

## プラズマクロマトグラフィー・高速液体クロマトグラフィー連結システムの開発と環境分析への応用

Development of a plasma-chromatography/high-performance-liquid-chromatography system and its application to environmental analysis

代表研究者	京都大学理学部教授	波多野 博 行
	Prof., Faculty of Sci., Kyoto Univ.	Hiroyuki HATANO
協同研究者	京都大学理学部助教授	志 田 忠 正
	Assoc. Prof., Faculty of Sci., Kyoto Univ.	Tadamasa SHIDA
	京都大学理学部講師	槇 田 勉
	Instructor, Faculty of Sci., Kyoto Univ.	Tsutomu MAKITA
	京都大学理学部助手	六 鹿 宗 治
	Assist. Prof., Faculty of Sci., Kyoto Univ.	Souji ROKUSHIKA
	京都大学理学部技官	村 上 文 子
	Assist., Faculty of Sci., Kyoto Univ.	Fumiko MURAKAMI
	カナダ国ウォータールー大学教授	F.W. KARASEK
	Prof., Dept. of Chem., Univ. of Waterloo	Francis W. KARASEK

In the course of development of a gas-chromatography-plasma-chromatography-mass-spectrometry-computer system and a high-performance-liquid-chromatography-plasma-chromatography-mass-spectrometry-computer system, a high-performance-liquid-chromatography system has been investigated for the developing, and application of this system to environmental chemical analysis has been studied on several basic problems.

For this investigation, a plasma-chromatograph, Phemto-Chem-100, PCP Inc., U. S. A., was equipped under sponsoring of a grant from the Ministry of Education of Japan. This instrument enable to analyze pico-gram or femto-gram amounts of organic and bio-compounds.

A new procedure for simplifying of and increasing amounts of reactant ions was proposed in this study, using a mixed carrier gas of nitrogen with a minute amount of ammonia. The reduced mobility  $K_0$  was expressed as  $d/Et \cdot 273P/T760$ , where  $d$  represents drift distance in cm;  $E$ , potential in  $V\text{ cm}^{-1}$ ;  $t$ , drift time in sec;  $P$ , pressure in torr; and  $T$ , temperature in K.

Alkyl amines; ethyl, *n*-propyl-, *n*-hexyl-, *n*-heptyl-, *n*-decyl-, *n*-dodecyl-, and *n*-tetradecyl-, were analyzed by this plasma chromatographic technique with good results. Nitrogen-containing heterocyclic compounds; pyridine,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -picolines, 2-methyl-pyridine, luthidine, 2,4,6-collidine, 2-chloro-, 2-bromo-, 3-bromo-, 4-benzyl-pyridines, *N*-ethyl- and *N*-(3-aminopropyl)- morpholines, pyrrolidine, piperidine and  $\alpha$ -pipercoline, were analyzed by the same manner and relationships between molecular structure and behaviors of positive-ions of these compounds were discussed.

Amino acid derivatives; methylthiohydantoin, phenylthiohydantoin, and pentafluorophenylthiohydantoin, were analyzed by plasma chromatography. Reduced mobilities and molecular structures of positive ions of these derivatives were discussed.

Polyaromatic compounds were also analyzed in success.

Micro-capillary columns of high performance liquid chromatography have been developing for this investigation, where a micro-capillary column, 0.050 mm dia. and 5 to 10 m in length, was usually used and good results were obtained on polyaromatic compounds and

fatty acid esters.

Application of plasma chromatography and high performance liquid chromatography to environmental chemical analysis was carried out on air-borne particulate matters of polluted air, organic solutes in water of river and lake, and soil materials.

A plasma-chromatography-micro-capillary-high-performance liquid-chromatography system has been developing, and a plasma chromatography-mass-spectrometry system is also under investigation for development of a gas-chromatography-plasma-chromatography-mass-spectrometry-computer system and a high-performance-liquid-chromatography-mass-spectrometry-computer system. Many kinds of applications of these systems to environmental analysis are expected for further progress of these analysis.

