揮発性有機塩素化合物測定用検知管の有用性の検討

和田 佳久・児玉 仁*・木口 倫・鈴木 雄二**・斉藤 勝美

要 旨

揮発性有機塩素化合物の単体及び混合標準ガスを用いて検知管法の測定精度及び共存物質の影響について検討を行い、検知管法の有用性を評価した。トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)、1,1,1-トリクロロエタン(MC)及び四塩化炭素の単体標準ガスのヘキサンを含むものと含まないものを用いて、検知管法と活性炭吸着-GC法の測定値を比較した結果、TCE 検知管と活性炭吸着-GC法との測定誤差は1割程度、PCE 検知管と活性炭吸着-GC法との測定誤差は3割程度であり、両検知管ともヘキサンの影響を受けず、現場でのスクリーニングに十分活用できるものと考えられた。MC 検知管はヘキサンを含まない単体ガスでは活性炭吸着-GC法との測定誤差が1割程度と良好な測定精度を示したが、ヘキサンを含む場合は指示値に影響を受けた。四塩化炭素検知管は、ヘキサンを含む場合に指示値の読みとりが阻害され、ヘキサンを含まない場合でも活性炭吸着-GC法との測定誤差が6割程度と比較的大きかったことから、ヘキサン以外の何らかの要因が検知管の測定精度に影響を与えている可能性も考えられた。また、4物質及び2物質混合標準ガスを用いて、共存する揮発性有機塩素化合物が検知管指示値に与える影響について検討を行った結果、TCE、PCE及びMCの検知管は、試料ガスにTCEまたはPCEが共存している場合に検知管指示値を上積みさせるので注意する必要があることがわかった。また、その上積みの割合が一定であることを利用して、違った種類の検知管で測定することで、共存物質のおおよその濃度を推定できる可能性があると考えられた。

1. はじめに

揮発性有機塩素化合物の測定には、GCやGC/MSを用いる機器分析法¹⁾のほかに、検知管を用いる検知管法²⁾がある。検知管法は、機器分析法と比べると測定コストが安く、操作も簡便でしかも現場で直ちに測定結果がわかるため、スクリーニング手法として大きな利点はある^{3)~6)}が、測定ガス中の共存物質によっては検知管の指示値に誤差を生じさせる場合がある⁶⁾。実際に、検知管を行政指導や発生源での自主管理に有効に活用するためには、検知管がどのような場合に使用可能なのか、また、使用できないのかということを具体的に評価しておくことが重要と考えられる。そこで、我々は、県内で使用事例の多い揮発性有機塩素化合物のトリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)、1,1,1-トリクロロエタン(MC)及び四塩化炭素について、それらの単体標準ガス及び混合標準ガスを用いて、検知管法

と活性炭吸着-GC法の測定値を比較し、検知管法の測定精度及び共存する揮発性有機塩素化合物やヘキサンが検知管指示値に与える影響について検討し、検知管の有用性を評価した。その結果、検知管の利用にあたって注意すべき点や、簡易測定法としての検知管の有用性に関して若干の知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び器具

TCE、PCE、MC及び四塩化炭素それぞれの単体標準ガス調製には、和光純薬工業(株)製の水質試験用標準液(各物質1mg/mL:ヘキサン溶液ベース)を用いた。また、ヘキサンを含まない単体標準原ガスの調製には、和光純薬工業(株)製のTCE、PCE、MC及び四塩化炭素の各特級試薬を用いた。4物質混合標準ガス(TCE、PCE、MC及び四塩化炭素の混合)

*現秋田県北部流域下水道事務所

**現秋田県大館保健所

の調製及び GC の検量線作成には、和光純薬工業(株)製水質試験用有機ハロゲン化物混合標準液 (TCE 15mg/mL, PCE 4mg/mL, MC 4mg/mL, 四塩化炭素 1mg/mL:ヘキサン溶液ベース)を用いた。活性炭の抽出には、関東化学(株)製の残留農薬試験用のトルエンを用いた。標準ガス希釈用の純窒素は、(株)川崎総合ガスセンター製の純窒素 B (純度 99.9995 %

