

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

Simplified Method for the Determination of Trichloroethylene,
Tetrachloroethylene and 1·1·1-Trichloroethane in Wastewater
by Detector Tube.

山田 健二郎	Kenjirou YAMADA
吉川 サナエ	Sanae YOSHIKAWA
鈴木 勲	Isao SUZUKI
山田 茂	Shigeru YAMADA
永田 正信*	Masanobu NAGATA

1. はじめに

近年、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび1・1・1－トリクロロエタンの3物質(以下トリクロロエチレン等とする)による地下水汚染が大きな社会問題となってきたため、環境庁は昭和59年8月22日付けでこれら3物質の工場・事業場排水から公共用水域への排出管理目標値を設定した。この際、トリクロロエチレン等の分析方法として電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(以下ECD・GCとする)を使用することが規定されている。しかし、ECD・GCは高価でスペースをとる上、ECDとして放射性同位元素を使用しているため、取り扱いの際放射線取扱主任者の資格が必要など多くの制約条件がある。このため、ECD・GCを有しない工場・事業場では排水中のトリクロロエチレン等の濃度を測定し、自主的に排水を管理することは困難である。そこで、すでに開発されている検知管による水中のトリクロロエチレン等の簡便な測定方法^{1), 2), 3), 4)}(以下簡易法とする)について工場・事業場排水への適用可能性の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

- (1) トリクロロエチレン：関東化学製標準液
- (2) テトラクロロエチレン：関東化学製標準液
- (3) 1・1・1－トリクロロエタン：関東化学製標準液
- (4) n-ヘキサン：和光純薬製水質試験用
- (5) メタノール：和光純薬製残留農薬試験用
- (6) 検知管：ガステック社(以下G社とする)および光明理化学社(以下K社とする)製
- (7) 精製水：オースチール蒸留・イオン交換および活性炭処理

* (川崎市環境保全局公害部)

2.2 器 具

- (1) 試 料 瓶：容量 550 ml (ねじふた製試葉びん)
- (2) メスシリンドラー：250 ml
- (3) 比 色 管：20 ml
- (4) ホールピペット：1～10, 15 ml
- (5) メスフラスコ：100, 1000, 2000 ml
- (6) ビーカー：100, 1000 ml
- (7) BOD用フラン瓶：容量 300 ml
- (8) 液体用マイクロシリジ：容量 10～500 μ l
- (9) 気体用マイクロシリジ：容量 25～500 μ l
- (10) 気温計：-20℃～50℃
- (11) 水温計：0℃～100℃
- (12) 検知器：ガステック社および光明理化学社製 50 および 100 ml 吸引用
- (13) ストップウォッチ

2.3 装 置

- (1) ガスクロマトグラフ：島津製 GC-R1AE (ECD・GC)
- (2) データ処理装置：島津製 RPG-G1
- (3) 超純水製造装置：Barnstead Nanopure II

2.4 簡易法の操作手順

- (1) 気温および試料の水温を測定する。
- (2) 試料瓶に一定量の試料水を入れて密栓する。
- (3) この試料瓶を上下に激しく 30 秒間振とうする。
- (4) 振とう後、2 分間静置する。その間、検知管の両端を折り検知器に差し込む。
- (5) 2 分後開栓し、検知管をガラス瓶中の気相部分に差し込む。
- (6) 直ちに気相部分 100 ml を吸引する。
- (7) 検知管の目盛りを読み、気相中のトリクロロエチレン等の濃度を求める⁵⁾。この時、検知管による温度補正も行う。この結果から次式により水中の濃度を算出する。

$$C_L = \frac{C_{AIR} \times M \times (0.2/H + 0.35)}{10^2 \times 0.082 \times (t \times 273)} \quad \dots \dots \dots \quad (1) \text{ 式}$$

C_L : 試料水中のトリクロロエチレン等の濃度 (mg/l)

C_{AIR} : 気相中のトリクロロエチレン等の濃度 (ppm)

M : トリクロロエチレン等の分子量

H : ヘンリー定数

t : 試料水の温度 (℃)

2.5 採水量の検討

試料瓶に採取する量により、検知管から求めた濃度に差があるかどうかを試料液量100mL, 200mL, および300mLについて比較検討した。まず、テトラクロロエチレンの擬似試料液(約100 $\mu\text{g}/\text{l}$)を2L調製する。別に容量550mLの試料瓶9本を用意しておき擬似試料液100mL, および300mLを各々3本ずつに採水した後、栓をし30秒間激しく振り、2分間静置した後、気相部をK社の検知管で測定した。

2.6 分析精度の検討

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、および1,1,1-トリクロロエタンの3物質について擬似試料液を調製し、温度条件を高温(35°C, 恒温水槽)、中温(26°C, 室温)、低温(7°C, 試料保存室)の3段階とし、分析精度の検討を行った。

