

[技術資料]

浮遊ふんじん中の硝酸イオン及び硫酸イオン分析法 —比濁法, 2,4-キシレノール法と イオンクロマトグラフ法との比較検討

Analysis of Sulfates and Nitrates in the Airborne Particles—A Comparison of Turbidimetric Method, 2,4-Xylenol Method and Ion Chromatography

根津 豊彦* 大歳 恒彦* 長谷川 隆*

Toyohiko NEZU, Tsunehiko OTOSHI and Takashi HASEGAWA

1 はじめに

当センターでは、国設大気測定網における浮遊ふんじん中の成分分析を測定網開設当初から今日までの20数年間行ってきた。そのうち、水溶性物質（硝酸イオン及び硫酸イオン）分析にはキシレノール吸光光度法及び比濁法を用いてきた。近年のイオンクロマトグラフ法の進歩によってこれらの分析は、感度及び精度とも格段に向上しているものの、測定網は経年的推移をモニタリングしているという性質から、イオンクロマトグラフ法に採用する分析法の変更に際し測定値の整合性には充分な注意が必要である。そこで、本報では従来法である2,4-キシレノール吸光光度法及び比濁法と新たに採用しようとするイオンクロマトグラフ法とで同一の試料溶液を分析し、浮遊ふんじん中の硝酸イオン及び硫酸イオン分析におけるイオンクロマトグラフ法の導入の可能性について検討した。

2 実験

2.1 分析方法

2.1.1 浮遊ふんじん中の水溶性物質分析試験溶液の調整

昭和63年度国設大気測定網における大気中浮遊ふんじん（ハイボリウムサンプラーを使用）を捕集した試料をろ紙の1/12 (0.75×7 inch) を切断してフラスコに入れ、蒸留水を60ml加えてマントルヒーターで3

時間加熱して水溶成分を抽出する。放冷後濾過（ADVANTEC No.6）し、メスフラスコで100mlにメスアップする。これを、水溶性物質分析試験溶液とする。

2.1.2 硝酸イオン（NO₃⁻）の分析方法

従来法の硝酸イオンの分析は、2,4-キシレノール法によった。この方法は次によっている。試験溶液5mlを共栓試験管を分取し、85%硫酸15mlを加える。

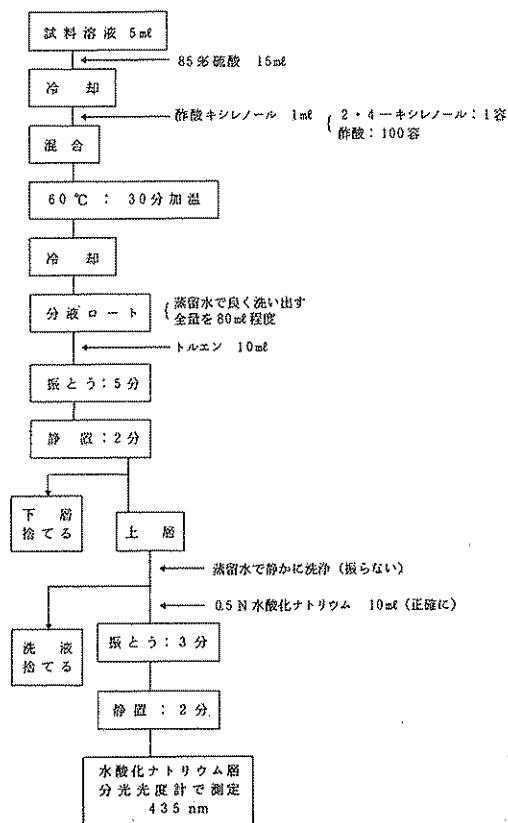


図1 硝酸イオンの分析操作フロー

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Department of Environmental Science, East Japan Branch, Japan Environmental Sanitation Center