## 研究目的

ガスクロマトグラフィー・プラズマクロマトグラフィー・質量分析の連結システム、および高速液体クロマトグラフィー・プラズマクロマトグラフィー・質量分析の連結システムをいずれもコンピューター化して完成する開発研究のうち、未だ全く手がつけられていない高速液体クロマトグラフィーとプラズマクロマトグラフィーとの連結システムを開発し、これを環境分析へ応用することが本研究の目的である。

この目的を完遂するためには、プラズマクロマトグラフィーの基礎的条件を検討することが必要であるばかりでなく、その応用についても多くの試みを成功させなければならない。また、高速液体クロマトグラフィーに関してはそのマイクロ化、キャピラリー化が必須である。

本研究においては、まずプラズマクロマトグラフを設置し、これを用いてそれによる分析条件を検討し、多くの化合物を対象としてそれらの超微量分析を行なうものである。また、高速液体クロマトグラフィーのマイクロ化のためにマイクロカラムやキャピラリーカラムの開発を行ない、さらにこれに必要な微量高感度検出器を製作して、マイクロ高速液体クロマトグラフやキャピラリー高速液体クロマトグラフを完成するものである。

## 研究経過—成果

### 1. プラズマクロマトグラフの設置

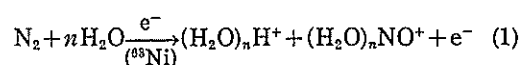
本研究に用いたプラズマクロマトグラフは米国 PCP 社製 Phemto-Chem-100 型の装置で、昭和 53 年度文部省科学研究費一般研究 (A) の補助により設備されたものである。

この装置は常圧下、気相でイオンの電気泳動を行なう装置である。特徴は多種類の化合物の超微量分析ができることである。窒素や空気をキャリアーガスとして放射性ニッケル  $^{63}\text{Ni}$  の  $\beta$  線でこれをイオン化し、生成したキャリアーガスイオンを試料の化合物分子と反応させて複合分子イオンとし、これを直流電場に導いて窒素ガス中でドリフトさせ、試料成分の分子イオンのドリフト時間、すなわち移動度の差を利用して試料の成分化合物の分離・定性・定量を行なうものである。これらの操作はいずれも常圧で行なわれるという特色があり、これがこの装置の著しい高感度の原因となっている。ほとんどあらゆる単体や化合物の分析に利用でき、その検出感度はピコグラム (pico gram, pg,  $10^{-12}$  g) にも達する。

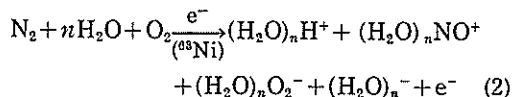
この装置はイオン分子反応や電子捕獲反応のような基礎化学的研究にはいうまでもなく、味や匂いのような化学の未開拓分野への応用や、さらに環境分析、宇宙化学分析などに広い応用が期待されている。

### 2. プラズマクロマトグラフィーの基礎的条件の検討

反応イオンを作るキャリアーガスには、ふつう高純度の窒素ガスが用いられるが、これには極微量の水蒸気が含まれていて、これがイオン化源の放射性同位元素  $^{63}\text{Ni}$  の放射する 0.06 MeV の  $\beta$  線の照射を受けて、式 (1) に従って正イオン  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  や  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$  と電子  $e^-$  が生成する。



また、キャリアガスに空気を用いると、式(2)に従ってさらに負イオンの  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$  や  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  なども生成する。



これらのイオンに含まれる水分子の数  $n$  はキャリアガス中に含まれる水蒸気の含量により、ふつう 1, 2, 3, ... の値をとる。

本研究においては、単一の、しかもなるべく多量の反応イオンを生成させることが望ましいので、窒素ガスに微量のアンモニアの蒸気を含ませて、反応イオンとしてアンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  のみが得られるように工夫した。この場合の反応イオンのプラズマクロマトグラムを図1に、また、生成したイオンの質量数と相対強度を表1に掲げる。