擬似試料濃度は、中温の場合排水暫定指導指針値を中心濃度にし、その10倍を高濃度、1/10倍を低濃度とした。すなわち、トリクロロエチレンは3000, 300, 30 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、テトラクロロエチレンは1000, 100, 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、および1,1,1-トリクロロエタンは30000, 3000, 300 $\mu\text{g}/\text{l}$ 程度になるように調製したものを試料液とした。また、高温および低温については、3物質の濃度を排水暫定指導指針値程度に調製したものを試料液とした。これらの各試料液を各温度条件のもとで試料瓶に200mL採取し、振とう静置後検知管で試料中の気相濃度を求め、(1)式により試料中の濃度に換算した。一方、擬似試料液を溶媒抽出-GC法により測定し⁶⁾、試料水中の濃度を求めた。

2.7 共存物質による影響の検討

検知管の反応原理は、有機塩素系化合物を酸化分解して生成した塩素または塩化水素が、それぞれオルトトリジンまたはベンゼンアゾジフェニルアミンと反応して発色することにより、有機塩素系化合物を定量するものである。従って、目的とする有機塩素系化合物以外の有機塩素系化合物が共存する場合には、正の妨害を及ぼすことが予想される。

そこで、本実験ではトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、および1,1,1-トリクロロエタンの3物質のうち2物質がそれぞれ共存する場合の相互影響について検討した。

2.7.1 トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンが共存する場合の相互影響についての検討

(1) G社とK社のトリクロロエチレン測定用検知管を用いて、表1に示す混合割合のトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの擬似試料液を調製し検討した。

表1 トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの混合擬似試料濃度

($\mu\text{g}/\text{l}$)

物質名 \ 混合比	10 : 0	8 : 2	5 : 5	2 : 8
トリクロロエチレン	300	300	300	300
テトラクロロエチレン	0	75	300	1200

(2) G社とK社のテトラクロロエチレン測定用検知管を用いて、表2に示す混合割合のテトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの擬似試料液を調製し検討した。

表2 テトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの混合擬似試料濃度 ($\mu\text{g}/l$)

物質名 \ 混合比	10 : 0	8 : 2	5 : 5	2 : 8
テトラクロロエチレン	100	100	100	100
トリクロロエチレン	0	25	100	200

2.7.2 トリクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンが共存する場合の相互影響についての検討

(1) G社とK社のトリクロロエチレン測定用検知管を用いて、表3に示す混合割合のトリクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンの擬似試料液を調製し検討した。

表3 トリクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンの混合擬似試料濃度 ($\mu\text{g}/l$)

物質名 \ 混合比	10 : 0	8 : 2	5 : 5	2 : 8
トリクロロエチレン	300	300	300	300
1.1.1-トリクロロエタン	0	75	300	1200

(2) G社とK社の1.1.1-トリクロロエタン測定用検知管を用いて、表4に示す混合割合の1.1.1-トリクロロエタンとトリクロロエチレンの擬似試料液を調製し検討した。

表4 1.1.1-トリクロロエタンとトリクロロエチレンの混合擬似試料濃度 ($\mu\text{g}/l$)

物質名 \ 混合比	10 : 0	8 : 2	5 : 5	2 : 8
1.1.1-トリクロロエタン	3000	3000	3000	3000
トリクロロエチレン	0	750	3000	12000

2.7.3 テトラクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンが共存する場合の相互影響についての検討

(1) G社とK社のテトラクロロエチレン測定用検知管を用いて、表5に示す混合割合のテトラクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンの擬似試料液を調製し検討した。

表5 テトラクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンの混合擬似試料濃度 ($\mu\text{g}/l$)

物質名 \ 混合比	10 : 0	8 : 2	5 : 5	2 : 8
テトラクロロエチレン	100	100	100	100
1.1.1-トリクロロエタン	0	25	100	400

(2) G社とK社の1.1.1-トリクロロエタン測定用検知管を用いて、表6に示す混合割合の1.1.1-トリクロロエタンとテトラクロロエチレンの擬似試料液を調製し検討した。

表6 1.1.1-トリクロロエタンとテトラクロロエチレンの混合擬似試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)

物質名	混合比	10:0	8:2	5:5	2:8
1.1.1-トリクロロエタン		3 0 0 0	3 0 0 0	3 0 0 0	3 0 0 0
テトラクロロエチレン		0	7 5 0	3 0 0 0	1 2 0 0 0