冷却後キシレノール試薬 1 ml を加えよく混合したのち 60°C 湯浴中で 30 分間加温する。冷却後 100 ml の分液ロートに移し、試験管を蒸留水で洗浄し、洗液を分液ロートに移した後全量を約 80 ml とする。トルエン 10 ml を加え 2 分間振とう機で振りまぜ 15 分間静置して下層（硫酸層）を捨て、トルエン層を蒸留水 10~20 ml で静かに洗浄し、洗水は捨てる。ついで 0.4 N 水酸化ナトリウム溶液 10 ml を正確に加え 5 分間振とうする。下層が透明になるまで放置してから下層を試験管にとる。この溶液を波長 435 nm で吸光度を測定する。別に硝酸カリウムを用いて調整した標準溶液と同様に操作した検量線から硝酸イオンの濃度を算出する。対照液には、蒸留水を同様に操作したものを用いる。

硝酸イオンの分析操作フローを図 1 に示す。

2.1.3 硫酸イオン (SO₄²⁻) の分析方法

従来法の硫酸イオンの分析は、比濁法によった。この方法は次によっている。試験溶液 10 ml を比色用試験管に分取し 1 N 塩酸 1 ml 及びグリセリン・アルコール溶液 4 ml を加えてよく振りまぜた後波長 370 nm で吸光度 (a) を測定し空試験とする。ついで塩化バリウム結晶 0.25 g を加えて溶けるまで振り混ぜる。20 分間放置した後吸光度 (b) を測定する。(b) - (a) の吸光度を求める。別に無水硫酸ナトリウムを用いて調整した標準溶液と同様に操作した検量線から硫酸イオンの濃度を算出する。

硫酸イオンの分析操作フローを図 2 に示す。

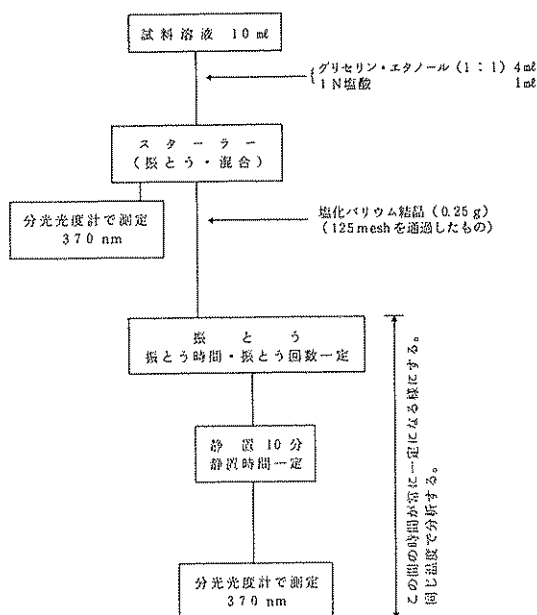


図 2 硫酸イオンの分析操作フロー

2.1.4 イオンクロマトグラフ法による硝酸イオン及び硫酸イオンの分析

新たに採用しようとしたイオンクロマトグラフ法の分析条件を表 1 に示す。なお、カラム保護のため、試料溶液をイオンクロマトグラフに注入する際、ポアサイズ 0.2 μm のメンブランフィルターによって試料溶液中の微小粒子を取り除いた。

表 1 イオンクロマトグラフ法の分析条件

項 目	分 析 条 件
装 置	ダイオネックス社製 4500i 型イオンクロマトグラフ
サンプルループ容量	25 μl
分離カラム	Fast Sep 陰イオン分離カラム
溶 離 液	2.0 mM Na ₂ CO ₃ , 0.15 mM NaHCO ₃
溶 離 液 流 速	2.0 ml/分
サ プ レ ッ サ	陰イオンマイクロメンブランサプレッサ
再 生 液	25 mM H ₂ SO ₄
再 生 液 流 速	3.0 ml/分
検 出 器	電気伝導度検出器

3 実験結果

3.1 昭和 63 年度 国設 大気 測定 網 における 浮遊 じん 中の 水溶性 物質 の 分析 結果

昭和 63 年度 国設 大気 測定 網 における 浮遊 じん 中の 水溶性 物質 (硝酸イオン及び硫酸イオン) の分析を従来法 (2.4-キシレノール法・比濁法) とイオンクロマトグラフ法によって 275 検体の試料について行い分析結果を比較した。分析結果を表 2 に示す。浮遊 じん 中の 水溶性 物質 (硝酸イオン及び硫酸イオン) のイオンクロマトグラムの一例を図 3 に示す。また、同一の試料溶液について、従来法及びイオンクロマトグラフ法を行った場合の分析値の散布図を図 4 (硝酸イオン) 図 5 (硫酸イオン) に示す。分析値の単位は、分析試験溶液中の濃度 μg/ml とした。

