貯蔵に伴う蒸留酒の マクロなクラスターサイズの変化

秋山 稔・三上慶浩

(立教大学 理学部)

平成17年8月31日受理

Changes in the macroscopic cluster size of liquor with storage

Minoru AKIYAMA and Yoshihiro MIKAMI

(Department of Chemistry, Rikkyo University, 3-34-1
Nishi Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan)

We defined the macroscopic cluster size of liquor in order to discuss quantitative changes in solution structure with storage. We determined the size of three kinds of clusters in malt whiskies. First, NMR spectra were measured for aqueous ethanol solutions, and the population fractions defined by eq.(3) were calculated from the changes in the proton chemical shifts with increases in ethanol concentrations. Next, IR spectra were taken for the gases evaporated from the whiskies and aqueous ethanol solutions. Comparisons between the band areas from the whisky and those from the aqueous ethanol solution made it possible to obtain the ratios of the water and of the ethanol molecules evaporated from the two solutions. Finally, the population fractions for aqueous ethanol solutions were converted into those for the whiskies by these ratios according to eq.(12), and the sizes of the three clusters were calculated for each whisky. The results differ from previous ones: specifically, as the period of storage becomes longer, the size of the water clusters increases while that of the ethanol clusters decreases and that of the water-ethanol clusters is almost constant.

Key words: 貯蔵, 蒸留酒, マクロなクラスターサイズ

緒 言

蒸留酒は発酵・蒸留後、樽などの容器に長期間貯蔵するが、この貯蔵によって、溶液にどのような変化が生ずるのかについて、これ迄に多くの研究が行われて来た。これは蒸留酒が成分的には99.8wt%までエタノール水溶液であるにも拘わらず、エタノール水溶液にはない旨味とまろやかさと言ったいわゆる熟成効果がある所から、この効果の原因を明らかにするためである。長期間の貯蔵により生ずる変化としては、化学成分の変化と溶液構造の変化があるが、前者については既にマイクロ分析により、かなり明らかにされている^{1,2)}。

蒸留酒には水分子のみからなる水クラスターとエタノール分子のみからなるエタノールクラスターに加えて、水分子とエタノール分子からなる水和クラスターが存在するが、これらクラスターの変化が溶液構造の変化として、考えられている。即ち、赤星と大熊³⁾はOH基プロトンのNMRシグナルの半値幅が増大することより、貯蔵により安定なクラスターが形成されるとした。また、玉城他⁴⁾は¹⁷O-NMRで、水シグナルの線幅が古酒においては狭くなることから、新酒の時の大きなクラスターが切断され、安定なクラスターになるとしている。これらに対して、大河内他⁵⁾は

NMR シグナルの形状は溶液の pH の影響を著しく受け、半値幅の広狭に基づくクラスターの議論は問題があるとし、 ^{17}O -NMR の結果を解析し、貯蔵により、プロトンの交換が起こりやすい溶液構造に変わると結論している⁹⁾。一方、西と最田⁷⁾は質量分析法により、エタノール 16 量体の水和クラスターの存在比を測定し、大きいクラスターが貯蔵により形成されるとした。最近、中曽根他⁸⁾は DSC 測定を行い、吸熱ピーク面積の増大から水和クラスターの貯蔵による増加を報告している。

本研究では、少し視点を変えて、マクロな観点からこの問題を取り扱うことを試みた。そのためにマクロなクラスターサイズなるものを定義し、このサイズを決定する実験法を提案した。そして、この実験法を貯蔵年数の異なるウィスキーに適用し、マクロなクラスターサイズの貯蔵に伴う変化を求めたので報告する。

実験方法

1. 定義

水和クラスターを $[\text{H}]$ 、水クラスターを $[\text{W}]$ 、エタノールクラスターを $[\text{E}]$ と記す。全水分子数と全エタノール分子数をそれぞれ N_{W} モルと N_{E} モルとし、次式で表される CsH をマクロな水和クラスターサイズと定義する。

$$\text{CsH} \equiv \frac{N_{\text{W}}[\text{H}] + N_{\text{E}}[\text{H}]}{N_{\text{W}} + N_{\text{E}}} \quad (1)$$

