_m$  のとき、TBA に対する SID の感度は、 $1.58 \text{ Coulomb/g}$  であった。

選択性：選択性は、感度の比で定義される<sup>11)</sup>。ドデカンに対する感度は、 $2.98 \times 10^{-6} \text{ Coulomb/g}$  であった。この検出器の選択性は次のようになる。 $S(\text{TBA})/S(\text{dodecane}) = 5.3 \times 10^5$

#### 4.3 安定性

ベースラインの安定性：図 6 に、この検出器のスイッチオンからの時間に対するベースライン特性を示す。 $2 \times 10^{-11} \text{ Afs}$  と比較的微小な電流領域でも、安定の良いベースラインが 60 分以内に達成されることがわかる。

再現性：260 pg の TBA を含むアセトン溶液を 20 回繰り返し分析し、再現性のテストをした。ピーク面積( $\text{mm}^2$ )で計算したとき、標準偏差は 204 となり、変動係数は 1.9% となった。

耐久性：エミッターを長期間使用するためには、注意が必要となる。例えば、Pt エミッターを 4.0 A (約  $1200^\circ\text{C}$ ) で加熱して使用すると、1 日位でエミッターは焼き切れてしまう。しかし、最小検出限界値を与える最適エミッター温度(加熱電流 約 2.6 A) で使う限り、3 か月連続して安定に使用できた。

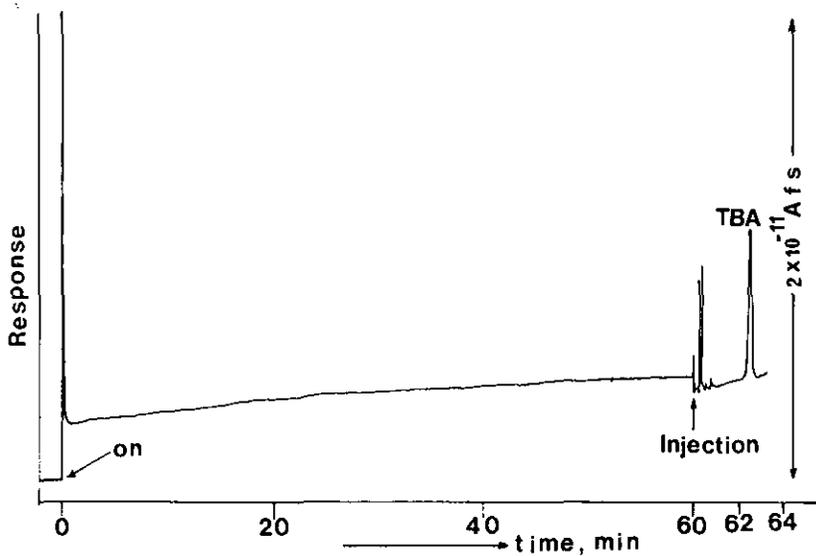


図 6 SID のエミッターに電流を流し始めてからの SID のベースラインの挙動、エミッター電流、2.2 A 試料量、80 pgTBA

Fig. 6 SID behavior in the intialization process: emitter current, 2.2 A, sample size, 80 pg of TBA in acetone

## 4.4 まとめ

表 2 に、他のガスクロマトグラフィーの代表的検出器である水素炎イオン化検出器 (FID) 及び熱イオン化検出器 (TID) と今回開発した SID を主要な性能項目について比較した。FID と TID の値はすべて文献から引用した<sup>11,12)</sup>。この比較からも、SID の特異的な性能が明白となる。

SID の原理は、正イオンの表面電離機構であるが、TID は低い仕事函数を持つ表面を利用した負イオンの表面電離機構であり、興味ある対照となる。

SID は、FID 装備のガスクロマトグラフがあれば簡単に各自の研究室で組立てることが出来る。FID の本体側面にあるフレーム着火用のイグナイターの取り付け口を利用してエミッターをセットすれば簡単にできあがる。

今後は、応用分野の研究が重要となろう。どの種の化合物に有効に利用できるかについて現在研究を進めているが、エタノールアミン、ニトロソアミン、芳香族炭化水素等に良い結果を与えるようである。

表 2 SID と他の主要検出器との性能比較  
Table 2 Performance comparison of the SID with other ionization detectors

	FID	TID	SID
Sensitivity (Coulomb/gX) <sup>a)</sup>	0.015	0.2	1.58
Detection Limit (gX/sec)	$3 \times 10^{-12}$ g/sec	$5 \times 10^{-14}$ g/sec	$1 \times 10^{-14}$ g/sec
Selectivity (gC/gX) <sup>b)</sup>		$7 \times 10^4$	$5.3 \times 10^5$
Linear Dynamic Range	$2 \times 10^6$	$10^5$	$10^4$

a) X corresponds to *n*-propane for FID, azobenzene for TID and tributylamine for SID.

b) C stands for acetone in case of TID and dodecane in case of SID.

## 引用文献

- 1) Kolb, B. and J. Bishoff (1974): A new design of a thermionic nitrogen and phosphorus detector for GC. *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 625-629.
- 2) Fujii, T. and H. Arimoto (1984): Thermionic ionization detector with lanthanum hexaboride/silicone dioxide thermionic emitter material for gas chromatography. *Anal. Chem.*, **57**, 490-493.
- 3) Langmuir, I. and K. H. Kingdon (1925): Thermionic effects caused by vapours of alkali metals. *Proc. R. Soc. London, A*, **107**, 61-79.
- 4) Smith, L. P. (1930): The emission of positive ions from tungsten and molybdenum. *Phys. Rev.*, **36**, 381-395.
- 5) Zandberg, E. Ya. and U. Kh. Rasulev (1982): Surface ionization of organic compounds. *Russ.*

Chem. Rev., **51**, 819-832.

- 6) Fujii, T. (1984): Surface ionization of volatile organic compounds on a hot rhenium filament. A potentially valuable ionization technique in organic mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **57**, 63-74.
- 7) Fujii, T., H. Suzuki and M. Obuchi (1985): Surface ionization of some basic organics on an oxidized rhenium emitter. Thermionic emission in a protonated form. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4687-4690.
- 8) Fujii, T. and H. Arimoto (1985): New sensitive and selective detector for gas chromatography: surface ionization detector with a hot platinum emitter. *Anal. Chem.*, **57**, 2625-2628.
- 9) Zandberg, E. Ya., E. G. Nazarov and U. Kh. Rasulev (1980): Oxidized tungsten strips as ion emitters for surface ionization of organic compounds. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **25**, 473-477.
- 10) Pesky, A., E. F. Greene and A. Kuppermann (1968): Formation of positive and negative ions on rhenium, oxygenated tungsten, hafnium, lanthanum hexaboride, and thoriated tungsten surfaces. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2347-2357.
- 11) Patterson, P. L. (1978): Selective responses of a flameless thermionic detector. *J. Chromatogr.*, **167**, 381-397.
- 12) Kolb, B., M. Auer and P. Posposil (1977): Reaction mechanism in an ionization detector with tunable selectivity for carbon, nitrogen and phosphorus. *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 53-63.

II-5

半導体レーザー赤外分光法による微量大気汚染物質の測定

Measurement of Atmospheric Pollutant Gases with Infrared Laser  
Absorption Spectroscopy Using a Tunable Diode Laser

功刀正行<sup>1</sup>・向井人史<sup>1</sup>・安部喜也<sup>1</sup>

Masayuki KUNUGI<sup>1</sup>, Hitoshi MUKAI<sup>1</sup> and Yoshinari AMBE<sup>1</sup>

要 旨

バックグラウンド地域における大気汚染微量物質の測定は、対象物質が極めて低レベルであるため従来の方法では難しい。このような目的のために、ごく微量のガス状物質を同一手法で選択性よく、かつ高感度に測定する方法として、半導体レーザーを光源とする赤外分光法を検討した。装置の基本的な性能の確認、二酸化窒素等の低濃度ガスの測定上の問題点、二酸化炭素など比較的高濃度に存在するガスを高精度に測定する上での問題点の検討を行った。現状のシステムで1 ppbの二酸化窒素が測定可能であるが、より低濃度の測定を行うにはフリッジノイズの抑制が必要である。また、フィールドで使用するために装置の小型化についての検討を行った。

Abstract

Infrared laser absorption spectroscopy using a wavelength tunable Pb salts diode laser and a multipass White cell was investigated to measure atmospheric gas at and below the ppb level.

In this system, detection limit for NO<sub>2</sub> was approximately 1 ppb and it was expected to get a better sensitivity below 100 ppt by improving some points in optical system such as reduction of fringe noise which is caused by spurious etalon effects in the optics.

Several problems which may occur in the very precise analysis of atmospheric gas with relatively high concentration like CO<sub>2</sub> was studied and it was concluded that further reduction of noise in signal is necessary.

The possibility to improve this system into a smaller one both in size and in weight for the use in field survey was also discussed as a future problem.

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba,  
Ibaraki 305, Japan.

1 はじめに

大気汚染成分の測定法には、様々な方法が用いられている。例えば、表1に示すように環境基準が定められている四つのガス状成分においても様々な方法が採用されている。しかも、それぞれの方法には選択性、感度等に問題が指摘されている。

我々がモニタリング特研において担当しているバックグラウンド地域における汚染成分の測定のためには、既存の方法では、感度的に不足するものが多い。表2に、かかる地域における測定に要求される感度と現在使用可能な機器における最高感度とを示した。表2にみられるように、

表 1 大気汚染物質の自動測定法  
Table 1 National primary ambient air quality standards and reference methods by Environment Agency of Japan

成分	測定法(環境庁)	測定法(JIS)	測定法(EPA)
二酸化硫黄	溶液導電率法	溶液導電率法 炎光光度法(FPD) 電量法 紫外線けい光法	[吸光光度法(パラボザニリン法)]
二酸化窒素	吸光光度法(ザルツマン法) 化学発光法(ケミルミ法)	化学発光法(ケミルミ法)	
光化学 オキシダント (オゾン)	吸光光度法(2%NBKI法) 電量法	吸光光度法(2%NBKI法) 化学発光法(ケミルミ法) 電量法 紫外線吸収法	化学発光法(ケミルミ法)
一酸化炭素	非分散赤外線吸収法(NDIR)	非分散赤外線吸収法(NDIR)	非分散赤外線吸収法(NDIR)
浮遊粒子 状物質	[ろ過捕集法(小容量法)] 光散乱法 $\beta$ 線吸収法 圧電天秤法	散乱光法 吸光法 その他の方法	[ろ過捕集法(大容量法)]

表 2 バックグラウンド地域の測定に要求される感度と  
現在使用できる機器の検出限界

Table 2 Requirements of sensitivity for air monitoring in the  
remote area

対象物質	測定法	検出限界	要求感度
二酸化硫黄	紫外線けい光法	1 ppb	0.01 ppb
二酸化窒素	化学発光法	1 ppb	0.01 ppb
一酸化炭素	ガスフィルター相関法 NDIR	0.1 ppm	1 ppb
オゾン	紫外線吸収法	1 ppb	1 ppb
	化学発光法	1 ppb	

O<sub>3</sub> 以外では、長時間捕集することにより濃縮が可能な手分析によるものが若干あるにすぎない。しかし、手分析では、時間的に不連続なデータしか得られないばかりでなく操作も容易でない。また、対象成分ごとにそれぞれ異なった機器が必要であり、多成分を測定するためには、多くの機器を必要とし、in situ で測定をするには現実的でない。さらに、それぞれの方法に様々な妨害要因があり、測定成分が増加するとその処理に膨大な手間を必要とする。