2.8 実試料への適用性の検討

検知管による簡易測定法が工場・事業場排水の現場測定方法として適用できるかどうか検討するため、川崎市内のクリーニング業2社、化学工業、金属鍍金業、電気業各1社の排水について調査した。表7に各社で使用または製造している物質と測定した物質を示した。測定は現場において簡易法で行い、さらに資料の一部を研究所を持ち帰り溶媒抽出-GC法によって行い、両者の測定結果について比較検討した。なお、化学工業については1.1.1-トリクロロエタンのほか製造工程でトリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンも存在すると考えられるので、これらについても測定を行った。

表7 各社の使用または製造物質及び測定対象物質

業種		使用または製造物質	測定対象物質
クリーニング業	A社	テトラクロロエチレン	テトラクロロエチレン
	B社	1.1.1-トリクロロエタン	1.1.1-トリクロロエタン
化学工業		1.1.1-トリクロロエタン	トリクロロエチレン テトラクロロエチレン 1.1.1-トリクロロエタン
金属鍍金業		トリクロロエチレン	トリクロロエチレン
電気業		1.1.1-トリクロロエタン	1.1.1-トリクロロエタン

3. 結果と考察

3.1 採水量の検討

採水量について2.5の方法により検討した結果を図1に示す。

この結果から、採水量100mLおよび200mLの場合には、試料水中の濃度が平均124 $\mu\text{g}/\ell$ であったが、300mLでは平均100 $\mu\text{g}/\ell$ と低くなった。試料瓶の全容積が550mLであることから、試料300mLを採水した場合気相部の容積が少なくなるため、検知管で気相100mLを吸引すると、外気の侵入による影響を受けるものと考えられる。一方、試料を100mLまたは200mL採水した場合には、外気の侵入による影響は少なく、採水量としては、100mLまたは200mLが良いと考えられるが、検知管の感度を上げるために200mLが最適な採水量である。

以上より、以下の実験における試料採水量を200mLとした。

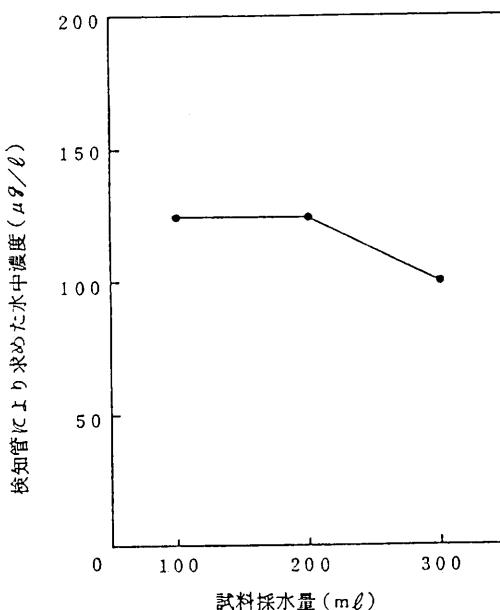


図1 試料採水量と検知管により求めた水中濃度の関係

3.2 分析精度の検討

表8に温度および濃度別の分析精度と偏りを示した。この表から濃度比（検知管を用いて求めた試料水中のトリクロロエチレン等の濃度／溶媒抽出-GC法により求めた試料水中のトリクロロエチレン等の濃度）と温度との関係を図2、3に示し、濃度比と濃度との関係を図4、5に示した。

表8 簡易法による温度別濃度別の分析精度及び偏り

温 度 (℃)	物 質	試料水中濃度(μg/l)		濃 度 比 (検知管濃度) GC測定値	n	変動係数 (%)	検知管 種類
		GC 測定値	検知管濃度				
7 (低温)	トリクロロエチレン	320	380 ± 0	1.2	6	0	G
		400	750 ± 140	1.9	3	19	K
	テトラクロロエチレン	120	56 ± 14	0.47	3	25	G
		120	170 ± 14	1.4	6	8	K
	1.1.1-トリクロロエタン	3000	1400 ± 400	0.47	5	29	G
		3000	3200 ± 290	1.1	4	9	K
26 (中温)	トリクロロエチレン	26	51 ± 2.7	2.0	8	5	G
		290	410 ± 22	1.4	8	5	G
		2600	2900 ± 120	1.1	5	4	G
		54	83 ± 12	1.5	3	14	K
		320	580 ± 68	1.8	5	12	K
		3000	3400 ± 250	1.1	5	7	K
	テトラクロロエチレン	7.7	不 検 出	—	2	—	G
		110	120 ± 0	1.1	4	0	G
		900	1700 ± 94	1.9	4	6	G
		7.7	41 ± 14	5.3	7	34	K
		110	140 ± 14	1.3	5	10	K
		900	1700 ± 58	1.9	4	3	K
35 (高温)	1.1.1-トリクロロエタン	430	190 ± 0	0.44	3	0	G
		3000	2000 ± 110	0.67	4	6	G
		9900	7200 ± 270	0.73	4	4	G
		320	650 ± 120	2.0	5	18	K
		3000	4600 ± 160	1.5	5	3	K
	トリクロロエチレン	9900	6100	0.62	1	—	K
		330	410 ± 9	1.2	4	2	G
		330	500 ± 0	1.5	5	0	K
		130	110 ± 0	0.85	4	0	G
		130	130 ± 7	1.0	5	5	K
	1.1.1-トリクロロエタン	3200	3100 ± 160	0.97	4	5	G
		3200	6300 ± 130	2.0	5	2	K

