塗料用樹脂の分析法に関する資料 (III)* UDC
543:667.62

Review of Analytical Methods of Coating Materials (III)

高岡 京**・泉沢祐次**・高橋幹雄**

TAKAOKA Kyo IZUMISAWA Yuzi TAKAHASHI Mikio

小林文代**・三原一幸***

KOBAYASHI Fumiyo MIHARA Kazuyuki

主な総説や資料は研究報告を数行で紹介するにすぎず、原報を読むまで内容を十分に利用できない場合が多い。著者らは分析条件および結果、精度の大概を知り得ることを目的とし、先に“塗料用樹脂の分析法に関する資料”(I)(II)として1960年～1963年の内外の文献から主なものを集録したが、今回は1964年～1965年に発表された内外の文献の主なものについて述べる。

1. 総説的事項について

Analytical Chemistry [Analytical Review] のCoatingの項目では、1965年¹⁾は159の文献が集録されている〔1962年～1964年のものであるが主として1963年～1964年〕。大略を説明する。総説については全般的なもの5文献、油類について8文献、ガスクロマトグラフィーについて3文献、薄層クロマトグラフィーについて2文献、合成樹脂の総合分析法に関して3文献、機器分析に関して3文献が紹介されている。

研究報告では一般分析としては分解法2、ペーパークロマトグラフィー3、ATR法のIR2、IR3、熱分解およびガスクロマトグラフィー14、熱テンビン1となっている。

高分子分析ではNMR5、化学分解—ガスクロマトグラフィー2、IR+ガスクロマトグラフィー1、IR7、ペーパークロマトグラフィー5、ガスクロマトグラフィー20、示差熱分析1、ポーラログラフィー2、ガスクロマトグラフィー+ポーラログラフィー2、紫外吸収スペクトル1、比色分析3である。

油脂、脂肪酸では化学分析2、ペーパークロマトグラフィー2、カウンターカレント1、カラムクロマトグラフィー3、薄層クロマトグラフィー4、ガスクロマトグラフィー15。

可塑剤ではIR、IR+ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー各1文献、ガスクロマトグラフィー2文献。

溶剤はガスクロマトグラフィー4文献。

二塩基酸は電位差滴定、ポーラログラフィー、カラムクロマトグラフィー各1文献、ガスクロマトグラフィー2文献。

ビスフェノールAについてガスクロマトグラフィー1文献。

スタビライザーは薄層クロマトグラフィー1文献。

顔料については、化学分析が6文献みられる。

Paint & Varnish Production と Paint Manufacture にも、資料がみられる。

Paint & Varnish Production²⁾では、総説4文献、塗料用樹脂では定性分析、アルキド、 α -アルキルカルボン酸含有エナメル、熱硬化性樹脂、オレオ—グリセロール酸樹脂、アルキド中の二塩基酸のそれぞれの分析、ガスクロマトグラフィーによる一般分析、顔料では有機系顔料、塗料中の顔料の処理、Zn, Ca系顔料の分析、TiO₂中のAlの分析、TiO₂(ビヒクルに分散したもの)の分析について、またセラックの系統分析、ラッカーシンナーの分析がみられる。

Paint manufacture³⁾では、機器分析の総説2、IR10、ATR1、IR+熱テンビン1、ガスクロマトグラフィー5、熱分解+ガスクロマトグラフィー3、NMR2、ペーパークロマトグラフィー3、薄層クロマトグラフィー、比色分析、マスマスペクトル、熱テンビン、滴定などの方法が塗料の分析に適用されている。

K. D. Ledwoch は1963年に発表された合成樹脂の分

昭 41. 12. 12 受理

* (II) 本誌 37 [10] 393～418 (1964)

** 武蔵工業大学 化学教室

東京都世田谷区玉川等々力町 1

*** 横浜市中区小港町 1-1

公団住宅 6-104 号

析、物性の測定および規格、試験法について *Kunststoff-Rundsch.* に (I)⁴⁾ と (II)⁵⁾ を報告している。これらは特に塗料用を対象としたものでなく、物性測定法も多いので概略のみを紹介する。

樹脂の分析を 0~7 のグループに分けている。グループ 0 は一般分析、測定、試験法。グループ 1 は熱可塑性樹脂、グループ 2 は硬化性樹脂、グループ 3 は天然高分子、グループ 4 は原料または助剤その他の高分子、グループ 5 は加工品、グループ 6 は測定機器類、グループ 7 は規格および試験法に分けている。