そこで、理想的には、同一手法で多くの成分が測定可能であることが望まれる。現在、同一手法で多成分が測定可能な方法としては、可視、赤外域の吸光光度法がある。可視、赤外吸光光度法は、目的とする成分の特性吸収線を利用することにより、多成分の測定が可能である。しかし、大気汚染成分を測定するためには、大気中に多量に存在する水蒸気、二酸化炭素等による妨害を避けるために選択性を上げなければならない。通常、これらの方法では、選択性を上げるすなわち分解能を上げるためにはスリット幅を狭くすることによって達成される。しかし、スリット幅を狭くすることは、透過する光量を減少させることになり、結果として感度を下げることになってしまう。したがって、従来の方法では、感度の増加と分解能の上昇は両立しない。

一方、近年レーザーの発展には著しいものがあり、分光学でも多く利用されるようになってきている。赤外分光法においても、光源として波長可変の半導体レーザーの出現により、従来両立の難しかった高分解能でかつ高感度な測定が可能になってきた<sup>1)</sup>。そこで、我々は半導体レーザーを光源とする赤外分光法が、大気中の多成分を同一手法で高感度に測定できる方法として、極めて有力なものであると判断し、これを応用したバックグラウンド地域での微量汚染成分の測定を可能にする手法の確立を目指し研究を開始した。以下に、中間報告として、装置の概要及び検討した問題点、測定例等を述べる。

## 2 半導体レーザー赤外分光計

### 2.1 半導体レーザー

分光学において光源としてレーザーを用いる上で、レーザー光の特長は、次の三点であろう。

1) コヒーレンスの高いこと、2) 単色であること、3) 輝度が高いこと、である。コヒーレンスの高いことの主な利点は、レーザー光の空間的コヒーレンスの利用によって干渉縞による波長測定を高精度に行うことができることである。しかし、この特長が本システムの場合、後に詳しく述べるが大きな障害ともなっている。

第二の特長である単色性が分光学上重要であることはいうまでもない。事実、本システムはこの特長によるところが大であり、単純な吸光分光測定においても、従来の分光手段によるものと比較して著しい分解能の向上が見られる。

第三の特長、レーザー出力が高輝度を持つことは極めて重要である。単色性と高輝度を合わせ持つが故に、高分解能と高感度という従来両立の難しかった特長を同時に持つことが可能となった。

半導体レーザーは、以上の特長を備えていることはもちろん、さらに次のような特長を持っている。すなわち、広い波長領域にわたって連続的に波長が可変になり、電流を変えるだけで容易にかつ速やかに発振波長や出力を変動させることができることである。

このレーザーの発光のメカニズムは半導体の伝導帯にある電子と価電子帯の正孔の直接遷移による再結合現象を利用しているため、発振波長は使用する半導体のバンドギャップの値に依存している。一般的に GaAs 等の二元素化合物半導体のバンドギャップの幅は材料固有の値を持っているので、これらの化合物半導体を用いたレーザーの発振波長は基本的に一定の値を示す。これに対して GaAlAs, PbSnTe 等の三元ないしはそれ以上の多元合金半導体では、合金組成を変えることでバンドギャップの値が変わり、それに対応して発振波長が変化する。一般に半導体のバンドギャップの値は温度により変化し、発振波長が変わる。また圧力や磁場の作用によっても発振波長を変化させることができる。赤外領域の半導体レーザーに使用する半導体材料 (PbCdS, PbSSe, PbSnTe, PbSnSe 等) はバンドギャップの値が小さいので、温度、磁場、圧力の影響を大きく受けて発振波長が著しく変化する。また、バンドギャップの値が小さいので、熱の影響を避けるために極めて低い温度に冷却して使用する。

現在実用化されている半導体レーザーの発振波長の選択は、1) 合金組成、2) 動作温度で行い、細かい調整はダイオードに流す電流によって行う。

前記したように半導体レーザーは直接遷移型のバンド間遷移を利用した発光現象であり、発振波長は、

$$\lambda = 1.24 / E_g \quad (1)$$

で表される。ここで  $\lambda$  は発振波長 ( $\mu\text{m}$ ) で  $E_g$  はバンドギャップの値 (eV) である。

半導体レーザーの励起法には電子励起、光励起、電荷注入励起があり、最も一般的なのはダイオードの PN 接合に順方向に電界をかける注入法である。

現在実用化されている波長可変ダイオードレーザーは VI-VI 族の鉛塩化合物半導体を用いたもので、図 1 に示すように発振波長領域は、2.8~30  $\mu\text{m}$  に及んでいる。これらの中で主に実用化が進んでいるのは、PbSnTe, PbSSe の化合物を用いたものである。一般に合金組成は  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  の形で表示され、 $x$  の値が増減するとバンドギャップの値が変化し、それにつれて発振波長も変動する。

一般に半導体レーザーでは発振のしきい値電流を小さくするために電荷の注入効率と光の閉じ込め効果を高くする必要があり、屈折率とバンドギャップの異なる材料を用いたヘテロ構造が採用されている。詳しい説明は省略するが、このような単純なダブルヘテロ構造のレーザーでは発振の起きている活性層の横幅が広いので、一般に多くのモードが同時に立つ多モード発振となってしまう。分光分析の利用においては、単モード発振のレーザーが望ましい。したがって、活性層に平行な横モード発振の発生を抑える必要がある。そのため活性層幅を物理的に小さくす

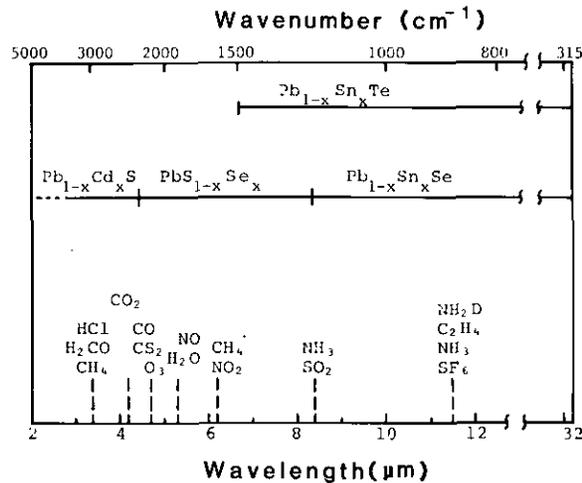


図 1 半導体レーザーの発振波長領域と測定可能物質

Fig. 1 Dependence of laser emission wavelength on composition for commonly used Pb-salt semiconductors.

るストライプ構造が採用されており、利得導波型ストライプ構造と屈折率導波型ストライプ構造の2種類がある。

利得導波型ストライプ構造では、電流の流れる領域が単に幅狭く制限されているだけである。利得が発生するのはこの幅狭いストライプ領域に限られ、レーザー発振領域もこのストライプ領域内に限られる。しかし、本質的な反導波作用のため、利得導波型ストライプ構造では、横モードが観測される。

屈折率導波型ストライプ構造では、利得導波型のように、電流の流れる領域が幅狭く制限されているだけでなく、発振領域の屈折率が発振領域外屈折率より0.1~1%オーダー高くなるように工夫されている。活性層に平行な方向の横モードはこの屈折率分布で決定される。このため、良好な電流-光出力特性や、単モードが得られる。

半導体レーザーの縦モードは、バンド間遷移の利得幅の広がりや、キャビティ長さ等の条件の違いによって異なってくる。

赤外域の半導体レーザーの大きな特長は広い範囲にわたる波長可変性である。これは、バンドギャップの温度依存性により、温度が上がるとバンドギャップが大きくなり、波長は短くなる。これらの結晶では、バンドギャップが小さいから  $d\lambda/dT$  は極めて大きくなる。また、発振波長を最も大きく変える方法は合金結晶の組成比率を変えることである。例えば、 $Pb_{1-x}Sn_xTe$  合金半導体の場合、組成 ( $x$  値) 及び動作温度と発振波長の間には実験的に次式で表される関係が成立する。

$$\lambda = \frac{1.24}{0.19 - 0.543x + (4.5 \cdot 10^{-4}T^2)/(T+50)} \quad (2)$$

ここで $\lambda$ は発振波長( $\mu\text{m}$ )、 $x$ は組成比率でモル分率( $0 < x < 1$ )、 $T$ は動作温度である。我々が使用しているダイオードレーザーの典型的な発振の様態を示したものを、後に示す。波長可変ではあるが、図から明らかなようにすべての領域にわたって連続的に発振するのではなく、完全に連続的に波長可変な領域と不連続にモードホップする部分からなっている。これは、次に述べる理由による。

モードホップは縦モードで起こり、キャビティ内に存在する発振半波長の整数倍( $m$ )の波の数が $m$ から $m+1$ に変化することによる。モードホップにより発振が不連続に跳ぶ波長幅は(3)式で表される。

$$\Delta\lambda = -\frac{\lambda^2}{2nL} \Delta m \quad (3)$$

電流により連続的に発振波長が変化するのは、温度変化に伴う半導体の屈折率の変化によるものである。

## 2.2 半導体レーザー赤外分光計

半導体レーザーを用いた赤外分光計は、図2に示すように大きく 1)光源部、2)分光計部、3)長光路セル、4)検出部、5)記録部に分けられる。以下に各部について説明する。装置の全景を写真1に示す。また、緒元を表3に示した。

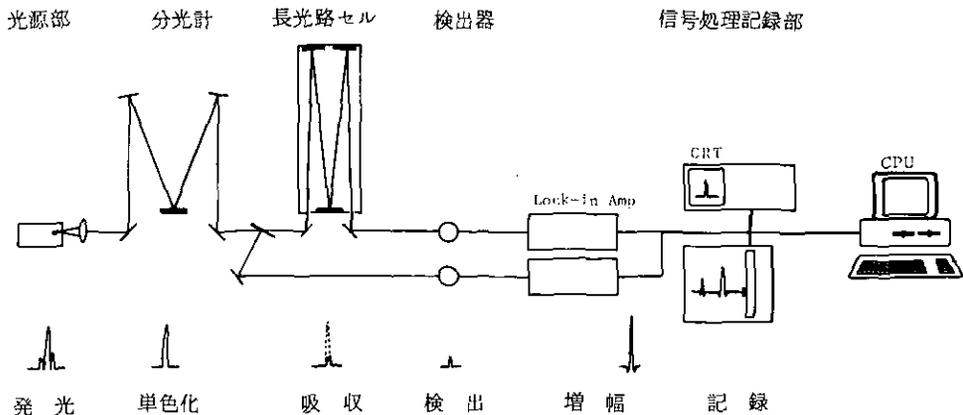


図 2 半導体レーザー赤外分光計の構成

Fig. 2 Schematic diagram of the laser absorption spectrometer

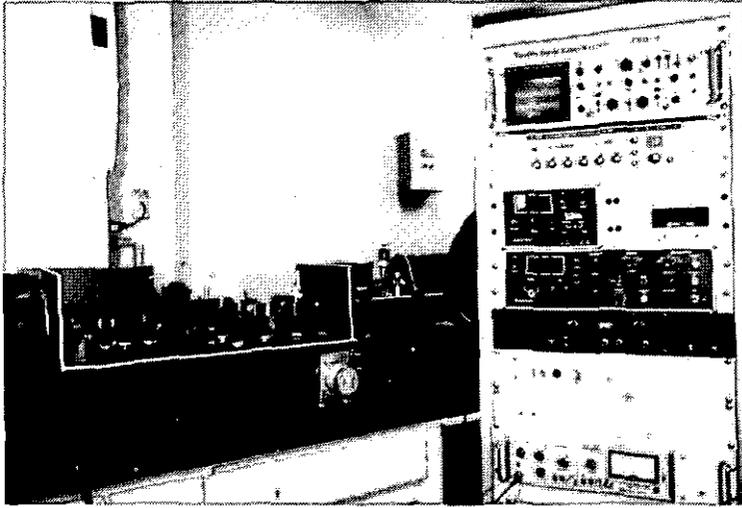


表 3 半導体レーザー赤外分光装置緒元  
Table 3 Specifications

1 レーザー制御装置

レーザー制御装置	スペクトラフィジック	SP-5820
電流制御範囲		±0~2A
電流読取精度		100 $\mu$ A
長期安定度		100 $\mu$ A/d
温度安定度		20 $\mu$ A/ $^{\circ}$ C
掃引範囲		±200mA
掃引速度		0.01~10mA/s
内部変調波形		鋸波, 三角波
内部変調周波数		50~1kHz
温度制御装置	スペクトラフィジック	SP-5720
コンプレッサー	スペクトラフィジック	SP-5710
ゴールドヘッド	スペクトラフィジック	SP-5730
温度制御範囲		1~400K
温度安定度		±0.001K
再現性		0.003K
半導体レーザー	スペクトラフィジック	SP-5615
発振範囲		1600~1615 $\text{cm}^{-1}$
最大電流		+1000mA
最大使用温度		60K
半導体レーザー	スペクトラフィジック	SP-5610
発振範囲		2330~2340 $\text{cm}^{-1}$
最大電流		-2000mA
最大使用温度		60K