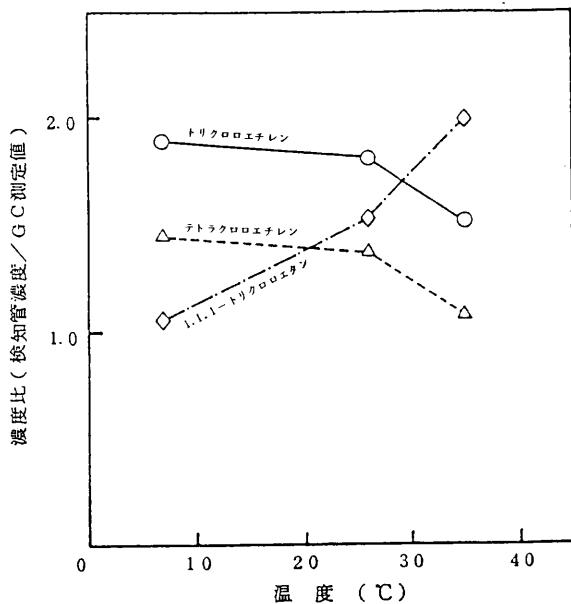


図2 中濃度におけるトリクロロエチレン等のK社の検知管の濃度比と温度の関係

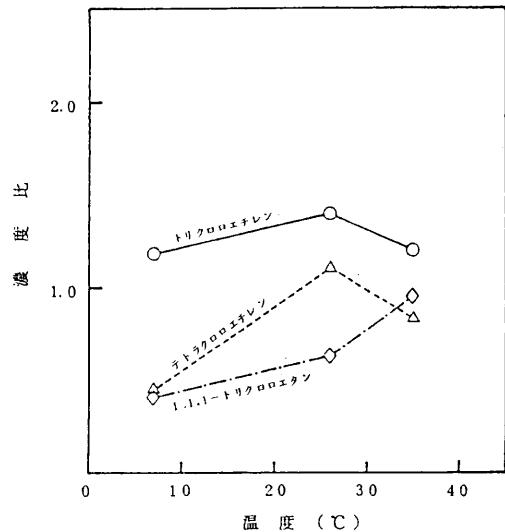


図3 中濃度におけるトリクロロエチレン等のG社の検知管の濃度比と温度の関係

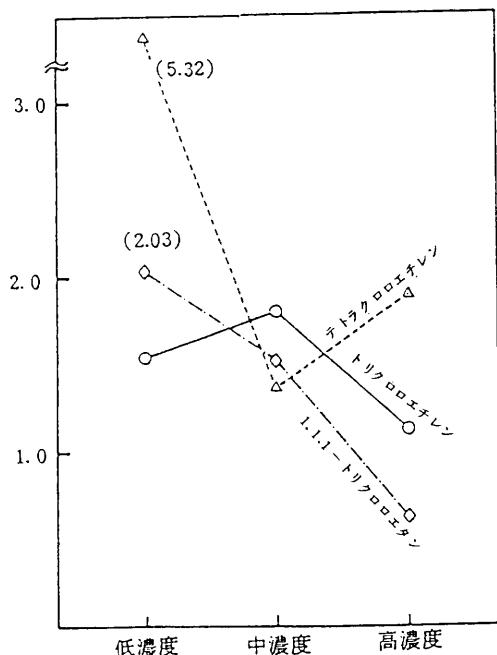


図4 中温におけるトリクロロエチレン等のK社の検知管濃度比と濃度の関係

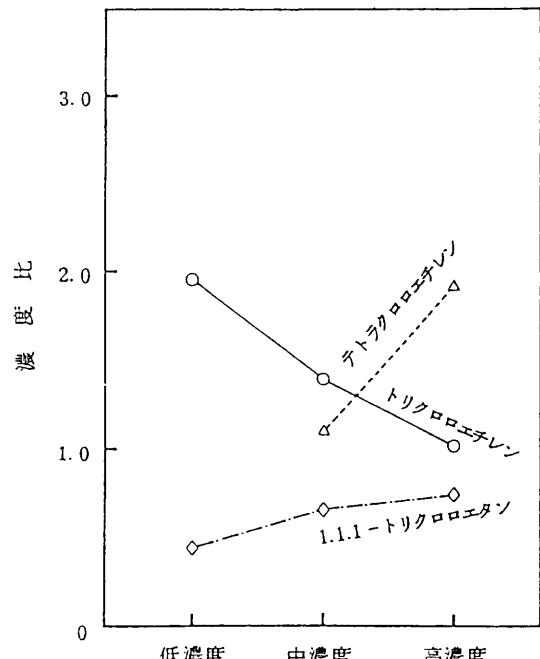


図5 中温におけるトリクロロエチレン等のG社の検知管濃度比と濃度の関係

3.2.1 中濃度における温度別分析精度の検討結果

図2より、K社の検知管を用いた場合、トリクロロエチレン等3物質はすべて各温度において濃度比が1を超える、低温における1.1.1-トリクロロエタンと高温におけるテトラクロロエチレンが最も1に近い値を示した。また、図3よりG社の検知管を用いた場合、3物質はともに高温において濃度比が最も1に近い値を示した。

K社とG社を比較すると、各温度においてK社がG社より高い値を示した。また、同一試料の繰り返し測定によるばらつきは、K社の場合、低温におけるトリクロロエチレンが若干大きかったほかは、変動係数10%以内であった。一方、G社の場合は、低温におけるテトラクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンに大きなばらつきが見られたほかは、K社と同様変動係数は10%以内であった。

3.2.2 中温における濃度別分析精度の検討結果

図4より、K社の検知管を用いた場合、高濃度におけるトリクロロエチレンの濃度比が最も1に近い値であった。一方、図5よりG社の検知管を用いた場合、高濃度におけるトリクロロエチレンの濃度比が最も1に近い値であった。