ここで、(1)式の分子の $N_{\text{W}}[\text{H}]$ と $N_{\text{E}}[\text{H}]$ は $[\text{H}]$ に属する水分子数とエタノール分子数である。同様に水クラスターとエタノールクラスターのマクロなクラスターサイズを(2)式で定義する。

$$\text{CsW} \equiv \frac{N_{\text{W}}[\text{W}]}{N_{\text{W}} + N_{\text{E}}}, \quad \text{CsE} \equiv \frac{N_{\text{E}}[\text{E}]}{N_{\text{W}} + N_{\text{E}}} \quad (2)$$

次に、水分子とエタノール分子の $[\text{H}]$ への分率 (population fraction) を意味する P_{W} と P_{E} を(3)式で定義する。

$$P_{\text{W}} \equiv \frac{N_{\text{W}}[\text{H}]}{N_{\text{W}}}, \quad P_{\text{E}} \equiv \frac{N_{\text{E}}[\text{H}]}{N_{\text{E}}} \quad (3)$$

以上より、

$$\begin{aligned} \text{CsH} &= \chi_{\text{W}} P_{\text{W}} + \chi_{\text{E}} P_{\text{E}}, & \text{CsW} &= \chi_{\text{W}} (1 - P_{\text{W}}), \\ \text{CsE} &= \chi_{\text{E}} (1 - P_{\text{E}}) \end{aligned} \quad (4)$$

が成立する。ここで、 χ_{W} と χ_{E} はそれぞれ水とエタノールのモル分率である。従って、 P_{W} と P_{E} を実験

的に決定出来れば(4)式よりマクロなクラスターサイズを算出することが出来る。

2. 分率 P の決定

エタノール水溶液の場合：ミクロ的には溶液中の水分子のプロトンは $[\text{W}]$ と $[\text{H}]$ 状態間を、エタノール分子のプロトンは $[\text{E}]$ と $[\text{H}]$ 状態間をピコ秒のオーダーで往復している。この時間は ^1H -NMR 測定のタイムスケールに較べて桁違いに小さい。このような場合、実測シフト値は各状態で取ると考えられるシフト値の加重平均値とする事がしばしば行われており、かなり成功している^{9,10)}。この方法によれば、 P_{W} と P_{E} に関して、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} P_{\text{W}} &= \frac{\delta_{\text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{H}_2\text{O}}[\text{W}]}{\delta_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}] - \delta_{\text{H}_2\text{O}}[\text{W}]}, \\ P_{\text{E}} &= \frac{\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_3}[\text{E}]}{\delta_{\text{CH}_3}[\text{H}] - \delta_{\text{CH}_3}[\text{E}]} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ と δ_{CH_3} はそれぞれ実測シフト値、 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}[\text{W}]$ 等は各状態で取ると考えられるシフト値である。従って、種々の χ_{E} のエタノール水溶液を調整し、シフト値を測定すれば、(5)式を用いて、 χ_{E} に対する P_{W} と P_{E} が算出され、さらに P_{W} と P_{E} の χ_{E} との関係を開関数 $P_{\text{W}} = f(\chi_{\text{E}})$ 、 $P_{\text{E}} = g(\chi_{\text{E}})$ として求めることが出来る。

蒸留酒の場合：大気圧下で、気液平衡にある溶液（蒸留酒あるいはエタノール水溶液）の気相部分を真空ポンプで減圧し、恒温に保つと、やがて別の気液平衡に到達する。この間に蒸発した水分子数とエタノール分子数をそれぞれ n_{W} モルと n_{E} モルとする。蒸発前に(3)式が成立しているとする、蒸発後の溶液における水分子とエタノール分子の $[\text{H}]$ への分率は

$$\begin{aligned} P'_{\text{W}} &= \frac{N_{\text{W}}[\text{H}] - \alpha_{\text{W}} n_{\text{W}}}{N_{\text{W}} - n_{\text{W}}}, \\ P'_{\text{E}} &= \frac{N_{\text{E}}[\text{H}] - \alpha_{\text{E}} n_{\text{E}}}{N_{\text{E}} - n_{\text{E}}} \end{aligned} \quad (6)$$

