

## 排ガス中の中-低揮発性有機塩素化合物 (SLVOC)の捕集および定量に関する基礎的検討

渡辺 信久, 南 吉隆, 水谷 聡, 高月 紘, 高倉 晃人\*

京都大学環境保全センター (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

\*大阪市立環境科学研究所 (〒543-0026 大阪府大阪市天王寺区東上町8-34)

[平成16年4月12日受理]

### Collection Efficiency and Determination Equivalency on the Measurement of Semi and Low Volatile Organic Chlorine (SLVOC) in Flue Gas

Nobuhisa WATANABE, Yoshitaka MINAMI, Satoshi MIZUTANI,  
Hiroshi TAKATSUKI and Akito TAKAKURA\*

Kyoto University Environment Preservation Center  
(Yoshidahon-machi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

\*Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences  
(8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026)

[Received April 12, 2004]

#### Summary

Sampling of semi and low volatile organic chlorine (SLVOC) from flue gas is performed by two adsorbents, Carbotrap C (LVOC fraction) and B (SVOC fraction), after a gas drain trap which removes moisture and inorganic chlorine. In order to investigate the passage efficiency through the drain trap and the adsorptive distribution to Carbotrap C and B of various organic chlorinated compounds, chlorinated benzenes (CBs) and chlorinated phenols (CPs) were applied to the sampling train as model compounds. The response of CBs, CPs and aliphatic chlorinated compounds was equivalent with the amount of the chlorine atom independent from the molecular structure. The adsorptive distribution experiment was carried out with the condition of gas flow amount of 8 ℓ and adsorbent of 0.3 g. The compounds whose boiling point was higher than 170 °C distributed to an adsorbent column of Carbotrap C, while the compounds of boiling point of 70~120 °C distributed to Carbotrap B. The compounds of boiling point 120~170 °C distributed to both columns. The passage efficiency through the drain trap of CBs was high enough for adsorptive collection in Carbotrap column, on the other hand, CPs were not adequately recovered because they were significantly dissolved in gas drain trap water being influenced by pH. Since the passage efficiency of pentachlorophenol (PeCP) was consistently low independent from pH, the mechanism of capture in gas drain trap was thought to be condensation instead of dissolution, which suggested compounds whose boiling point is higher than 300 °C can not pass the gas drain trap.

**Key words:** Gas sampling, Organic halogen, Organic chlorine, Carbotrap

## 1. はじめに

焼却由来のダイオキシン類が問題になってから20年以上が経過した。ダイオキシン類が都市ごみ焼却施設で合成されることは、驚きとともに発見されたが、同時に認識されたことは、多様な有機ハロゲン化合物が生成され、ダイオキシン類はそのうちのわずかの化合物であるということであった。Stieglitzらは、石英炉で加熱した焼却灰中での有機ハロゲン量の増加を調べることで、先駆的にde novo合成を明らかにした<sup>1)</sup>。すなわち、有機ハロゲン化合物の生成がダイオキシン類の生成と密接に関連することは、かなり以前から、予見されていたのである。

毒性の如何にかかわらず、非意図的に生成する有機ハロゲン化合物を包括的にモニタリングし、制御することは、施設の維持管理のみならず、周囲に対する安心情報の提供という大きな役割を果たすことにつながる。パルプ排水中の有機ハロゲン化合物のモニタリングとして、吸着性有機ハロゲン (AOX) の計測が行われており、ごみ焼却施設においても、排ガス中総有機ハロゲン (排ガス TOX)<sup>2)</sup>や難揮発性有機ハロゲン (SNVOX)<sup>3)</sup>などの包括的な計測が提案されており、ダイオキシン類と良好な相関があることが、示されている。

筆者らは、ハロゲンを元素別に迅速かつ高感度に検出するバリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光分析法を開発し<sup>4)</sup>、排ガス TOX と同種のサンプリング方法と組み合わせ、排ガス中の中-低揮発性有機塩素 (SLVOC) の計測を試み、ダイオキシン類との相関などを調べてきた<sup>5-7)</sup>。これまで、中揮発性有機塩素 (SVOC) とダイオキシン類との相関は強くないが、低揮発性有機塩素 (LVOC) とダイオキシン類との相関が高いことがわかっている。この計測は、まず、排ガスから水分と塩化水素を取り除くために、サンプルガスをドレインで水洗