K社とG社を比較すると、各濃度における濃度比はK社がG社より高い値を示した。また、同一試料の繰り返し測定によるばらつきは、K社の場合、3物質とも低濃度において大きく、その他は変動係数10%以内であった。一方、G社の場合、3物質とも各濃度において変動係数は10%以内とばらつきは小さかった。

3.2.3 全体的な精度および偏りの検討

表8の結果のとおり、中温における低濃度のテトラクロロエチレンは、G社の検知管を用いた場合には検出されず、またK社の検知管を用いた場合にはGC測定値に比べ異常に高い値を示したため、これらを除外して全体的な精度および偏りについて濃度比を基にして計算した結果を表9および図6に示した。

表9 濃度比の平均値、標準偏差及び変動係数

検知管種類	物質名	平均値と標準偏差	変動係数[%]
G社	トリクロロエチレン	1.4 ± 0.36	2.6
	テトラクロロエチレン	1.1 ± 0.54	4.8
	1.1.1-トリクロロエタン	0.65 ± 0.21	3.2
K社	トリクロロエチレン	1.4 ± 0.34	2.4
	テトラクロロエチレン	1.4 ± 0.36	2.6
	1.1.1-トリクロロエタン	1.6 ± 0.48	3.0

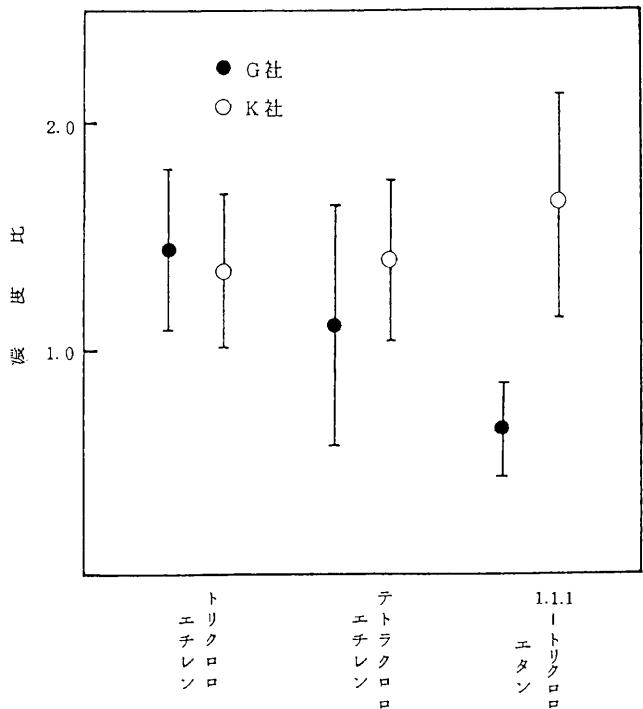


図6 簡易法の精度と偏り

これらの結果より、G社の検知管を用いた場合、GC測定値に対する濃度比はテトラクロロエチレンが最も小さく1.1であったものの、トリクロロエチレンは正に、また1,1,1-トリクロロエタンは負にそれぞれ偏った。さらに、変動係数は25~48%のばらつきを示した。一方、K社の検知管を用いた場合、GC測定値に対する値は3物質とも正に偏り、その範囲は1.3~1.6であった。また、変動係数は25~30%とG社と同様のばらつきを示した。

