

## LED を用いた土壌成分センサー

横田 正幸・今井 浩二・山口 一郎

群馬大学工学部電気電子工学科 〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

### Optical Soil Nutrient Sensor Using LED Light Sources

Masayuki YOKOTA, Koji IMAI and Ichirou YAMAGUCHI

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjincho, Kiryu 376-8515

A compact sensor for measurement of soil nutrients is developed. The sensor consists of three LED light sources and a simple data I/O circuit. The wavelength of LED is chosen to fit for the absorption peak of chemical reagents whose color develops by reaction with soil nutrients. The sensor is applied for detection of five soil nutrients from color change caused by addition of chemical reagent in a plastic cell. The results are compared with those measured by spectrophotometer and good agreement has been observed. The resolution of  $1.0\text{--}20\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$  has been performed for standard samples of soil nutrients in a plastic cell of 5.5 mm in path length.

**Key words:** optical sensor, LED, PIC, absorption, soil nutrient

#### 1. はじめに

現代の農業において、作物生産性を安定化させて、かつ土壌環境を健全な状態に保つためには、土壌診断は必要不可欠なものとなってきている<sup>1)</sup>。今日では、農作物の作付け前には土壌診断を実施することが常識となり、その診断内容も pH を中心とした簡易診断から、高度な分析器を利用した多項目分析により養分バランスを診断する方法に変化している<sup>2)</sup>。これに加えて、土壌養分の過不足だけでなく、周辺環境への影響を考慮することが求められている。

近年、硝酸態窒素による地下水汚染が問題となっている。硝酸態窒素は、乳幼児に酸素欠乏症を引き起こすブルーベビー症候群の原因となるほか、発がん性も指摘されている<sup>3)</sup>。汚染の原因のひとつとしては、農業用地等における肥料の過度な使用などが考えられている。これらの問題の対策としては、施肥量の適正化、減量化、有機肥料や遅効性肥料の導入があげられる。しかし、この方法を実現するには、生産者が農地養分状態を把握していることが必要となる。土壌管理を行うには定期的な土壌分析が必要であり、高精度な土壌分析方法としては、X線を試料に照射して得られた蛍光 X線を解析し、鉄やカルシウムなどの測定を行う蛍光 X線分析法<sup>4)</sup>のほかに、土壌から抽出し

た土壌成分液を各種の試薬により発色させ、分光光度計および炎光光度計により吸収スペクトルや炎色反応を調べて含まれる各種成分の濃度を測定する方法がある。しかし、これらの方法では、X線を使用したり、分光スペクトルや炎色反応を調べるために、装置自体が複雑で大型、高価となるため、一部を除いて土壌分析は専門機関に依頼しているのが現状である。定期的な土壌分析には、精度よりも安価で簡便な方式が求められる。

簡単な土壌分析方法としては、各種の試薬により発色させた後、比色表や比濁表にある基準濃度の色合いと比べて目視で成分濃度を判定する方法があげられる。この方法では安価で簡便な測定が行えるが、比色表や比濁表と比べる際の照明や測定者の主観等による誤差が生じるという欠点があり、信頼性が問題となる。比較的簡単で信頼性の高い方法として、土壌成分液を発色試験紙に浸して発色させてから小型反射式光度計により発色を調べる方式<sup>5)</sup>が提案されている。小型反射式光度計を利用するため携帯可能な方法で信頼性の高い結果が得られるが、測定対象は硝酸態窒素、可給態リン酸、交換性カルシウムに限られる。また、平板電極式携帯用イオンメーターによる土壌中の硝酸イオン、カリウムの測定法が提案されている<sup>6)</sup>。この方法でも

E-mail: yokota@el.gunma-u.ac.jp

Table 1 Standard sample and color/turbidity chart of soil nutrients.