し、その後、吸着能が異なる2本の吸着-加熱脱着管 (Carbotrap C 20/40 mesh および Carbotrap B 20/40 mesh) にサンプルガスを導入し、1段目の捕集管 (Carbotrap C) に捕集される化合物群を LVOC、2段目 (Carbotrap B) のそれを SVOC として定量している。そのため、揮発性が非常に低い物質や、水溶性の物質が定量対象から外れることは、容易に推定できる。しかしこれまで、それぞれの捕集管に、どの程度の揮発性、どの程度の水溶性の化合物が捕集されているのかについての、定量的な検討は十分ではなかった。そこで、モデル化合物として、クロロベンゼン類 (以下、CBs と表記する) とクロロフェノール類 (同、CPs) を用いて、まず相対応答を調べてから、ドレイン通過効率と、LVOC と SVOC の吸着分配について詳細な検討を行ったので、それを報告する。

## 2. 方法

### 2.1 装置

バリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光分析装置に捕集管を接続する様子を図1に示す。捕集管をバイトンチューブで放電管に接続し、300ml/minのヘリウムガスを供給する。捕集管は、ガラスフィルター付きホウケイ酸ガラス (充填部:内径8mm, 外径10mm, 両端:外径8mm) をシラン処理した後、グラファイトカーボンブラック充填剤 Carbotrap B 20/40 mesh (表面積 100m<sup>2</sup>/g, C4~C8の化合物を捕集, Supelco 製)、もしくは Carbotrap C 20/40 mesh (表面積 10m<sup>2</sup>/g, C8以上の化合物を捕集, Supelco 製) を0.3g 充填して作成した。捕集管にはニクロム線を巻き付け、電力を供給することで約100秒後に300から330℃まで上昇させることができる。放電管は、4x6mmのアルミナ管 (SSA-S, ニッカトール製) に、幅20mmの2枚の銅箔テープ (日東電工製) を10mmの間隔で貼り付けたものである。2枚の銅箔は

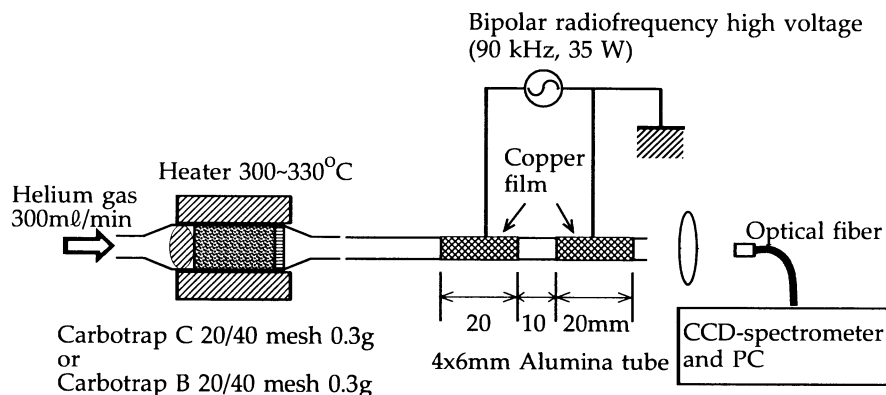


Fig. 1 Collection tube connected to the atomic emission spectrometry using a barrier discharge radiofrequency helium plasma

電極の役目をし、片側を接地して、他の片側にバイポーララジオ波高電圧を与える (90kHz, 35W ハイデン研究所製)。放電管の出口付近に光ファイバー集光部を設置し、他端を CCD 検出器つき分光器 (HR2000, Ocean Optics 製, 測光範囲710~870nm, 分解能 (半値幅) 0.2nm) に接続する。CCD の信号は接続したコンピューターに取りこまれる。

## 2. 2 試薬

用いた試薬の一覧を表 1 に示す。1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (以下, 1, 1, 2, 2-TeCE と表記する) は, 試薬を和光純薬から購入し, メタノールで希釈して調製した。1, 1, 1-トリクロロエタン (同, 1, 1, 1-TriCE) は, 1 mg/ml の標準メタノール溶液を和光純薬から購入した。CBs と CPs は, 東京化成もしくは Supelco から標準メタノール溶液になっているものを購入した。使用に際しては, 購入したものをメタノール (HPLC 用, 和光純薬製) で10倍もしくは100倍に希釈して, マイクロシリンジで分取した。

## 2. 3 操作

有機塩素化合物を検出器に導入する際には, メタノールに溶解した目的物質を捕集管に注入し, ヘリウムガスを通じてメタノールを揮発させつつ, 目的物質を捕集管内に吸着させてから, 放電管に接続し, ニクロム線に電力を供給して脱着させた。1, 1, 1-TriCE, 1, 1, 2, 2-TeCE 及びモノクロロベンゼン (MCB) については Carbotrap B を, その他の CBs と CPs については Carbotrap C を用いた。異なる化合物間での応答を調べる際には, 600ngCl を注入して, ピーク面積を応答値とした (実験 1)。各化合物について, 3回ずつ実験を行った。