グループ 1~5 は、(1) 化学的分析法、(2) 物理的測定法、(3) スペクトル分析法、(4) 電気的測定法、(5) 機械的測定法に分類している。グループ 0 は化学分析 (OH の一般分析、元素分析など)、熱分解ガスクロマトグラフィー、ゾーンメルティング法、X線分析、電子顕微鏡など 44 文献。グループ 1 は化学分析 4、物理的測定 (ガスクロマトグラフィー、NMR を含む) 17、スペクトル法 (IR, UV) 22、電気的測定法 (ポラログラフィー、電位差滴定など) 3 となっている。グループ 2 は 14、グループ 3 は 13、グループ 4 は 56、グループ 5 は 24 でグループ 6 は主として物性の測定で 65、グループ 7 は DIN, ASTM, TAPPI など 49 文献が集録されている。

2. 機器分析に関するもの

2.1 赤外吸収スペクトル法

近年樹脂の熱分解による分析が盛んに行なわれているが、分解物をガスクロマトグラフィーで分取したのちすぐ赤外吸収スペクトルを測定するためのマイクロセルの改良やガスクロマトグラフィーに直結したフィルターに分取物を集めてすぐ赤外吸収スペクトルを測定するなどの工夫がなされている。また ATR 法の測定セルにも種々の改良が加えられている。この項目では測定用機器および樹脂の分析について述べ、赤外吸収スペクトルにガスクロマトグラフィーを併用した検索法や塗料用成分の赤外吸収スペクトルはあとで紹介する。

ガスクロマトグラフィーの分取試料の赤外吸収スペクトルを測定するため溶液型セルを B. H. Blake⁶⁾ が試作している。ガスクロマトグラフィー分取用キャピラリーは図-1 A のものを使用する。分取後溶剤 10 μ l を加えて溶解させマイクロシリンジで取り出したのち、図-1 B-a の NaCl セルの穴に入れる。このセルは NaCl 結晶のなるべく端の方へ穴をあけ、穴に近い面を赤外分光器の方へ向けて測定する。図-1 B-b のようにホルダーを作り測定している。ベンゼン、クロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼンの 0.75% (W/V)

G.L.C.分留を集めるための毛細管トラップ

図-1

メチレンクロリド溶液 (溶液の 10 μ l には 75 μ g が含有) の測定の結果では良好なスペクトルを得ている。

R. M. Chrenko⁷⁾ は IR ミクロセルを試作している。このマイクロセルはガスクロマトグラフィーよりの分離物 (キャピラリーカラムに集めたもの) をすぐ赤外吸収スペクトル測定に適用し得るように考えられたものである。図-2 に示したように型は普通のセルを小さくしたものであるが、10×20×2mm の2枚の NaCl セル板の

図-2

間に 1/2 ミルの Ag のスペーサーをはさんだもので、NaCl セル板の 1 つには穴が 2 つあり、試料の入ったキャピラリーを入れてセルに測定試料を注入するようになっている。ふたは Pb アマルガムボールで行なう。Ag スペーサーは 0.13 μ l、2 つの穴は 3.2 μ l の容積であるから 5 μ l 以下の試料で測定できる。

すぐれたスペクトルを得るには不揮発性物質ならば、0.4 μ l でよい。

P. J. Thomas⁸⁾ らは高温ガスクロマトグラフィーから分離された試料を分取するために、従来の冷却用トラップよりも Millipore 製のフィルターを使って捕集を行なっている。これは図-3 A に示すような、ガスクロマト装置の出口にテフロン製のジョイントを連結させ、これにフィルターを挿入したアダプターをつないでエアゾール状の試料の捕集を行なっている。アダプターには Millipore 製のフィルター (フィルター面積に対し 70%

を占める一定の孔径 $0.45 \pm 0.02 \mu$ を有するセルロースエステル) を挿入して試料を捕集後 1/2 インチの KBr 錠剤用のサンプルホルダーに挿入し、一方に同じサイズのもをブランク試料として測定している。

図-3 B にフィルター上に捕集されたジエチルマロネートと、標準試料を NaCl セル板上で測定したスペクトラムを示している。また同様に 2-ヒドロキシデカン酸メチルエステルを示している。フィルター自身の特性吸収が示されるが、注入量の 45% が捕集され定性的に有効である。

R. N. Hannah⁹⁾ らは塗料に含有される顔料を迅速に定性分析する方法として、Millipore フィルターと ATR を用いた方法である。

プリズムに KRS-5 を用いた ATR 装置で入射角 41° と 50° の間で行ない、試料はビヒクル溶液から顔料を Millipore フィルターを使用してフィルター上に捕集し石油エーテルで洗浄する。このフィルターの一部を ATR 装置に挿入しビヒクル、インクなどを応用例としたスペクトルを得ている。図-4 A に、入射角 45° の ATR でレッドペイントから 0.45μ 孔径フィルターで、捕集した顔料の $45 \mu\text{g}$ と $5 \mu\text{g}$ との図を示しており、トルイジンレッドと確認された。図-4 B に同様な方法で、 0.1 ml のグリーンペイントから捕集したフィルター上の顔料の ATR スペクトルにおいて、フタロシアニン、 TiO_2 、イエロー酸化鉄が含有されることが確認された。