以上)を用いた。

標準ガス調製の際の容器は、ジーエルサイエンス(株)製テドラーバッグ AAK-5 (5L)を用いた。活性炭吸着管はスペルコ社製 Carbosieve Gを用いた。検知管は光明理化学工業(株)製の表 1 に示した仕様⁹⁾のものを用い、ガス採取には光明理化学工業(株)製のガス採取器を用いた。

表 1 検知管の仕様⁹⁾

検知管種類 (型式)	測定範囲 [ppmv]	反応原理
TCE (134SA)	5 ~ 150 ^{*1} 10 ~ 300 ^{*2}	TCE を酸化剤 (PbO ₂) で酸化して発生する HCl を指示薬で検知する
PCE (135SA)	5 ~ 150 ^{*1} 10 ~ 300 ^{*2}	PCE を酸化剤 (PbO ₂) で酸化して発生する HCl を指示薬で検知する
MC (160S)	30 ~ 400 ^{*1} 15 ~ 30 ^{*3}	MC を酸化剤 (CrO ₃) で酸化して発生する Cl ₂ を指示薬で検知する
四塩化炭素 (147S)	1 ~ 60 ^{*1} 0.5 ~ 1 ^{*3}	四塩化炭素を酸化剤 (I ₂ O ₅) で酸化して発生するホスゲン (COCl ₂) を指示薬で検知する

*¹ 試料ガスを 100 mL (標準量) 採取したときの測定範囲

*² 試料ガスを 50 mL 採取したときの測定範囲

*³ 試料ガスを 200 mL 採取したときの測定範囲

2.2 標準ガスの調製方法

2.2.1 単体標準ガスの調製方法

単体標準ガスは、各測定対象物質に対してヘキサン溶液ベースの標準液とヘキサン溶液を含まない原液を用いたもの二とおりについて調製した。これは、ヘキサンを含む単体標準ガスとヘキサンを含まないものとを比較することにより、ヘキサンが検知管指示値に与える影響を検討するためである。また、標準ガスの濃度は、各検知管の測定範囲 (100mL 試料採取時) の低濃度域、中濃度域及び高濃度域となるように設定した。

測定対象物質のヘキサン溶液ベースの標準液を用いての単体標準ガスは、室温 20 °C の実験室で、純窒素ガス 1L を封入したテドラーバッグにマイクロシリンジを用いて標準液を注入し、24 時間放置して調製した。標準液の注入量は、TCE は 60, 300, 600µL, PCE は 40, 200, 600µL, MC は 100, 200, 600µL, 四塩化炭素は 50, 200, 350µL の各物質 3 段階ずつとした。

測定対象物質の原液を用いての単体標準ガスは、室温 20 °C の実験室で、まず純窒素ガス 4L を封入し

たテドラーバッグに、TCE 15µL, PCE 17µL, MC 17µL, 四塩化炭素 16µL を別々にマイクロシリンジで注入し、24 時間放置させて各 1,000ppmv の標準原ガスを調製し、次に純窒素ガス 2L を封入したテドラーバッグにガラス製注射器を用いてこれらの標準原ガスの一定量を注入して調製した。標準原ガスの注入量は、TCE は 20, 105, 222mL, PCE は 20, 105, 222mL, MC は 105, 352, 663mL, 四塩化炭素は 20, 62, 105mL の各物質 3 段階ずつとした。

2.2.2 4物質混合標準ガスの調製方法

4 物質混合標準ガスの調製は、室温 20 °C の実験室で、純窒素ガス 2.5L を封入したテドラーバッグにマイクロシリンジを用いて 4 物質混合標準液 (ヘキサン溶液ベース) を注入して行った。4 物質混合標準液の注入量は、単体標準ガスの調製と同じく、4 物質混合標準ガスの濃度が各検知管の測定範囲 (100mL 試料採取時) の低濃度域、中濃度域及び高濃度域となるように、TCE 測定用については 4, 28, 40µL, PCE 測定用は 8, 160, 240µL, MC 測定用は 80, 240, 400µL, 四塩化炭素測定用は 80, 240, 400µL の各物質 3 段階ずつとした。