Soil nutrient	Content (mg·100 g <sup>-1</sup> )	Color and turbidity chart (mg·100 g <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> -N	5, 10, 15, 20, 25	1, 5, 10, 15, 20, 25
NO <sub>3</sub> -N	5, 10, 20, 35, 50	1, 5, 10, 20, 35, 50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5, 10, 25, 50, 75, 100, 150	5, 10, 25, 50, 75, 100, 150
CaO	50, 100, 200, 400, 600, 1000	50, 100, 200, 400, 600, 1000
K <sub>2</sub> O	10, 20, 35, 70, 100, 150	1, 10, 20, 35, 70, 100, 150

測定対象が2種類に限られてしまう。より詳細な土壌診断のためには、より多くの成分の評価が必要となる。

そこで、これらの問題点を解決するために、3波長のLEDを用い発色した試薬の透過光強度から濃度を測定する簡単な光センサーを開発することを目的として研究を行った。多波長のLEDを用いた分光光度計が以前に提案されているが<sup>7)</sup>、現在ではLEDの発光波長は紫外から赤外の波長域にわたっており、測定対象の分子等の吸収波長に適した発光波長のものが容易に入手可能である。したがって、各土壌成分に対する試薬の発色を分光光度計により調べて、それぞれの吸収スペクトルに適したLED光を選択し、その透過光強度から土壌成分濃度を測定することを試みた。これによって、判定者の主観等により生じる誤差を取り除いて安定した測定が実現できる。

今回対象とした土壌成分は、アンモニア態窒素 (NH<sub>4</sub>-N)、硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N)、可給態リン酸 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、交換性カリウム (K<sub>2</sub>O)、交換性カルシウム (CaO) の5種類とした。これらの成分は、おもに植物の成長や、エネルギー供給源の構成物質、水分、土壌のpHの調整、根の伸長を助けるなどの働きをすることから、農作物にとって重要な成分である<sup>1)</sup>。これらの土壌成分濃度を小型で安価、簡単な方法で測定する光センサーの開発を目的とするため、受光部もPD (photodiode) を使用した簡単な構成とした。

## 2. 発色させた基準土壌成分試料の吸収スペクトル

本研究で使用した土壌成分の基準試料 (富士平工業製) は、上記の5つの土壌成分に対してTable 1に示す濃度のものを使用した。また、比色表および比濁表に示されている濃度リストもTable 1に示す。まずはじめに、LED光源の波長を決定するため、それぞれの濃度の基準試薬を市販の検定薬 (富士平工業製 Dr. ソイル) により発色させたものを透過長10 mmの標準石英セルに入れて、分光光度計 (JASCO V-570) により、その吸収スペクトルを波長350~1000 nmの範囲で測定した。測定時の溶液温度は20°Cであった。分光光度計の参照光路には、波長350~

1000 nmの領域で吸収が小さい蒸留水を使用し、これをベースラインとして測定を行った。発色させた各成分の吸収スペクトルの濃度依存性をFig. 1に示す。グラフの縦軸は次式の吸光度  $A$ <sup>8,9)</sup>

$$A = \log_{10}(I_{in}/I_{out}) \quad (1)$$

とした。ただし、 $I_{in}$  は入射光、 $I_{out}$  は出射光強度を示す。

アンモニア態窒素試薬 (NH<sub>4</sub>-N) はインドフェノール法により発色し、緑色の発色で波長410 nm, 650 nm付近に吸収のピークを示している。特に650 nm付近の吸収は、濃度により増加しているのがわかる。また、硝酸態窒素試薬 (NO<sub>3</sub>-N) はアゾ色素法によりピンク色に発色し、波長540 nm付近に吸収ピークを示す。可給態リン酸試薬 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) はマーフィー・ライリー法により藍色の発色を示し、波長800~900 nmを中心にやや広い吸収帯を示す。これらに対して、交換性カルシウム (CaO)、交換性カリウム (K<sub>2</sub>O) の2試薬はそれぞれ、シュウ酸ナトリウム法およびテトラフェニルホウ酸ナトリウム法によって白色沈殿を生成するために白濁した溶液となり、吸収のピークは存在せずに散乱による減衰のみみられるだけであった。この2種類の溶液に関して吸収ピークはみられないが、成分濃度が高くなるにつれて白濁の度合いが増加し、透過光の減衰量が増加する。以上の結果から、これら5種類の試薬液の吸収ピークに近い発光波長をもち、発光強度が比較的大きな表面実装型LED, R (Stanley Electric 製 HUG1105W: 中心波長632 nm), G (UR1105W: 524 nm), IR (DN1102W: 848 nm) の3つをセンサー光源とした。