表2 分析結果

試料番号	硝酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		硫酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	
	イオンクロマトグラフ法	キシレノール法	イオンクロマトグラフ法	比濁法
1	11.05	9.66	11.53	13.69
2	4.05	3.87	5.63	6.98
3	15.98	13.62	17.25	20.44
4	5.37	3.54	5.92	9.95
5	0.65	1.01	2.96	5.33
6	6.50	5.82	8.44	8.39
7	2.18	1.27	3.15	4.67
8	1.21	0.86	2.88	3.86
9	5.18	3.81	9.05	10.83
10	9.96	7.38	8.04	7.92
11	2.51	2.51	7.96	8.80
12	11.77	9.79	5.36	5.71
13	4.84	3.54	6.79	7.14
14	2.09	2.20	4.01	4.29
15	5.97	4.24	5.56	7.88
16	0.74	0.28	1.71	1.14
17	6.65	6.29	13.89	14.67
18	10.77	9.64	16.49	18.69
19	1.84	1.61	3.89	2.78
20	2.39	2.27	2.33	4.18
21	8.10	7.74	11.90	14.05
22	2.16	2.28	2.68	2.28
23	1.83	1.57	3.04	4.45
24	4.52	3.15	9.94	10.71
25	3.82	3.70	6.27	8.58
26	1.67	1.57	2.11	3.68
27	3.46	1.92	4.17	2.37
28	3.48	2.63	4.04	4.39
29	1.60	1.67	3.65	3.59
30	5.71	5.32	5.90	8.53
31	1.16	1.62	4.49	5.20
32	0.35	0.61	1.46	2.53
33	3.99	4.90	11.97	14.29
34	0.51	1.72	2.22	1.01
35	4.95	4.39	7.53	8.84
36	1.52	0.96	2.22	1.01
37	5.10	5.38	12.47	16.27
38	10.41	10.19	11.01	14.52
39	2.04	1.42	4.14	5.44
40	1.13	1.07	2.25	3.77
41	4.78	5.56	6.00	8.83
42	3.37	3.43	10.16	13.06
43	10.39	9.72	14.22	13.83
44	2.57	2.45	4.22	4.97
45	1.41	2.11	7.63	9.98
46	10.23	6.84	12.66	12.32
47	3.33	2.61	3.94	7.33
48	1.83	1.37	3.26	4.51

試料番号	硝酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		硫酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	
	イオンクロマトグラフ法	キシレノール法	イオンクロマトグラフ法	比濁法
49	0.66	0.83	2.38	1.88
50	0.48	0.83	1.49	2.98
51	2.37	1.99	3.97	5.13
52	2.31	1.32	2.80	3.29
53	0.38	0.75	1.19	1.25
54	1.86	2.44	3.50	1.96
55	10.74	10.26	10.14	14.58
56	5.78	4.50	7.61	6.72
57	0.44	0.61	1.39	1.39
58	3.67	3.56	3.06	4.28
59	1.78	1.28	2.89	3.06
60	2.56	1.11	5.11	7.61
61	4.00	4.00	4.94	7.89
62	6.56	7.44	7.78	10.94
63	3.50	3.00	4.83	6.06
64	1.39	1.61	3.56	3.89
65	3.33	4.83	7.39	9.56
66	8.39	9.11	12.44	16.78
67	7.61	7.22	8.61	9.22
68	4.01	2.66	14.27	15.73
69	6.58	5.38	11.34	12.75
70	1.82	1.27	6.33	8.46
71	0.36	0.46	7.62	8.13
72	0.87	2.09	2.55	2.71
73	0.81	0.96	2.37	3.03
74	1.31	1.77	3.48	3.89
75	2.69	2.78	4.85	6.43
76	3.01	2.71	6.02	6.53
77	1.80	1.08	3.19	3.09
78	1.86	1.81	3.11	3.62
79	18.10	16.44	15.41	16.21
80	4.08	3.40	4.87	6.29
81	11.90	12.84	14.55	16.91
82	1.81	1.59	3.46	5.56
83	11.64	13.13	8.22	8.11
84	5.75	5.29	12.41	13.39
85	2.90	3.13	5.13	6.98
86	5.29	5.05	14.90	13.56
87	6.06	6.11	9.72	10.94
88	11.06	9.17	11.33	10.39
89	1.60	1.99	10.04	8.55
90	2.21	2.21	0.28	3.97
91	1.60	1.74	3.40	5.21
92	3.06	1.39	4.65	6.67
93	5.97	6.53	13.54	17.29
94	1.53	0.76	3.61	3.47
95	1.61	1.78	2.67	1.50
96	3.06	2.78	5.07	6.04