また図-4 C-a に入射角 50° の ATR で 0.5 ml のホワイトペイント含有大豆油変性アルキドから、 0.45μ 孔径フィルターで捕集したフィルター上の顔料のスペクトル図を与え、入射角 45° の ATR で測定した場合口液から 0.22μ 孔径フィルターで捕集したものには顔料は含まれず図-4 C-b のようなビヒクルのスペクトルを与えた。

複合反射セルの幾何学性は内部反射スペクトル操作が利用され得るようになったため安易となりやすくて試作されている。[J. Fahrenfort, W. M. Visser, Spectrochim. Acta 18, 1103 (1962)] の 5 個の反射のヘミシリンダー状セルから [N. J. Harrick, Phys. Rev. Letters 4, 224 (1960)] では平

図-3

図-4 ATR-IR

行表面の間で 400 の複合反射を起こさせる装置まで改良されてきている。シリンダー状ロッドにおいても [W. N. Hansen, Anal. Chem. 35, 765 (1963)] 液体の光学吸収スペクトルを得る内部反射操作に使われているが, N. J. Harrick¹⁰⁾ は, これらを改良し, また 2, 3 のセルの構造を組み立てている。図-5 A, B, C にシリンダーロッド, V 形状の

図-5

複合反射セル, またセルを液体中に浸して測定するダブル・パス・セルを示す。

W. H. Hansen¹¹⁾ らは, 単一反射セルとして, 図-6 A のように KRS-5 Dove-プリズムを用いて試料を内部反射面に接触させて測定する方法である。また複合反射セルとして, 三種の型を図-6 B に示し a 型, b 型は特に入射角 θ が小さい時に適し, c 型は大きな入射角 θ に適する。一例として 図-6 C に b 型を用いて入射角 72° ベースライン透過率 80 % の時の種々の濃度溶液 (1.0 が 48.7 g/l に対応する) のエオシン-B の複合 ATR

図-6

スペクトルを示している。

R. K. Metzlen¹²⁾ は塩化銀の赤外吸収スペクトル用ディスクを作って、水-サスペンションポリマーの測定を行なっている。電着塗料が多く使用されている現在水溶性系塗料の直接赤外吸収スペクトル分析や加熱硬化過程の検索にも適用し得ると思われる。方法は従来行なわれている KBr 錠剤法と同様である。60 メッシュの AgCl を 80°C で 48 時間加熱したのち、12.5 トンの圧力でディスクを作る。さらにベンガラを使ってみがきあげる。保存には光を遮断する。これにより含水樹脂および樹脂を加熱した時のスペクトルの相違をフェノール-レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド樹脂について示している。

G. Lindly¹³⁾ は試料を熱分解させて、その熱分解生成物を赤外吸収スペクトルで定性確認している。最適温度 700°C ± 50°C で試料 10~20mg 図-7 A のようなニクロム線コイルに固定させ熱分解させて凝縮管内の試料の揮発性凝縮物をアセトンに溶解させ、アセトン懸濁液を KBr 錠剤とした。スペクトルを図-7 B に多くの樹脂などについて確認した特性吸収帯を示す。

また試料の形状として、固形物、膜類、エナメル線、テープ、金属板上のポリマー、低粘性物質、顔料含有試料などに幅広く適用される。

P. J. Secrest¹⁴⁾ は、フェノール樹脂の赤外吸収スペクトルによる分析について細かい検討を行なっている。その結論を表-1 に示した。フェノール樹脂が油変性の時は赤外吸収スペクトルは有力な分析手段であり、さらに樹脂をケン化した際の不ケン化物部分の赤外スペクトルはさらに明りょうな結果を与える。

メラミン樹脂との混合ではメラミン樹脂の 3, 12.3 および、特に強い 6.5 に、エポキシ樹脂との混合では 9.4 (-O-)/10 の (OH) および 11.4 (1, 2, 3, 5 置換ベンゼン)/6.65 (1, 2, 4 置換ベンゼン) により識別し得る。アルキルフェノールは 3.4 の C-H でわかり、強度により R の大小が定性判定し得るとしている。未加熱硬化樹脂の場合、11.4~11.7 に吸収があれば、*p*-置換フェノールと考えてよい。また、*p*-フェニルフェノールは、13.2~14.4 で、容易に確認できる。また、*p*-*t*-ブチルフェノールでは 6.65(w), 11.4(s) に吸収がみられる。