表 3 つづき  
Table 3 Continued

ファンクションジェネレータ	東亜電波	FS-2201
周波数範囲		0.0001~200kHz
出力波形		正弦, 方形, 三角, 各波
外部制御		GP-1B
<b>2 分光計</b>		
分光計	スペクトラフィジック	SP-5150
波長範囲		2~15 $\mu$ m
レンズ		KBr
チョッパー		メカニカル 400Hz
エタロン		1 インチ Ge
<b>3 長光路セル</b>		
ホワイトセル	スペクトラフィジック	LO-3-2
波長範囲		0.2~30 $\mu$ m
基本長		1m
光路長		4.17~100.17m
透過率		>13% (100m)
ミラー		金コートバイレックス
容量		13.2 l
圧力制御装置	MKS	250A
バロトロンセンサー	MKS	222B
コントロールバルブ	MKS	248A
真空ポンプ	アルカテル	M2012AC
電磁バルブ	エドワーズ	PV25E
圧力測定範囲		~100mmHg
精度		0.3%
圧力制御方法		PDI
安定度		$\pm 0.25\%$
流量制御範囲		最大 5 l/s
<b>4 検出器</b>		
検出器	スペクトラフィジック	SP-5750
タイプ		Ge: Cu 光伝導型
窓材		BaF <sub>2</sub>
<b>5 信号処理部</b>		
ロックインアンプ	NF 回路設計ブロック	LI-570
感度		10 $\mu$ ~1000mV
周波数範囲		10Hz~10kHz
入力端換算ノイズ		25nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$
オシロスコープ	ケンウッド	CS-1577R
記録計	横河電気	
コンピュータ	ソード	M-68

### 2.2.1 光源部

半導体レーザーシステムの光源部は、半導体レーザーをその動作温度に制御する温度制御装置と、半導体レーザーに流す電流を制御するレーザー制御装置から構成されている。半導体レーザーはコールドヘッドにマウントされ、通常 15 K 以下に冷却されている。温度制御装置は、ヘリウムによるクローズドループの冷凍機とヒータにより 15 K～300 K の間の任意の温度において、 $\pm 0.002\%$  の安定度で制御可能である。コールドヘッドには、最大 4 個の半導体レーザーをマウントすることができ、三点支持により冷凍機からの振動の影響を受けにくいよう配慮されている。レーザー制御装置は 0～2 A の安定した電流を半導体レーザーに供給できる。掃引モードでは 200 mA の範囲を 0.01～10 mA/s のスイーププレートで掃引できる。

また、内部変調は、矩形、正負ランプ波、三角波を 50 Hz～10 kHz の範囲で、最大 200 mA の振幅で変調可能である。さらに、それぞれのモードは外部制御可能である。

### 2.2.2 分光系

半導体レーザーは、発振領域が極めて小さくかつ屈折率の大きな材料を用いているため活性層内の波長が自由空間での波長より短い。このため半導体レーザーは反射面から空中にレーザー光が放射される場合、回折現象により、ある広がり角を持つビームとなる。これは、ガスレーザーや固体レーザーのようにスポットサイズが波長より十分大きなレーザーと比べて極めて異なる点である。したがって、レンズ等が無ければ、平行ビームが得られないため、コールドヘッドの極めて近くに KBr のレンズ系が設けられている。また、先に述べたように発振モードがマルチモードであるためモノクロメーターが必要である。さらに、長光路セルへの光学系、参照信号を得るためのビームスプリッター、検出器への光学系、アラインメント用の He-Ne レーザー光の入射のための光学系より構成されている。

### 2.2.3 長光路セル

長光路セルは、図 3 に示した基本長 1 m 容積 13.2 l のステンレス製のホワイトセルである。光路長は、4.17 m から最大 100.17 m であり、100 m 使用時の透過率は、13% 以上であり、ミラーは金蒸着のパイレックス製である。排、吸気用のポートは四つあり、半導体レーザーの特長を生かすため、減圧状態で使用する。セル内の圧力調整のため、電磁バルブ、バロトロンセンサー、電磁コントロールバルブ及び圧力コントローラーからなる圧力制御システムを同図に示した。

### 2.2.4 検出器

赤外域の検出器には、様々なものがあるがメインテナンスを考慮して、光伝導型の Ge: Cu 検出器を採用した。この検出器は、10 K 程度に冷却しないと使用できないが、本システムでは半導体レーザー用のコールドヘッドの冷凍機と共用できるためこれを採用した。HgCdTe 検出器は、

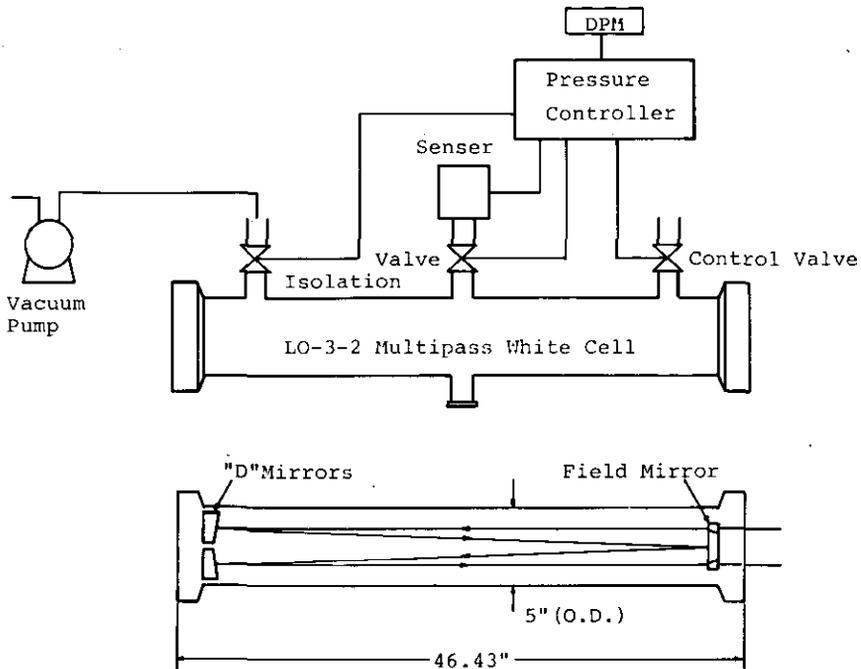


図 3 長光路セルと圧力制御装置の構成

Fig. 3 Optical schematic and dimensions of LO-3-2, one meter multipass cell and block diagram of pressure control module

Liq N<sub>2</sub>で冷却しなければならず、液体窒素の補給がかなり頻繁に必要であるため避けた。したがって、検出器は、半導体レーザーと同一構造のコールドヘッド内に、信号用と参照用に2個マウントされている。

### 2.2.5 記録部

検出器から出た信号は、検出器付属のプリアンプをへて、3台のロックインアンプへ導かれる。3台のロックインアンプは、観測信号、参照信号及び波数ロック用である。内、観測用のロックインアンプには、レシオメーターが内蔵されており、参照信号との比を直接とることができる。ロックインアンプからの出力は、XYレコーダとパーソナルコンピュータに接続され、波形記録及び演算が可能である。

### 2.3 高次導函数法

半導体レーザーはその発振強度が電流により変動するし、分光計内の大気中のガス成分の吸収の影響で、ベースラインがかなり変動する。そこで、その影響を避けるために高次導函数法を採

用している。

分光法における導函数法は、1950年代に French 及び Giese によって考案され、分光光度計、原子吸光光度計、けい光光度計への適応例がある。

導函数スペクトルとは、吸光度によって関係づけられたスペクトルの波長に関しての微分を表している。導函数スペクトルには一次導函数スペクトル、二次以上の高次導函数スペクトル等があり、目的により使い分けられている。一般に、導函数スペクトルはスペクトルプロファイルの微分係数の相違を積極的に利用しようとするものであり、これにより重畳するスペクトル相互の分離度の向上、バックグラウンド、散乱光等を補償する効果が得られる。

波長変調法による導函数法について以下に述べる。

波長  $\lambda$  を  $\lambda_0$  を中心として振幅  $a$ 、周波数  $\omega/2\pi$  Hz で正弦振動させると、

$$\lambda = \lambda_0 + a \sin \omega t \quad (4)$$

であるから透過光強度も変調され

$$I(\lambda, t) = I(\lambda_0 + a \sin \omega t) \quad (5)$$

となる。 $I(\lambda)$  を  $\lambda = \lambda_0$  の近傍で Taylor 展開し、波長変調の(4)式を代入すると

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) + aI^{(1)}(\lambda_0)\sin\omega t + \frac{a^2}{2}I^{(2)}(\lambda_0)\sin^2\omega t + \dots \quad (6)$$

となる。(6)は次のようにも書ける。

$$\begin{aligned} I(\lambda) = & I(\lambda_0) + \frac{a^2}{4}I^{(2)}(\lambda_0) + \dots \\ & + (aI^{(1)}(\lambda_0) + \frac{a^3}{8}I^{(3)}(\lambda_0) + \dots)\sin\omega t \\ & + \left( \frac{a^2}{4}I^{(2)}(\lambda_0) - \frac{a^4}{48}I^{(4)}(\lambda_0) - \dots \right) \cos 2\omega t \\ & + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

ここで  $I^{(n)}(\lambda)$  は  $I(\lambda)$  の  $n$  次導函数を表す。

$\sin\omega t$  の振幅は  $I^{(2n-1)}(\lambda_0)$  の項を含んでいる。 $a$  の値が小さい場合、 $I^{(1)}(\lambda_0)$  以下の項は無視できるので、 $\sin\omega t$  の振幅は  $I^{(1)}(\lambda_0)$  に比例する。また、 $\cos 2\omega t$  の振幅は  $I^{(2)}(\lambda_0)$  に比例し、 $I^{(n)}$  についても同様なことが言える。この  $\sin\omega t$ 、 $\cos 2\omega t$  の振幅を同期整流で取り出せば、それぞれ一次、二次の微分信号が取り出せる。