に変化する。ここで、 $\alpha_{\text{W}} n_{\text{W}}$ と $\alpha_{\text{E}} n_{\text{E}}$ とはそれぞれ蒸発により $[\text{H}]$ から減少した水分子数とエタノール分子数 ($n_{\text{W}}[\text{H}]$, $n_{\text{E}}[\text{H}]$ と記す)を表す。(3)式を(6)式に代入し、 P' と P の差を ΔP とすると、この差は P に比べてきわめて小さいから

$$P_{\text{W}} = \alpha_{\text{W}} + \frac{N_{\text{W}} \Delta P_{\text{W}}}{n_{\text{W}}}, \quad P_{\text{E}} = \alpha_{\text{E}} + \frac{N_{\text{E}} \Delta P_{\text{E}}}{n_{\text{E}}} \quad (7)$$

が成立する。(7)式の第2項を以下の関係を用いて変

形する。

$$\frac{\Delta P_W}{n_W} = -\frac{dP_W}{dN_W} = -\frac{dP_W}{d\chi_E} \frac{d\chi_E}{dN_W},$$

$$\frac{\Delta P_E}{n_E} = -\frac{dP_E}{dN_E} = -\frac{dP_E}{d\chi_E} \frac{d\chi_E}{dN_E} \quad (8)$$

$$N_W \frac{d\chi_E}{dN_W} = -\chi_W \chi_E + \chi_W^2 \frac{n_E}{n_W},$$

$$N_E \frac{d\chi_E}{dN_E} = \chi_W \chi_E - \chi_E^2 \frac{n_W}{n_E} \quad (9)$$

(9)は $\chi_E = N_E / (N_W + N_E)$ の関係にある χ_E を N_W と N_E で偏微分することで、導かれる。以上より(7)式は

$$P_W = \alpha_W + \left(\chi_W \chi_E - \chi_W^2 \frac{n_E}{n_W} \right) f'(\chi_E),$$

$$P_E = \alpha_E - \left(\chi_W \chi_E - \chi_W^2 \frac{n_E}{n_E} \right) g'(\chi_E) \quad (10)$$

となる。ここで $f'(\chi_E)$ と $g'(\chi_E)$ は関数 $f(\chi_E)$ と $g(\chi_E)$ の導関数である。蒸留酒に関する量には*を付けると、蒸留酒に対して、(10)式は

$$P_W^* = \alpha_W^* + \left(\chi_W^* \chi_E^* - \chi_W^{*2} \frac{n_E^*}{n_W^*} \right) f^{*'}(\chi_E),$$

$$P_E^* = \alpha_E^* - \left(\chi_W^* \chi_E^* - \chi_E^{*2} \frac{n_W^*}{n_E^*} \right) g^{*'}(\chi_E) \quad (11)$$

となる。式中の χ_W^* と χ_E^* は測定出来るが、他の量は適当な測定法がないので、これらの値にはエタノール水溶液の値を転用する。この転用に関して、次の二つの仮定(後に考察)を置く。即ち、

$\chi_W = \chi_W^*$, $\chi_E = \chi_E^*$ なるエタノール水溶液と蒸留酒の間では、

(仮定1) $\alpha_W^* = \alpha_W$, $\alpha_E^* = \alpha_E$

(仮定2) $\frac{n_W^*}{n_W} = \frac{f^{*'}(\chi_E)}{f'(\chi_E)}$, $\frac{n_E}{n_E^*} = \frac{g^{*'}(\chi_E)}{g'(\chi_E)}$

であるとする。これらの仮定と(10)式より、(11)式は

$$P_W^* = P_W + \left(\frac{n_W^*}{n_W} - 1 \right) \chi_W \chi_E f'(\chi_E)$$

$$+ \frac{n_E}{n_W} \left(1 - \frac{n_E^*}{n_E} \right) \chi_W^2 f'(\chi_E)$$

$$P_E^* = P_E + \left(1 - \frac{n_E}{n_E^*} \right) \chi_W \chi_E g'(\chi_E)$$

$$+ \frac{n_W}{n_E} \left\{ \left(\frac{n_E}{n_E^*} \right)^2 \frac{n_W^*}{n_W} - 1 \right\} \chi_E^2 g'(\chi_E) \quad (12)$$

となる。従って、蒸留酒とそれと同じ質量、同じモル分率のエタノール水溶液における蒸発分子数の比 n_W^*/n_W と n_E/n_E^* を測定し、(12)式に代入して、 P_W^* と P_E^* を決定する。