T. Takeuchi¹⁵⁾ らは、ポリ塩化ビニルとポリ酢酸ビニルの共重合の組成を赤外吸収スペクトルで判定する方法を示した。従来 [J. E. Wiberley, Anal. Chem. 29, 210 (1957)] のチオシアン化カリを内部標準物とした KBr 錠剤法において C=O 基, SCN 基の吸収割合を求め、また R. J. Grisenthwaite, [Plastics 27, 117(1962)] はポリマーをテトラヒドロフランに溶解して C=O 基の吸収

図-7

を求めたが、ここにおいては、検量線を 5.74 と 7.02μ の吸光度の比の関連を組み立て、次のような吸光度を計算する5つの式を求めた。

A: 吸光度 ($A = \log_{10} I_0/I$)

B: 吸光度 $\times 1/2$ ピーク幅

C: 吸光度の積分値 ($B' = 1/bc \int \log_{10} I_0/I_{dv}$)

D: 半値幅法

E: ピークの紙の重量

膜法と KBr 錠剤法によるスペクトルから計算式による検量線を図-8 に示しビニルアセートを定量することが可能である。式 B, C が、比較的定量に適し吸収割合の相対的な誤差は 0.6% 以内である。

O. Hummel¹⁶⁾ は、 $250 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の領域の遠赤外分光光度計を用いて高分子物質、合成樹脂の分析について系統的に検討してその特性吸収を示している。その一連について図-9 に示した。

D. Schwab¹⁷⁾ は、1958 年～1963 年の紙加工剤に関する赤外吸収スペクトルの文献を引用して総説を記している。要約すると、普通のダブルビーム型 IR、反射型 IR、ATR 型 IR について述べて特に ATR 型赤外吸収スペクトルの測定について解説している。

表-1

スペクトル範囲	
$2.75 \sim 3.3\mu$ ($3,636 \sim 3,030 \text{ cm}^{-1}$)	芳香族、脂肪族 $\text{OH}_2(\text{s})$, (4), (2), (3), (5), (7)
約 3.3μ ($3,030 \text{ cm}^{-1}$)	芳香族 $\text{CH}(\text{w})$ 鋭い。[多分 OH と脂肪族 C-H 吸収にしゃべいされている]。(2), (3), (5), (7)
$3.4 \sim 3.5\mu$ ($2,941 \sim 2,857 \text{ cm}^{-1}$)	脂肪族 $\text{C-H}(\text{s})$, 鋭い (1), (2), (3), (5), (7)
$5 \sim 6\mu$ ($2,000 \sim 1,667 \text{ cm}^{-1}$)	置換されたベンゼン環 (W)。 (2), (3), (5), (7), <i>P</i> -フェニルフェノール樹脂の場合においてはモノ置換された環の濃度は大きくなるため、この範囲の吸収帯は容易に見つけられる。
$6 \sim 7\mu$ ($1,667 \sim 1,429 \text{ cm}^{-1}$)	この吸収範囲の4つの吸収はベンゼン環不飽和 C-C 吸収。(5) これらの吸収の第1, 第2の吸収は 6.2μ 付近に現われ、接近しているため重なりが起るかもしれない。 第3の吸収は 6.65μ また 6.75μ に現われる。 $6.65\mu-1:4$, $1:2$ と $1:2:4$ 置換吸収。 $6.75\mu-1:2:3:5$ と $1:2:3$ 置換吸収。 第4の吸収は 6.9μ に現われる。樹脂がアルキルフェノールでもって作られているならば、アルキル CH_2 のため見つけにくい。
$7.0 \sim 7.8\mu$ ($1,429 \sim 1,282 \text{ cm}^{-1}$)	芳香族および脂肪族炭化水素。
$7.8 \sim 8.8\mu$ ($1,282 \sim 1,136 \text{ cm}^{-1}$)	フェノール OH (1), (2), (3), (5), (7)
$8.8 \sim 9.1\mu$ ($1,136 \sim 1,091 \text{ cm}^{-1}$)	フェノールまたはフェノール樹脂 $\text{OH}_2(\text{s})$, 鋭い 反応した樹脂のスペクトルは弱い。(これはエーテル基から起る、幅広く、強い吸収による、重さなりのため。
9.4μ ($1,064 \text{ cm}^{-1}$)	エーテル。(8)
10μ ($1,000 \text{ cm}^{-1}$)	脂肪族 OH 。
$11 \sim 15\mu$ ($909.1 \sim 666.7 \text{ cm}^{-1}$)	置換された芳香族の面外 CH_2 。(2), (5)
$11.2 \sim 17.7\mu$ (892.9 cm^{-1})	$1:2:3:5$ 置換されたベンゼン環。(1), (3), (4), (6)
12.2μ 付近 (819.7 cm^{-1})	いくつかの吸収混成。
12.3μ (813.0 cm^{-1})	$1:2:4$ -置換。(s)
$11.9 \sim 12.2\mu$ ($840.3 \sim 819.7 \text{ cm}^{-1}$)	中位の吸収。 $1:2:3$ -置換。(m)
$12.0 \sim 12.2\mu$ ($833.3 \sim 819.7 \text{ cm}^{-1}$)	強い吸収。 $1:4$ -置換。(s)
$11.9 \sim 12.4\mu$ ($840.3 \sim 806.5 \text{ cm}^{-1}$)	中または強い吸収。 $1:2$ -置換 (m or s), (3), (4), (6)
12.8μ 付近 (787.3 cm^{-1})	$1:2:4$ -置換
13.3μ (751.9 cm^{-1})	$1:2:3$ -置換 ($13.2 \sim 13.4\mu$) に強い吸収。
14.4μ (694.4 cm^{-1})	<i>P</i> -フェニルフェノールで作られた樹脂 ($13.2 \sim 14.4\mu$) 1 -置換 (s)