Carbotrap C と Carbotrap B の 2本の捕集管での吸着分配を調べる実験方法を図 2 に示す。Carbotrap C のガス入り口部にメタノールに溶解した目的物質を注入し, ヘリウムガスを 1 ℓ/min × 2 min, 2 ℓ/min × 2 min, 4 ℓ/min × 2 min 通過させてから, それぞれの捕集管を別々に放電管に接続して, 加熱脱着させて, 塩素量を定量した (実験 2)。各化合物について, 2回ずつ実験を行った。

ドレイン通過効率の実験方法を図 3 に示す。30ml 容のガラスインピンジャー 1本, もしくは 2本を連結した

Table 1 Reagents used as model compounds

Compound	Abbreviation	Supplier	Preparation method	Molecular weight (g/mol)	Boiling point (°C at 760 mmHg)
Dichloromethane	-	Wako	Dissolved in methanol (HPLC grade)	84.94	39.75
Chloroform	-	Wako	Dissolved in methanol (HPLC grade)	119.37	61.2
1,1,1 - Trichloroethane	1,1,1 - TriCE	Wako	Purchased as 1mg/ml methanol solution	134	74.1
1,1,2,2 - Tetrachloroethane	1,1,2,2 - TeCE	Wako	Dissolved in methanol (HPLC grade)	167.9	146.5
Monochlorobenzene	MCB	Tokyo Kasei	Purchased as 1mg/ml methanol solution	112.56	131.6
<i>o</i> - Dichlorobenzene	<i>o</i> - DiCB	Tokyo Kasei	Purchased as 1mg/ml methanol solution	147	180.5
<i>m</i> - Dichlorobenzene	<i>m</i> - DiCB	Tokyo Kasei	Purchased as 1mg/ml methanol solution	147	173
<i>p</i> - Dichlorobenzene	<i>p</i> - DiCB	Tokyo Kasei	Purchased as 1mg/ml methanol solution	147	174.1
1,2,3 - Trichlorobenzene	1,2,3 - TriCB	Tokyo Kasei	Purchased as 1mg/ml methanol solution	181.4	221
1,2,4 - Trichlorobenzene	1,2,4 - TriCB	Tokyo Kasei	Purchased as 1mg/ml methanol solution	181.4	213
1,2,4,5 - Tetrachlorobenzene	1,2,4,5 - TeCB	Supelco	Purchased as 2mg/ml methanol solution	215.9	243 - 246
1,2,3,5 - Tetrachlorobenzene	1,2,3,5 - TeCB	Supelco	Purchased as 2mg/ml methanol solution	215.9	246
1,2,3,4 - Tetrachlorobenzene	1,2,3,4 - TeCB	Supelco	Purchased as 2mg/ml methanol solution	215.9	254
2 - Monochlorophenol	2 - MCP	Supelco	Purchased as 5mg/ml methanol solution	128.56	175
2,4,5 - Trichlorophenol	2,4,5 - TriCP	Supelco	Purchased as 5mg/ml methanol solution	197.44	253
2,4,6 - Trichlorophenol	2,4,6 - TriCP	Supelco	Purchased as 5mg/ml methanol solution	197.44	246
2,3,4 - Trichlorophenol	2,3,4 - TriCP	Supelco	Purchased as 2mg/ml methanol solution	197.44	-
2,3,5,6 - Tetrachlorophenol	2,3,5,6 - TeCP	Supelco	Purchased as 2mg/ml methanol solution	231.98	115(15 mmHg)
Pentachlorophenol	PeCP	Supelco	Purchased as 0.5mg/ml methanol solution	266.32	309 -310

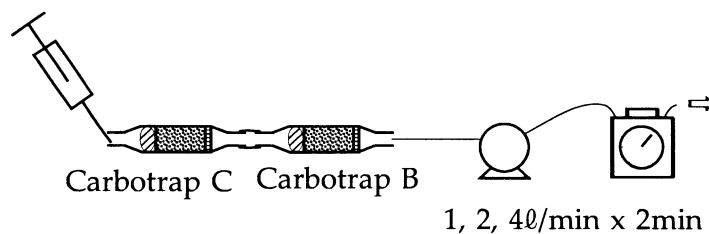


Fig. 2 Experiment on the adsorptive distribution to two collection tubes

ものを、ドレインとした。1段目インピンジャーの入り口部にメタノールに溶解した目的物質を注入し、最終段のインピンジャーの出口に Carbotrap C を充填した捕集管を接続し、ポンプでガスを  $4 \text{ l/min} \times 2 \text{ min}$  吸引した。ガラスインピンジャーは、室温 ( $17^\circ\text{C}$ ) もしくは氷水浴液中 ( $2\sim 4^\circ\text{C}$ ) に設置した。インピンジャー中の水は  $10 \text{ ml}$  とし、蒸留水、もしくは硝酸と水酸化カリウムを用いて pH を 1, 4, 12, 14 に調整した水溶液を用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 化合物間の相対応答