通常の分光法では、この波長変調を行うために様々な方法が考案されている。しかし半導体レーザーでは、注入電流により波長が変化するので、この電流を変調するだけで極めて容易に任意の

波形による波長変調が可能である。

半導体レーザーでは、前述したようにその発振光の強度が電流（波長）によりかなり変化する  
ので、この高次導関数法は極めて有効であり、多くの検討がなされ、最も有効なのは6次導関数  
の測定であるとする報告<sup>2)</sup>もある。

### 3 半導体レーザー分光計の性能

#### 3.1 半導体レーザーの特性

前述したように半導体レーザーは、各固体ごとにその特性が異なっているので、使用する前に  
その特性を詳細に調べておく必要がある。現在、我々が所有している半導体レーザー2個につい  
て、次の特性を測定した。温度—発振波長特性、電流—発振強度特性及び発振モード特性を図4  
から図6に示す。測定結果より  $1600\text{ cm}^{-1}$  領域の半導体レーザーは、 $1590\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  の範囲で使  
用可能であり(a)、発振モードは注入電流が少ない領域以外では数本のマルチモードである。ま  
た、 $2300\text{ cm}^{-1}$  領域の半導体レーザーは、 $2260\sim 2340\text{ cm}^{-1}$  の範囲で使用可能であり(b)、発振  
モードはほぼシングルモードである。

発振領域は、各レーザーともかなり広いが現実的には、 $18\text{ K}$  以下、及び高い温度領域では様々  
な条件により発振が安定でない。したがって、 $1600\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 、 $2270\sim 2330\text{ cm}^{-1}$  が安定して使  
用可能な波長範囲である。

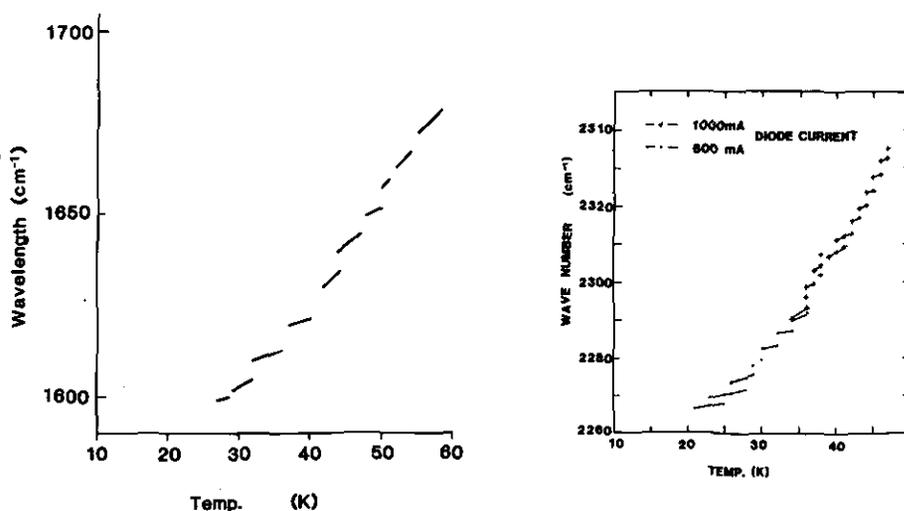


図 4 温度—発振波長特性

Fig. 4 Turning characteristics (temperature vs wavenumber of emission)

(a)  $1600\text{ cm}^{-1}$  region, (b)  $2300\text{ cm}^{-1}$  region.

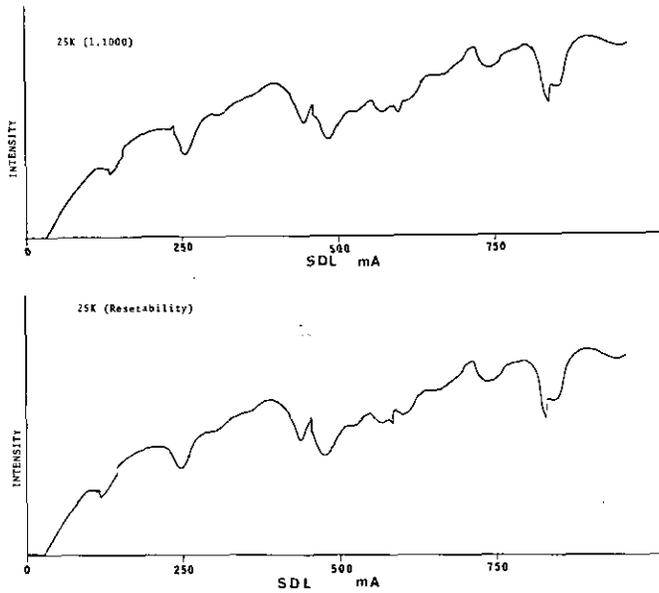


図 5 電流—発振強度特性  
Fig. 5 Power characteristics (current vs intensity of emission)

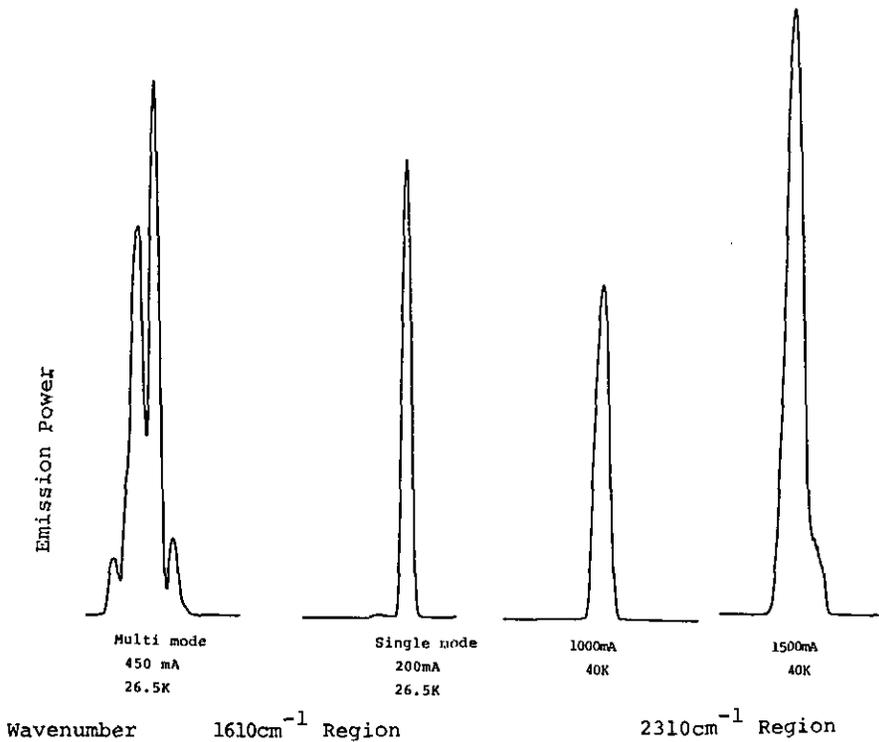


図 6 発振モード特性  
Fig. 6 Characteristics of emission mode

### 3.2 半導体レーザー分光計の性能

グレーティングの波長(波数)一角度の関係は、アライメントの He-Ne レーザーの高次回折線を利用して測定した。なお、発振モードのプロファイル等を測定するために、グレーティングをステッピングモータで駆動するように改造を行った。そのブロックダイアグラムを図7に示す。

長光路セルは、光路長 48 m まではそのまま、分光計の再アライメントをするだけで使用できるが、それ以上では、長光路セル内のミラーの調整が必要であることがわかった。しかし、現状ではこれ以上の長光路を必要としていないので、そのまま使用している。長光路セル内は、プレッシャーブロードニングを抑えるために、減圧にして使用する。二酸化窒素等は、吸着性が強いので、ガスを流した状態で使用する必要がある。標準ガス、大気等を吸引しながら測定した結果では、セル内の圧力はほとんど変動せず制御がうまく行われていることが確かめられた。

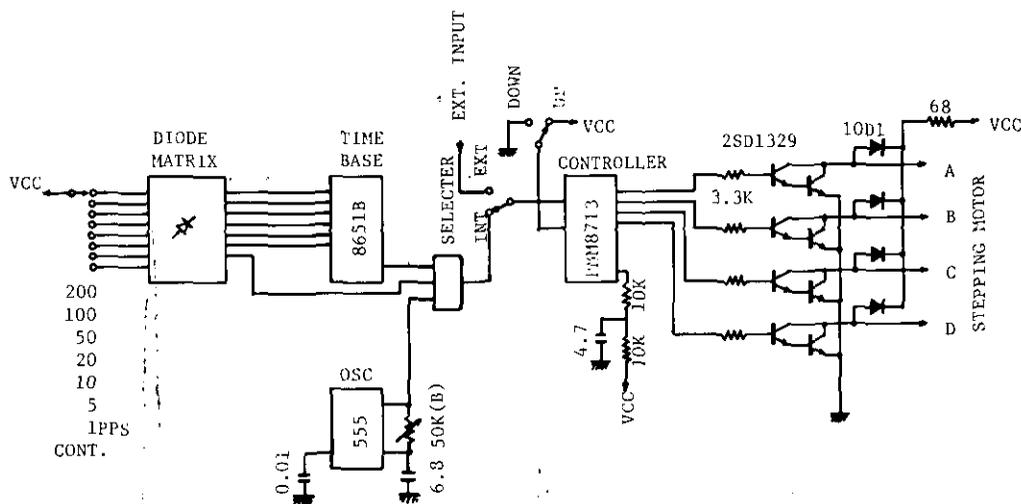


図 7 ステッピングモータ駆動装置のブロック図

Fig. 7 Block diagram of a pulse motor control module

## 4 結果と考察

### 4.1 二酸化窒素の測定

大気汚染成分として二酸化窒素は、環境基準が定められているが、その基準を越しているところも少なくない。しかし、バックグラウンド地点での濃度は極めて低いものと考えられる。事実、我々が隠岐島で測定した際には、化学発光法の窒素酸化物測定装置では、装置のドリフト、ノイズと信号の区別ができない程低濃度であった。バックグラウンド地域で、極めて低濃度成分の代表として二酸化窒素を選択した。

二酸化窒素の AFGL Trace Gas Compilation のデータよりシミュレーションした  $1600 \text{ cm}^{-1}$

付近のスペクトルを図8に示す。本スペクトルは、line Intens.  $10^{-22}$  以上の吸収線を半値幅  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 、ガウス型としてパーソナルコンピュータで計算したものである。AFGLのデータによれば、 $1600 \text{ cm}^{-1}$  近傍の二酸化窒素の  $\nu_3$  バンドのスペクトルは、三千本強の吸収があるとされており、図8では吸光係数が比較的大きな吸収のみしか分からないがそれでもかなり多くの吸収線があることが分かる。

図9に、純窒素で希釈した  $996 \text{ ppm}$ 、 $10 \text{ Torr}$ 、光路長  $4 \text{ m}$  の測定スペクトルを示す。測定は、容器詰め窒素バランス  $996 \text{ ppm}$  の  $\text{NO}_2$  標準ガスを大気圧まで長光路セルに充てんした後、所定の圧力まで減圧して行った。圧力測定は、バラトロンセンサ MKS 310 と  $270 \text{ A}$  表示装置を使用した。同図 a) は、波長変調法(周波数  $500 \text{ Hz}$ 、サイン波)による二次導函数スペクトル、b) は、振幅変調(周波数  $400 \text{ Hz}$ 、モノクロメーター付属のメカニカルチョッパー)による吸収スペクトル、c) は、 $2.5 \text{ cm}$  のゲルマニウムエタロンの干渉パターンである。b) のスペクトルでは、半導体レーザーの発振強度の変化、グレーティングによる透過強度の変化によりベースラインが変動しているが、a) の二次導函数スペクトルでは、ベースラインは安定でかつ S/N も良好になっており、導函数法の効果がよくわかる。 $1604.162 \text{ cm}^{-1}$  (図中の 1) と  $1604.572 \text{ cm}^{-1}$  (図中の 2) の吸収間の波数差の実測値と AFGL のデータとの差は  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$  で極めてよく一致している。

