

機器によるガス分析の発達

荒 木 峻

(Shun ARAKI)

東京都立大学工学部

1. 序 説

従来、ガス分析に利用されている方法は化学反応を中心としている。すなわち、化学反応による成分の消失にもとづく体積変化、あるいは圧力変化を測定する（ヘンペル法は前者の例であり、ポーンホイラー法は後者の例である）。あるいは、試料ガスを吸収液にみちびき目的成分を捕捉したのち、容量法、吸光光度法など一般の化学分析で用いられる手法と組み合わせて定量をおこなう。いずれにしても、化学反応を利用している限り、反応性のない、あるいは少ない成分の分析は困難であり、類似の反応性を示す成分の区別はできない。ここに、反応性以外の性質の相違にもとづく分析法の導入の必然性がある。

そのような方法が開発された最初の方法は、炭化水素ガス混合物の各個定量のための低温分留法であろう。炭化水素の分析で化学反応性を利用できるのは、不飽和炭化水素に対してのみであり、飽和炭化水素の各個定量のためにはどうしても他の性質に着目する必要がある。低温分留の代表的なものは Podbielniak⁽¹⁾ の考案したものであり、1929 年完成以来十数年の間、唯一の機器的方法として利用されてきた。この方法は現在用いられている各種機器的方法とは比較にならない膨大な試料量（ガスとして数 l 以上）と分析時間（数時間）を必要とするが*、炭化水素ガスの分析法の皆無であった当時においては画期的な方法であったといえよう。

1943 年、Washburn⁽²⁾ は質量分析計による $C_1 \sim C_6$ 飽和炭化水素混合物の分析をおこない、質量分析計によるガス分析の先鞭をつけたが、この方法は 1950 年代にはいって急速な発展をみたガスクロマトグラフ法にその

役割の一部をゆずったとはいえ、依然として機器ガス分析法の有力な方法の 1 つである。

以上の機器的な方法はいずれも多成分系中 2 成分以上を同時に対象としているが、これらのほか、密度、熱伝導度、溶液電導度、屈折率、磁化率、赤外吸収などにもとづき特定成分の濃度を追跡する、いわゆるガス濃度計がいろいろ利用されている。これらは連続測定用の工業計器として長い歴史をもっており（たとえば熱伝導度法は約 60 年）、工場においてのプロセス機器としてばかりでなく、現在は大気汚染測定のための機器として活用されている。

分析化学の中心問題は微量分析 (microanalysis) あるいは微量成分分析 (trace analysis) にあるが、ガス分析においてもまったく同様である。従来の燃焼・吸収法によるガス分析の微量化は比較的早くからおこなわれており、昭和 11 年にはオルザット法を微量化したマイクロオルザットの装置がわが国において市販されている。また十分の数 ml ないし数 ml の試料の分析を可能にした定容測圧方式のものも、0.1 ml 以下の試料を対象として考案されており、いずれも金属中のガスを分析する方法として発展したものである。

微量成分分析としてのガス分析は、高純度ガスの分析あるいは大気汚染測定に関連して、ここ数十年の間に非常な発展をみている。微量成分分析では測定法の感度向上とともに前処理としての濃縮が重要問題となるが、ガス分析で用いられる前処理手段は、低温凝縮、吸着、溶液への吸収など、数種の方法に限られている。試料量はいくらかでも大きくとれる理屈であるが、実際問題としては 100 l くらいが限度である。したがって、1 l の試料をつかって 1 ppm の定量ができる方法であれば、同じ方法で試料 100 l をつかえば 10 ppb の定量が可能となる。

* その後、試料量を減らし、分析時間を短縮し、あるいは操作の全自動化などの改良がおこなわれた。

本稿では、機器によるガス分析の中心をなす質量分析法、ガスクロマトグラフ法について、筆者の経験をまじえて概説し、さらに、連続分析計について略述する。なお、ガス分析の発達にともない、用いられる機器の校正用あるいは精度の検討用に標準ガスが不可欠となっている。いかにして濃度の正確な標準ガスをつくるかは、とくに低濃度の場合にむずかしい問題を含んでおり、これらについても最後に付言したいと思う。