2.2.3 2物質混合標準ガスの調製方法

2.2.2 で調製した 4 物質混合標準ガスとは別に、ヘキサンを含まない状態で個々の揮発性有機塩素化合物による影響をみるために、2 物質混合標準ガスを調製した。調製は、室温 20 °C の実験室で、純窒素、測定対象物質の標準原ガス、混合する物質の標準原ガスの順に、ガラス製注射器で空のテドラーバッグに注入して行った。純窒素の注入量は、測定対象物質及び混合する物質の標準原ガスの体積と合わせて 1000mL となるように量りとした。測定対象物質の標準原ガスの注入量は、TCE 及び PCE については 0, 10, 50, 100mL, MC については 0, 50, 150, 250mL の 4 段階とし、これに混合させる物質の標準原ガスの注入量は 0, 50, 100mL の 3 段階とした。混合させる物質は、TCE, PCE 及び MC の 3 物質のうちの 2 物質とした。なお、四塩化炭素については県内の工場・事業所で使用されていない⁷⁾ことから省略した。

2.2.4 活性炭吸着-GC法による標準ガス濃度の確認方法

2.2.1 ~ 2.2.4 で調製した単体及び混合標準ガスの濃度の確認は、活性炭吸着-GC 法によって次のとおり行った。まず、標準ガスが入ったテドラーバッグに Carbosieve G とガラス製注射器をシリコンチューブで直列につなぎ、注射器をゆっくり引いてテドラーバッグ内の標準ガス 100mL を Carbosieve G に通気させた。次に、この Carbosieve G から活性炭を取り出し、トルエン 10mL の入った 10mL の遠心沈殿管に入れ、2 時間放置して抽出後、この抽出液 1μL を GC に注入して測定し、あらかじめ標準液を用いて作成した検量線によって抽出液中の各測定対象物質の濃度を求めた。GC の測定条件は表 2 のとおりである。検量線作成に用いた標準液の濃度は、TCE については 150, 1500, 15000 ng/mL の 3 点、PCE 及び MC については 40, 400, 4000, 20000 ng/mL の 4 点、四塩化炭素については 10, 100, 1000, 5000 ng/mL の 4 点とした。抽出液中の各測定対象物質の濃度から標準ガス中の各測定対象物質の濃度を求めるには、次式の計算によった。

$$C = \frac{E \times V_e \times 22.4 \times (273+T)}{M \times V \times 273}$$

C: 標準ガス中の測定対象物質の濃度 [ppmv]

E: GC による測定対象物質の濃度 [ng/mL]

M: 測定対象物質の分子量

V: 採取ガス量 [mL]

V_e: 抽出溶媒量 [mL]

T: 室温 [°C]

表2 GCの測定条件

GC: 島津 GC-15A
検出器: ECD (電子捕獲型検出器)
カラム: 20 % DC-550, 3 m×3 mm φ
検出器温度: 180 °C
カラム温度: 80 °C
試料注入部温度: 180 °C
キャリアーガス: 純窒素ガス (50 mL/min)

2.2.5 単体標準ガスによる検知管の測定精度の検討

単体標準ガスによる検知管の測定精度の検討は、温度を 20 °C に保った実験室内で単体標準ガスを検知管で 3 回ずつ測定した平均値と、活性炭吸着-GC 法での測定値とを比較することによって行った。検討に用いた単体標準ガスは、標準液から調製したヘキサンを含むものと原液から調製したヘキサンを含まないものの両方とし、ヘキサンの影響についても検討した。

2.2.6 4物質混合標準ガスによる検知管の測定精度の検討

4 物質混合標準液 (ヘキサン溶液ベース) を用いて調製した 4 物質混合標準ガスを 2.2.5 と同様の条件で測定して、4 種の揮発性有機塩素化合物及びヘキサンが共存する場合の検知管指示値に与える影響について検討した。

2.2.7 2物質混合標準ガスによる共存物質(TCE,PCE,MC)が検知管指示値に与える影響の検討

TCE, PCE 及び MC の 3 物質のうちの 2 物質混合の標準ガス (ヘキサン含まず) を 2.2.5 と同様の条件で測定して、共存する揮発性有機塩素化合物が検知管指示値に与える影響について検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 活性炭吸着-GC法による標準ガス濃度の確認