図10は、 $2 \text{ ppm}$  ( $\text{N}_2$  バランス)、 $50 \text{ Torr}$ 、光路長  $16 \text{ m}$  の、図11は、 $20 \text{ ppb}$  ( $\text{N}_2$  バランス)、 $25 \text{ Torr}$ 、光路長  $40 \text{ m}$  の、二酸化窒素  $1604.162 \text{ cm}^{-1}$  の二次微分スペクトルである。図11のスペクトルは外部より掃引信号を与え、繰り返し測定している。各測定は、ボンベ詰め濃度  $996 \text{ ppm}$  の二酸化窒素標準ガスを、製鉄化学製 SDS 201 型標準ガス発生装置を用いて、純窒素で希釈し、長光路セルに導入した。低濃度の二酸化窒素は、吸着等によりかなりの早さで濃度が低下してしまうためフロー状態で測定した。また、同時に化学発光法窒素酸化物測定装置 (Monitor-Labs 8840) でモニターした。  $20 \text{ ppb}$  の二酸化窒素のスペクトルが極めてよい S/N 比で測定できている(ロックインアンプの時定数は  $1 \text{ s}$  である)。スペクトルの強度が若干変動しているが、これは標準ガス発生装置の希釈率を最大の所で使用しており、標準ガス発生装置の変動によるところがかなり大きい。このスペクトルより、S/N=2 が、検出限界であるとする、現状で  $1 \text{ ppb}$  の測定が可能である。

フィルタの時定数を大きくしたり、セルの光路長をさらに長くすればより低濃度の測定が可能であるが、現実には大きな障害がある。それは図12に示すようなフリッジノイズの妨害である。同図からもわかるが、信号とフリッジノイズの幅は同程度であり、通常のノイズ抑制策では取り除くことはできない。フリッジノイズは、半導体レーザー赤外分光法の測定への応用時に必ずといってよい程問題になることである。Reid ら<sup>3)</sup> は、変調波形に三角波を用いることにより抑制可能であるとしているが、我々の実験では低濃度でフリッジノイズと信号の幅が似通っているところではほとんど効果がなかった。また、古賀ら<sup>4)</sup> は、特殊な波形(双曲線正弦波)による変調波を用いてフリッジノイズを抑制する方法を報告している。しかし、古賀らは、大気圧での測定に応用す

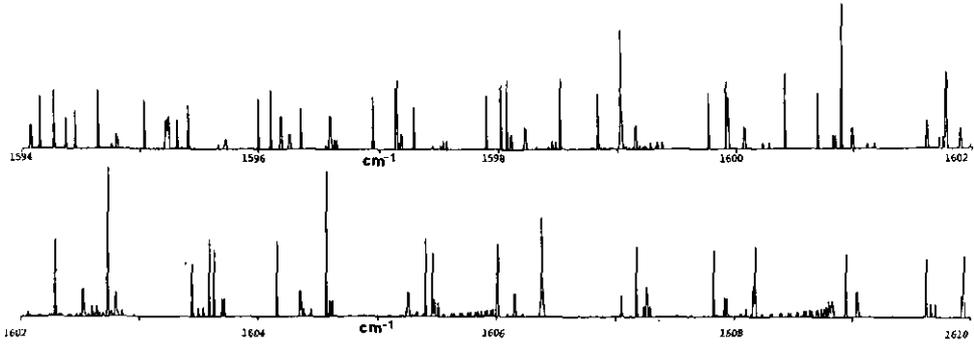


図 8 二酸化窒素の波数  $1594\sim 1610\text{cm}^{-1}$  領域のシミュレーションスペクトル  
Fig. 8 Theoretical transmission spectra for  $\text{NO}_2$  in the  $1600\text{cm}^{-1}$  region

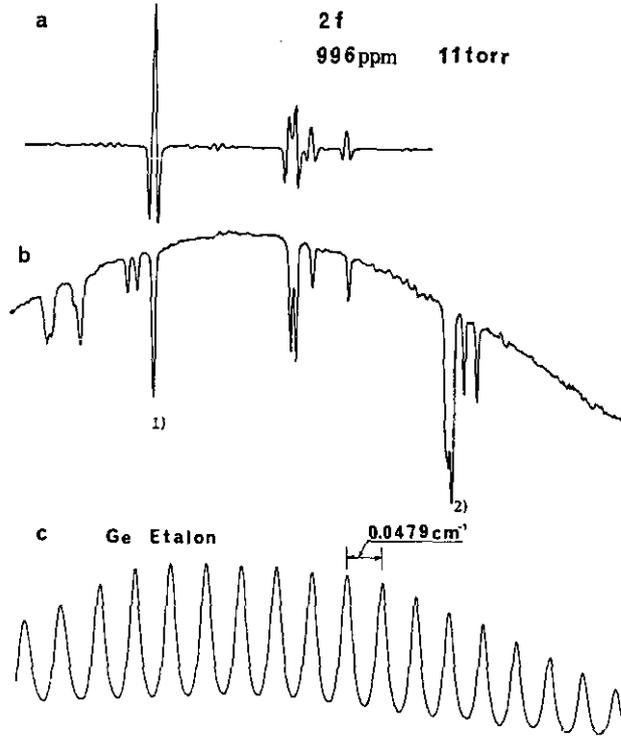


図 9 二酸化窒素の  $1604\text{cm}^{-1}$  における測定スペクトル (10Torr, 光路長=4m)  
a) 二次微分スペクトル, b) 吸収スペクトル, c) Ge エタロンフリンジスペクトル.

Fig. 9 Experimental spectra for  $\text{NO}_2$  in the  $1604\text{cm}^{-1}$  region

A pathlength of 4m was used, with a 996ppm mixture of  $\text{NO}_2$  in  $\text{N}_2$  at 10Torr.

- a) Second harmonic detection.
- b) Direct absorption detection.
- c) Ge Fabry-Perot etalon markers.

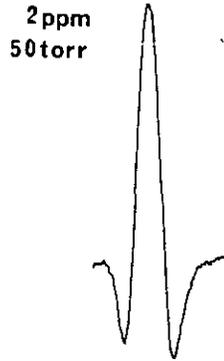


図 10 純窒素中の 2ppm 二酸化窒素の二次微分スペクトル (1604.162cm<sup>-1</sup>, 50Torr, 光路長=16m)

Fig. 10 Spectra of NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>

The NO<sub>2</sub> concentration was 2ppm and multipass cell length was 16m at 50Torr.

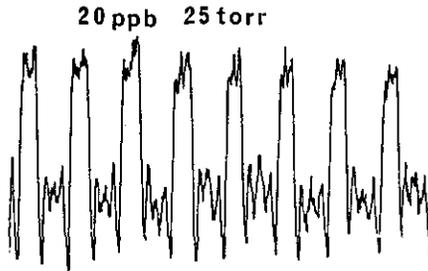


図 11 純窒素中の 20ppb 二酸化窒素の二次微分スペクトル (1604.162cm<sup>-1</sup>, 25Torr, 光路長=40m, 繰り返し測定)

Fig. 11 Spectra of NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> The NO<sub>2</sub> concentration was 20ppb and multipass cell

The NO<sub>2</sub> concentration was 20ppb and multipass cell length was 40m at 25Torr

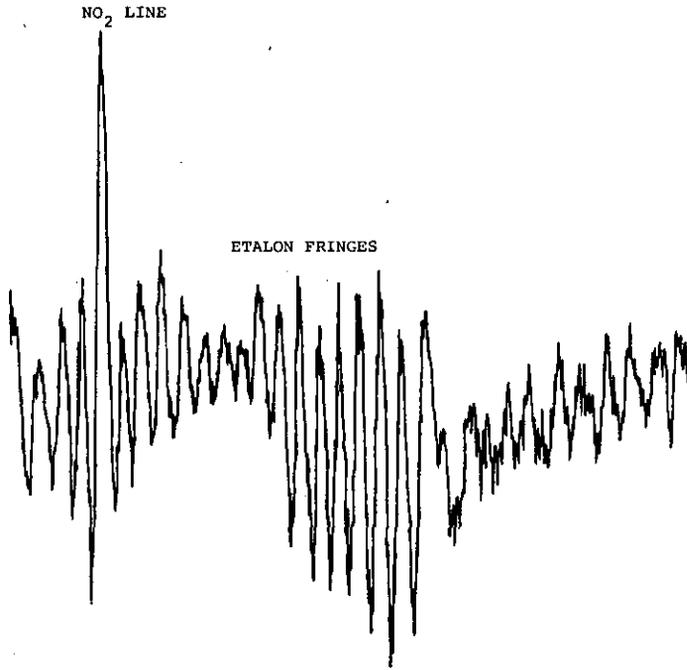


図 12 フリンジノイズの例 (1604cm<sup>-1</sup> 付近)  
Fig. 12 Example of etalon fringe in the 1604cm<sup>-1</sup> region

るために開発したものであり、その場合スペクトルの線幅とフリンジノイズの線幅がかなり異なっているため有効である。我々は、減圧下での測定について前にも述べたように、信号とフリンジノイズの線幅が同程度であるため、この方法は採用できない。フリンジノイズの間隔から推定するとかなり長いスペース間の干渉が主であると思われる。また、観測及び参照用信号のどちらにも同様なフリンジノイズが観測されることから、半導体レーザー-コールドヘッドの窓-レンズ-ビームスプリッター間のいずれかの間での干渉が強いきいているものと思われる。現在この点について検討中であるが、平行部をなるべく減らすことが急務である。

#### 4.2 二酸化炭素の測定

二酸化炭素は、現在大気中に約 340 ppm 存在し、年々増加の傾向にあることはよく知られている。二酸化炭素の測定は、非分散型赤外吸収法が広く採用されており、高精度に測定する必要があるため種々の工夫が施されている。半導体レーザーは、今まで述べてきたように輝度が高くかつ高分解能であるため、二酸化炭素の高精度の測定への可能性も高いと考えられる。そこで、我々は基本的なデータを集めるための実験を開始した。まず、二酸化炭素の 2300~2340 cm<sup>-1</sup> のシミュレーションスペクトルを図 13 に示す。このスペクトルは、図 8 と同様に AFGL のデータをも