試料は直接試料瓶のヘッドスペースよりマイクロシリンジで採取するか、あるいは溶液として白

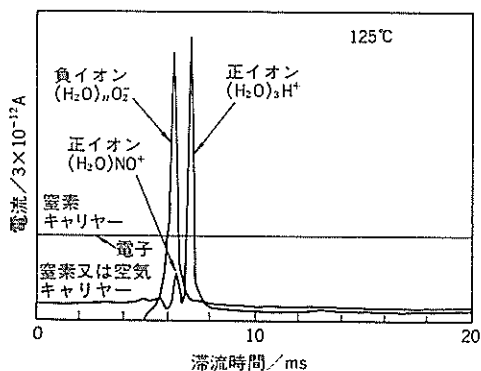


図1. 反応イオンのプラズマクロマトグラム

表1. 窒素のキャリアガスにアンモニアを混入したとき得られる反応イオン

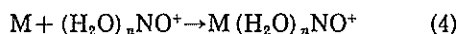
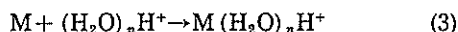
$m/e$	反応イオン	相対強度
18	$\text{NH}_4^+$	33
36	$(\text{H}_2\text{O})\text{NH}_4^+$	5
46	$(\text{N}_2)\text{NH}_4^+$	8
64	$(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)\text{NH}_4^+$	1
74	$(\text{N}_2)_2\text{NH}_4^+$	4
102	$(\text{N}_2)_3\text{NH}_4^+$	1

$$K_0 = 2.93$$

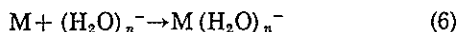
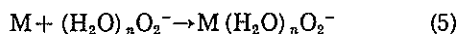
金線に乗せた後溶媒を蒸発させて添加する方法を用いる。ピークの移動度は Reduced Mobility:  $K_0 = d/Et \cdot 273P/T760$  で表す。ここに  $d$  はドリフト距離 (cm),  $E$  は電場の電位 ( $\text{V cm}^{-1}$ ),  $t$  はドリフト時間 (sec),  $P$  は圧力 (Torr),  $T$  は絶対温度 (K) である。

プラズマクロマトグラフィーにおける試料分子のイオン化機構は反応器内での反応イオンと注入された微量の試料分子とのイオン分子反応で、これによって複合分子イオンを生成する。これらの反応を式(3)~(7)で示す。

正イオンの場合:



負イオンの場合:



### 3. アルキルアミンのプラズマクロマトグラフ

イ-

プロトン親和力の大きいアミン類は水の反応イオンからのプロトン移動が極めて容易に起きるのでそのイオン化が容易である。アミン類の典型的な例として数種のアルキルアミンの分析を行なった。その結果の一例を図2に掲げる。