表 1 の化合物を捕集管に注入し、ピーク面積の比から、化合物間の相対応答を求めた。1, 1, 2, 2-TeCE を基

準として、1, 1, 1-TriCE, CBs および CPs の応答を、塩素原子の量を基準として換算した結果を図 4 に示す。相対応答は 1, 1, 1-TriCE で 1.03, CBs で 0.89~1.03, CPs で 0.84~0.97 となり、応答の強さは、化合物の構造によらず、塩素原子の量に比例していた。この特性は、これまで、ガスクロマトグラフの検出器としての同種のヘリウムグロー放電原子発光分析装置に関する報告と一致する<sup>8-10)</sup>。

#### 3.2 捕集管での吸着分配

図 5 にクロロホルムと MCB を用いたときの実験結果を示す。クロロホルムは、Carbotrap C には全く保持されず、Carbotrap B に保持されたが、通ガスを増加さ

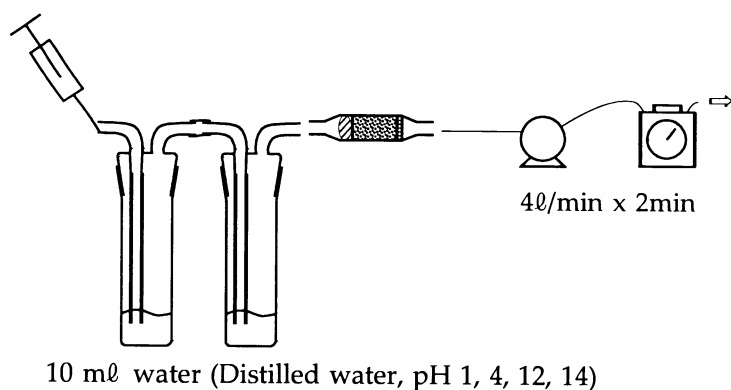


Fig. 3 Experiment on the passage efficiency of model compounds through drain trap

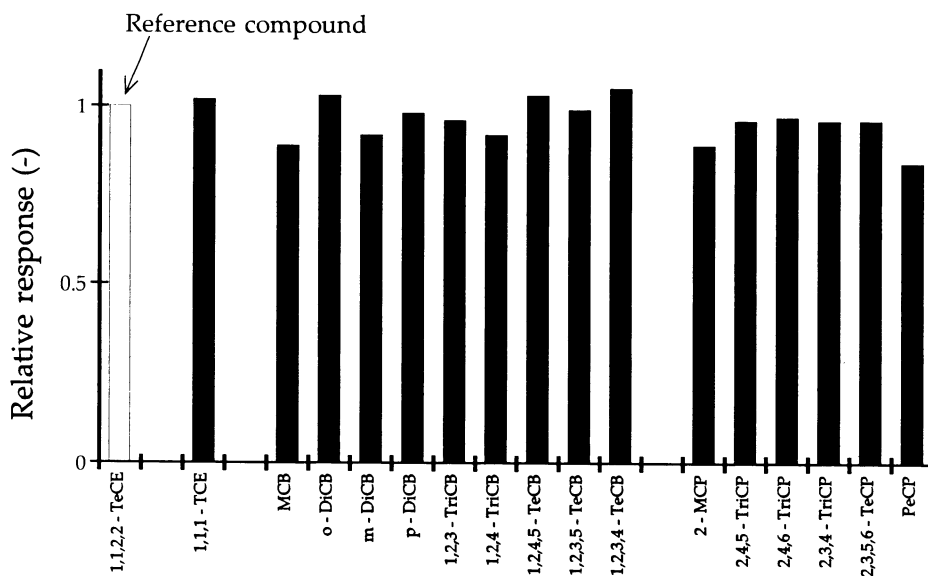


Fig. 4 Relative response of various organic chlorinated compounds at the detector

せるに従って、Carbotrap B に保持されていた物質の量が減少した。すなわち、通ガスに従って、クロロホルムは Carbotrap B から徐々に脱着した。一方、MCB は、通ガス量が 2ℓ (1ℓ/min × 2 min) のとき、Carbotrap C に保持されていたが、通ガス量を 4, 8ℓ と増加させるに従って、一部が Carbotrap C から Carbotrap B へ移行した。このように、化合物の吸着保持の特性によって、以下の 6 通りのパターンに分けることができた。

- 1) Carbotrap C にも Carbotrap B にも全く吸着されない。
- 2) Carbotrap C には全く吸着されず、Carbotrap B に吸着保持されるが、通ガス量を増加するに従って Carbotrap B からも抜け出る。
- 3) Carbotrap C にはほとんど吸着されないが、Carbotrap B に吸着保持される。