試料番号	硝酸イオン濃度 (μg/ml)		硫酸イオン濃度 (μg/ml)	
	イオンクロマトグラフ法	キシレノール法	イオンクロマトグラフ法	比濁法
97	1.22	1.92	2.50	2.37
98	1.74	2.08	5.90	7.22
99	4.03	4.72	9.03	10.76
100	2.71	2.43	5.21	8.89
101	0.50	0.67	2.67	2.78
102	1.81	3.54	5.21	6.39
103	0.38	0.60	2.18	2.99
104	3.44	3.88	4.33	5.33
105	1.02	1.18	5.57	6.70
106	4.86	4.92	4.69	6.03
107	5.53	4.47	8.81	9.75
108	0.75	1.01	1.89	3.14
109	1.75	1.56	3.50	4.47
110	18.06	18.19	18.13	23.06
111	1.94	2.07	6.20	7.58
112	3.88	2.10	4.14	4.27
113	3.21	4.16	5.96	7.37
114	8.85	6.87	11.39	13.37
115	2.69	2.45	3.35	4.86
116	4.16	3.35	4.21	4.16
117	1.04	1.04	3.35	3.31
118	6.86	5.54	6.15	9.20
119	13.18	14.88	14.43	17.08
120	4.03	3.87	5.05	3.87
121	2.48	2.67	6.09	6.53
122	13.28	9.75	7.25	7.35
123	2.95	2.49	4.27	5.08
124	4.98	4.98	8.33	8.59
125	2.06	1.47	4.51	3.53
126	10.74	7.94	8.38	7.79
127	1.89	1.89	4.77	8.71
128	3.97	2.79	5.78	7.35
129	3.24	2.89	5.74	6.96
130	1.67	1.97	3.86	5.83
131	15.21	12.76	15.10	18.39
132	2.27	2.65	4.24	5.23
133	12.70	12.25	13.33	16.57
134	12.45	11.09	15.31	17.81
135	1.81	1.86	4.80	2.45
136	2.05	1.59	4.77	5.08
137	17.82	18.41	17.10	20.57
138	9.36	9.62	7.50	7.30
139	4.44	4.44	5.02	6.18
140	2.07	0.97	7.47	7.95
141	3.10	2.51	6.80	7.58
142	1.35	1.28	14.62	13.84
143	9.44	9.44	7.56	11.77
144	6.13	6.66	10.99	10.99

試料番号	硝酸イオン濃度 (μg/ml)		硫酸イオン濃度 (μg/ml)	
	イオンクロマトグラフ法	キシレノール法	イオンクロマトグラフ法	比 濁 法
145	10.42	9.54	19.35	21.98
146	1.90	2.10	3.54	1.64
147	2.64	1.60	4.86	4.51
148	5.07	5.93	6.65	7.24
149	3.41	2.43	7.14	10.11
150	16.57	15.41	17.57	21.55
151	4.71	4.81	4.28	4.49
152	1.02	1.02	3.53	3.59
153	4.34	3.19	4.23	5.66
154	1.81	1.70	11.53	11.59
155	14.38	14.94	12.50	14.55
156	1.60	0.16	2.66	2.66
157	7.10	4.29	5.78	6.00
158	13.91	12.69	15.03	17.81
159	3.00	2.83	8.99	8.21
160	1.22	1.22	3.99	3.05
161	0.33	0.11	0.76	1.09
162	1.54	0.66	4.41	2.75
163	0.16	0.27	2.08	1.37
164	1.44	1.39	2.88	3.77
165	0.33	0.50	0.44	1.11
166	1.33	1.78	5.27	4.55
167	0.70	0.86	0.96	1.34
168	2.45	2.56	1.86	2.93
169	1.56	1.06	1.83	1.39
170	1.15	0.80	1.95	2.87
171	4.20	3.66	3.23	2.96
172	4.56	5.08	3.02	5.48
173	11.54	8.47	12.30	15.20
174	1.93	1.32	4.36	5.52
175	3.82	4.57	6.72	8.76
176	1.28	2.14	2.03	1.98
177	1.24	1.45	1.86	2.59
178	3.32	3.69	3.96	4.07
179	0.36	0.21	0.73	1.30
180	0.76	0.20	3.05	3.66
181	0.61	0.25	1.21	3.79
182	1.32	1.55	4.42	4.25
183	6.25	6.36	6.25	7.16
184	0.59	0.59	1.25	1.19
185	2.39	1.22	4.17	5.06
186	1.01	2.14	2.53	3.38
187	0.63	0.94	5.00	5.36
188	2.43	3.42	7.73	9.66
189	9.16	9.49	10.87	9.94
190	1.25	1.61	2.59	2.59
191	2.26	1.13	4.26	5.14
192	0.59	0.52	1.24	1.83