文 献

- (1) R. J. Grisenthwaite and R. F. Hunter., J. Appl. Chem., 6, 324 (1956).
- (2) R. E. Kagarise and L. A. Weinberg., "Infrared Spectra of Plastics and Resins", U. S. Dept. of Commerce, O. T. S. Bulletin No. PB 111438 (1954).
- (3) C. A. Lucchesi, Official Digest, 30, No. 397, 212 (1958).
- (4) R. E. Richards and H. W. Thompson., J. Chem. Soc., 1220 (1947).
- (5) L. J. Bellamy., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1958.
- (6) H. L. Bender., Modern Plastics, 30, 136 (1953).
- (7) N. B. Colthup., J. Opt. Soc. Am., 40, 397 (1950).
- (8) H. E. Riley, "Phenolic Resins", Analytical Chemistry of Polymers, Part I, G. M. Kline, ed., Interscience Publishers, Inc., New York (1959).

図-8 検 量 線

2.2 核磁気共鳴スペクトル分析

核磁気共鳴法については、構造解析、物性および反応の解析に利用されているが、分析の方面にも多くの適用が行なわれてきている。特にこの数年間に広く使用され始め、将来は IR と同様に使用されるのではないと思われる。

“磁気共鳴”というシンポジウムが工化誌¹⁸⁾に掲載された。NMR に関するものは、総説 10 点、資料 1 点、論文 26 点。

総説中、武内らは¹⁹⁾“高分解能核磁気共鳴法の工業分析化学への応用”で NMR の分析機器としての利用の方向を示している。

緒言で「高分解能 NMR を工業分析、特に定量分析に応用した例は、いまだきわめて少ない」が、「高分解能 NMR が定量分析に使用される時、最大の特徴は、そのスペクトルが試料中のプロトンの結合状態と密接な関係にあること以外に、適当な測定条件で測定されると、そのプロトン数と得られるピークの面積が比例関係にある点である。したがって定量法のための検量線を作成するとき、必ずしも目的成分の標準純物質を必要とせず、既

知化合物について同じ測定条件でプロトン数と面積比を作成して試料中の比例係数を求めておけば、ピーク面積を測定することにより、試料中のプロトン数を判定することが可能である」と述べている。これらの点については純物質を得ることが不可能に近い塗料工業においては、十分に活用し得る可能性をもっていると思われる。さらに高分解能 NMR 法を工業分析に应用する際の実験上の注意として、2.1 試料濃度、2.2 試料の調製と試料温度、2.3 測定中の室温の変動、2.4 飽和の影響、2.5 溶媒効果、2.6 ピークの高さの基礎的な問題を、また、定性分析への応用、定量分析への応用について 38 文献を引用して述べている。

定量分析への応用では、アルキルベンゼン系の分析、脂肪酸類の定量および高分子共重合体の定量分析 11 文献について詳細に述べられている。

山本²⁰⁾の“高分解能 NMR スペクトルのデータ集”では 1 化学シフトについてのデータ、2 結合定数についてのデータ、3 パターン・アナリシス、4 スペクトル集について述べられている (20 文献)。特に有機化合物の定性分析に应用する場合、膨大な過去のデータを利用しや

ポリエチレン
 ポリエチレン
 ポリプロピレン
 ポリプロピレン
 ポリプロピレン
 ポリブテン-1
 ポリイソブチレン
 ポリ4-メチルペンテン
 1,4-シス ポリアジエン
 1,4 トランスポリブタジエン
 ポリアジエン
 1,4 シス ポリイソブレン
 1,4 トランスポリイソブレン
 パラフィノール

ポリスチロール
 ポリスチロール
 スチロール-MMA-CP (1:1)
 ポリ-P-メチルスチロール
 ビニルトロール-AN-CP (7:3)
 ポリ-P-イソプロセルスチロール
 ポリインデン