3.3 共存物質による影響の検討

3.3.1 トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンが共存する場合の相互影響についての検討

トリクロロエチレン測定用検知管を用いてテトラクロロエチレンによる影響を調べた結果を図7に示す。この結果より、テトラクロロエチレンの濃度が増加するとトリクロロエチレンの濃度も増加し、テトラクロロエチレンが影響していることがわかった。特に、G社検知管ではその影響が顕著であった。また、テトラクロロエチレン測定用検知管を用いてトリクロロエチレンによる影響を調べた結果を図8に示す。

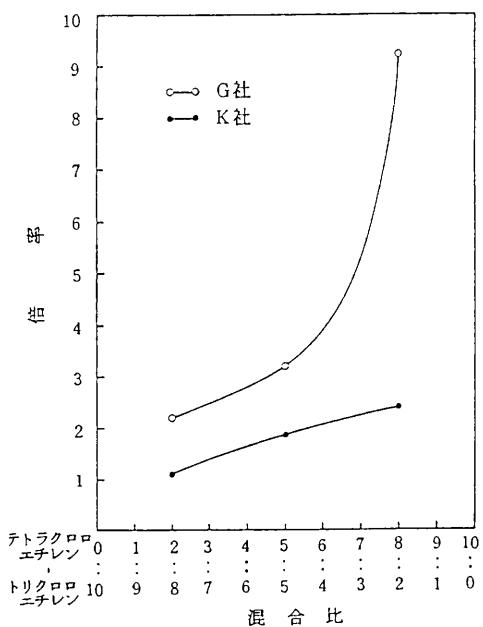


図7 トリクロロエチレン測定用検知管を用いたテトラクロロエチレンによる影響

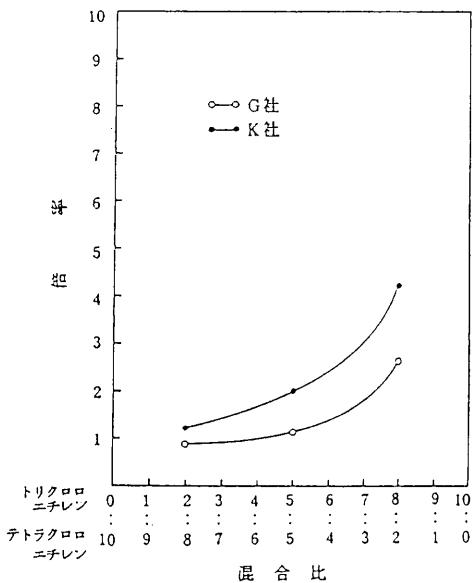


図8 テトラクロロエチレン測定用検知管を用いたトリクロロエチレンによる影響

この結果より、トリクロロエチレンの濃度が増加すると、テトラクロロエチレン測定用検知管の濃度も増加し、特にG社製検知管ではその影響が顕著であった。

以上のことから、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンとは相互に大きく正の影響を及ぼすことがわかった。このことは、GおよびK社の検知管ともトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの検出反応原理が同じためであると考えられる。

3.3.2 トリクロロエチレンと 1.1.1-トリクロロエタンが共存する場合の相互影響についての検討

トリクロロエチレン測定用検知管を用いて 1.1.1-トリクロロエタンによる影響を調べた結果を図9に示す。

この結果より、トリクロロエチレンの検知管に1.1.1-トリクロロエタン測定用検知管を用いてトリクロロエチレンによる影響を調べた結果を図10に示す。

この結果より、G社の1.1.1-トリクロロエタンの検知管にはトリクロロエチレンはほとんど影響しないものの、K社の検知管では大きく影響されることがわかった。これは、K社のトリクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンの検知管に使われている酸化剤の違いによるものと考えられる。すなわち、トリクロロエチレンではPbOが使われており、酸化力が弱いため1.1.1-トリクロロエタンを分解できないものと考えられる。一方、1.1.1-トリクロロエタンではCrO₂を使用しており、PbOより酸化力が大きいために、トリクロロエチレンも同時に分解反応を起し、図10の結果のようになるものと考えられる。