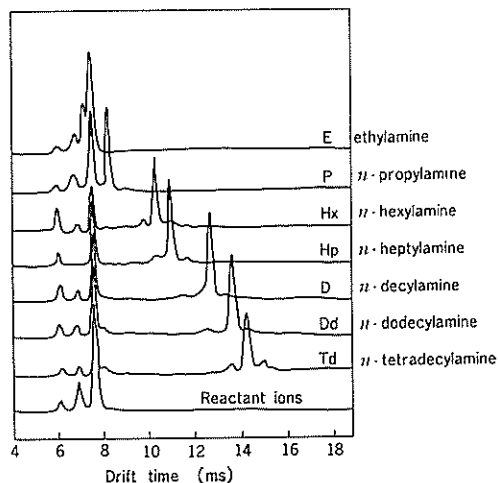


図2. アルキルアミンのプラズマクロマトグラム

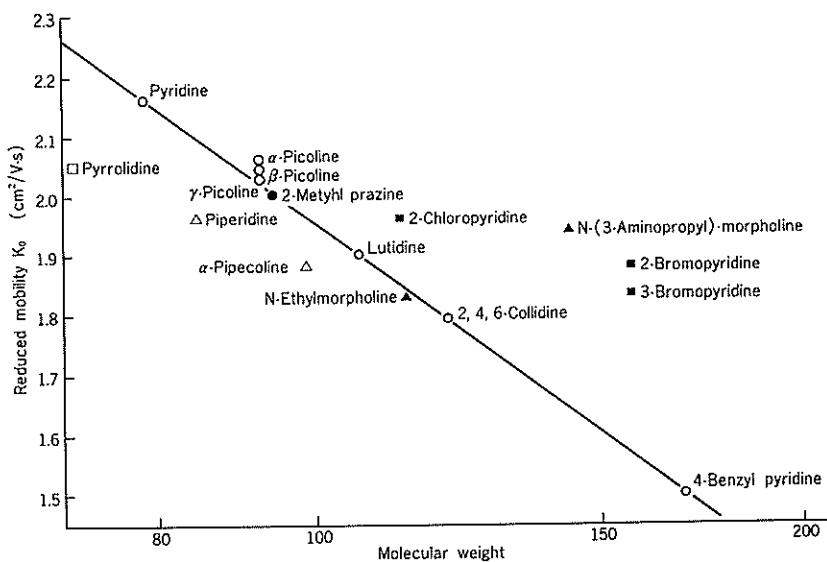


図 3. 含窒素異節環化合物の分子量と移動度との関係

#### 4. 窒素含有異節環状化合物のプラズマクロマトグラフィー

複雑なアミン類の例として窒素含有異節環状化合物についてプラズマクロマトグラフィーによる分析を行ない、これらの化合物の正イオンの挙動と分子構造との関係を検討した。

ピリジンおよびこれにメチル基を1~3個導入した一連の化合物について種々の温度での Reduced Mobility:  $K_0$  の値を求めた。ピコリンの構造異性体である  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -ピコリンはほとんど同じ  $K_0$  値を与えた。ルチジンについても同様な結果が得られた。すなわち、2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, ルチジンのそれぞれの  $K_0$  値に差は認められなかった。これらの化合物とともにコリジン、4-ベンジルピリジンなどの種々のピリジン誘導体について、 $K_0$  値に対して分子量の対数をプロットすると図3に示すようによい直線関係が得られた。環内に二つの窒素を含む不飽和環状化合物であるダイアジン誘導体についても、分子量の近いピリジン誘導体とほぼ同じ  $K_0$  値を得た。一方、飽和環状化合物であるピロリジン、ピペリジン、あるいはピペコリンの場合には、これらの分子量に対応する不飽和環状化合物に比して小さな  $K_0$  値を示した。すなわち同一分子量でも、不飽和化合物は

飽和化合物に比して遅く泳動していることを見いだした。この関係は直鎖状アミン類の結果と比較するとより一層明らかになり、鎖状アミンの場合はさらに小さな  $K_0$  値を示した。逆に種々のハロゲン化ピリジンの場合には、対応するメチル化ピリジンの分子量から予想されるよりもかなり大きな  $K_0$  値を示した。このような結果に対しては分子の形状と大きさ、ひいては衝突断面積の違いによって、同一分子量の化合物であっても、泳動速度に差異が生じるものであると説明することができる。しかしながら、不飽和環状化合物の中でも、ピリジンのようなアミンとベンゼン系炭化水素とを比べると、一般に同じ分子量ではアミンの方が  $K_0$  がかなり小さく、遅く泳動することが見られた。この点に関してはまだよく説明することができない。

ハロゲン化ピリジンについて、例えば2-ブromピリジンと3-ブromピリジンでは前者の方が速く泳動することを見いだしたが、このように異性体によって異なる  $K_0$  値を与えることが観測された。

#### 5. アミノ酸誘導体のプラズマクロマトグラフィー

アミノ酸のメチルチオヒダントイン、フェニル

チオヒダントイン、およびペンタフルオロフェニルチオヒダントイン誘導体については、正イオンは1〜数個のピークを与えた。主なピークを分子イオンとみて、これらの $K_0$ 値を分子量の対数に対してプロットすると、かなりよい直線関係が得られた。これを詳しくみると、例えば分子量の等しい異性体であるロイシン、イソロイシン、およびノルロイシンと、これらにほぼ等しい分子量のアスパラギンのそれぞれの誘導体とは、互いに異なる $K_0$ 値を与えた。すなわち、イオンの移動度はかなり大きな分子のごく一部の構造の差異によっても影響を受けるものであることが示された。また、セリン、トレオニン、チロシンなどのような水酸基を含むアミノ酸では分子量から予想されるよりもやや速く移動することが見いだされた。リジン、アルギニンおよびトリプトファンについては誘導体の種類によって単一のピークを示す場合と複雑なスペクトルを示す場合とがみられた。アスパラギン酸とグルタミン酸では、試料の導入後時間とともに変化する複雑なスペクトルを与

え、一定時間後には対応する酸アミドであるアスパラギンとグルタミンよりもそれぞれ大きい $K_0$ 値のピークを示した。このことはこれらのアミノ酸とアミドとの間に分子量に大差のないことと、グリシン、アラニン、バリンなどの誘導体の $K_0$ 値と比較して、この現象は試料導入部の内壁に付着した試料分子の熱分解に起因すると考えられる。

一般にこれらの各誘導体の間では、 $K_0$ 値と分子量の対数との直接的な関連は個々のアミノ酸についてみることはできず、この場合にも移動度に対する導入した基の形状と大きさの影響が顕著にみられた。