- 4) Carbotrap C と Carbotrap B にほぼ同程度ずつ吸着保持される。
- 5) Carbotrap C に保持されるが、通ガス量を増加するに従って、Carbotrap B に徐々に移行する。
- 6) Carbotrap C に保持され、Carbotrap B に移行しない。

実験に用いた化合物を分子量-沸点<sup>10)</sup>でプロットし、上記の区分と照らし合わせると、吸着分配特性は、分子量よりも沸点で境界分けをするほうが適当であることがわかった (図 6)。大まかではあるが、充填剤重量 0.3g、通ガス量 8ℓ の条件では、Carbotrap C で吸着される LVOC は沸点が 170℃ 以上の化合物であり、Carbotrap B で吸着される SVOC は沸点が約 70℃ から 120℃ の化合物であり、沸点が 120℃ から 170℃ の化合物は LVOC と SVOC の両方に捕集されるといえる。

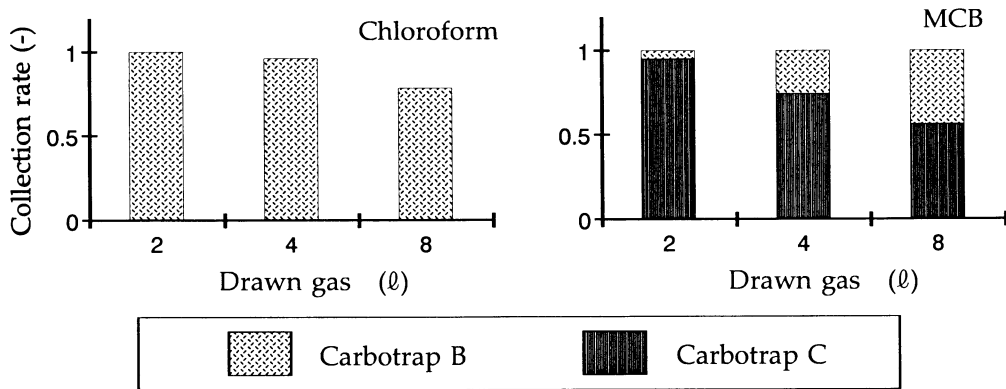


Fig. 5 Adsorptive distribution of chloroform and monochlorinated benzene to two trap tubes

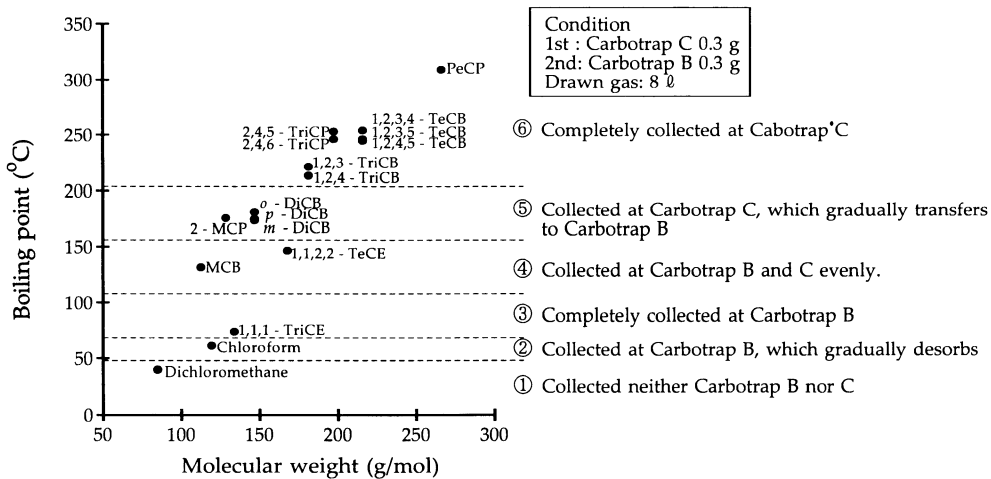


Fig. 6 Boundary of adsorptive distribution on a molecular weight-boiling point field

### 3.3 ドレイン通過効率

図7にCBsのドレイン（蒸留水）通過効率実験の結果を示す。ドレイン水中のCBsの分析は行わず、捕集管に捕集された化合物量をインピンジャー入り口で注入した化合物量で除した値を、捕集管に捕集された割合とした。インピンジャーの本数や水温にかかわらず、CBsのドレイン通過は良好であった。

一方、CPsは、図8に示すように、PeCP以外では、インピンジャー中の水のpHに大きく影響を受け、pH1に調製したドレインでは、約20%の通過効率があったが、ドレイン水がアルカリ性の場合には、通過効率が低下した。このことより、水中でイオン性の解離をすることによって、CPsがドレイン水に溶解するものと推定され