2. ガスクロマトグラフ法

ガスクロマトグラフ法は気体を移動相とするクラマトグラフ法であり、その高分離能は他に例をみないすぐれたものである。分離成分の検出には熱伝導度法をはじめとする各種の方法が用いられるが、検出器の選択により数十% から ppm 程度の成分まで正確に分析できる。

ガスクロマトグラフ法による定性分析は保持値（保持時間あるいは保持容量）にもとづくが、これだけが唯一のよりどころであるところに問題がある。保持値の一致あるいは近接した他成分と誤認するおそれがあり、他の定性的情報を豊富に提供する方法（主としてスペクトロメトリー）と併用することが望ましい。その最も適切な結びつきの相手は質量分析法である。これについては4. で述べる。

ガスクロマトグラフ法では、カラム中を通過する時間の差により各成分の分離がおこなわれるから、応答を極端に早くすることは不可能であるが、通常条件で保持時間が数分のもを数秒程度にちぢめることは、装置のくふうで可能である。分析対象は気固法、気液法で異なるが、試料が気体である限り、適切な条件の設定により、ほとんどすべての場合に適用できるといえる*。その極端な例としては、各種反応性無機ガスの分離がある⁽³⁾。装置を全ガラス製とし、ポリテトラクロロエチレンの粉末にポリトリフロクロロエチレンをまぶしたものを充填剤に用い、窒素酸化物、ハロゲン化合物などの分離ができる。図1、表1にその例を示す。

ガスクロマトグラフ法の発展のあとをたどってみると、その原動力となっているのは装置の進歩と新しいカラム技術の開発である。装置の進歩の中心は何といっても検出器である。検出器については、ガスクロマトグラフ法の発達にともない新考案が次々として提案されてきたが、機構ができるだけ簡単に直線領域の広いものとなると、

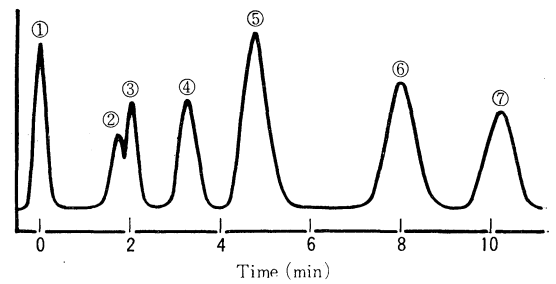


図1 反応性ガスのクロマトグラム

① Air ② CO₂ ③ H₂S ④ HCN ⑤ SO₂
⑥ Cl₂ ⑦ NOCl

表1 反応性ガスの保持比

化合物	保持比 (空気=1.00)		化合物	保持比 (空気=1.00)	
	20°C	70°C		20°C	70°C
NO	1.00		Cl ₂	2.56	1.82
HCl	1.25*	1.15	NOCl	3.12	
CO ₂	1.27		NO ₂	3.78*	1.60
N ₂ O	1.40		Br ₂		5.00
H ₂ S	1.37		NH ₃	1.30*	
HBr	1.50*	1.30	エタン	1.25	
HCN	1.66		プロパン	2.05	
SO ₂	2.23		n-ブタン	4.49	

* 水分の共存、試料量により変動する。

そう沢山はない。それらのうちで画期的なものは、水素炎をはじめとする各種イオン化検出器であろう。これらにより、ppm あるいはそれ以下の成分の前処理なしの分析が可能となった。つぎに、その例としてエレクトロンキャプチャー検出器 (ECD) を利用した場合について述べよう。

筆者の研究室では、自動車排ガス中に ECD で検出する数成分を見だし、その主なものが亜硝酸メチル〜ブチルであることを確認した⁽⁴⁾。しかも、これらはエンジンから排出された直後は少ないか、あるいはないらしく、暗所に放置しておく増加する（排ガス中に存在する NO₂ と微量のアルコール類との反応で生成するのではないかと考えられる）。図2は排ガス 0.1 ml を暗所に 19 時間放置したのち、測定した例である。この例では、亜硝酸メチルが 1.3 ppm、亜硝酸エチルがその数分の1である。空気で希釈した亜硝酸エステルは、光により硝酸エステルに酸化される。実際の大気中にも、亜硝酸エステル、硝酸エステルいずれもが ppb~1/10 ppb のレベルで存在することがわかった。