次に、使用したLEDの発光スペクトルを光スペクトラムアナライザー (Advantest Q8344A) を用いて測定した。それぞれの結果をFig. 2に示す。結果から3つのLEDの出射光の中心波長: スペクトル半値全幅はそれぞれ、Rが633.6 nm: 26 nm, Gが521.3 nm: 24 nm, IRが849.4 nm: 17 nmであった。それぞれのLEDの中心波長は、5つの土壌成分用試薬の吸収ピークに近く、スペクトル幅も20 nm程度あることから、試料の吸収により十分な減衰量が得られることが期待できる。

## 3. センサーの構成

作成したセンサーの構成をFig. 3に示す。光源には、先に述べた表面実装型の3つのLED, 赤 (R), 緑 (G), 赤外 (IR) を用いた。各LEDは出射面のレンズ部分を研磨し、平坦にしてからエポキシ樹脂系の接着剤で長さ40 mm, 直径1 mmのプラスチック光ファイバー (POF) を接着した。これにより各LEDの出射光はそれぞれのPOFを

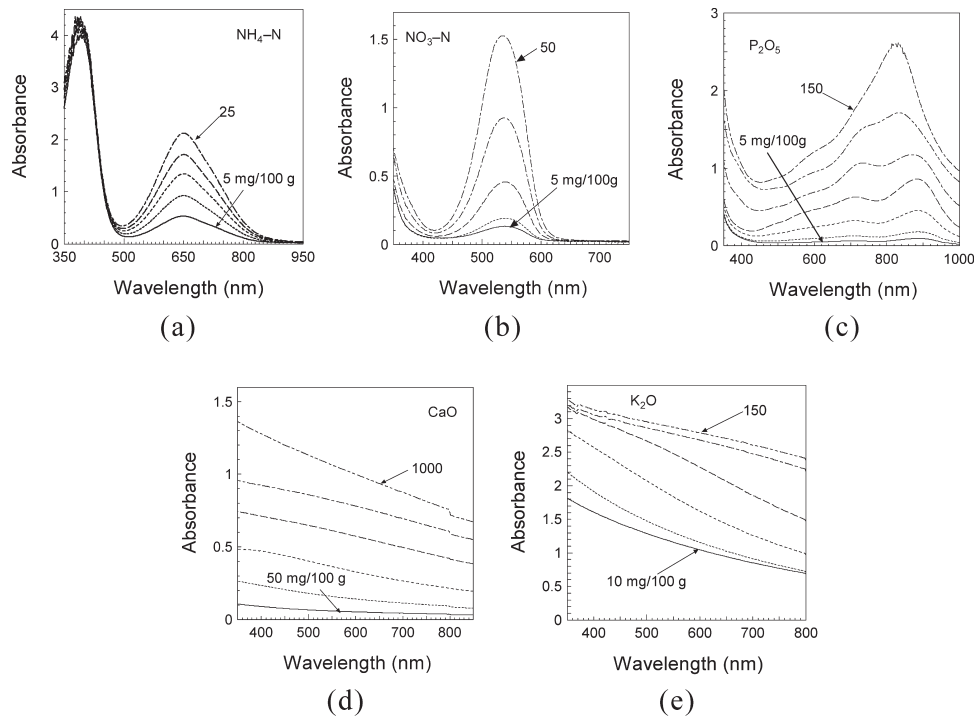


Fig. 1 Absorption spectra of solution of soil nutrients reacted with color-developing reagents. (a)  $\text{NH}_4\text{-N}$ , (b)  $\text{NO}_3\text{-N}$ , (c)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , (d)  $\text{CaO}$ , (e)  $\text{K}_2\text{O}$ .