ポリビニルクロライド
 サラン-F-120
 ダウ サランフィルム
 ポリビニルデンクロライド
 ゴム-ハイドロクロライド
 塩化ゴム
 クロール-PE
 スルホクロールPE
 ポリビニルクロライド
 ポリビニルデンクロライド
 ポリテトラフルオエチレン
 ポリクロトリフルオエチレン
 ジクロトリフルオエチレン-ビニルデンクロライド-CP

フタル酸ポリエステル
 ジアリルフタレート
 ロジン油変性アルキド
 アマニ油変性アルキド
 大豆油変性アルキド
 ココナツ油変性アルキド
 スチレンアルキド樹脂
 ビントロール変性アルキド
 不飽和系ポリエステル
 イソフタル酸アルキド樹脂
 テレフタル酸グリコールポリエステル
 テレフタル酸アルキド樹脂
 ポリ(ビスフェノールプロパンカーボネート
 エステルガム・グリセリンエステル
 エステルガム-マレイン酸

ポリアクリル酸
 ポリメチルアクリレート
 ポリエチルアクリレート
 ポリブチルアクリレート
 ポリメチルアクリル酸
 ポリメチルメタアクリレート
 ポリメチルメタアクリレート
 ポリメチルメタアクリレート
 ポリメチルメタアクリレート
 ポリメチルメタアクリレート
 ポリ- α -ブチルメタアクリレート
 ポリ- i -ブチルメタアクリレート

ポリオキシメチレン(デルリン)
 ポリオキシエチレン
 ポリオキシエチレン
 ポリオキシプロピレン
 ポリビニルメチルエーテル
 ポリビニルイソブチルエーテル
 ポリビニルイソブチルエーテル
 ポリビニルホルマール
 ポリビニルブチラール
 エポキシ
 エポキシ 828
 エポキシ 1007

図-9

すいように分類する方法およびそれらの使用法について述べられており、NMR を定性分析に利用する場合、すぐ役立つものと考えられる。その分類法として 1・1 数値表示方式によるもの、1・2 図表表示方式によるもの、については初期のものから順に説明し、近年の著者らの分類方式についての研究段階までまとめてあり、今後ますますデータが集録分類されて、分析に利用しやすくなるものと思われる。3・パターン・アナリシスについては赤外吸収スペクトルにおけるフィンガー・プリント的な考え方を NMR にも当てはめて同定の手段にすることは誰しも考えつくことであるが、一般に NMR スペクトルは赤外吸収スペクトルに比べて情報量が少ないから、この考え方が適用できるのは複雑なスペクトルを与えるものだけに限られる。しかしスペクトル全体をフィンガー・プリントとして使用してそのものズバリの同定を行なうことができなくても、スペクトルの一部をパターンとして捕え、その形から何らかの情報を得ることは可能であろう」とし、装置の改良でスペクトルの形からの同定が可能になって来ているとしている。さらに「このようなパターン・アナリシス的な手法は最近開発されたシグナル積算装置 (CAT) を使用することによって一層確実さを増してゆくに違いない。CAT を使えば横軸、縦軸ともにスペクトルの精度が増すばかりでなく、適当な付加装置をつけることによってスペクトルの合成、差引などのできるから、多成分系混合物の試料について直接同定すること

セルロース
メチルセルロース
エチルセルロース
セルローストリアセテート
セルロースジアセテート
セルロース・アセトアチレート
セルロース・トリプロポネート
セルロース・ニトレート

6 ポリアミド
6 ポリアミド
8 ポリアミド
11 ポリアミド
6.6 ポリアミド
6.10 ポリアミド
コウポリアミド (6+6.6)
ウルトラマイド 1C
アミド 125
尿素・ホルムアルデヒド樹脂
メラミンホルムアルデヒド樹脂
メラミン樹脂
メラミン・尿素樹脂
ベンゾールアミン樹脂

イソブレン
2クロロブタジエン
スチロール
 α -メチルスチロール
ビニルアルコール
ビニルアセテート
ジアリルマレネート
ジアリルフタレート
ジアリルイソフタレート
メチルアクリレート
エチルアクリレート
n-ブチルアクリレート
メチルメタアクリレート
エチルメタアクリレート
n-ブチルメタアクリレート
アクリルニトリル
メタアクリルニトリル

ジメチルフタレート
ジエチルフタレート
ジ-n-ブチルフタレート
ジ イソブチルフタレート
ジアミルフタレート
ジ-n-オクチルフタレート
ジ-2-エチルヘキシルフタレート
ジ-2-エチルイソヘキシルフタレート
ジノニルフタレート
ジイソデシルフタレート
ブチルベンジルフタレート
ジフェニルフタレート