#### 6. 多環芳香族化合物のプラズマクロマトグラフィー

多環芳香族化合物の中には発癌性を有するものもあり、また環境試料、特に汚染大気粉塵中にも多く見いだされるところから、生物化学的にも環境化学的にも注目される化合物である。そこでナフタセン、ナフトレン、ピレン、アントラセンお

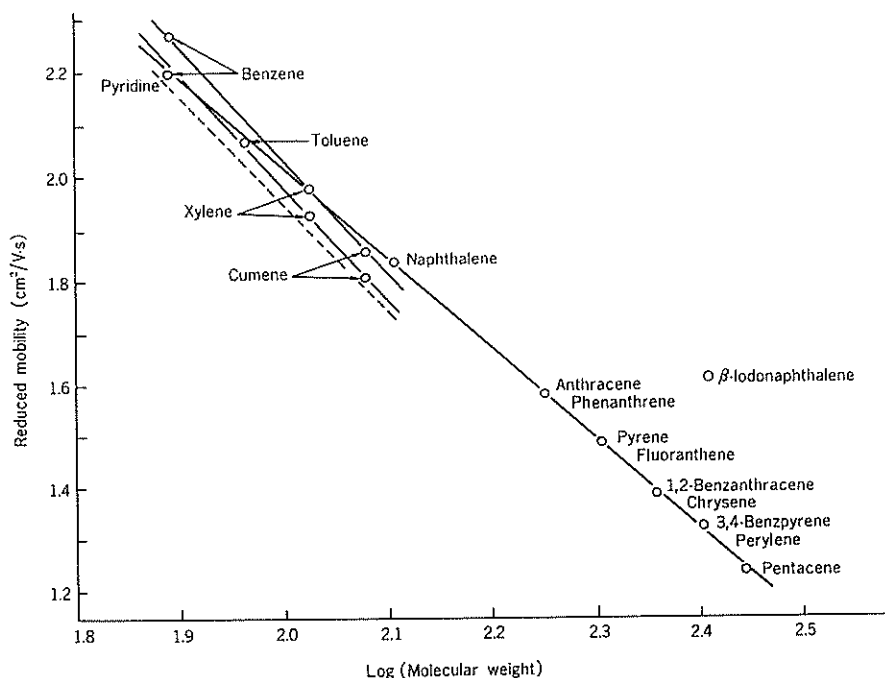


図 4. 多環芳香族化合物の移動度と分子量の関係

よびそれらの種々の誘導体について分析を行なった。これらの化合物の  $K_f$  値と分子量の対数との直線関係は図4に示される。

#### 7. 高速液体クロマトグラフのマイクロ化とキャピラリー化

現在用いられている高速液体クロマトグラフの分析用カラムの大きさは、内径 2~5 mm、長さ 10~50 cm の金属製またはガラス製の管のものが多く、本研究においては、これをマイクロ化し内径 0.25~0.5 mm、長さ 10~30 cm のテフロン製の管のものを用いた。これによって、高速液体クロマトグラフとプラズマクロマトグラフを連結した場合、前者から後者へ送入する試料の量を極めて少なくすることができる。また、移動相の流量も 10  $\mu\text{l}/\text{min}$  以下であり、これは両者の連結には欠くべからざる条件となるものと考えられる。

さらに、プラズマクロマトグラフへの連結を考慮に入れて、中空のマイクロキャピラリーカラムの開発を行なった。本研究において種々の製作条件

を検討した結果、キャピラリー内壁をエッチングしてホイスカー（ひげ）を生やす方法により、シリカ微粒子を内壁にコーティングした逆相分配結合型のオクタデシルシランカラムの製作に成功した。このカラムは内径約 0.050 mm、長さ 5~10 m のものである。このカラムを用いて分析する場合の流速は 1~2  $\mu\text{l}/\text{min}$  程度で、検出器は超小型の紫外検出器を製作して用いた。この方法によってベンゼン誘導体や脂肪族カルボン酸を分析した。後者の場合は紫外吸収が弱いので誘導体化試薬として *p*-プロモフェナシルブロマイドを用いこれのエステルとして検出した。結果の一例を図5、6に示す。

#### 8. プラズマクロマトグラフィーと高速液体クロマトグラフィーの環境化学分析への応用

環境化学分析への応用のうち、本研究が目的としたものは大きく分けて、気圏、とくに大気中の不安定微量物質の分析、水圏、とくに河川池湖沼海水中の微量有機物質の分析、および地圏、とく