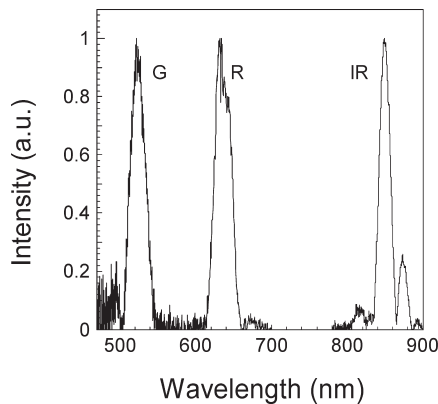


Fig. 2 Output spectrum of light emitting diodes of the sensor.

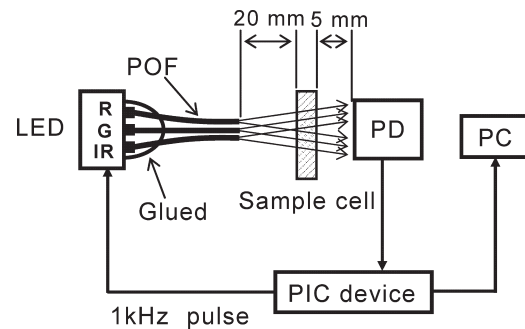


Fig. 3 Configuration of LED sensor. R: Red LED, G: Green LED, IR: Infrared LED, PD: photodiode, PC: personal computer, POF: plastic optical fiber, PIC: peripheral interface controller.

導波し、試料を入れたセルに向けて出射される。3つのLEDからの出射光軸の位置の差をなるべく小さくするために、3本のPOFは束ねて固定し、発光部分をできる限り小さくした。試料用セルは高さ14 mm、幅15 mm、厚さが7.5 mmの透明なアクリル製で、セル内部の透過長 $L$ が5.5 mmのものを使用した。このセルに各試料を0.8 ml程度入れて測定を行った。セルを透過した各LED光は、セル後方に置いた $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の受光面をもつフォトダイオード(浜松ホトニクス S1337-1010) PDで受光した。この位置における各LED光のスポット径は約9 mmであった。PDの受光面には開口が $6 \times 6 \text{ mm}^2$ のマスクを用い

て、余分な散乱光や反射光などを受光するのを防いでいる。PDの出力電圧は、PIC(peripheral interface controller) マイクロコンピューターを使った制御回路に送られる。この制御回路では各LEDを順次0.5 V、1 kHzのパルスにより0.2秒程度の間発光させ、試料透過光を受光したPDの電圧出力を10ビットのAD変換回路を介して取り込み、平均化した後にRS-232CによりPCにデータを送っている。PCでは送られたデータを処理し、各試薬に対する透過光強度を測定した。PCで得られるセンサーの出力は整数値で与えられる。測定は同一試料に対して5回行い、その結果を平均したものを測定値とした。