た。

ドレイン通過効率が低くなる理由としては、水中に溶解することと、冷却に伴う凝縮が考えられる。沸点が250℃付近のTeCBであっても、ドレイン通過効率はほぼ100%であったが、沸点が約310℃のPeCPで観察された低いドレイン通過効率は、冷却凝縮によるものであると考えられる。なぜならば1,2,3,4-TeCBとPeCPの水溶解度は、それぞれ、7.8および14mg/l<sup>12)</sup>と同レベルであり、水溶解度の違いでは、ドレイン通過効率の違いを説明できないと考えられるからである。さらに、両者の常温での飽和蒸気圧は、4 (Pa) および0.00415 (Pa)<sup>12)</sup>であるので、この違いによって、ドレイン通過効率が大きく異なるのだと考える。また、図8においても、PeCPのドレ

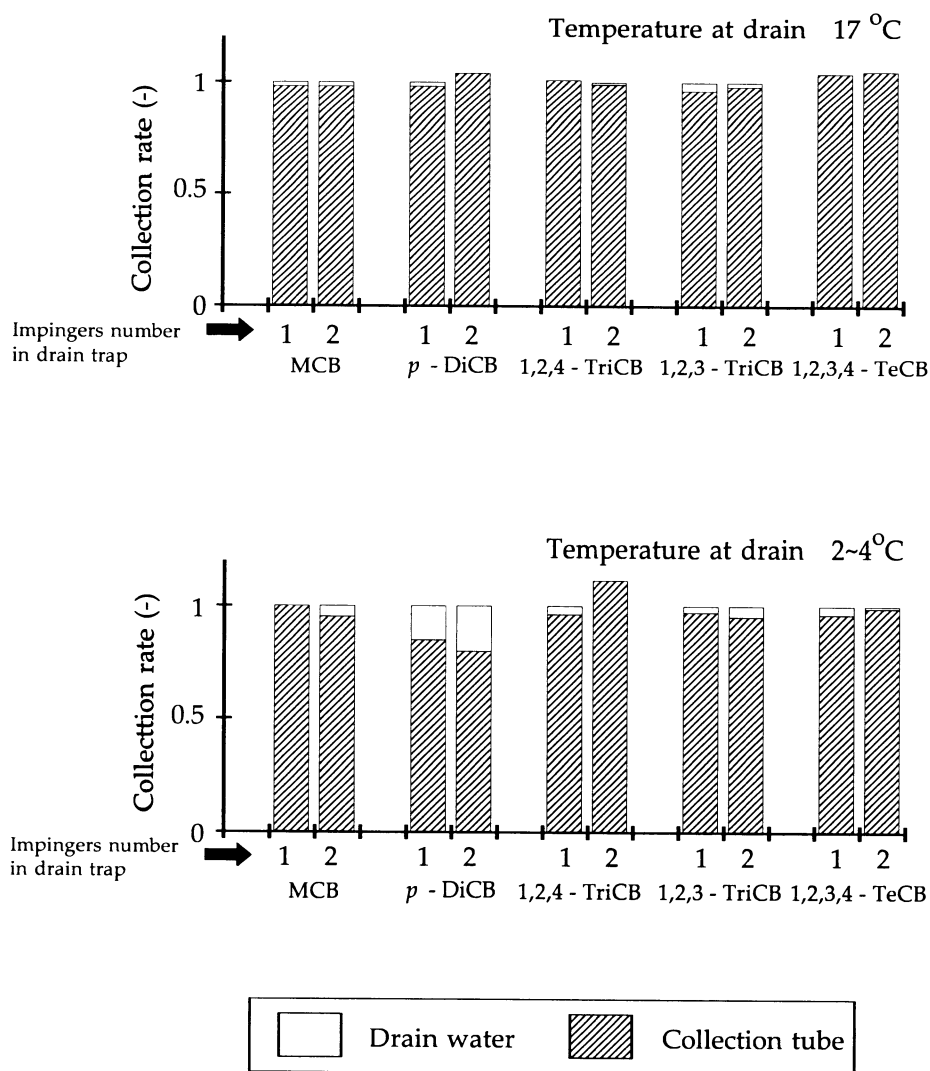


Fig. 7 Passage efficiency of chlorinated benzenes through the drain trap

イン通過効率が pH の影響を受けない様子が見られ、水中での解離・溶解によるドレインへの捕集ではないことの傍証となり得る。従って、SLVOCl のサンプリングドレインでは、ドレインを通過する化合物の沸点は、おそらく 300℃ よりも低く、270~280℃ 付近が上限であると予想される。

CBs, CPs およびダイオキシン類のドレインの通過効率については、これまで、いくつかの研究報告がなされている。縄野ら<sup>13)</sup>は、焼却排ガスからの CBs と CPs のサンプリングを行い、CBs はほぼ全量がドレインを通過し、CPs は、ほぼ全量がドレインに捕集されていることを報告しており、本研究の結果と同一である。