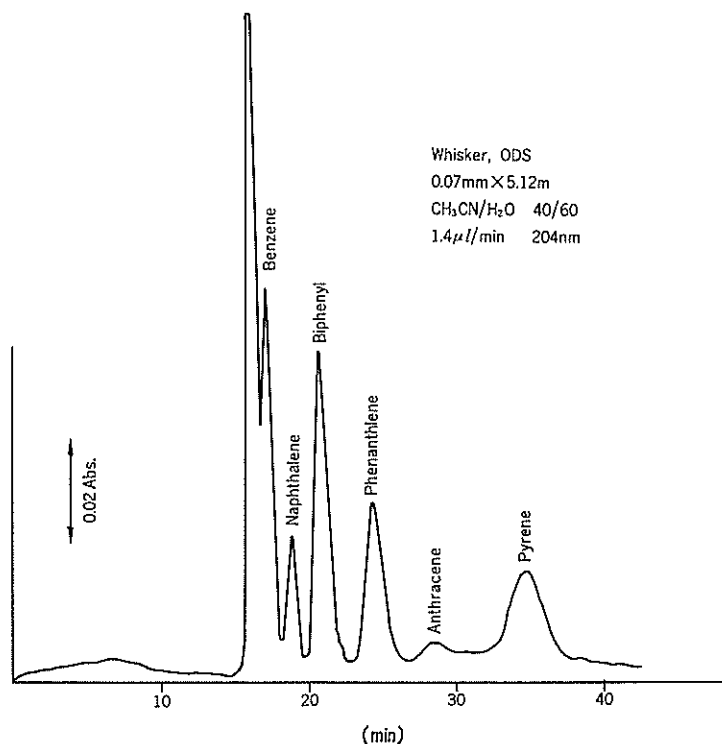


図5. ホイスカー・水ガラス ODS カラムによるベンゼン誘導体の分離

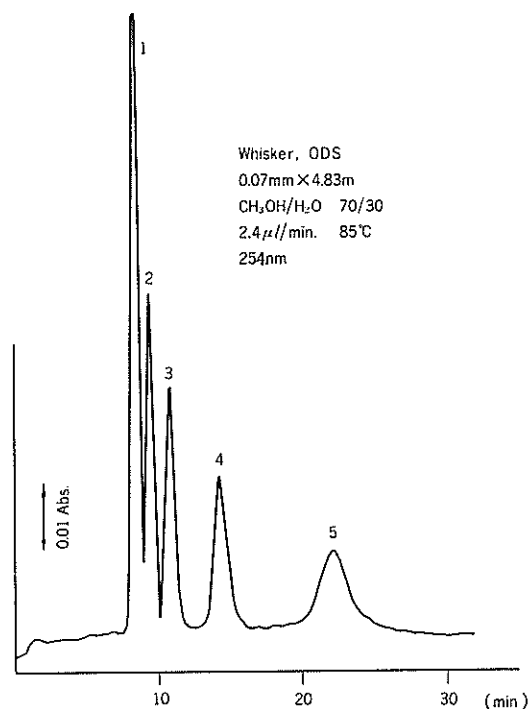


図 6. ホイスクー・水ガラス ODS カラムによる脂肪酸カルボン酸のフェナシルブロマイド誘導体の分離

に土壌中の有効および有害物質の分析，などである。汚染大気粉塵中のラジカルの分析はとくに光化学スモッグの発生機構との関連において，水中の有機物質の分析は琵琶湖，宝が池，賀茂川などの汚染や富栄養化による赤潮の発生の問題の解明のために，そして土壌中の無機および有機成分の分析は九州都城地区の土質の改良を目的として，それぞれ基礎的検討を行なった。

#### 9. プラズマクロマトグラフと高速液体クロマトグラフとの連結システムの開発

プラズマクロマトグラフはガスクロマトグラフや高速液体クロマトグラフと連結すれば，その高感度の検出器として働くことができる。また，複雑な成分の分析になるとプラズマクロマトグラフによる分析だけでは困難であるので，ガスクロマトグラフや高速液体クロマトグラフであらかじめ分離した成分についてプラズマクロマトグラフによる検出を行なう。ガスクロマトグラフの検出器として用いられる熱伝導度検出器や