ジメチルグリコールフタレート
メチルフタリルエチルグリコラート
エチルフタリルエチルグリコラート
ブチルフタリルブチルグリコラート

トリ-n-ブチルホスフェート
トリ-i-ブチルホスフェート
トリ (β -クロルエチル)ホスフェート
2エチルヘキシルジフェニルホスフェート
トリフェニルホスフェート
クレシルジフェニルホスフェート
O-トリクレシルホスフェート

トリキシレニルホスフェート
トリフェニルホスフェート

図-9

も可能になろう」と述べている。

プロトンシフトを有機化合物の分析に利用する目的で図表を作製したのは Chamberlain [N. F. Chamberlain Anal. Chem. 31, 56(1959)] とされているが, 30Mc の周波数で測定されており, また測定条件の標準化がされて

ない点で欠点があるようである。1963 年代の文献になるが, 額田, 山本²¹⁾は少数分類群を決めておけば細分は自動的にできる階段方式を考え約 650 個の τ 値より図表を作成して発表している。たとえば $\text{CH}_3\text{-O-}$ の CH_3 のプロトンのシグナルを知りたい場合は表-2 のように図-10 A で τ 値の大体の位置を決め図-10 B, 図-10 C と細かく τ 値を決定して行く方法である。 CH_2 についても述べられている。

M. W. Dietrich²²⁾ は, 約 700 種の化合物より 1,500 のケミカルシフトを得て図式化している (図-11 A, B, C)。Varian HR-60 NMR スペクトロメーターを使用しデータの約 95% は CCl_4 , CHCl_3 , CDCl_3 の 20% (W/V) 以下の濃度で測定したものである。官能基として $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $\text{C}=\text{NOH}$, $\text{N}=\text{CH}-$, ArH , $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-$, ArOH , $\text{C}=\text{CH}$, $\text{C}=\text{C}-\text{NH}$, $\text{C}=\text{CH}$, ROH , RNH , SH , $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, CH_3- などの OH , NH , CH , SH が δ (ppm) で表わされている。

上記 2 つの図表の利用は塗料用合成樹脂の分析に役立つものと考えられるが, 今後このような分類整理が進めば利用度も大きくなると思われる。

D. F. Parcival ら²³⁾ は不飽和ポリエステル分析に NMR を利用している。まず酸としてイソフタル酸 (IP), *o*-フタル酸 (PA), マレイン酸 (MA), フマル酸 (FA), アジピン酸 (Ad), ダイマー酸 (EMPOL 1014) (DA), グリコール類としてエチレングリコール (EG), プロピレングリコール (PG), ジエチレングリコール (DEG), ジプロピレングリコール (DPG), ポリエチレングリコール (200 mol. wt.) (PEG), 1,6-ヘキサジオール (HD), 変性ビスフェノール A

(MBA)²⁾ 3~4 種使用して表-3 のように 18 種の不飽和ポリエステルを合成し, モノマーの共存していない試料についてはベンゼンまたはアセトン溶液として測定した。また未反応モノマーが共存している場合はスチレンの 50% 溶液としゲル化を防ぐため 500ppm のジフェ

図-10 NMR の図表表示法

表-2

ニルキノンを添加し、125°C で測定した。IP/MA/PG 系ポリエステルを図-12 に示した。

これらの不飽和ポリエステルの NMR スペクトルの帰属を検討しそれぞれ図表化して分析に利用し得るものを作成している。図-13 A, B, C に示した。また 5 種のポリエステルを選び NMR スペクトルの各ピークの面積強度の計算から、それぞれの組成を半定量的に測定している。表-4 に示した。

C. J. Opp²⁴⁾ はアルキド樹脂の分析に NMR を適用

表-3 不飽和ポリエステルの組成

原料	モル比
IP/MA/PG	1/1/2
"	2/1/3
"	3/1/4
"	1/2/3
PA/MA/PG	2/1/3
IP/FA/DEG	1/1/2
IP/MA/HD	1/1/2
FA/MBA	1/1
IP/MA/Ad/DEG	1/1/1/3
PA/MA/Ad/DEG	1/1/1/3
IP/MA/Ad/DPG	1/1/1/3
DA/MA/PG	1/1/2
IP/FA/DEG/PEG	3/1/2.7/1.3
IP/FA/DEG/EG	3/4/5.6/1.4
IP/MA/Ad/HD/EG	1/1/2/3.6/0.4
MA/Ad/HD/DEG	1/3.5/3.6/0.9
PA/MA/DEG	1/1/2

D. F. Parcival, Anal. Chem. 36, No. 8, 1574~1576 (1964)

表-4 ポリエステルの組成モル比の決定

	モル比	NMR より のモル比	ピーク (ppm)
IP/MA/PG	1/1/2	1/1/2.1	8.3, 6.4, 3.6
IP/MA/PG	2/1/3	2/1.4/3.3	7.7, 6.4, 3.7
IP/MA/Ad/DEG	1/1/1/3	0.8/1/1/3	7.2, 6.4, 1.1, 3.7
FA/MBA	1/1	1/1	6.4, 1.05