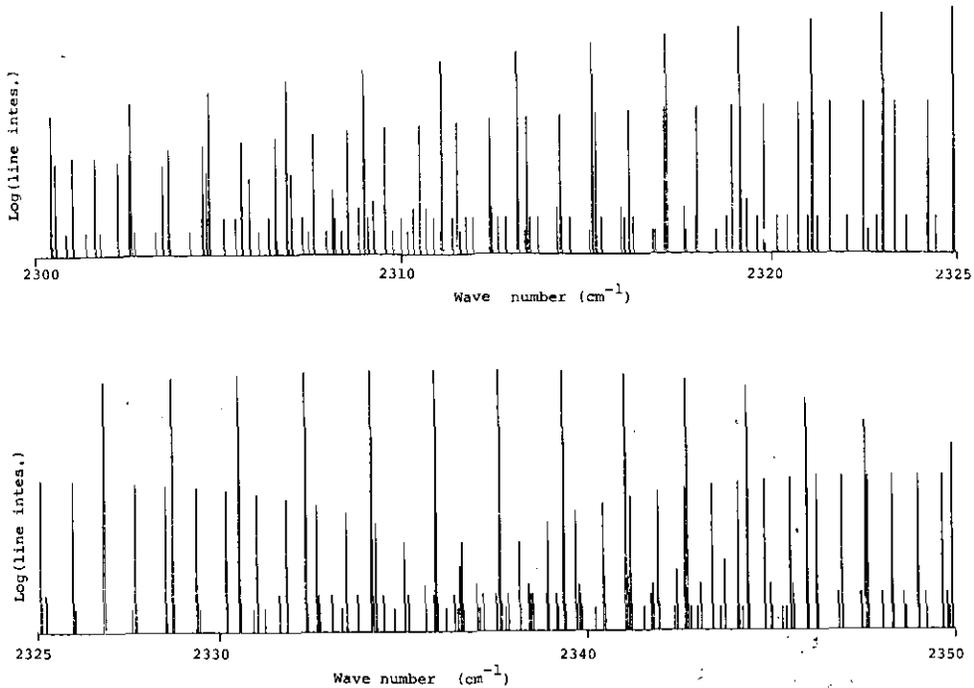


図 13 二酸化炭素の波数  $2300\sim 2350\text{cm}^{-1}$  領域のシミュレーションスペクトル  
 Fig. 13 Theoretical transmission spectra for  $\text{CO}_2$  in the  $2300\text{cm}^{-1}$  region

とにパーソナルコンピュータで計算したもので、line intens.  $10^{-23}$  以上の吸収線を用いており、Y軸は対数にしている。最大の吸収係数を持つのは  $2335.922\text{cm}^{-1}$  であるが、使用した半導体レーザーの発振波長は、 $2270\sim 2330\text{cm}^{-1}$  であるので、発振時のモードの数やレーザー光の強さの点から使用する吸収波長が決められてしまう。

二酸化炭素は、前述したように大気中に  $340\text{ppm}$  程度存在し、その濃度の日変動はかなり大きい。現状では分光計は大気圧に開放されており、図 14-a) に示すようにバックグラウンドにブロードな吸収線が重畳している。したがって、大気中の二酸化炭素濃度が変動した場合、導関数法でもその影響は取り除けない。この変動の影響を取り除くためには、分光計内部を真空にするか、二酸化炭素を含まないガスでパージする必要がある。そこで、分光計をアクリルのカバーでおおい、純窒素ガスでパージした後に測定したバックグラウンドのスペクトルが図 14-b) である。二酸化炭素の吸収が観測されなくなったほか、全体の透過光レベルも増大した。

図 15 は、この状態で  $2308\text{cm}^{-1}$  付近の掃引を行ったものである。長光路セルには二酸化炭素を  $30\text{Torr}$  封入した(光路長  $4\text{m}$ 、レーザーの温度  $40\text{K}$ 、電流  $1000\sim 1300\text{mA}$ )。分光器は二次光を使い、 $2308\text{cm}^{-1}$  付近に合わせてある。エタロンの干渉縞を用いて測定される波数の間隔をもと

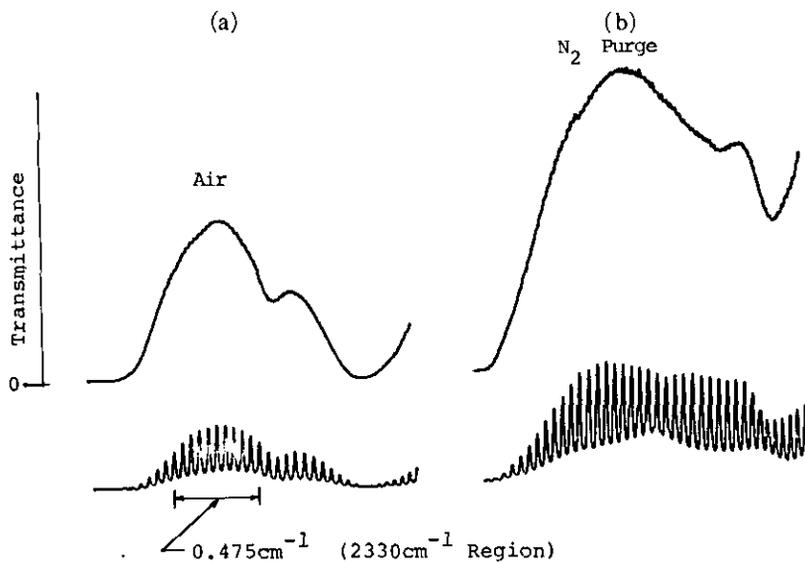


図 14 a) 大気開放状態のバックグラウンドスペクトル b) 窒素パーズ状態のバックグラウンドスペクトル

Fig. 14 Background spectra

a) Open air. b) N<sub>2</sub> purged.

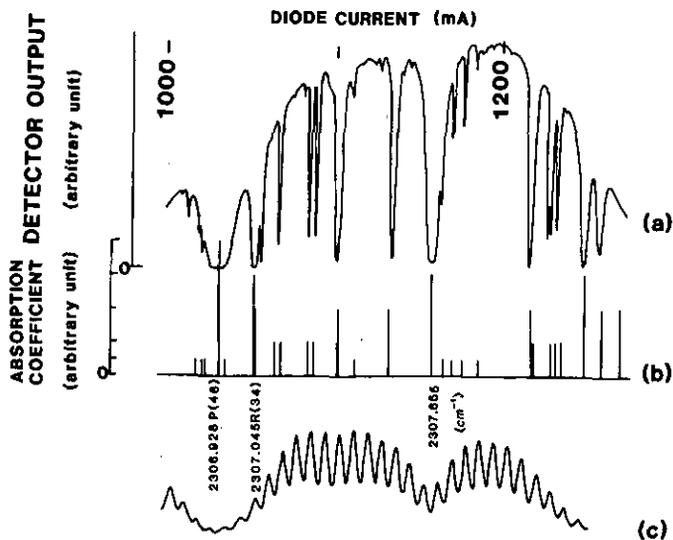


図 15 二酸化炭素の  $2307\text{cm}^{-1}$  における計算(a), 及び実測スペクトル(b) (30Torr, セル長=4m)

Fig. 15 Experimental and theoretical absorption for pure CO<sub>2</sub> in the  $2307\text{cm}^{-1}$  region at 30 Torr. (multipass cell length was 4m)

に、AFGL のデータから計算値としての吸収位置を図の(b)に示した。左側にあるブロードな強い吸収は  $\text{CO}_2$  の P (46) のもので、その右側にあるのは、 $^{13}\text{C}$  の  $\text{CO}_2$  による R (34) の吸収である。測定値と計算値はほぼ一致している。同様に、 $2285\text{ cm}^{-1}$  付近にある  $^{13}\text{C}$  による  $\text{CO}_2$  の吸収帯を掃引した例が図 16 であるが、これも測定値と計算値はほぼ一致している。このように、吸収波長の正確な同定ができると、今まで He-Ne レーザーで行っていた分光器のキャリブレーションカーブを正しく引き直すことができる。

次に実大気中の二酸化炭素の測定をするために、長光路セルに室内空気を導入し 10 Torr で測定を行った。図 17 は先程の  $\text{CO}_2$  の P (46) と  $^{13}\text{C}$  による R (34) の強い吸収ラインに合わせ、ダイオードレーザーの電流(1020~1060 mA)の掃引を繰り返し行ったものである。ここでは、レーザーの発振のモードが一つであったので、分光器の代わりにミラーを用いている。(a)はメカニカルチョッパーに同期する検出器の信号をそのまま書かせたものであるが、レーザーの出力が一定でないために吸収ラインにおける透過光強度も変動してしまい測定精度も非常に悪いものになっている。(b)はレーザーの電流値を変調(600 Hz, 三角波)し、二次微分をとったものである。前半は、1020~1060 mA までの掃引であるが、後半は P (46) の強い吸収ラインだけを続けてとったものである。ノイズレベルは小さくなったが、やはりそのシグナル強度は変動することがわかる。

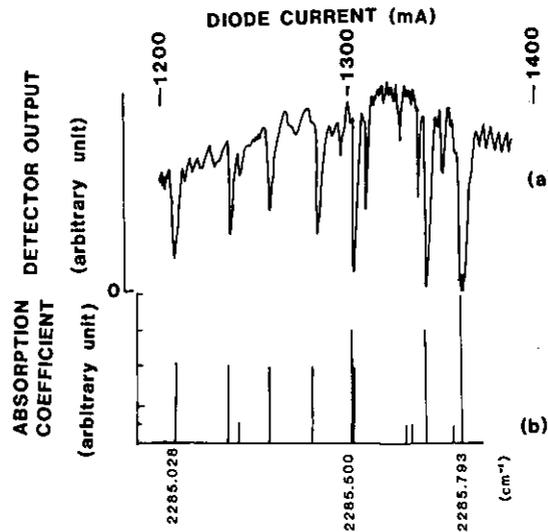


図 16 二酸化炭素の  $2285\text{ cm}^{-1}$  における計算及び実測スペクトル (30Torr, セル長=4m)

Fig. 16 Experimental and theoretical absorption spectra for pure  $\text{CO}_2$  in the  $2285\text{ cm}^{-1}$  region (multipass cell length was 4m, at 30Torr)

よって、ここで、レファレンス側のレーザー強度をモニターし、それでサンプル側を割った値（いわゆる  $I/I_0$ ）を測定することによって、レーザー出力の変動により生まれるシグナルの変動を抑えることを試みた。その結果が図 18 である。レファレンス側のレーザー強度が弱いため、割り算を行うときにはノイズレベルを抑えるように、レファレンス側の出力の時定数を 3 秒と遅くしてある。(a)は掃引の繰り返しによるレファレンス側のレーザーの出力をモニターしたものであるが、個々のパターンや全体の強度がやはり変動している。しかし、 $I/I_0$ として計算された(適当な係数をかけて吸収のない位置で  $I/I_0=1$  としている)シグナル(b)は、かなり変動の少ないものとなっている。吸収位置での変動係数は、P (46) で 0.5%、R (36) で 3.2%であった。対数をとって吸光度に直してその変動係数をとると、それぞれ 1.6%と 3.0%であった。大気中の二酸化炭素濃度は 340 ppm 程度であるので、その変動は濃度に換算すると 5.4 ppm に対応することになる。

高次導関数法を用いる場合には、吸収ピーク位置での  $(d^2I/d\lambda^2)(1/I)$  をとることによって、レーザーのパワーによらず測定でき、しかもその値が直接濃度に比例するという利点があることが分かっている。まず、波長変調を行うことにより微分値を求め、その値の符号を逆にしたものをレーザー電流の外部入力端子から入力してやることによって、レーザーの発振波長を吸収極大に固定させる。この状態で、別のロックインアンプによって二次微分値を求める。次にメカニカルチョッパーを作動させ、これに同期する信号を 3 番目のロックインアンプにより取り出し透過光強度 ( $I$ ) を求める。この両者をレシオメーターによって割り算することにより、 $(d^2I/d\lambda^2)$