2.2.1 ~ 2.2.4 で調製した単体及び混合標準ガス

の濃度を活性炭吸着-GC法で測定した結果、ヘキサンを含む単体標準ガス及び4物質混合ガスの測定値は設定した濃度に対して誤差±10%の範囲にあり、また、ヘキサンを含まない単体標準ガス及び2物質混合ガスの測定値は設定した濃度に対して誤差±20%の範囲にあったことから、これらの標準ガスはほぼ設定濃度で調製されたと考えられる。なお、活性炭吸着-GC法での測定結果は、3回繰り返し測定で変動係数10%以内というばらつきの少ないものであった。

3.2 単体標準ガスによる検知管の測定精度の検討

ヘキサンを含む単体標準ガスでの検討結果を表3に、ヘキサンを含まない単体標準ガスでの検討結果を表4に示した。

ヘキサンを含む単体標準ガスでの活性炭吸着-GC法の測定値に対する検知管測定値の誤差は、TCE検知管では-10～6%、PCE検知管では-10～31%であったが、MC検知管では指示値がゼロとなり、四塩化炭素検知管では変色域がにじんで指示値読みとり不能となった。また、ヘキサンを含まない単体標準ガスでの活性炭吸着-GC法の測定値に対する検知管測定値の誤差は、TCE検知管では-9～1%、PCE検知管では10～28%、MC検知管では-9～1%と活性炭吸着-GC法の測定結果と良く一致したが、四塩化炭素検知管では-58～-30%の誤差が認められた。

以上の結果から、TCE検知管及びPCE検知管に

ついてはヘキサンの影響をほとんど受けず、測定誤差はTCE検知管が1割程度、PCE検知管は3割程度ということがわかったので、現場でのスクリーニングに十分に活用できるものと考えられる。MC検知管については、ヘキサンを含まない単体ガスを測定する場合には1割程度の測定誤差であったが、ヘキサンを含む場合は指示値に影響を受けるので、現場での測定の際にはヘキサンが混入していないことを確認する必要があると考えられる。四塩化炭素検知管については、ヘキサンが指示値の読みとりを阻害することがわかったが、ヘキサンを含まない場合でも誤差が6割程度と比較的大きかったことから、ヘキサン以外の何らかの要因が検知管の測定精度に影響を与えている可能性も考えられる。

3.3 4物質混合標準ガスによる検知管の測定精度の検討

ヘキサンを含む4物質混合の標準ガスを用いて検知管の測定精度を検討した結果、表5に示すように、TCE及びPCEの検知管では指示値が大幅に高い値を示し、MC及び四塩化炭素の検知管では3.1のヘキサンを含む単体標準ガスを用いての実験と同様に、指示値ゼロもしくは読みとり不能となった。これらの結果から、TCE及びPCEの検知管では4物質混合標準ガス中のいずれかの物質が影響していることが考えられる。また、MC及び四塩化炭素の検知管ではヘキサン以外の物質による影響は確認できなかった。

表3 ヘキサンを含む単体標準ガスでの検知管の測定精度

TCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	10	54	97
	検知管測定値 [ppmv] ^b	9	49	103
	aに対するbの誤差	-10 %	-9 %	6 %
PCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	6.1	28	81
	検知管測定値 [ppmv] ^b	8	30	73
	aに対するbの誤差	31 %	7 %	-10 %
MC	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	18	38	92
	検知管測定値 [ppmv] ^b	<0	<0	<0
	aに対するbの誤差	-	-	-
四塩化炭素	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	8.3	34	52
	検知管測定値 [ppmv] ^b	指示値読みとり不能		
	aに対するbの誤差	-	-	-

a: 活性炭吸着-GC法による測定値

b: 3回測定の平均値

表4 ヘキサンを含まない単体標準ガスでの検知管の測定精度

TCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	11	44	86
	検知管測定値 [ppmv] ^b	10	43	87
	aに対するbの誤差	-9 %	-2 %	1 %
PCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	7.8	35	71
	検知管測定値 [ppmv] ^b	10	41	78
	aに対するbの誤差	28 %	17 %	10 %
MC	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	37	119	166
	検知管測定値 [ppmv] ^b	36	108	168
	aに対するbの誤差	-3%	-9 %	1 %
四塩化炭素	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	7.1	20	40
	検知管測定値 [ppmv] ^b	5	9	17
	aに対するbの誤差	-30 %	-55 %	-58 %