カラム技術の進歩のうち画期的なものは、毛管カラム（開管および充填）による分離能の飛躍的向上と、多孔質ポリマーの利用であろう。ここでは後者についてふれ

* R. J. Leibrand はガス分析をおこなう場合のガイドとして 60 種のクロマトグラムを文献から引用しているが、この程度でほとんどの場合に十分であろう。[J. Gas Chromatog., 5, 518 (1967)]

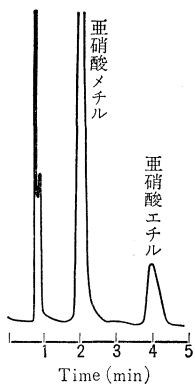


図2 自動車排ガス中亜硝酸メチル、エチルのクロマトグラム

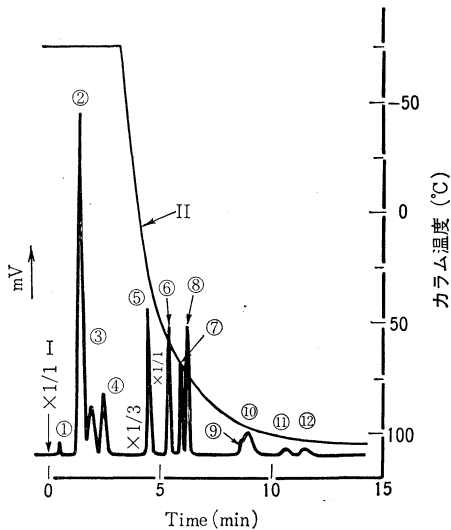


図3 都市ガスの段階昇温クロマトグラム
I: 試料導入, II: カラムの時間-温度曲線

- ① H₂, ② N₂, ③ O₂, ④ CO, ⑤ CH₄, ⑥ CO₂,
- ⑦ C₂H₄, ⑧ C₂H₆, ⑨ C₃H₆, ⑩ C₃H₈, ⑪ iso-C₄H₁₀,
- ⑫ n-C₄H₁₀

ておく。

多孔質ポリマーは最初 gel permeation chromatography のために開発されたものであるが、Hollis らは 1966 年、ガスクロマトグラフ法にも有用であることを発表した⁽⁵⁾。このポリマーは、エチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンとの共重合体で、大きな表面積 (200 m²/g) をもっている。250°C くらいまでの温度で融解や変質することなく使用でき、極性の強い化合物に対しても吸着性は弱い。市販品には分離能の若干異なった数種がある*。この充填剤の特徴は、水、アルコール類、グ

リコール類、有機酸など極性の強い化合物をテーリングなく分離できること、無機、有機、混合ガスの分析に使用できることであろう。

筆者の研究室では、Porapak Q を用い -75°C から 100°C 付近まで段階昇温させる方式により、無機、有機混合ガスの一斉分析を試みた⁽⁶⁾。一般に、このような試料に対しては 2 種以上のカラムを必要とするが (たとえば、モレキュラーシーブで H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, シリカゲルその他で CO₂, 炭化水素類), Porapak Q をつめたステンレスカラムをドライアイスの温度に冷却し、H₂, N₂, O₂, CO を溶出させたのち、カラムに直接電流を流して加熱し、100°C 付近まで昇温させ、その間に CH₄, CO₂, C₂~C₄ 炭化水素を溶出させることができた。その例を 図 3 に示す。Al₂O₃ に Carbowax 20 M を薄くつけたものでも類似の分離が可能であるが、CO₂ を溶出させることができない。