渡辺ら<sup>14)</sup>は、排ガスをドレインに導入すると CPs が定量的に捕集されるとしている。一方、橋本ら<sup>15)</sup>は、排ガス中の CPs を連続測定する装置を開発し、排ガス中の水分をドレインで除去してから、装置に導入している。両者を総合すると、排ガス中の CPs はドレインに相当量捕集されるが、一部は、ドレインを通過する。本研究の結果も、この考察を支持しており、ドレイン水が酸性であれば、ドレインに進入した CPs (PeCP を除く) の 20% がドレインを通過する。

ダイオキシン類のサンプリングは、氷冷したドレインを通過の後、吸着捕集部にガスを導入する。加藤ら<sup>16)</sup>は、サンプリングしたダイオキシン類のほとんどが氷冷したドレイン中で捕集されていることを報告している。このことは、本研究で、PeCP (沸点 309~310℃) が冷却凝縮してドレインに捕集されると考察したこと、一致する。

### 3. 4 有機ハロゲン化合物の指標としての有効性

これまで、筆者らは、この方法を用いて都市ごみ焼却処理施設での排ガス中 SLVOCl を計測してきた<sup>6,7)</sup>。約 10 分のサンプリング (2 ℓ/min で 10 分間) と、数分の計測時間で結果を得ることができる。LVOCl はダイオキシン類と良好な相関をもつが、SVOC とダイオキシン類との相関は低いことを見いだした。ダイオキシン類のように、高沸点の有機塩素化合物が、SVOC (沸点 70~170℃) よりも LVOCl (沸点 120~約 270℃) と高い相関を持つことは、容易に推察できる。この考え方は、ダイオキシン類と同様のサンプリングを行い、その祖抽出液中のハロゲン量を定量する SNVOX<sup>®</sup>と同様である。SNVOX は、沸点 240℃ 以上の化合物のハロゲンを計測対象としており、LVOCl よりもダイオキシン類との相関がよいようである。しかし、SNVOX の計測は、ダイオキシン類と同様のサンプリングを必要とし、迅速性、簡便性という点では、本研究で開発しているバリエー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光分析法を用いた LVOCl 計測の方が、有利と考える。

焼却でのダイオキシン類が、生成される無数の有機塩素化合物のうちの一部にすぎないことを考えると、施設の維持管理の道具として、汎用的に使用されることは、効果的である。燃焼状態のモニタリングは、CO 計による方法が簡単であるが、有機塩素化合物に特徴的な *de novo* 合成の進行具合をモニタリングする方法として、LVOCl は有効である<sup>17)</sup>。すなわち、燃焼状態が良好であるにもかかわらず、LVOCl が上昇してくれば、ボイラー部や沿道に堆積した灰の表面で、*de novo* 合成が活発化している可能性があり、定期的な清掃の目安になると考