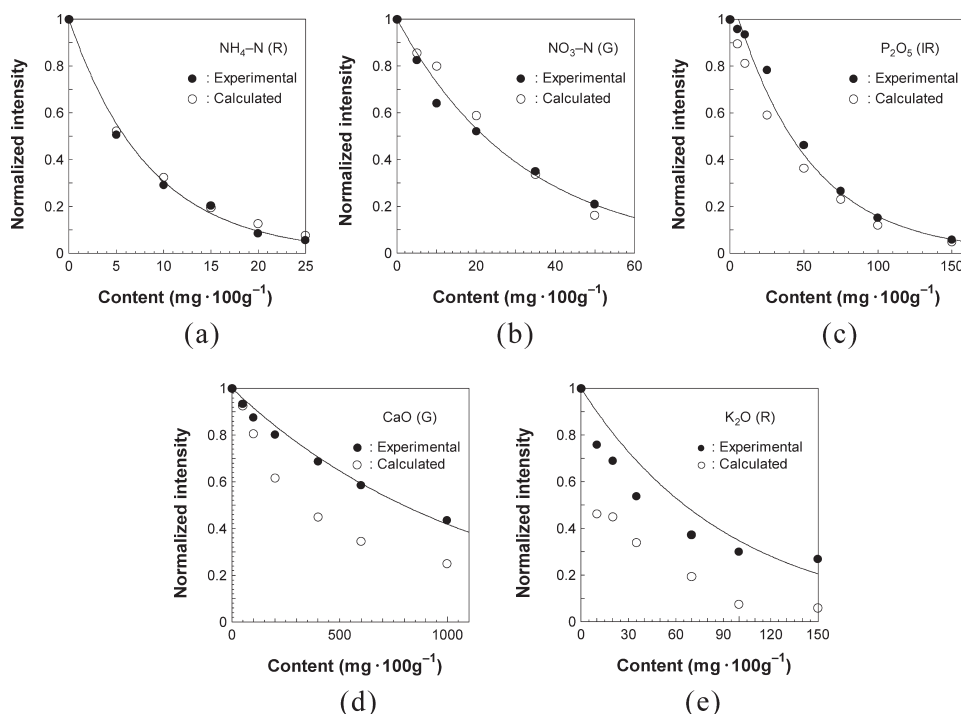


Fig. 4 Dependence of transmitted intensity of LED light on content of soil nutrients. (a)  $\text{NH}_4\text{-N}$ , (b)  $\text{NO}_3\text{-N}$ , (c)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , (d)  $\text{CaO}$ , (e)  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### 4. 基準試料を用いた測定

##### 4.1 センサーの測定結果

5つの土壌成分の基準試料をDr. ソイルにより発色させた試料に対するセンサー出力を、Fig. 4 (a)~(e)に黒丸で示す。グラフに示した結果は、それぞれの土壌成分に対して最も減衰の大きかったLED光に対するものであり、そのLEDはグラフ中にR, G, IRとして示した。各基準試料で濃度  $0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  の試料としては蒸留水を用いて測定し、このときのセンサー出力で各測定値を規格化した。Fig. 4の各グラフの測定結果に対して、最小二乗法を使って指数関数をフィッティングした結果が実線で示されている。同一試料に対して行った5回の測定結果の平均値を黒丸で示しているが、規格化前の各測定値は200程度の出力値に対してばらつきが $\pm 1$ 以内であった。交換性カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ )を除いては、試料の濃度が増えるにつれてセンサー出力が指数関数的に一樣に減少していることが確認できる。交換性カリウムに関しては、溶液内部に生じる沈殿物による散乱が大きく、他の試料と傾向が異なっている。この結果から5回測定した測定値の標準偏差を使って、各試料の最も大きな2つの濃度間の結果から見積もった分解能は、それぞれ、アンモニア態窒素、硝酸態窒素が  $1.0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 、可給態リン酸が  $2.0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 、交換性カルシウムが  $20 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ であった。濃度が小さい範囲では、吸収により強度が急激に減衰するため、各成分の分

解能は上の値よりもよくなる。

次に、Fig. 1で得られた各試料の吸収スペクトルの吸光度  $A$  から吸収係数  $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ <sup>9)</sup>

$$\alpha = L^{-1} \cdot \ln(I_{\text{in}}/I_{\text{out}}) \quad (2)$$

を計算し、これを使って各試料の透過光強度を計算により求めて実験結果と比較した。各LEDの発光スペクトルをFig. 5に示すように等波長間隔で分割し、各波長の光強度に対して透過光強度を計算してから発光スペクトル全域にわたり積分することでセンサー出力を計算した。この場合、センサー出力  $I_0$  は次式により得られる。

$$I_0 = \sum_{k=1}^n I_L(\lambda_k) \cdot \exp\{-\alpha(\lambda_k) \cdot L\} \cdot \eta(\lambda_k) \quad (3)$$