3. 質量分析法

質量分析法では、真空中で何らかの方法により試料成分のイオン (普通は正イオン) をつくり、それらを質量と電荷の比 (m/e) のちがいにとづいて電磁分離し、これを質量スペクトルとして観測する。測定対象は、現在、気体から高融点の金属、半導体まで非常な広範囲にわたっており、試料の種類によって異なったイオン化の手段を用いているが、気体および常温ないし 350°C くらいまでで真空中で完全蒸発させることのできる液体、固体に対しては、熱電子 (タングステン、レニウムなどのフィラメントを加熱して得る) がもっぱら用いられている。数十ボルトで加速した熱電子によって生成する正イオンには、分子がそのままイオン化したもの (親イオン) のほかに、原子間の結合が切れたもののイオン (フラグメント)、フラグメントに水素その他が付加した形のイオン (リアレンジメント) などが含まれる。測定条件が一定しておれば、観測される質量スペクトルは化合物と 1:1 に対応し、化合物に固有である。さらに、混合物のスペクトルは、各成分のスペクトルを算術的に加算したものである。したがって、試料のスペクトルから含有全成分の定性分析あるいは定量分析を一斉におこなうことができる。この方法は、さらに次のような特徴を持っている。

1) 1 回の試料量が気体で 0.1 ないし 1 ml ですみ、しかも数十% から数 ppm にいたる広範囲の定量ができること。ただし、数 ppm の分析のためには、他成分のスペクトルの重複のない、あるいは少ないことを要する。

* Waters Associates の Porapak, Rohm Haas Co. の Amberlite XAD-1, XAD-2 など。

試料の状態は低圧でさしかえないから、真空中で抽出されたガスなどには好都合である。

2) 1回の測定時間が数分以内であり、迅速分析に適する。特定成分に着目するのであれば、応答速度を1秒以下にすることもできる。最近では、ガスクロマトグラフからの溶出成分を測定するために、高速走査をおこなう装置もできている。

質量分析法を微量成分分析に利用した典型的な例は、1951年にShepherdらのおこなったロスアンゼルススモッグの解明のための実験であろう。

Shepherd⁽⁷⁾は、液体酸素の温度で100lの空気から汚染成分を凝縮し、 10^{-4} ppm程度のもので60種類ほどの成分を見だし、それらのうちの大きな部分は不飽和炭化水素が紫外線の下でオゾンと NO_2 により酸化したものであると述べている。

筆者も10年ほど前に、液体酸素中の不純物を質量分析で探索することを試み⁽⁸⁾、100 ppm程度の N_2O 、20ないし500 ppmの $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 炭化水素などを見だし、工場の立地条件の異なる4工場の製品を比較して、パラフィン炭化水素量には大きな差があるが、オレフィン類にはあまり差がなく、いずれの工場のもも数ppmであるのを知った。これは、パラフィン類は原料空気のごれ(周囲の工場の排出物による)によるものであり、オレフィン類は主として製造工程から混入する(空気圧縮器に用いた潤滑油の熱分解物)と考えれば理解できる。

上記の例でわかるように、複雑な組成をもつ微量成分群の分析に対して質量分析はきわめて有効な方法であるが、現在においてはその役割の大部分をガスクロマトグラフ法にゆずっていると見てよからう。しかし、成分の種類不明な場合に最初にさぐりを入れる方法としては、質量分析にまさる方法はない。たとえばガラスの泡の成分をしらべ、あるいは、結晶の表面に付着している微量成分を真空抽出してしらべて、再結晶の際に用いた溶媒を知るなどには、うってつけの方法である。つまり、定量手段としてよりも、定性手段としての利用である。次節で述べるガスクロマトグラフとの直結も、質量分析の特徴をいかした典型的な例である。

4. ガスクロマトグラフと質量分析計との直結

さきに述べたように、ガスクロマトグラフ法の最大の弱点は、成分の確認に対して確実性にかけることである。それを補うために、溶出成分を分取して赤外吸収スペクトルや質量スペクトルを測定することは、現在、分析の定石と考えられるが、分取の過程での損失や他成分によ

る汚染などをさけて分析を迅速化するためには、両者を直結できることが望ましい。その点、ガスクロマトグラフ法と質量分析法とは、いずれも気相で分析をおこなう方法であり、最も結びつきやすい。