a: 活性炭吸着-GC法による測定値
b: 3回測定の平均値

表5 ヘキサンを含む4物質混合標準ガスでの検知管の測定精度

TCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	12	84	113
	検知管測定値 [ppmv] ^b	18	135	>150
	aに対するbの誤差	50 %	61 %	-
PCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	5.2	104	125
	検知管測定値 [ppmv] ^b	22	>150	>150
	aに対するbの誤差	323 %	-	-
MC	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	64	182	266
	検知管測定値 [ppmv] ^b	<0	<0	<0
	aに対するbの誤差	-	-	-
四塩化炭素	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	13	36	58
	検知管測定値 [ppmv] ^b	指示値読みとり不能		
	aに対するbの誤差	-	-	-

a: 活性炭吸着-GC法による測定値
b: 3回測定の平均値

3.4 2物質混合標準ガスによる共存物質(TCE, PCE, MC) が検知管指示値に与える影響の検討

2物質混合標準ガスを用いて、共存する物質(TCE, PCE, MC) が検知管指示値に与える影響について実験した結果を、図1及び表6に示した。

TCE 検知管では、PCE が共存する場合に PCE 濃度の 1.7 ~ 2.1 (平均 1.9) 倍の値が指示値に上積みされ、PCE 検知管では、TCE が共存する場合に TCE 濃度の 0.5 ~ 0.7 (平均 0.6) 倍の値が指示値に上積みされたが、MC が共存する場合には TCE 及び PCE 検知管とも指示値への MC の影響はなかった。一方、MC 検知管では、TCE が共存する場合に TCE 濃度

の 1.0 ~ 1.7 倍の値が指示値に上積みされ、PCE が共存する場合に PCE 濃度の 0.2 ~ 0.7 倍の値が指示値に上積みされた。3種の検知管とも TCE または PCE が共存する場合には、それらによって検知管の指示値にほぼ一定の割合で正の誤差が生じるが、MC は共存しても、TCE 及び PCE の検知管指示値に影響を与えないことがわかった。MC が TCE 及び PCE 検知管の指示値に影響を与えないのは、TCE 及び PCE 検知管に使われている酸化剤 (PbO₂) が MC 検知管に使われている酸化剤 (CrO₃) に比べて酸化力が弱く、MC を分解できないためと考えられる⁹⁾。

このように、TCE または PCE が共存する試料ガ

a) TCE検知管

b) PCE検知管

c) MC検知管

図1 共存物質が検知管指示値に与える影響

*1 上積みされた検知管指示値 [ppmv] / 共存するPCEの濃度 [ppmv]
*2 上積みされた検知管指示値 [ppmv] / 共存するTCEの濃度 [ppmv]

表6 共存物質が検知管指示値に与える影響

検知管種類	共存物質		
	TCE	PCE	MC
TCE	—	共存するPCE濃度の 1.7 ~ 2.1 倍の値が 指示値に上積みされる	影響なし
PCE	共存するTCE濃度の 0.5 ~ 0.7 倍の値が 指示値に上積みされる	—	影響なし
MC	共存するTCE濃度の 1.0 ~ 1.7 倍の値が 指示値に上積みされる	共存するPCE濃度の 0.2 ~ 0.7 倍の値が 指示値に上積みされる	—

スを測定する際には、その共存による検知管指示値の上積みに注意する必要があるが、今回、その上積みの割合が明らかになったことから、TCE 検知管及び PCE 検知管の両方で測定することによって、おおよその TCE 及び PCE 濃度を推定することもできると考えられる。すなわち、試料ガスの TCE 濃度を T [ppmv]、PCE 濃度を P [ppmv] とすると、実験の結果から、TCE 検知管の指示値 I_t [ppmv] 及び PCE 検知管の指示値 I_p [ppmv] は次のようになる。

$$I_t \doteq T + 1.9P$$

$$I_p \doteq 0.6T + P$$

これを T 及び P について解くと、

$$P[\text{ppmv}] \doteq (0.6I_t - I_p) / 0.14$$

$$T[\text{ppmv}] \doteq (1.9I_p - I_t) / 0.14$$

となる。測定した I_t 及び I_p の値 [ppmv] をこの式に入れることにより、おおよその TCE 及び PCE 濃度が求まるので、より効果的に検知管を活用できる可能性があると考えられる。また、MC に TCE (または PCE) が共存している場合には、TCE (または PCE) 検知管でも測定を行って、共存する TCE (または PCE) の濃度を求めることにより、MC 検知管指示値に含まれる TCE (または PCE) による上積み分を大まかに推定できるのではないかと考えられる。ただし、このように複合的に検知管を利用する手法では、誤差が拡大して大きな見込み違いを生ずる場合もあると考えられるので、注意する必要があると考えられる。