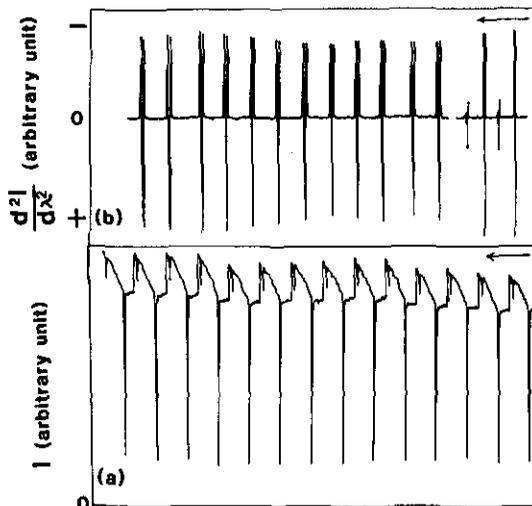


図 17 二酸化炭素の  $2307\text{cm}^{-1}$  における繰り返し掃引による(a)吸収スペクトルと (b)二次微分スペクトル

Fig. 17 Schemes of a) direct detection and b) second harmonic detection for  $\text{CO}_2$  in the air at 10Torr by repetition scan of diode laser in the  $2307\text{cm}^{-1}$  region

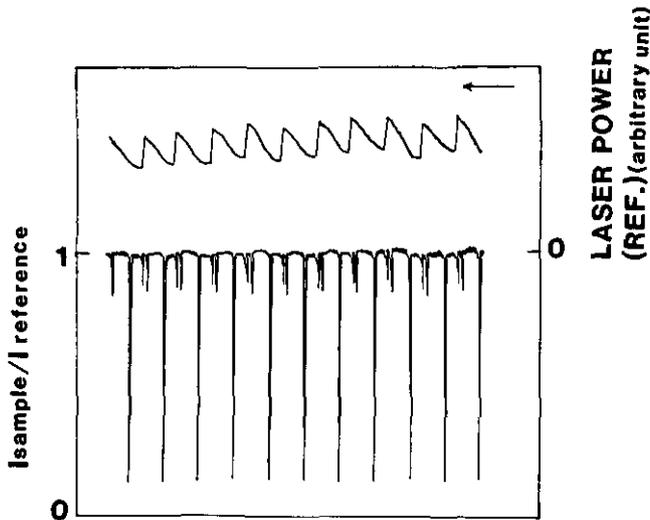


図 18 図 17 と同一の条件によりレーザー光強度を補正したスペクトル  
 Fig. 18 Repetition measurement of transmission spectra for CO<sub>2</sub> in air at 10 Torr in 2307cm<sup>-1</sup> region

$\lambda^2$ ) ( $1/I$ ) が求まる。図 19 はこの方法を用いて、先程の室内空気を測定したものである。(b)は透過光強度 ( $I$ ) のモニターであるが、やはり変動が見られる。(a)の初めの部分に ( $d^2I/d\lambda^2$ ) を書かせてあるが、 $I$  と同じように変動することが分かる。これらに比べ ( $d^2I/d\lambda^2$ ) ( $1/I$ ) は一定の値をもち、この形での連続測定が可能であることが分かる。このノイズレベルは 3~5 ppm 程度であるので、さらに精度をあげるためにはノイズの抑制が必要である。

#### 4.3 小型化への検討

以上、述べたように半導体レーザー赤外分光法は、その特性を十分生かすことで大気汚染成分を選択性よくかつ低濃度で測定できる見通しがついた。しかし、現状の装置はいかにも大掛かりすぎ、このままでフィールドに持ち出し使用することは不便である。そこで、より小型化するための検討を行ってみた。

二酸化窒素測定用のレーザーは、図 6 に示すように使用領域ではマルチモードであり、図 9-b) に示すようにモノクロメーターを使用しても、他モードからの干渉がでてしまう。一方、二酸化炭素レーザーは、図 6 に示すようにマルチモードではあるがその程度は小さい。そこで、モノクロメーターを使用したときとしないときのスペクトルを、図 20 に示す。両者のスペクトルにはほとんど差がない。したがって、この程度であればモノクロメーターを使用しないシステムが可能であるし、半導体レーザーを選択し、単一モードのレーザーを使用できればなおよい。次に、フリ

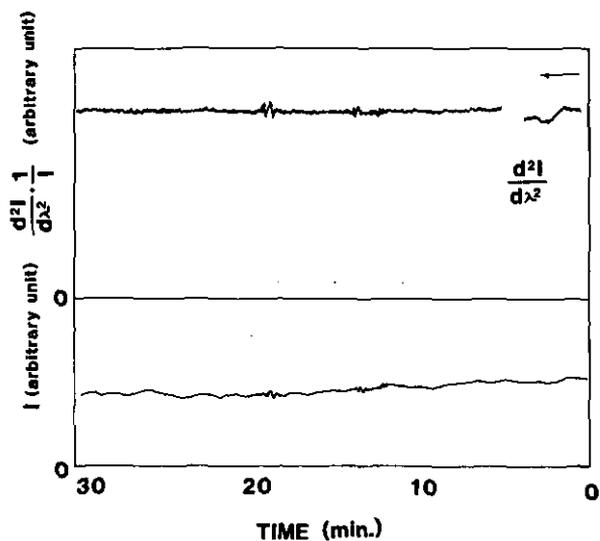


図 19 吸光強度 ( $I$ ) によって基準化された二次微分シグナルによる, 大気中の  $\text{CO}_2$  の連続測定 ( $2306.928\text{cm}^{-1}$ ,  $10\text{Torr}$ , セル長=4m)

Fig. 19 Continuous detection of  $\text{CO}_2$  in the air at  $10\text{Torr}$  by the second derivative signal at  $2306.928\text{cm}^{-1}$ , divided by the transmission intensity ( $I$ )

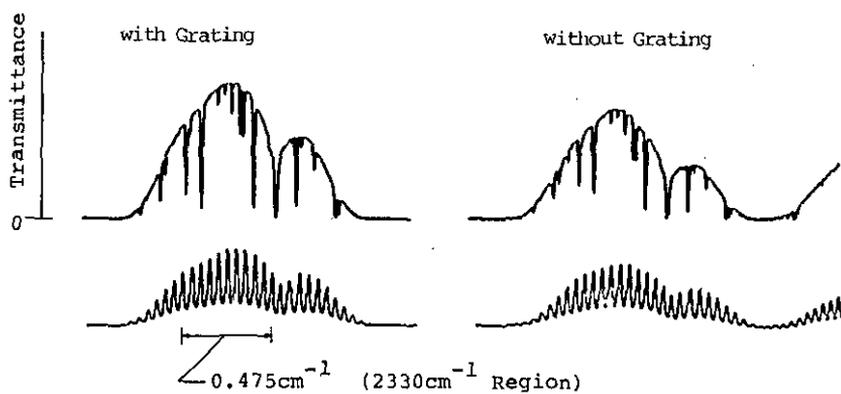


図 20 シングルモードのレーザーによる測定例

Fig. 20 Experimental spectra for  $\text{CO}_2$  using a single-mode laser diode  
a) With grating, b) Without grating.

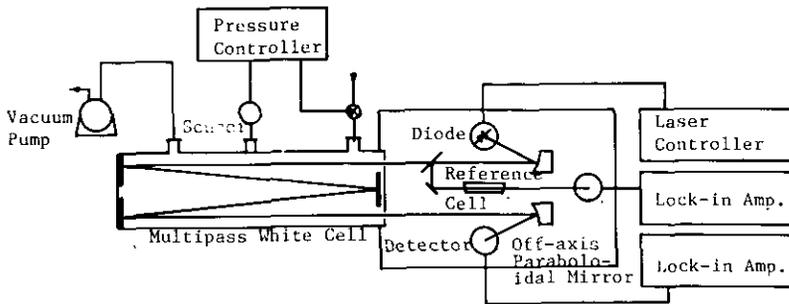


図 21 小型化システムの構成

Fig.21 Schematic diagram of the laser absorption spectrometer system for field monitoring

ンジノイズの抑制策であるが、これは、1)窓材をウェッジ型に変更する、2)レンズの使用を止め非軸放物面鏡を採用する、3)光学系を簡素化し平行部分が無いようにする。以上の対策により、フリンジノイズの抑制と装置の小型化ができる。セル長は、現在の半分程度でもよいが、低濃度の汚染成分の測定には大気圧での測定は好ましくないで、真空ポンプと圧力制御装置は必要である。最も問題なのは、半導体レーザー冷却用の温度制御システムである。動作温度と波長が希望どおりのものが入手できるようになれば、液体窒素デュワが使用できるので半導体レーザーの電源だけですむ。以上の構想を具体化すると図 21 のような構成となり、かなりの小型化が可能であろう。

## 5 まとめ

半導体レーザーを使用した赤外分光法による大気中の微量成分の測定法について検討した。その結果、半導体レーザー赤外分光法は、選択性よくかつ高感度に微量成分の測定ができることがわかった。しかし、更に高感度にするためには、エタロンフリンジの抑制が必要である。これには、コールドヘッドの窓の変更、光学系の変更が必要である。この対策を行った後に、本装置を用いて大気中の微量成分の連続測定を試みるほか、実際にバックグラウンド地域にて測定をする予定である。また、小型化についても更に検討を加え製作を開始したい。

## 謝 辞

有益な助言を頂きました大気環境部大気物理研究室、竹内延夫、中根英昭、杉本伸夫各氏に感謝します。

## 引用文献

- 1) Eng, R. S., J. F. Bulter and K. J. Linden (1980): Tunable diode laser spectroscopy. *Opt. Eng.*, **19**, 945-960.
- 2) Cassidy, D. T. and J. Reid (1982): Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers. *Appl. Opt.*, **21**, 1185-1190.
- 3) Reid, J., M. El-Sherbiny, B.K. Garside and A. Ballik (1980): Sensitivity limits of a tunable diode laser spectrometer, with application to the detection of NO<sub>2</sub> at the 100-ppt level. *Appl. Opt.*, **19**, 3349-3354.
- 4) 佐野博也・古賀隆治・小坂 恵 (1984): スペクトル処理による高精度鉛塩半導体レーザー大気ガス分析の精度向上. *レーザー研究*, **12**, 96-100.
- 5) (財)光産業技術振興協会監修 (1985): 光部品・製品活用事典, オプトロニクス社.
- 6) 南日康夫・米津宏雄 (1980): レーザーと分光学—半導体レーザー—. *分光研究*, **29**, 341-351.
- 7) 功刀正行・向井人史・安部喜也・不破敬一郎 (1984): 高分解能半導体レーザー赤外分光計による大気汚染物質の測定. *大気汚染学会講演要旨集*, 464.
- 8) 功刀正行・向井人史・安部喜也 (1985): 高分解能半導体レーザー赤外分光計による大気汚染物質の測定. *大気汚染学会講演要旨集*, 642.