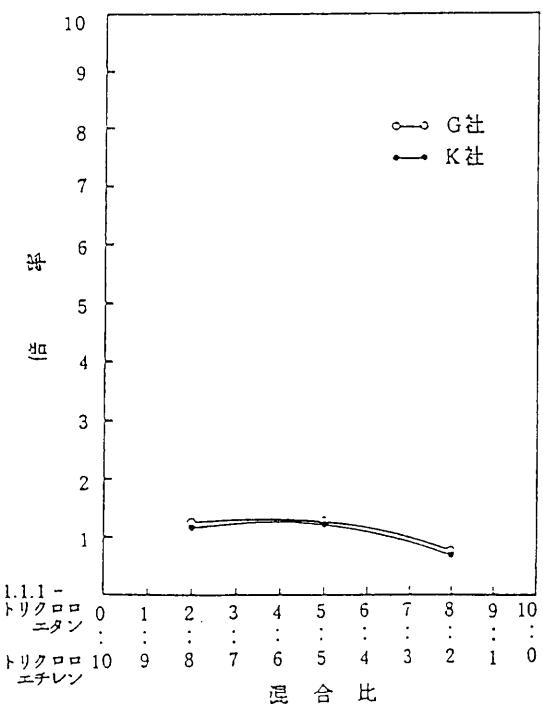


図9 トリクロロエチレン測定用検知管を用いた1.1.1-トリクロロエタンによる影響

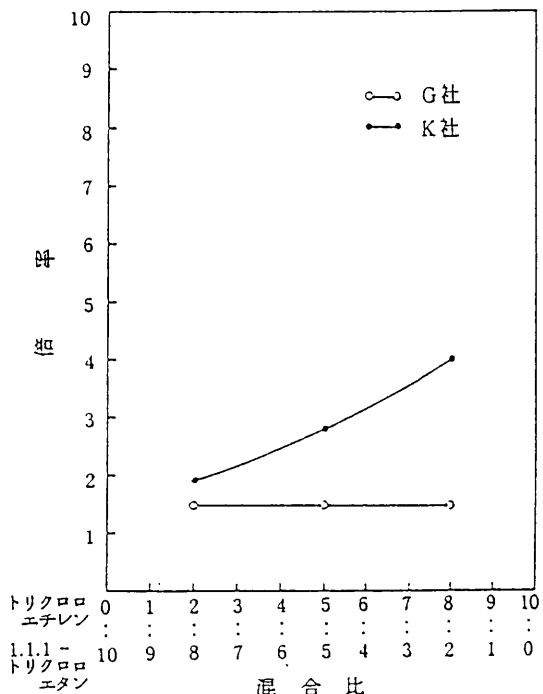


図10 1.1.1-トリクロロエタン測定用検知管を用いたトリクロロエチレンによる影響

3.3.3 テトラクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンが共存した場合の相互影響についての検討

テトラクロロエチレン測定用検知管を用いて1.1.1-トリクロロエタンによる影響を調べた結果を図11に示す。

この結果より、K社製のテトラクロロエチレンの検知管には1.1.1-トリクロロエタンによる影響はほとんど見られなかった。一方、G社製の検知管では1.1.1-トリクロロエタンの濃度が増加するとともに検知管の指示値も増加しており、正の影響を受けていることがわかった。