3. 試料と試薬

蒸留酒としては国産のシングルカスクモルトウィスキー原酒を用いた。貯蔵年数は0年、5年、15年、25年の4種で、これらをW0, W5, …と略記する。エタノールと水は和光純薬工業株式会社製 Pure ethanol と Ultra-pure Water で、これらをそのまま用いて、ウィスキーと同じモル分率のエタノール水溶液を調整した。これらをE0, E5, …と略記する。

4. 装置と測定条件

溶液のモル分率は島津ガスクロマトグラフ GC-8 A により測定した。カラムはガラスカラム SHINCARBON A (内径3.2mm, 長さ3m) を、キャリアガスはヘリウムを使用した。モル分率の算出は絶対検量線法¹¹⁾に準拠した。

エタノール水溶液の¹H-NMR測定は日本電子 JEOL GSX-400 分光器を用い、全て30°Cで行った。試料管は二重にし、内管には基準物質 TMS を溶解した重クロロホルムを封入し、外管に試料を入れた。

約10cm³の溶液(蒸留酒あるいはエタノール水溶液)を入れたナスフラスコに赤外測定用ガスセル(内径4.0cm, 長さ10cm)を接続し、ナスフラスコを液体窒素で冷した。溶液を固化させ、フラスコとガスセルを減圧した後、30°Cの空気恒温槽中に気液平衡に達するまで放置した。放置後、ガスセルを切り離し、赤外分光器で蒸発した水分子数とエタノール分子数を求めた。赤外ガススペクトルは日本分光 FT/IR 8900 分光器により30°Cで測定し、分解能は2.0cm⁻¹、積算回数は16回とした。ウィスキーおよびそれと同じモル分率のエタノール水溶液における蒸発分子数の比は二つの赤外ガススペクトルにおける対応する吸収帯の面積比と一致する。本測定では、水についてはOH伸縮(4000~3790cm⁻¹)とOH変角(1730~1530cm⁻¹)、エタノールについてはCH伸縮(3100~2600cm⁻¹)とCO伸縮(1160~950cm⁻¹)の4本の振動帯に注目し、これら吸収帯の面積比から、比 n_W^*/n_W と n_E/n_E^* を求めた。

実験結果

1. エタノール水溶液の場合

4種のプロトンの実測シフト値の χ_E に対する変化を Fig. 1 に示す。この結果を(5)式に代入して、 P_W と P_E を求めた。エタノールの場合は、メチル基とメ

Fig. 1 ^1H -chemical shifts in aqueous ethanol solutions (δ) against the mole fraction of ethanol (χ_E) at 30°C .

Table 1 Population fractions and their derivatives in aqueous ethanol solutions.

No.	χ_E	P_W	P_E	$f'(\chi_E)$	$g'(\chi_E)$
E 0	0.3304	0.5409	0.5428	0.4082	-1.131
E 5	0.3184	0.5355	0.5580	0.3946	-1.148
E 15	0.3134	0.5334	0.5641	0.3891	-1.155
E 25	0.2457	0.5087	0.6453	0.3602	-1.246

チレン基の2種のプロトンの濃度変化より、それぞれ P_E を求め、平均化した。 $[\text{W}]$ と $[\text{E}]$ 状態で取ると考えられるシフト値としてはそれぞれ純水と純エタノール液体の値を用い、 $[\text{H}]$ 状態としては、無限大に希釈された状態を考え、水の場合は $\chi_E \rightarrow 1$ に、エタノールの場合は $\chi_E \rightarrow 0$ にした時の外挿値を $[\text{H}]$ 状

態での値とした。その結果、 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}[\text{W}]=4.735$, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}]=5.064$, $\delta_{\text{CH}_3}[\text{E}]=1.726$, $\delta_{\text{CH}_3}[\text{H}]=1.174$, $\delta_{\text{CH}_2}[\text{E}]=4.156$, $\delta_{\text{CH}_2}[\text{H}]=3.647$ (単位は ppm) となった。このようにして求められた P_W と P_E の χ_E との関係を図2に示す。このグラフより関数 $P_W=f(\chi_E)$ と $P_E=g(\chi_E)$ を多項式として決定した。これら関数を(4)式に代入して算出されたクラスターサイズの濃度変化を図3に、また、以後の計算に必要なデータをTable 1に示す。

2. 蒸留酒の場合

Table 2 にウィスキーとそれに対応するエタノール水溶液にて、気液平衡に達する迄に蒸発した水分子数の比とエタノール分子数の比を示す。また、このTableに、 n_E と n_W の比を示すが、これらの比は文

Fig. 2 P_W and P_E in aqueous ethanol solutions against the mole fraction of ethanol (χ_E).