これをおこなった最初は、タイム・オブ・フライト型質量分析計との直結である。Gohlke⁽⁹⁾はガスクロマトグラフのカラムの出口を2つに分け、一方を熱伝導度検出器に、他方を質量分析計につないで観測した。タイム・オブ・フライト型ではスペクトルをオシロスコープ上で直視することができるから、ガスクロマトグラムが画かれていく過程で、各ピークに対応する成分の質量スペクトルを時々刻々観測することができる。この方法によると、クロマトグラムの1つのピークに2~3成分重なっていても、スペクトルのパターンの変化からこれらを識別することができるが、キャリアガスも同時に質量分析計に入るので感度の点で難がある。最近の方法では、溶出成分をキャリアガスから分けて、高速走査のできる質量分析計に入れるものが多い。Bieman⁽¹⁰⁾は多孔質のガラス、Llewellynはシリコーンゴム膜、Lipsky⁽¹¹⁾は薄いテフロン管を用い、キャリアガスとの分離をおこなっている。これらの機構は、メモリーを少なくするために加熱可能なことが必要であり、また接触分解、あるいは熱分解が少なく、さらに直前に測定した成分の混入がないことが望ましい。

いずれの場合でも、分子の大きさによる拡散速度のちがいを利用しているから、小さい分子にはあまり有効ではない。Biemanらの考案したものでは、キャリアガスのヘリウムは275~300°Cに加熱された多孔質ガラスを通して排気され、大気圧から 10^{-5} torr*まで減圧されるとともに、成分のキャリアガス中の濃度は50倍以上に濃縮されるという。

5. 連続分析法

連続分析計は工業計器として発達してきたものであり、現在十指に余る各種方法が実用されている。古くは目的成分とその他の成分群との濃度比を測定するものが主であり、密度、音速、熱伝導度、屈折率、誘電率などの測定にもとづくので選択性に欠けるものが多かったが、最近では連続比色計や非分散型赤外分析計のように目的成分特有の性質に着目した方法が発達し、選択性の優秀なものが多くなっている。また、感度の向上にともない、工業計器としてばかりでなく、各種排ガス中あるいは大気中の有害成分の長期にわたる連続測定に利用されるよう

* torr: 圧力の単位 1 torr=1 mmHg.

表 2 各種連続ガス分析法の概要

分類	種 別	測 定 対 象	おもな測定方式	選択性*	定量範囲
物性定数測定によるもの	比重、密度法	ある程度密度の異なる2成分系混合気体	ガス天びん法, 風圧法	×	1~100%
	音速法	気体(同上)	発振周波数測定法, 位相変化測定法	×	1~100%
	質量分析法	気体一般		◎	数 ppm~100%
	熱伝導率法	ある程度熱伝導率の異なる成分よりなる2成分系または2成分系と見なしうる気体	熱線ブリッジ法	×	0.01~100%
	ガスクロマトグラフ法	気体一般		◎	0.1~100%
光学的性質を利用するもの	可視部吸光光度法	発色物質によって有色物質に変化する成分	(偏位法 連続測定方式 零位法 試薬添加間けつ測定方式)	◎	10 ⁻² ppm~数%
	紫外部吸光光度法	不飽和の炭素結合, カルボニル基, ニトロ基などを持つ有機化合物や, 水銀蒸気, オゾンなど	(偏位法 零位法)	○	10 ⁻¹ ppm~数%
	赤外線吸収法	単原子分子および対称性2原子分子以外の無機および有機化合物		◎	10 ppm~100%
	光干渉法	ある程度屈折率の異なる2成分よりなる成分系または2成分系と見なしうる気体	干渉縞移動量測定法	×	0.1% 程度以上
利用気的性質のもの	導電率法	水または溶液に溶けて導電率を変化させるような気体	ブリッジ法(二電極法, 三電極法) 四電極電位差計法, 電磁誘導法	○	1 ppm~100%
	誘電率法	誘電率の異なる成分混合気体で導電性の小さいもの	交流ブリッジ方式, 共振方式	×	0.1~100%
磁化率法	主として気体酸素	磁気風測定法, 磁気吸引力直接測定法	◎	0.1~100%	
燃焼熱法	H ₂ , CO, 炭化水素などの可燃性気体および酸素	熱線ブリッジ法, 熱電対法	○	10 ⁻³ ~25% 程度	