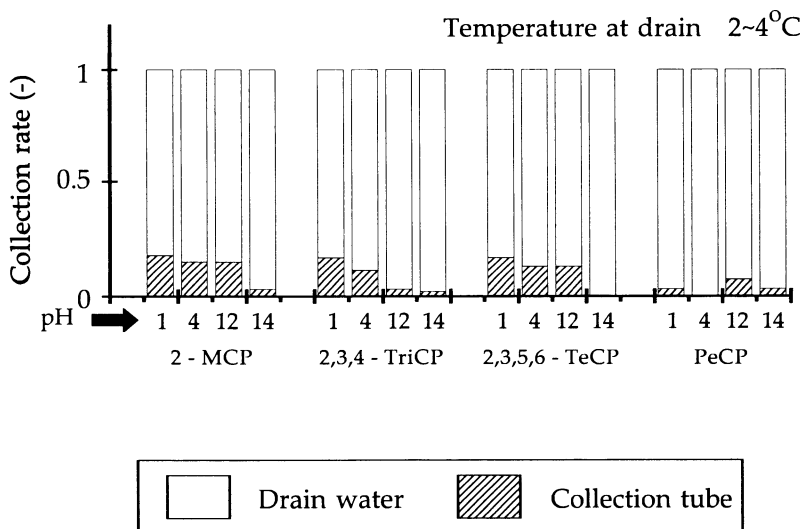


Fig. 8 Passage efficiency of chlorinated phenols through the drain trap

えられる。

## 要約

排ガス中の中-低揮発性有機塩素化合物を定量する際に、どのような物質が、捕集管に捕集されているのかを調べるため、モデル化合物としてクロロベンゼン類 (CBs) とクロロフェノール類 (CPs) を用いて、異なる化合物の相対応答、Carbotrap C と Carbotrap B を直列につないだ場合の吸着分配およびドレインの通過効率を調べた。相対応答は、異なる有機塩素化合物であっても、塩素原子の量に比例して、化合物の構造に依存しない。充填剤重量0.3g、通ガス量8ℓの条件では、Carbotrap C に捕集される化合物の沸点は170℃以上、Carbotrap B に捕集される化合物のそれは70~120℃であり、沸点が120~170℃の化合物は、両捕集管に同程度ずつ吸着保持される。ドレイン通過効率は、CBs については良好であったが、CPs はドレイン水に溶解し通過効率は低く、また、pHの影響を受けた。PeCPのドレイン通過効率がpHの影響を受けずに非常に低かったことから、沸点300℃以上の化合物は、ドレイン中で冷却されて凝縮するものと考えられた。

## 文献

- 1) Stieglitz, L., Vogg, H., Zwick, G., Beck, J. and Bautz, H.: On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere*, **23**, 1255-1264 (1991)
- 2) 川本克也, 今泉隆志, 藤吉秀昭, 田中 勝: 焼却排ガス中ダイオキシン類低減管理への有機ハロゲン化合物濃度総括測定値の適用, 環境システム計測制御学会誌, **8**, 31-41 (2003)
- 3) Kato, M., Urano, K. and Tasaki, T.: Development of semi- and nonvolatile organic halogen as a new hazardous index of flue gas. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4071-4075 (2000)
- 4) 渡辺信久, Buscher, W. and Boehm, G.: バリヤー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法によるフッ素, 塩素, 臭素及びヨウ素の定量, 分析化学, **50**, 163-167 (2001)
- 5) 渡辺信久, 高倉晃人, 福山丈二: 燃焼管理指標としての排ガス中 TOX に関する研究, pp772-774, 第13回廃棄物学会研究発表会 講演論文集 (2002)
- 6) 渡辺信久, 高倉晃人, 村谷陽子, 水谷 聡, 高月 紘: バリヤー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ原子発光分析を用いた焼却排ガス中の低-中揮発性有機塩素の測定とダイオキシン類との相関, pp630-631, 第12回環境化学討論会講演論文集 (2003)
- 7) Takakura, A., Watanabe, N. and Fukuyama, J.: Monitoring study of semi and low volatile organic halogen as the indicator of PCDD/Fs in the stack gas at a municipal waste incineration plant. *Organohalogen compounds*, **60**, 501-504 (2003)
- 8) Pedersen-Bjergaard, S. and Greibrokk, T.: On-column bromine- and chlorine-selective detector for capillary gas chromatography using a radio frequency plasma. *Anal. Chem.*, **65**, 1998-2002 (1993)
- 9) Ryan, D.A., Argentine, S.M. and Rice, G.W.: Helium discharge detector for quantitation of volatile organohalogen compounds. *Anal. Chem.*, **62**, 853-857 (1990)
- 10) Asp, T.N., Pedersen-Bjergaard, S. and Greibrokk, T.: Determination of chlorinated and brominated micropollutants by capillary gas chromatography coupled with on-column radio frequency plasma atomic emission detection. *J. High Resol. Chromatogr.* **20**, 201-207 (1997)
- 11) 環境庁化学物質研究会: 「環境化学物質要覧」, 丸善 (1988)
- 12) Mackay, D.: *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach*. 2<sup>nd</sup> Edition, Lewis Publishers (2001)
- 13) 縄野圭一, 五味保城, 武谷 亮: 廃棄物焼却炉排ガス中のクロロベンゼン・クロロフェノール類の迅速分析方法, pp780-782, 第12回廃棄物学会研究発表会 講演論文集 (2001)
- 14) 渡辺征夫, 工藤雅子, 寺島千晶, 山崎一彦, 秋田良子, 古野正浩, Bathini Madhusree, 池口 孝, 後藤純雄: 焼却炉排ガス中のクロロフェノール類の液体クロマトグラフィーによる連続測定 (I) 採取・分析条件の検討と凝縮水捕集型/自動連続測定装置の開発, 環境化学, **13**, 739-752 (2003)
- 15) 橋本雄一郎, 山田益義, 菅 正男, 木村宏一, 坂入 実, 田中真二, 水本 守, 阪本将三: 大気圧化学イオン化イオントラップ型質量分析計を用いる有機塩素化合物のオンライン測定, 分析化学, **49**, 49-54 (2000)
- 16) 加藤みか, 浦野紘平: 排ガス中ダイオキシン類の効率的なサンプリング方法, 廃棄物学会論文誌, **11**, 155-163 (2000)
- 17) 高倉晃人, 福山丈二, 渡辺信久: *de novo* 合成モニタリングへの試み, pp762-764, 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集 (2003)