試料番号	硝酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		硫酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	
	イオンクロマトグラフ法	キシレノール法	イオンクロマトグラフ法	比濁法
193	6.94	6.40	12.06	13.34
194	7.24	6.90	8.14	7.24
195	5.77	5.39	16.42	12.41
196	1.85	1.78	2.77	4.49
197	6.73	6.27	16.17	20.99
198	1.93	0.87	5.47	6.40
199	1.67	1.07	3.74	1.80
200	4.54	4.07	8.54	8.87
201	3.80	2.53	5.54	5.54
202	1.07	1.33	1.53	3.27
203	5.93	3.89	8.52	13.43
204	10.42	9.42	7.49	8.72
205	9.36	7.77	10.38	13.62
206	3.88	3.12	4.92	7.35
207	5.00	2.82	4.43	5.52
208	0.98	0.69	3.16	3.16
209	2.68	1.40	5.36	6.20
210	2.99	2.36	4.71	4.89
211	6.73	6.48	6.97	8.42
212	5.86	6.32	9.08	10.29
213	16.62	14.32	15.91	20.33
214	1.91	2.08	6.41	8.08
215	6.50	6.21	8.51	10.34
216	1.43	1.64	1.18	3.58
217	1.36	1.58	4.09	4.19
218	0.83	0.52	6.41	7.24
219	1.99	1.69	6.34	7.93
220	0.51	0.26	1.48	1.02
221	1.82	1.77	3.59	3.38
222	1.32	1.42	4.64	4.59
223	2.01	2.01	4.22	5.26
224	0.96	1.16	3.39	5.06
225	1.71	1.51	3.12	3.52
226	4.14	3.72	12.06	11.59
227	3.03	1.94	4.67	4.32
228	3.52	3.87	3.58	2.95
229	7.48	7.32	11.53	13.51
230	2.75	2.37	6.23	6.56
231	0.63	0.68	1.25	1.42
232	5.18	4.55	5.59	5.93
233	0.82	0.47	2.04	3.04
234	2.06	2.35	2.92	4.13
235	2.65	2.05	3.13	3.01
236	6.02	9.31	9.99	13.40
237	4.03	3.15	7.53	6.66
238	0.58	0.47	1.98	1.46
239	2.00	3.27	2.48	3.02
240	23.37	26.74	14.06	16.11