* ◎ 選択性優秀なもの ○ 選択性良好なもの × 選択性なきもの

になってきた。表2にその大要を示す⁽¹²⁾。

上表には入れてないが、H₂S のための濾紙着色法、O₂ 用のガルバニセルなど、特定成分を対象とした方法が多数ある。

つぎに、比較的良好に利用されている連続分析法の 2~3 について、もう少しつけ加えておこう。

溶液導電率法は、目的成分を適当な吸収反応液と接触させ溶液の導電率変化を追跡するもので、大気汚染ガスの代表的な有害成分と考えられている SO₂ の測定に主として用いられているが、吸収反応液の選択で HCl, Cl₂, H₂S, NH₃ などにも適用できる。

赤外線吸収法は、非分散型赤外線分析計を用いるもので選択性にすぐれ、測定可能な成分も多く、濃度範囲も微量から高濃度まで適用できる。この方法は自動車排ガス中の CO, CO₂, 炭化水素の測定法として最近 JIS にも採用され*、価格の安いものが国内でつくられるようになってきた。実験室用の分析機器としても、もっと利用されてよいのではないかと思われる。

さきに述べた質量分析計やガスクロマトグラフも、連続分析計として用いられている。

質量分析計は応答の早いのが特徴であり、それを活用したのがプロセス用質量分析計である。通常の装置においてのガスだめのかわりに、毛管を通じて試料を連続的に送り、目的成分の特徴あるピークに着目して、そのピーク高を1秒以下の遅れで連続記録する。蒸留塔、吸収塔などの操業条件の検討、自動車エンジンの運転条件と排ガスとの関係の検討などに利用された例が多い。各成分を同時に追跡するためには、つぎのいずれかの方法が用いられる。

1) 自動ピーク選択器を用いて一定時間ごとに測定質量を切りかえ、数個のピークを追跡する。この場合は、つぎのガスクロマトグラフの場合と同じく、間けつ的な測定となる。

2) 3成分くらいまでであると、成分数だけコレクターをもうけ、各成分を同時に並行して測定する。呼気中 CO₂, O₂, N₂ の連続測定をこのような方法でおこなっている例がある⁽¹³⁾。

ガスクロマトグラフの場合は厳密な意味での連続測定は不可能であるが、一定時間間隔をおいてのくり返し測定なら可能である(プロセスガスクロマトグラフという)。他の連続分析計の場合は、特定成分のみを追跡するから、

* JIS D 1030.

多成分系の各成分を知るためには、成分数に等しい装置を必要とするが、この場合には1台で全成分の追跡ができる利点がある。

プロセスガスクロマトグラフでは、一定量の試料を一定の時間間隔でカラムに送り込み、記録は必要成分だけをピークあるいは棒グラフであらわす。不要成分をあらかじめ捨て（プリカット）たり、あるいは、ひとまとめにして溶出させたり（バックフラッシュ）することもできる。

6. 標準試料

組成既知の気体試料——標準試料——は、機器によるガス分析の検討用に、また機器校正用に、実験者が用意しなければならないものである。前者は数成分からなる混合ガスのことが多く、後者は目的成分と窒素、ヘリウムなどいわゆるバランスガスとの2成分系が多く用いられ、目的成分の濃度も%オーダーからppmオーダーまで範囲が広い。とくに最近、機器の高感度化が進み、極低濃度領域での標準ガスの要求されることが多い。これらの標準ガスをつくるには、各成分の圧力、体積、重量、流量をできるだけ正確にはかり、混合する方法が用いられる。つぎに、Roccamova⁽¹⁴⁾が述べている各方法の特徴を要約すると、圧力混合法は多数容器に同時に混合ガスを簡便につくることができるが、混合ガスの圧縮率の関係で各成分の確度を±10%程度にしかできない。凝縮しやすい成分ではもっと不正確となる。