フレイムイオン化検出器より，プラズマクロマトグラフははるかに検出感度が高いので，優れた検出器として働くことができる。液体クロマトグラフにおいてもプラズマクロマトグラフを検出器として用いれば同様な高感度の検出が期待できる。先に述べたように，プラズマクロマトグラフにおいては，液体や固体の試料はその密閉容器中のヘッドスペースからサンプリングすることができるし，また，溶液の場合も白金線でサンプリングすることができる。高速液体クロマトグラフにおいてもカラムがマイクロキャピラリー化され，分離された試料のこの程度の微量がプラズマクロマトグラフへ導入されるならば，両者の連結システムによるオンライン分析が可能となる。

ガスクロマトグラフとプラズマクロマトグラフとの連結システムは既に成功している。高速液体クロマトグラフとプラズマクロマトグラフとの連結は前者のマイクロキャピラリー化の完成をまっで行なう。その連結システムのブロックダイヤグラ

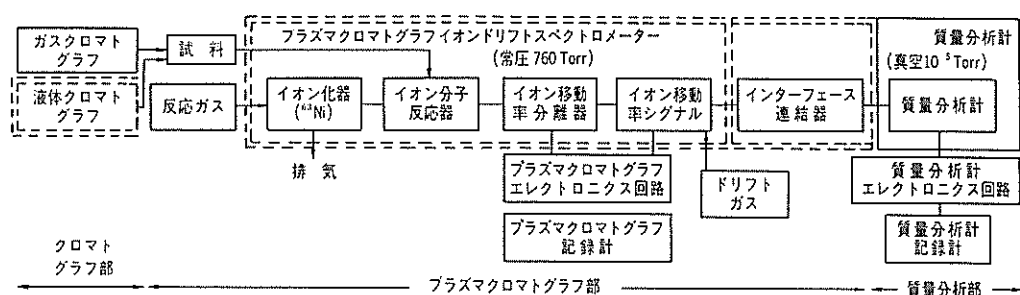


図 7. GC-PC-MS-COM, HPLC-PC-MS-COM システムの構想図

ムを図7に掲げる。

### 今後の課題

本研究はガスクロマトグラフィー・プラズマクロマトグラフィー・質量分析の連結システム、および高速液体クロマトグラフィー・プラズマクロマトグラフィー・質量分析の連結システムをいずれもコンピューター化して完成する一連の開発研究の一環をなすものである。これらの個々の方法は、いずれもそれぞれ特徴を有し、それぞれの長所に応じて広く利用されているのである。そのうち、クロマトグラフィーは分離・定性・定量の分析の重要な主操作を系統的にやってくる優れた方法であるが、一般に、クロマトグラフィーは定性分析に弱く、これを補うのに機器分析、とくにスペクトル分析、すなわち、紫外・可視・赤外スペクトル分析法、質量分析法、および核磁気共鳴分析法などがクロマトグラフィーと結合させて用いられる。これらは一貫して連結されたオンラインのシステムとしてコンピューター化された系統的分析法として確立されることが望ましい。

これらのうち、ガスクロマトグラフと質量分析計との連結システムはすでに実用化の域に達しており、マイクロプロセッサ付きの優れた装置が広く利用されている。一方、高速液体クロマトグラフと質量分析計との連結システムは巧妙なインターフェースが工夫され化学イオン化型質量分析計を用いてその開発が成功した。ガスクロマトグラフのそれと同様に実用化され広く応用される日も間近とみられる。プラズマクロマトグラフとガスクロマトグラフとの連結システムは本研究の協力者 F. W. Karasek と六鹿宗治らによって報告

されたところである。本研究が目的とした高速液体クロマトグラフとプラズマクロマトグラフとの連結システムは本研究におけるマイクロキャピラリー高速液体クロマトグラフの完成と、本研究の協力者 F. W. Karasek らのインターフェースの完成とが相まって、完成する計画である。

プラズマクロマトグラフィーで分離された成分は、最終的には質量分析計による質量の測定によって正確な同定が期待される。本研究で用いたプラズマクロマトグラフの製作に当たった米国 PCP 社ではプラズマクロマトグラフと質量分析計とを連結させた装置 Phemto-Chem-MMS-160 型を完成している。本研究においては文部省科学研究費特定研究「トレースキャラクタリゼーション」の補助により電子科学社製 MD-07 型 MS 検出器を連結するプラズマクロマトグラフィー・質量分析連結システムの開発研究が、本研究の代表者らによって行なわれている。