P_W and P_E (solid lines) can be expressed as the following functions :

$$P_W = f(\chi_E) = -42.063 \chi_E^6 + 139.44 \chi_E^5 - 179.25 \chi_E^4 + 114.3 \chi_E^3 - 38.154 \chi_E^2 + 6.7304 \chi_E,$$

$$P_E = g(\chi_E) = -0.2369 \chi_E^3 + 0.8725 \chi_E^2 - 1.6341 \chi_E + 1.$$

Fig. 3 Macroscopic cluster sizes in aqueous ethanol solutions (C_s) against the mole fraction of ethanol (χ_E). [H] : water-ethanol cluster, [W] : water cluster, and [E] : ethanol cluster.

Table 2 Ratios of the water and ethanol molecules evaporated from W and E solutions.

	χ_E^*	vol%	n_W^*/n_W	n_E/n_E^*	n_E/n_W
W 0	0.3339	64.2	1.001	1.003	1.698
W 5	0.3206	62.7	1.082	1.066	1.669
W 15	0.3153	62.1	1.090	1.085	1.657
W 25	0.2476	53.6	1.073	1.066	1.506

Table 3 Population fractions and macroscopic cluster sizes of the whiskies.

	P_W^*	P_E^*	CsH^*	CsW^*	CsE^*
W 0	0.5419	0.5431	0.5423	0.3052	0.1526
W 5	0.5614	0.5582	0.5604	0.2980	0.1416
W 15	0.5647	0.5657	0.5650	0.2981	0.1369
W 25	0.5327	0.6495	0.5616	0.3516	0.0868

Fig. 4 Changes in the macroscopic cluster sizes in the whiskies (%) against storage time (yr).

献¹²⁾に与えられた各種濃度のエタノール水溶液の分圧の値から求めた。Table 3に、これらの結果を(12)式に代入して決定された分率 P^* と、これら分率の値から算出されたマクロなクラスターサイズを示す。

考 察

貯蔵に伴うマクロなクラスターサイズの変化を示すために、横軸に貯蔵年数を、縦軸に $(Cs^*(\text{年数}) - Cs^*(0 \text{ 年})) / Cs^*(0 \text{ 年})$ を取ったグラフ (Fig. 4) を図示する。このグラフより、25年の貯蔵において、[E] サイズが大きく減少しているが、[H] と [W] のサイズの変化はそれに較べて小さいということがわかる。これ迄の研究では水和クラスターのみが専ら注目され、これが貯蔵により変化するとしており、仮定

を置いたものではあるが、このような結果を示したのは本論文が初めてである。

以上のような結果は当然、用いた仮定に依存しており、その検討が必要である。(仮定 1) は蒸発により減少する分子のうち [H] から減少する分子の割合は蒸留酒とエタノール水溶液では等しいというものであるが、この仮定の妥当性を検証することは現在のところ、出来ない。ただ (仮定 1) が正しいとすると、以下の興味ある知見が得られる。即ち、仮定に基づいて、[H] に属するエタノール分子数と、蒸発により [H] から減少するエタノール分子数の比を、ウィスキーと対応するエタノール水溶液で較べてみると、(13)式のようなになる。

$$\frac{n_E[H]}{N_E[H]} = \frac{n_E^*[H]}{N_E^*[H]} \left(\frac{P_E^*}{P_E} \frac{n_E}{n_E^*} \right) \quad (13)$$

右辺の()内の値は25年もの場合、1.07となるが、これはウィスキーの[H]内では7%だけエタノール分子が蒸発しにくくなっている、つまり[H]内でのエタノール分子とまわりの分子との分子間力（今の場合は水素結合力）は7%程、ウィスキーでは対応するエタノール水溶液に比べ強くなっていることを示している。