実際の試料ガスを検知管で測定し、評価する際には、使用されている溶剤の種類や量をよく調べ、共存物質の影響の有無について注意する必要がある。当センターが行った県内の揮発性有機塩素化合物の使用工場・事業所についての調査⁷⁾によれば、19 工

場・事業所のうち 1 工場のみが TCE 及び PCE の併用で、他はいずれか 1 種類の揮発性有機塩素化合物しか使用していなかった。また、これらの工場・事業所の排出口の濃度測定 (活性炭吸着 - GC 法) を行った結果でも、主たる揮発性有機塩素化合物 1 種類のみが高濃度で検出されている例がほとんどであった。このことから、県内の工場・事業所の排出口において検知管測定をする際に、共存物質の影響を受けるものは少ないと予想されるので、実際には、違った種類の検知管で測定して共存物質のおおよその濃度を推定するような事例は今のところあまりないと考えられる。

4. まとめ

揮発性有機塩素化合物の単体及び混合標準ガスについて検知管法と活性炭吸着 - GC 法の測定値を比較し、検知管法の測定精度及び共存物質の影響について検討し、検知管法の有用性を評価した。

単体標準ガスでの TCE 検知管と活性炭吸着 - GC 法との測定誤差は 1 割程度、PCE 検知管と活性炭吸着 - GC 法との測定誤差は 3 割程度であり、両検知管ともヘキサンの影響を受けず、現場でのスクリーニングに十分活用できるものと考えられた。MC 検知管はヘキサンを含まない単体ガスでは活性炭吸着 - GC 法との測定誤差が 1 割程度と良好な測定精度を示したが、ヘキサンを含む場合は指示値に影響を受けた。四塩化炭素検知管は、ヘキサンを含む場合に指示値の読みとりが阻害され、ヘキサンを含まない場合でも活性炭吸着 - GC 法との測定誤差が 6 割程度と比較的大きかったことから、ヘキサン以外の何らかの要因が検知管の測定精度に影響を与えている可能性も考えられた。

TCE, PCE 及び MC の検知管測定において、試料ガスに TCE または PCE が共存している場合には、検知管指示値を上積みさせるので注意する必要がある。また、今回、その上積みの割合が明らかになったことから、違った種類の検知管で測定することで、共存物質のおおよその濃度を推定できる可能性があると考えられた。

文 献

- 1) 有機塩素化合物対策検討会（環境庁大気保全局）：
有機塩素化合物による大気汚染について，1993.
- 2) JIS K 0804：検知管式ガス測定器，1992.
- 3) 竹田一郎：検知管による水中の微量テトラクロロエチレンの簡易定量法，分析化学，34，203 - 204，1985.
- 4) 竹田一郎：検知管による水中の極微量テトラクロロエチレンの簡易定量法，分析化学，34，808 - 809，1985.
- 5) 山田健二郎・吉川サナエ・鈴木勲・山田茂・永田正信：検知管による工場排水中のトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン及び 1,1,1-トリクロロエタンの簡易試験法についての検討，川崎市公害研究所年報，14，72 - 85，1987.
- 6) 川田邦明・森山登・笠原貢・鈴木典子・漆山佳雄：排ガス中のトリクロロエチレンとテトラクロロエチレン濃度の測定法 - ガスクロマトグラフ法と検知管法との比較 - ，新潟県衛生公害研究所年報，5，99 - 102，1989.
- 7) 秋田県環境技術センター：大気中における低沸点有機塩素化合物に関する調査・研究報告書，1996.
- 8) 光明理化学工業(株)：有害ガス測定ハンドブック，北川式検知器活用のための手引.