体積混合法は、多数容器に一時につくるわけにはいかないが、低濃度の標準ガスをつくるのに適している。確度は±2~±5%にすることができる。

重量混合法は最も正確な方法と考えられ、絶対値で0.002%、すなわち20ppm程度の誤差で正確な値が得られるが、一番手のかかる方法である。

流量混合法は低濃度の標準ガスをつくるに適している。%オーダーからppmまで±1~3%、ppmないしppbオーダーでは±3~5%の確度でつくりうる。

標準ガスの作製は正確に測定された量比で混合するのが理想であるが、実際問題としては非常に手がかかるので、多量につくる場合は何らかの方法で混合したものを分析して表示値をきめることが多い。たとえば、重量混合法や体積混合法で得られた標準ガスを1次標準としてガスクロマトグラフ法における検量線を作成し、それを用いて流量混合法で混合調製したガスを分析して組成をきめるなどである。

標準ガスはわが国においても、非分散型赤外分析計の校正用をはじめとして各種市販されるようになり、また、需要者の注文に応じてつくってくれるようになった*が、容器内壁に吸着しやすい成分や不安定な成分を含むガス、あるいは極低濃度の標準ガスの場合は、実験者がその都度つくる必要がある。つぎに、最近話題になっている方法について紹介しよう。

O'Keeffeら⁽¹⁵⁾は、フッ素樹脂（FEP Teflon）管の壁面を通しての拡散を利用する方法を提案している。すなわち、肉厚が0.3ないし0.75mmの内径1.5~4.6mm、長さ数cmのFEPテフロン管の中に目的成分の液体を満たし、既知体積あるいは既知流速のガス（希釈ガス）の中に放置する。目的成分は雰囲気温度が一定の場合、一定の割合で管壁を通して拡散して希釈ガスにまざる。たとえば、20.1°Cで管の1cmあたり二酸化イオウの場合、毎分203ng、プロパンで53ng通るといふ。希釈ガス中には入った目的成分の量は、管の重量減から知ることができる。この場合、希釈ガスの湿度を一定にしておかないと、管壁での水の脱吸着のため浸透が一定しない。また、材質を侵したり膨潤させたりする成分には用いられない。

以上、はなはだとりとめのない解説になってしまったが、現在の機器によるガス分析を多少なりとも理解していただければ幸いである。

文 献

- 1) W. J. Podbielniak : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 3, 177 (1931).
- 2) H. W. Washburn, H. F. Wiely and S. M. Roch : *ibid.*, 15, 541 (1943).
- 3) 荒木峻, 加藤竜夫, 跡部輝彦 : 分析化学, 12, 450 (1963).
- 4) 荒木峻 : 化学と工業, 19, 510 (1966).
- 5) O. L. Hollis : *Anal. Chem.*, 38, 309 (1966).
- 6) 荒木峻, 河村直人 : 分析化学, 16, 334 (1967).
- 7) M. Shepherd, S. M. Rock, R. Howard and J. Stormes : *Anal. Chem.*, 23, 1431 (1951).
- 8) 鈴木敬之甫, 荒木峻, 平野四蔵 : 工化誌, 61, 1556 (1958).
- 9) R. S. Gohlke : *Anal. Chem.*, 31, 535 (1959).
- 10) J. T. Watson and K. Biemann : *ibid.*, 37, 844 (1965).
- 11) S. R. Lipsky, C. G. Horvath and W. J. MacMurray : *ibid.*, 38, 1587 (1966).
- 12) 荒木峻 : ガス分析, 共立出版, 1966, p. 84.
- 13) K. T. Fowler and P. Hugh-Jones : *Brit. Med. J.*, 1205, May 25 (1957).
- 14) B. Roccamova : Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spect., 1968.
- 15) A. E. O'Keeffe and G. C. Ortman : *Anal. Chem.*, 38, 760 (1966).

* たとえば、製鉄化学工業(株)、高千穂化学工業(株)など