ここで、波長  $\lambda_k$  に対して  $I_L(\lambda_k)$  は規格化されたLED発光強度、 $\alpha(\lambda_k)$  は吸収係数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、 $\eta(\lambda_k)$  はPDの規格化分光感度を表す。計算では発光スペクトルを分割する波長間隔を2 nmとしてその波長における試料の吸収係数を算出し、LEDの発光強度を式(1)により計算した。結果は規格化してFig. 4の各グラフに白丸で示した。各LEDの発光スペクトルに対する計算範囲は規格化強度で0.1以上の範囲を用い、Fig. 2のグラフからそれぞれ、G 506~544 nm, R 616~658 nm, IR 836~882 nmの範囲を計算に使用した。また、 $\eta(\lambda_k)$  はカタログのデータより各波長範囲に対する値を読み取ってその波長範囲の最大値で規格



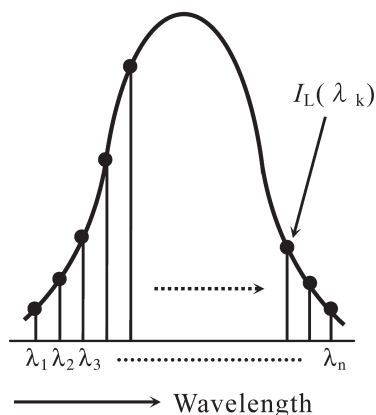


Fig. 5 Intensity of individual spectral component of LED light for calculating the transmitted intensity of the sample.  $I_L(\lambda_k)$  is an intensity of LED light at wavelength of  $\lambda_k$ .

化して使用した。

結果をみると、アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、可給態リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) については実験結果とよく一致していることがわかる。これに対して、白濁する交換性カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の試料は計算値が実験値を下回っている。この原因としては、分光光度計で交換性カルシウムの吸収スペクトルを測定する場合、試料の透過光に対して光検出器までの光路長が 100 mm 以上と長いために、白濁する試料の散乱による減衰が大きく影響するため吸収係数が大きく見積もられる。これに対して、本センサーでは試料から光検出器までの距離が 5 mm 程度と短いため、散乱光の一部も受光されてこのような差になったと考えられる。しかし、実験結果は計算値とは一致しないが、濃度に対して一様に透過光が減衰しているため、測定結果から濃度の算出は可能である。

同様に白濁する交換性カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) に関しては、実験結果と計算値とが大きく異なっている。交換性カリウムは、交換性カルシウムに比べてより濃く白濁し、生成物がセル内で対流している様子が確認された。このような対流があるために、分光光度計など測定に時間を要する場合は、吸収スペクトル測定に影響を与えるために計算結果がばらつく原因になったと考えられる。

#### 4.2 LED 光源の発光波長変化に対するセンサー出力

LED 光源の波長変化に対する各試料の透過率を式 (3) を使って計算した。この計算では、LED の発光スペクトルの形状は変わらずに、波長全体が  $\pm 10$  nm シフトした場合を考えた。結果を変化なしの場合と一緒に Fig. 6 に示す。計算に使用した試料は、アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) と可給態リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) とした。この状態で波長変化がない場合に換算したときの濃度誤差

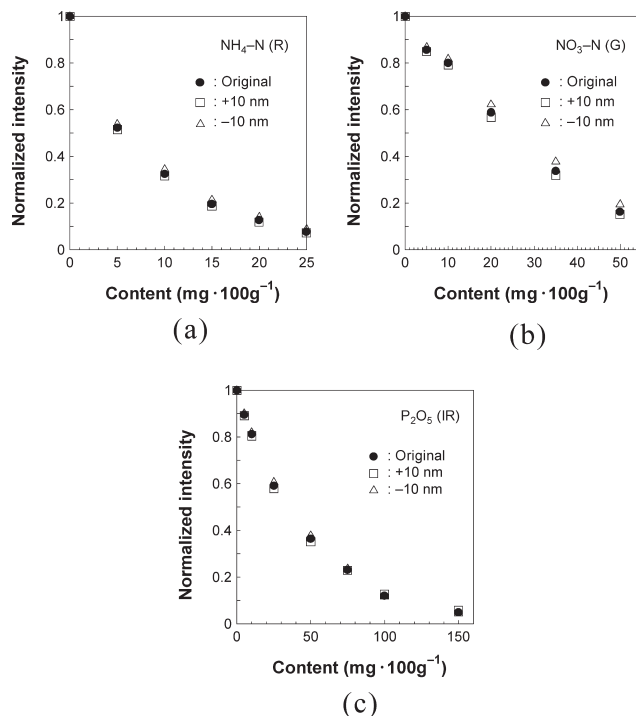


Fig. 6 Calculated transmittance of LED light for soil nutrients with wavelength shift of  $\pm 10$  nm.