このように部分的にオンラインの連結が成功したとしても、それがそのまま当初に述べた全システムの完成に結びつかないことはいうまでもない。ことにこのシステムの特徴は超微量量のためにプラズマクロマトグラフが組み込まれていることで、ピコ秒 ( $10^{-12}$ ) グラムとかフェムト ( $10^{-15}$ ) グラムとかの極微量の測定ができることである。

### 発表論文

- 1) 波多野博行: プラズマクロマトグラフ, 分析機器, 10 (3), 143 (1972).
- 2) 波多野博行: プラズマクロマトグラフィーの進歩, 日本分析化学会近畿支部編, 最新の分析化学 25, 微量分析の新傾向, p. 123 (1974) 化学同人.



- 3) 波多野博行: “プラズマクロマトグラフィー, その基礎と応用”(1974), マネジメント技研.
- 4) 波多野博行: プラズマクロマトグラフ, ぶんせき, 5, 280 (1976).
- 5) F. W. Karasek, H. H. Hill, Jr., S. H. Kim, and S. Rokushika: Gas Chromatographic Detection Modes For The Plasma Chromatograph, *J. Chromatogr.*, 135, 329 (1977).
- 6) S. H. Kim, F. W. Karasek, and S. Rokushika: Plasma Chromatography With Ammonium Reactant Ions, *Anal. Chem.*, 50(1), 152 (1978).
- 7) F. W. Karasek, S. H. Kim, and S. Rokushika: Plasma Chromatography of Alkyl Amines, *Anal. Chem.*, 50(14), 2013 (1978).
- 8) 波多野博行: 基礎化学の立場から見た大気汚染—特に光化学スモッグの発生機構, 環境科学総合研究報告, p. 201 (1978).
- 9) 波多野博行: GC-PC-MS-COM, HPLC-PC-MS-COM システムの開発, ぶんせき, 2, 116 (1979).
- 10) 波多野博行: プラズマクロマトグラフィーとその応用, *IONICS*, 4, 8 (1979).
- 11) 波多野博行: プラズマクロマトグラフィー, 岩波講座「現代化学」, p. 490 (1980) 岩波書店.
- 12) H. Hatano, S. Rokushika, F. Murakami, and F. W. Karasek: GC-MS-COM-, HPLC-COM-Analysis and ESR-Measurements of Air-borne Particulate Matter, and Plasma Chromatography for the Analysis of Pollutants, Seventh Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants, 2-3-8, p. 42 (1979)Geneve.
- 13) 六鹿宗治, 波多野博行: 窒素含有異節環化合物のプラズマクロマトグラフィー, 日本化学会年会講演, 昭和 55 年 4 月, 大阪.
- 14) 大川貴史, 六鹿宗治, 波多野博行: 多環芳香族化合物のプラズマクロマトグラフィー, 日本化学会年会講演, 昭和 55 年 4 月, 大阪.
- 15) 波多野博行, 六鹿宗治, 和田啓男: 中空ガラスホイスカキャピラリーカラムの液体クロマトグラフへの適用, 第 23 回液体クロマトグラフ研究会研究発表会講演, 同要旨集, p. 9, 昭和 55 年 1 月, 京都.
- 16) 大川貴史, 六鹿宗治, 波多野博行: プラズマクロマトグラフィーによる含窒素異節環化合物及び多環芳香族化合物の微量分析, 日本分析化学会有機微量分析研究発表会講演, 昭和 55 年 6 月, 神戸.
- 17) 和田啓男, 六鹿宗治, 波多野博行: キャピラリーホイスカーカラムを用いる高速液体クロマトグラフィーによる有機微量分析, 日本分析化学会有機微量分析研究発表会講演, 昭和 55 年 6 月, 神戸.
- 18) Micro-capillary Liquid Chromatographic and Plasma Chromatographic Analysis of Picogram Amounts of Organic and Bio-molecules, 8th International Microchemical Symposium (1980) Aug., Graz.
- 19) 大島秀雄, 村上文子, 波多野博行: 液体クロマトグラフィーによる土壌養分の動態解析, 日本土壌肥科学雑誌, 49, 461 (1978).
- 20) N. Nohara, H. Hatano: High-Performance-Liquid-Chromatographic and Gas-Chromatographic-Mass-Spectrometric Analysis of Aqueous Organic Compounds in River and Lake Water, (unpublished data).