## 国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究——霞ヶ浦を対象域として——昭和 51 年度。(1977)
- 第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和 51/52 年度 研究報告。(1978)

(改 称)

## 国立公害研究所研究報告

- ※ 第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)  
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属 9 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和 52 年度 中間報告。(1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究——昭和 51, 52 年度 研究報告。(1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(II)——霞ヶ浦を中心として。——昭和 53 年度。(1979)
- ※ 第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)  
(日本産ユスリカ科 20 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- ※ 第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和 52, 53 年度 研究報告。(1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和 53 年度 中間報告。(1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和 51~53 年度 特別研究報告。(1979)
- ※ 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)  
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)  
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)  
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.  
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.  
(多摩川に発生するユスリカの研究  
——第 1 報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係——  
——第 2 報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の 20 種について——)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——昭和 53, 54 年度 特別研究報告。(1980)
- ※ 第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和 54 年度 特別研究報告。(1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)

- ※ 第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果 — 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 昭和 53, 54 年度 特別研究報告, (1980)
- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)  
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- ※ 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦 (西浦) の湖流 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VI) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VII) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VIII) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IX) — *Microcystis* (藍藻類) の増殖特性 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (X) — 藻類培養試験法による AGP の測定 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (XI) — 研究総括 — 昭和 53, 54 年度, (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和 54, 55 年度 特別研究報告, (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
Part 3. Species of the subfamily Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.  
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.  
(多摩川に発生するユスリカ類の研究  
— 第 3 報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthocladiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —  
— 第 4 報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- ※ 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和 54, 55 年度 特別研究報告, (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 55 年度 特別研究報告, (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和 54 年度 特別研究中間報告, (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション — 昭和 55 年度 特別研究報告, (1982)
- ※ 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 55 年度 特別研究報告, (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究, (1982)
- ※ 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和 55, 56 年度 特別研究報告, (1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究, (1982)

- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)  
(環境標準試料「池底質」の調製, 分析及び保証値)
- ※ 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1983)
- ※ 第 41 号 土壌環境の計測と評価に関する統計学的研究. (1983)
- ※ 第 42 号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究. (1983)
- ※ 第 43 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
- Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
- Part 6. Description of species of the subfamily Orthocladiinae recovered from the main stream in the June survey.
- Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.  
(多摩川に発生するユスリカ類の研究  
— 第 5 報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —  
— 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について —  
— 第 7 報 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —)
- 第 44 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和 54 年度 特別研究中間報告. (1983)
- 第 45 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 53/55 年度 特別研究総合報告. (1983)
- 第 46 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 54/55 年度 特別研究報告 第 1 分冊. (1983)
- 第 47 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 54/55 年度 特別研究報告 第 2 分冊. (1983)
- ※ 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析. (1983)
- 第 49 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 57 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の物質循環とそれを支配する因子 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲かく類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯ノ湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)

- ※ 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 58 号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 59 号 炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 1 分冊). (1984)
- 第 60 号 炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 2 分冊). (1984)
- 第 61 号 炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 3 分冊). (1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和 56~58 年度 特別研究中間報告. (1984)
- ※ 第 63 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和 54~56 年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants — Part 1. (1984)  
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 1 分冊)
- ※ 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants — Part 2. (1984)  
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 2 分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和 54~56 年度 特別研究総合報告. (1984)
- ※ 第 68 号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究 — 昭和 56~57 年度 特別研究総合報告. (1984)
- ※ 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究. (1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)  
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.  
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.  
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究)  
— 第 1 部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —  
— 第 2 部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —
- ※ 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析. (1984)
- 第 72 号 炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究—環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 4 分冊). (1985)
- ※ 第 73 号 炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究総合報告. (1985)
- ※ 第 74 号 都市域及びその周辺の自然環境に係る環境指標の開発に関する研究. 環境指標 — その考え方と作成方法 — 昭和 59 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 75 号 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa. (1985)  
(琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究)

- 第 76 号 Study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere. (1985)  
(大気中モノテルペンの挙動に関する研究)
- 第 77 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 78 号 生活環境保全に果たす生活者の役割の解明. (1985)
- 第 79 号 Studies on the method for long term environmental monitoring — Research report in 1980-1982. (1985)  
(環境汚染による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究)
- 第 80 号 海域における赤潮発生のモデル化に関する研究 — 昭和 57/58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 81 号 環境影響評価制度の政策効果に関する研究 — 地方公共団体の制度運用を中心として. (1985)
- 第 82 号 植物の大気環境浄化機能に関する研究 — 昭和 57~58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 83 号 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)  
(日本の湖沼のユスリカの研究)
- 第 84 号 重金属環境汚染による健康影響評価手法の開発に関する研究 — 昭和 57~59 年度 特別研究総合報告. (1985)
- 第 85 号 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)  
(フリーラジカルの反応速度と分光学的及び熱力学的パラメーターに関する研究)
- 第 86 号 GC/MS スペクトルの検索システムに関する研究. (1986)
- 第 87 号 光化学二次汚染物質の分析とその細胞毒性に関する研究 — 昭和 53~58 年度総合報告. (1986)
- 第 88 号 都市域及びその周辺部の自然環境等に係る環境指標の開発に関する研究 II. 環境指標 — 応用例とシステム. (1986)
- 第 89 号 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing. (1986)  
(LANDSAT リモートセンシングによる霞ヶ浦の水質計測)
- 第 90 号 ナショナルトラスト運動にみる自然保護にむけての住民意識と行動 — 知床国立公園内 100 平方メートル運動と天神崎市民地主運動への参加者の分析を中心として. (1986)
- 第 91 号 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions. (1986)  
(人間による環境資源利用の経済分析 — 水環境と国立公園地域を対象として)
- 第 92 号 アオコの増殖及び分解に関する研究. (1986)
- 第 93 号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究 (I) — 昭和 58~59 年度 特別研究総合報告 第 1 分冊. (1986)
- 第 94 号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究 (II) — 昭和 58~59 年度 特別研究総合報告 第 2 分冊. (1986)
- ※ 第 95 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (I) — 汚濁負荷の発生と流出・流達 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)
- ※ 第 96 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (II) — 水草帯・河口域・池沼の生態系構造と機能 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)
- 第 97 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (III) — 水路及び土壌による水質の浄化 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)
- 第 98 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (IV) — 自然浄化機能を活用した処理技術の開発と応用 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)

- 第 99 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和 56～59 年度特別研究総合報告。(1986)
- 第100号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究 — 特定汚染選択的検出法及び高感度分析技術の開発 — 昭和 58～60 年度 特別研究報告。(1986)

※ 残部なし

## Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1\* Man activity and aquatic environment — with special references to Lake Kasumigaura — Progress report in 1976. (1977)
- No. 2\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants — Progress report in 1976-1977. (1978)

[ Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to: ]

## Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- ※ No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system — Progress report in 1977. (1978)
- No. 5\* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells — Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6\* Man activity and aquatic environment — with special references to Lake Kasumigaura — Progress report in 1977-1978. (1979)
- ※ No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- ※ No. 8\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants — Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system — Progress report in 1978. (1979)
- No.10\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants — Progress report in 1976-1978. (1979)
- ※ No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
  - Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
  - Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14\* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem — Progress report in 1978-1979. (1980)
- ※ No.15\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants — Research report in 1977-1978. (1980)
- No.16\* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- ※ No.17\* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes — Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region — Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- ※ No.19\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas — Lake current of Kasumigaura (Nishiura) — 1978-1979. (1981)

- No.20\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)
- No.21\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24\* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)*
- No.25\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26\* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of argal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)*
- No.27\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches – 1978-1979. (1981)
- No.28\* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
 Part 3. Species on the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.  
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- No.30\* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. (Part 1). (1982)
- No.33\* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- ※ No.34\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35\* *Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)*
- ※ No.36\* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981. (1982)
- No.37\* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy – The evaluation laboratory of Man-Environment Systems. (1982)
- No.38 *Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)*
- ※ No.39\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981. (1983)

- No.40\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1981. (1983)
- ※ No.41\* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil – with special reference to heavy metals –. (1983)
- ※ No.42\* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- ※ No.43 *Studies on chironomid midges of the Tama River.* (1983)  
 Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.  
 Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.  
 Part 7. *Additional species collected in winter from the main stream.*
- No.44\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No.45\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Outlines of special research project – 1978-1980. (1983)
- No.46\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- No.47\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- ※ No.48\* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No.49\* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution – Research report in 1982. (1984)
- ※ No.50\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Estimation of input loading in Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- ※ No.51\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – The function of the ecosystem and significance of sediment in nutrient cycle in Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- ※ No.52\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- No.53\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Seasonal changes of the biomass of fishes and crustacia in Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- No.54\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- No.55\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Measures for eutrophication control – 1980-1982. (1984)
- No.56\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Eutrophication in Lake Yunoko – 1980-1982. (1984)
- ※ No.57\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Summary of researches – 1980-1982. (1984)
- No.58\* Studies on the method for long term environmental monitoring – Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)

- No.59\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfer oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.60\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfer oxides system – *Formation mechanisms of photochemical aerosol* – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.61\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfer oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.62\* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems – Progress report in 1980-1983. (1984)
- ※ No.63\* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1981. (1984)
- ※ No.64\* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Final report in 1979-1981. (1984)
- No.65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 1. (1984)
- ※ No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67\* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – Project research report in 1979-1981. (1984)
- ※ No.68\* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981-1983. (1984)
- ※ No.69\* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- ※ No.71\* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)
- No.72\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-oxides sulfer oxides-system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the *environmental atmosphere* – Research report in 1980-1982. (1985)
- ※ No.73\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides-system – Final report in 1980-1982. (1985)
- ※ No.74\* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality. Environmental indices-basic notion formation – Research report in 1984. (1984)
- No.75 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa. (1985)
- No.76 Study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere. (1985)
- No.77\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution. (1985)
- No.78\* Study on citizens' role in conserving the living environment. (1985)
- No.79 Studies on the method for long term environmental monitoring – Research report 1980-1982. (1985)
- No.80\* Modeling of red tide blooms in the coastal sea – Research report 1982-1983. (1985)

- No.81\* A study on effects of implementing environmental impact assessment procedure — With particular reference to implementation by local governments. (1985)
- No.82\* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants — Research report in 1982-1983. (1985)
- No.83 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)
- No.84\* A comprehensive study on the development of assessment techniques for health effects due to environmental heavy metal exposure — Final report in 1982-1984. (1985)
- No.85 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)
- No.86\* A novel retrieval system for identifications of unknown mass spectra. (1986)
- No.87\* Analysis of the photochemical secondary pollutants and their toxicity on cultured cells — Research report in 1978-1983. (1986)
- No.88\* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality II — Environmental indices — Applications and systems. (1986)
- No.89\* Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing. (1986)
- No.90\* National trust movement in Japanese nature conservation — Trustworthy or illusion? (1986)
- No.91 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions. (1986)
- No.92\* Studies on the growth and decomposition of water-bloom of *Microcystis*. (1986)
- No.93\* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil (I) — Research report in 1983-1984, Part 1 (Research Papers 1). (1986)
- No.94\* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil (II) — Research report in 1983-1984, Part 2 (Research Papers 2). (1986)
- ※ No.95\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management (I) — Drainage and flowing down of pollutant load — Research report in 1983-1984. (1986)
- ※ No.96\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management (II) — Structure and function of the ecosystems of littoral zone — Research report in 1983-1984. (1986)
- No.97\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management (III) — Self-purification in stream and soil — Research report in 1983-1984. (1986)
- No.98\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management (IV) — Development and application of wastewater treatment technologies utilizing self-purification ability — Research report in 1983-1984. (1986)
- No.99\* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems — Final report in 1981-1984. (1986)
- No.100\* Studies on the method for long-term monitoring of environmental pollutants in the background regions — Development of highly sensitive and selective analytical methods for measurement of pollutants in the background regions — Progress report in 1983-1985. (1986)

\* in Japanese

※ out of stock

[昭和61年 3月26日編集委員会受領]

RESEARCH REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 100

国立公害研究所研究報告 第100号  
(R-100-'86)

---

昭和61年 6月30日発行

発行 環境庁 国立公害研究所

〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

---

印刷 前田印刷株式会社筑波支店

〒305 茨城県筑波郡谷田部町東新井14-5

Published by the National Institute for Environmental Studies  
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

June 1986