は、アンモニア態窒素で約  $1.6 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 、硝酸態窒素で約  $2.4 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  であった。比較的誤差の大きな可給態リン酸の場合で約  $6.2 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  であった。以上の結果から、LED の波長が 10 nm シフトした程度では濃度測定に大きな誤差は生じないことが予想される。LED の発光スペクトル幅が約 20 nm 程度なのに対して、試料の吸収スペクトルの幅が 100 nm 以上と広いことが理由であるといえる。逆に LED の発光スペクトルが変化せずに、試料の吸収スペクトルが形状を変えずにシフトしても同様のことがいえる。本センサー出力のスペクトル変化に対する誤差は、スペクトルの形状が変化しなければ比色表の分解能に比べても十分小さくなることがわかった。

## 5. 土壌に対する測定

これまでの結果から、本センサーはアンモニア態窒素、硝酸態窒素、可給態リン酸、交換性カルシウムに対して測定が可能であることがわかったので、実際に畑や水田、庭の土壌から得られた抽出液を検定薬で発色させたものについて、比色表/比濁表とセンサーによる測定を行った。センサーの結果では、基準試料に対する結果 Fig. 4 と比較して各成分濃度を求めた。また、比色表/比濁表による判定は試験者 A, B の 2 名で行った。結果を Table 2 に示す。この実験で用いた土壌試料は、1 と 2 が一般家庭の庭から採取した土で、3~8 が畑の土、9 と 10 が水田の土で

Table 2 Results for various soil samples ( $\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ ).

No.	$\text{NH}_4\text{-N}$			$\text{NO}_3\text{-N}$			$\text{P}_2\text{O}_5$			CaO		
	Visual		Sensor	Visual		Sensor	Visual		Sensor	Visual		Sensor
	A	B		A	B		A	B		A	B	
1	<1	<1	1.49	<1	1	1.98	35	35	40.6	500	400	1021
2	<1	<1	1.13	3	1	2.90	5	5	11.4	150	100	307
3	<1	<1	0.87	1	1	2.44	150<	150	159	400	400	703
4	<1	<1	1.13	1	1	3.37	100	150	112	400	200	559
5	<1	<1	1.49	1	1	2.67	10	7	11.1	100	100	224
6	<1	<1	1.38	1	1	2.58	10	10	11.8	100	100	193
7	1	<1	1.57	1	1	2.40	5	5	8.91	200	100	274
8	<1	<1	1.19	1	1	1.18	50	150	77.4	400	400	910
9	<1	<1	1.40	40	50	27.8	30	50	33.2	300	200	460
10	<1	1	1.60	50	50<	33.9	25	25	23.8	150	400	460

A, B: tester.

ある。

結果をみると、アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) と硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) は水田を除くすべての土壌で  $1\text{ mg}$  前後と値が小さくなっている。水田の結果では、硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) が  $30\text{ mg}$  前後と大きな値となっている。このほかでは、アンモニア態窒素は比色表の判定では  $1.0\text{ mg}$  以下が多く、センサーの結果でも  $1.0\text{ mg}$  前後となり、両者の結果に大きな差はみられない。水田以外の土壌の硝酸態窒素は、目視による比色表の判定では濃度  $1.0\text{ mg}$  と  $5.0\text{ mg}$  の間を適当に補間して判定するしかないのに対して、センサーでは微妙な差も検出できる。これら2つの結果では、今回の土壌試料において目視とセンサーで大きな差がみられないが、可給態リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) では目視による判定で主観による大きな差が試料4と8で生じている。これに対して、本センサーの結果では、試料4と8に対しても目視の中間の値を示している。交換性カルシウム (CaO) では濃度の大小関係は一致しているが、本センサーの結果が比濁表の判定結果よりも大きな値を示した。比濁表の判定は照明の影響が大きいことなどが要因として考えられる。