また、1.1.1-トリクロロエタン測定用検知管を用いてテトラクロロエチレンによる影響を調べた結果を図12に示す。

この結果より、GおよびK社のいずれの検知管を用いてもテトラクロロエチレンによる影響はほとんど見られなかった。

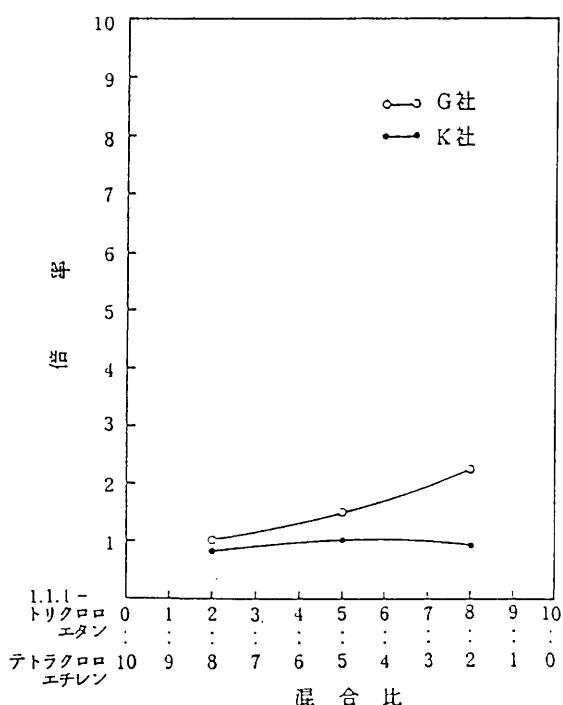


図11 テトラクロロエチレン測定用検知管を用いた1.1.1-トリクロロエタンによる影響

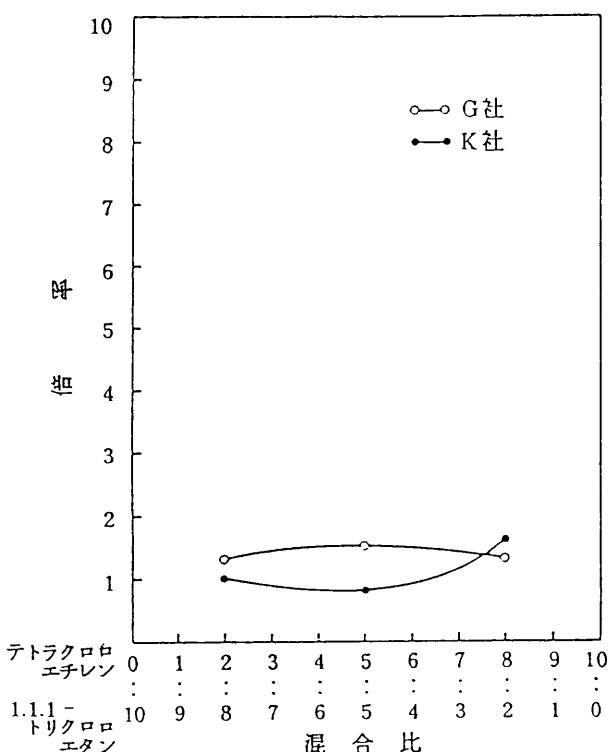


図12 1.1.1-トリクロロエタン測定用検知管を用いたテトラクロロエチレンによる影響

3.4 実試料への適用性の検討

簡易法を実試料へ適用した場合の検討を行い、その結果を表10に示す。

表10 実試料への適用例

業種	物質名	試料水中濃度(mg/l)		濃度比 (検知管濃度/GC測定値)	検知管の種類
		GC測定値	検知管濃度		
クリーニング業	A社 テトラクロロエチレン	5.4	7.0 ± 0.96	1.3	G
			5.3 ± 0.16	0.98	K
	B社 1.1.1-トリクロロエタン	160	180	1.1	G
			180	1.1	K
化学	トリクロロエチレン	0.13	0.57 ± 0.04	4.4	G
			6.6 ± 0.22	51	K
			0.33 ± 0.07	—	G
	テトラクロロエチレン	不検出	0.33 ± 0.09	—	K
			6.2 ± 0.97	4.8	G
鍍金	1.1.1-トリクロロエタン	1.3	14 ± 1.1	11	K
			0.37	1.9	G
			0.56	2.9	K
電気	トリクロロエチレン	0.19	0.69	0.73	G
			0.87	0.93	K
電気	1.1.1-トリクロロエタン	0.94	—	—	—

この結果より、クリーニング業A社排水中のテトラクロロエチレンおよびB社排水中の1.1.1-トリクロロエタンの濃度比はともに1に近く、精度良く測定された。しかし、化学工業の場合は、トリクロロエチレン等3物質の検知管測定値がGC測定値よりもはるかに大きな値を示した。これは、当工場が1.1.1-トリクロロエタン等の製造過程で1.2-ジクロロエタン等の他の有機塩素化合物が副生産物として生成され、これらの副産物が検知管の測定に正の妨害を与えたものと推定される。

次に、金属鍍金業排水中の検知管による1.1.1-トリクロロエタンの濃度はGC測定値の2~3倍の値を示した。

さらに、電気業排水中の検知管による1.1.1-トリクロロエタンの濃度はともに若干低い値であったが、濃度比は1に近く測定できた。

以上の結果より、今回調査した6事業所のうち精度良く測定できたのは、クリーニング業排水中のテトラクロロエチレンと1.1.1-トリクロロエタンおよび電気業排水中の1.1.1-トリクロロエタンであった。

4. まとめ

簡易法はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、および1,1,1-トリクロロエタンの3物質のうち1物質だけを使用しているクリーニング業排水などには偏りが±10%程度および変動係数が±30%程度で良好な結果が得られる。しかし、トリクロロエチレン等3物質のうち2物質以上が共存している場合には、検知管の選択性があまり良好でないため相互に正の妨害を及ぼすので注意を要する。さらに、トリクロロエチレン等の3物質以外に他の揮発性有機塩素化合物が混在する場合にも、検知管の選択性があまり良好でないためにトリクロロエチレンなどとして上積みした値が得られる可能性がある。したがって、簡易法を排水管理に適用した場合に、トリクロロエチレン等3物質が排水管理目標値を越えた時には、ED-GCでその成分や濃度を再測定する必要がある。

文 献

- 1) 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）。
- 2) 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）。
- 3) クリーニング総合研究所：技術部会ニュース，1984年，1985年。
- 4) 全国クリーニング環境衛生同業組合連合会：ドライクリーニング溶剤による地下水汚染の防止対策について，84～93（1985）。
- 5) 光明理化学工業㈱：有害ガス測定ハンドブック，北川式ガス検知器活用のための手引
- 6) 環境庁：昭和59年度環境庁委託業務結果報告書，水質分析方法検討調査（地下水汚染物質分析法検討調査）。