試料番号	硝酸イオン濃度 (μg/ml)		硫酸イオン濃度 (μg/ml)	
	イオンクロマトグラフ法	キシレノール法	イオンクロマトグラフ法	比濁法
241	1.85	2.53	2.13	3.09
242	10.74	10.39	5.69	7.45
243	2.79	2.41	7.34	7.94
244	11.81	10.83	13.28	15.62
245	3.06	2.83	5.94	6.17
246	10.63	10.46	5.34	7.24
247	1.12	0.73	4.04	2.92
248	2.58	2.08	3.15	2.33
249	3.23	2.91	3.95	6.87
250	14.88	12.34	12.95	14.10
251	2.86	2.57	3.08	4.97
252	5.32	5.27	7.96	10.48
253	0.48	0.71	1.43	1.49
254	1.28	1.39	1.72	1.39
255	0.32	0.38	1.84	2.71
256	16.51	13.83	8.11	9.03
257	1.45	1.73	2.68	3.07
258	2.34	1.48	2.65	3.08
259	5.54	5.43	13.43	14.55
260	1.71	0.61	2.43	2.76
261	2.67	1.72	5.06	5.33
262	8.11	8.70	3.92	5.64
263	16.40	16.96	13.67	16.79
264	8.58	8.46	17.04	18.61
265	12.34	11.53	7.64	7.83
266	12.91	12.09	16.17	20.80
267	1.81	1.93	2.80	5.61
268	1.19	1.13	4.01	4.83
269	2.01	2.01	5.14	5.64
270	1.75	1.75	4.14	6.45
271	3.72	2.56	10.26	13.33
272	3.82	2.82	5.20	6.45
273	2.63	2.82	8.84	9.84
274	2.51	1.75	8.08	9.09
275	2.26	3.45	3.45	5.33

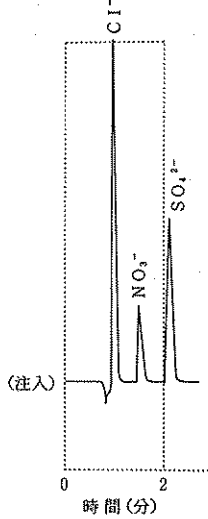


図3 浮遊ふんじん中の水溶性物質のイオンクロマトグラム

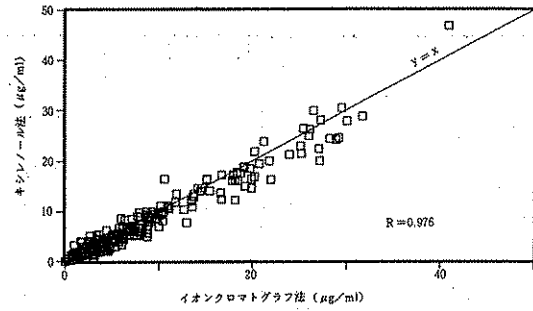


図4 硝酸イオン分析値の比較

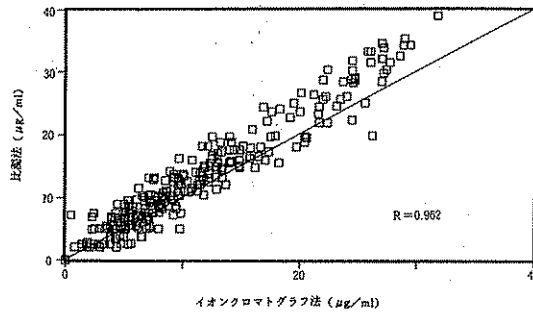


図5 硫酸イオン分析値の比較

3.2 分析値の濃度範囲別による比較

イオンクロマトグラフ法による分析値 (X) を $5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下、 $5 \sim 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上の3段階にわけ、それぞれ対応する2,4-キシレノール法または比濁法による分析値 (Y) との関係調べた。結果を表3に示す。

硝酸イオン濃度は $5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の試料が最も多く、

全体の約半数を占めた。一方、硫酸イオン濃度は $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上及び $5 \sim 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ の試料がほぼ同数で、全体の約8割を占めた。同一項目に対する分析値の相関係数は、硝酸イオンについては低濃度でもそれほど低くならないが、硫酸イオンでは低濃度になるに従って顕著に低くなり、両分析値の対応が悪くなることを示している。

表3 分析値の濃度範囲別による比較

項目	濃度範囲 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) *	回帰式 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) *	相関係数	試料数
NO ₃ ⁻	$X \leq 5$	$Y = 0.72X + 0.63$	$r = 0.686$	$n = 139$
	$5 < X \leq 10$	$Y = 0.91X - 0.01$	$r = 0.703$	$n = 72$
	$X > 10$	$Y = 0.96X - 0.44$	$r = 0.931$	$n = 64$
	全範囲	$Y = 0.93X - 0.02$	$r = 0.976$	$n = 275$
SO ₄ ²⁻	$X \leq 5$	$Y = 0.63X + 2.31$	$r = 0.383$	$n = 56$
	$5 < X \leq 10$	$Y = 1.12X + 0.39$	$r = 0.609$	$n = 105$
	$X > 10$	$Y = 1.13X + 0.31$	$r = 0.932$	$n = 114$
	全範囲	$Y = 1.12X + 0.50$	$r = 0.962$	$n = 275$