以上の結果から、比色表/比濁表を使用した濃度判定では、判定する際の照明や人などにより主観の誤差が出てしまうのに対して、本センサーを使用することにより主観の差を取り除いて測定できることが確認された。

## 6. ま と め

土壌成分検定薬の発色を測定する LED を用いた簡単な光センサーを開発した。センサーは3つの LED 光源と、簡単な I/O 回路により構成されている。アンモニア態窒素、硝酸態窒素、可給態リン酸、交換性カルシウム、交換性カリウムの5つの土壌成分に対して市販の検定薬を使って発色させ、その吸収スペクトルを測定して光源である

LED の発光波長を決定した。発色させた試料を透過長  $5.5\text{ mm}$  のプラスチックセルに入れてセンサーによる測定を行ったところ、硝酸態窒素、アンモニア態窒素、可給態リン酸、交換性カルシウムに対して  $1.0\sim 20\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$  程度の分解能を得た。この値は比色表/比濁表に比べて2倍以上の分解能であり、濃度の小さい部分を使えば10倍以上の分解能も得られる。

また、吸収スペクトルから計算した吸収係数を使って計算した透過光強度と実験結果がよく一致した。交換性カリウムでは散乱の影響が大きく測定結果がよくなかったが、透過光強度を測定する以外の方法を検討する必要がある。

庭や畑、水田などから採取した土壌に対する測定も行い、比色表/比濁表による判定と比較した。これにより、本センサーは主観による誤差のない判定が可能であることが示された。しかし、比濁表による判定では、センサー結果と開きがあることが確認された。これはおもに粒状化による散乱のためと思われる。これらのことから、今後はより多くの土壌試料を採取し、本センサーの特性を検討する必要があると考えられる。さらに、検定薬で発色した土壌抽出液の吸収スペクトルのばらつきや変化などに対する測定誤差を見積もり、センサー出力の校正や補正を行う必要があると考えられる。また、高精度な土壌成分測定器による測定結果との比較も行い、本センサーの信頼性や分解能などについてさらなる検討を加える必要がある。

## 文 献

- 1) 藤原俊六郎, 安西徹郎, 加藤哲郎: 土壌診断の方法と活用 (農山漁村文化協会, 1996) pp. 44-112.
- 2) 日本土壌肥料学会監修: 土壌標準分析・測定法 (博友社, 2003) pp. 94-133.
- 3) 平田健正: 土壌・地下水汚染と対策 (日本環境測定分析協

- 会, 1996) pp. 131-158.
- 4) 山崎慎一: “けい光 X 線分析法とその土壤, 植物体分析への応用”, 日本土壤肥科学雑誌, **53** (1982) 158-166.
  - 5) 浅井信一: “小型反射式光度計による土壤の硝酸態窒素・可給態リン酸・交換性カルシウムの簡易測定”, 日本土壤肥科学雑誌, **69** (1998) 85-87.
  - 6) 平岡潔志, 松永俊朗, 米山忠克: “平板電極式携帯用イオンメータによる土壤および作物体中の硝酸イオンとカリウムの分析”, 日本土壤肥科学雑誌, **61** (1990) 638-640.
  - 7) P. Hauser, T. Rupasinghe and N. Cates: “A multi-wavelength photometer based on light-emitting diodes,” *Talanta*, **42** (1995) 605-611.
  - 8) M. Yokota and T. Yoshino: “An optical-fibre water-concentration sensor using  $Tm^{3+}$ : YAG fluorescent light,” *Meas. Sci. Technol.*, **11** (2000) 152-156.
  - 9) J. A. Curcio and C. C. Petty: “The near infrared absorption spectrum of liquid water,” *J. Opt. Soc. Am.*, **41** (1951) 302-304.