（仮定2）における導関数 f' と g' は濃度の変化に対する分率Pの変化を表している。例えば、これら導関数の絶対値が小さい場合、これは濃度変化に対して、分率の変化が小さい事を意味する。分率の変化が小さいという事は分子のクラスター間の移動が少ないという事であるから、クラスター内の分子間力が強い、その結果、蒸発分子数は少ないと予想される。このように考えると、導関数 f' は常に正であるから、 $f' \propto n_W$ となる。一方、 g' は常に負であるから、 g' が大きい程、その絶対値は小さくなり、 $1/g' \propto n_E$ となる。これらの比例関係を蒸留酒とエタノール水溶液とで考えると、（仮定2）が導かれる。（仮定2）を言葉で表せば、クラスター内での分子間力が強ければ、蒸発分子数は減少するという事で、これは（仮定1）に基づいて得られた上述の知見とも一致している。この事は二つの仮定は互いに矛盾するものではないことを示している。

溶液内におけるミクロな構造はきわめて複雑なものであるが、本報では、これを簡略化し、マクロなクラスターとして取り扱っている。この取り扱いにつき考察する。ミクロなクラスター構造を調べる最も有力な測定法は質量分析法であるが、土屋他¹³⁾は $\chi_E = 0.072$ のエタノール水溶液につき、マスペクトルを測定し、スペクトルの解析から、 $(C_2H_5OH)_m(H_2O)_n$ なるクラスター種の分布を決定している。そこで、彼等の得た分布から、本報で定義された、マクロなクラスターサイズを算出してみると、 $CsH = 0.338(0.366)$ 、 $CsW = 0.662(0.625)$ 、 $CsE = 0.000(0.008)$ となり、分率Pより求めた値（()内）と良く一致している。このような一致はマクロな取り扱いが可能であり、定義したマクロなクラスターサイズが溶液構造を反映する量である事、および分率Pも妥当なものである事を示している。

要 約

貯蔵に伴う蒸留酒のクラスターサイズの変化を定量的に決定するために

- (1) マクロなクラスターサイズを(1)式と(2)式で定義した。
- (2) エタノール水溶液での水分子とエタノール分子の水和クラスターへの分率である P_W と P_E とを 1H -NMRにおける化学シフト値の濃度変化から(5)式により求めた。
- (3) 蒸留酒として、ウィスキーを選び、ウィスキーでの分率 P_W^* と P_E^* とを P_W と P_E を基礎にし、ウィスキーとエタノール水溶液から蒸発する水分子数の比とエタノール分子数の比を測定することによって、(12)式から算出した。
- (4) 算出された P_W^* と P_E^* から(4)式により、ウィスキーでの3種のマクロなクラスターサイズを求めた。
- (5) 本研究で定義されたマクロなクラスターサイズの25年の貯蔵に伴う変化はエタノールクラスターで大きく減少しているが、水和クラスターと水クラスターではそれに較べて小さい。

文 献

- 1) R. L. SCHOENEMAN, R. H. DYER, E. M. EARL : *J. AOAC.*, **54**, 1247-1261 (1971)
- 2) S. BALDWIN, A. A. ANDREASEN : *J. AOAC.*, **57**, 940-950 (1974)
- 3) 赤星亮一, 大熊広一 : 農化, **58**, 357-365 (1984)
- 4) 玉城武, 松下和弘, 樋岡克哉, 高宮義治 : 農化, **60**, 191-197 (1986)
- 5) 大河内正一, 石原義正, 稲葉慎, 上平恒 : 農化, **68**, 1215-1218 (1994)
- 6) 大河内正一 : 醸協, **90**, 764-768 (1995)
- 7) 西信之, 最田優 : 化学と工業, **47**, 168-171 (1994)
- 8) 中曽根早苗, 大城寿賀子, 名嘉博幸, 宇地原敏夫 : 醸協, **99**, 750-757 (2004)
- 9) M. AKIYAMA, H. TORII : *Spectrochim. Acta*, **A 56**, 137-144 (1999)
- 10) M. AKIYAMA : *Spectrochim. Acta*, **A 58**, 1943-1950 (2002)

11) JIS ハンドブック 49, 化学分析, P. 604, 日本規格協会, 東京 (2001)	(1928)
12) INTERNATIONAL CRITICAL TABLES, Vol. III, P. 290, McGraw-Hill, New York	13) 土屋正彦, 志田保夫, 小林健一, 大河内正一: 第 24 回溶液化学シンポジウム, 1007 (2001)
-