注) * (X:イオンクロマトグラフ法による分析値, Y:2,4-キシレノール法または比濁法による分析値)

3.3 NASN測定局の硫酸イオン、硝酸イオン濃度の変遷について

各地の大気汚染測定所における濃度は、昭和40年頃の開設当初から比べると硫酸イオンがほぼ1/2から1/5程度に減少しており、最近、地球環境問題などとの関連でその重要性を増している環境大気測定所ではこれよりもさらに数倍低い濃度となっている。硝酸イオンについては都市部の濃度は横這いであるが、環境大気測定所の濃度は都市部よりやはり数倍低い濃度となっている。このため、低濃度の試料については精度よく測定を行う必要性が生じている。

4 考 察

昭和63年度国設大気測定網における浮遊ふんじん全試料について、キシレノール吸光光度法及び比濁法と平行してイオンクロマトグラフ法により NO_3^- 、 SO_4^{2-} を分析した。この結果を表2及び図4図5に示したが、硝酸イオン及び硫酸イオンの両者とも従来のキシレノール吸光光度法及び比濁法と比較して、ほぼ同様の分析結果が得られることがわかった。硝酸イオン分析においては、キシレノール吸光光度法とイオンクロマトグラフ法の分析値の相関係数は0.976であり、回帰直線は[キシレノール吸光光度法] = $0.93 \times$ [イオンクロマトグラフ法による分析値] - 0.02 (単位 $\mu\text{g}/\text{ml}$) であった。一方、硫酸イオン分析においては、比濁法とイオンクロマトグラフ法の分析値の相関係数は0.962であり、[比濁法による分析値] = $1.12 \times$ [イオンクロマトグラフ法による分析値] + 0.5 (単位 $\mu\text{g}/\text{ml}$) のような回帰直線であった。

硝酸イオン分析に比べて、硫酸イオン分析の相関係数が小さく分析値のバラツキがみられるのは、主に比濁法による硫酸イオン分析に原因があると考えられる。比濁法の原理は、コロイド状の物質が浮遊しているような溶液について、その散乱光の強度と濁りによる光強度の減衰とを合わせ測定することにより、その物質の濃度を測定する方法である。分析操作そのものは繁雑ではないが、

濁りの生成は分析条件の影響を受けやすく、高い分析精度を得ることは難しく、感度も十分とはいえない。

一方、硝酸イオン分析のキシレノール吸光光度法は、感度については問題はないものの、分析操作が繁雑であり、強酸・強アルカリを使用する方法であることから、廃液の処理に問題がある。これらの分析に比較して、イオンクロマトグラフ法は分析条件を設定してしまえば、 $25 \mu\text{l}$ 試料をイオンクロマトグラフに注入することにより、3分間程度で定性及び定量分析が可能である。また有害な廃液が出ないなど利点が多いが、機器が高価な点が難点である。イオンクロマトグラフ法を採用することによって、データの信頼性を向上させるとともに分析の能率化をはかることができた。

謝 辞

本報をまとめるにあたり、日頃から御協力をいただいている国設大気測定網の地方公共団体の関係者各位に深く、感謝いたします。

参考文献

- 1) 日本環境衛生センター：国設大気測定網 (NASN) 浮遊ふんじん及び浮遊粒子状物質分析結果報告書 (平成元年度環境庁委託事業)，1989。
- 2) 根津 豊彦他：ヒドラジン還元法による硝酸イオン定量法の検討，日環セ所報，No.7, p68~74, 1989。
- 3) 日本公衆衛生学会：環境大気調査結果等の整理・解析，昭和63年度環境庁委託，1989。
- 4) H.Small, T.S.Stevens, W.C.Bauman, Anal. Chem., 47, 1801, 1975。
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課：環境大気調査測定法等指針，1987。
- 6) 大気中酸性物質の評価方法研究班：大気中酸性物質の評価方法に関する研究，昭和54年度環境庁委託，1980。