している。NMR について解説を行なった後大豆油変性フタル酸-グリセリンアルキドおよびその二塩基酸として、イソフタル酸、テレフタル酸を使用した大豆油変性二塩基酸-グリセリンアルキド樹脂 3 種を合成し (組成例大豆油 41.0%, グリセリン 20.0%, 無水フタル酸 39.0%), アセトン溶液として, Varian A-60 スペクトロメーターを使用して 25~28°C で測定を行なっている。

のプロトンより上記 3 種のアルキドを分析している。

図-11

図-12 IP/MA/PG (3/1/4)-50% スチレン溶液の NMR

A アセトン溶液, 酸類, グリコール類

B ベンゼン溶液, 酸類, グリコール類

すなわち図-14 A では 0.88 の大豆油の CH_3 , 4.40 C-O-CH_2 , 5.35 に大豆油のオレフィン結合, 7.73 にフタル酸の芳香環のプロトン (A_2B_2 系) がみられる。図-14 B では, 7.6, 8.2, 8.7 ppm をイソフタル酸アルキドの特性ピークとしている。図-14 C では 8.15 ppm を特性ピークとしている。

フタル酸系アルキドとテレフタル酸系アルキドを等量混合した場合のスペクトルは 7.70 にフタル酸, 8.15 にテレフタル酸の芳香環のプロトンのピークが確認でき, また上記 3 種の二塩基酸をそれぞれ 1/3 ずつ加えて合成したアルキド樹脂においても 7.70 にフタル酸, 8.15 に

C スチレン溶液, 酸類, グリコール類, モノマー類
図-13 不飽和ポリエステル NMR

テレフタル酸のピークを確認している。

ポリエステル樹脂を合成する際, マレイン酸は一部異性化を起こしてフマル酸に変化する。この現象は樹脂を合成する際初期に起こるとされており, その結果エステル化の際立体障害 (アルコールが立体障害を起こしやすいような場合) とか, 製品の物性に影響を与えるとされている。L. G. Crutis ら²⁵⁾ は NMR を使用 (Varian A-60 NMR Spectrometer, 室温, 15~20% アセトン溶液) してエステル化反応中の変化をと捕えている。

1,4-シクロヘキサジメタノール (CHDM), ジエチレングリコール (DEG), エチレングリコール (EG),

表-5 異性化した合成樹脂の特性

樹脂組成	反応時間 Hr.	酸価	重合度	分子量	フマル酸含有率 %
CHDM/MA	5.5	26	9.6	2,160	33
DEG/MA	16.0	34	8.9	1,650	50
NPG/MA	8.5	27	11.3	2,070	50
EG/MA	9.5	48	8.2	1,170	75
PG/MA	10.0	63	5.7	900	93
TMPD/MA	6.5	48	6.4	1,450	93
CHDM/PAA/MA	2.5	26	8.7	2,100	52
DEG/PAA/MA	8.5	28	9.0	1,900	82
NPG/PAA/MA	6.0	30	9.0	1,900	85
EG/PAA/MA	5.0	27	10.5	1,900	84
PG/PAA/MA	9.0	35	8.9	1,600	94
DEG/IPA/MA	12.5	18.5	14.4	3,040	65
NPG/IPA/MA	9.0	18	14.8	3,100	72
EG/IPA/MA	8.5	19	15.1	2,517	71
TMPD/IPA/MA	16.0	34	8.1	2,030	96
PG/IPA/MA	15.5	34.5	17.5	3,200	95

図-14 アルキド樹脂の NMR

イソフタル酸 (IPA), マレイン酸無水物 (MA), 2,2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (NPG), フタル酸無水物 (PAA), 1,2-プロピレングリコール (PG), 2,2,4-トリメチレン-1,3-ペンタンジオール (TMPD) のそれぞれとマレイン酸または 1, 4-シクロヘキサジメタノール-無水フタル酸-マレイン酸の三成分による樹脂 16 種類について、その反応過程および生成物中のマレイン酸からフマル酸への変化を NMR にて追跡している。

たとえば、無水フタル酸-マレイン酸-エチレングリコール系の反応開始 30 分後および反応後の NMR を図-15 A に示した。6.55 ppm のマレイン酸と 6.98 ppm のフマル酸のピーク面積強度に大きい差がみられる。また経時変化を図-15 B に示した。反応初期において大きく変化することを示している。表-5 はそれらの生成物の特性とフマル酸量を示している。フマル酸への変化量が大きい。

図-15 マレイン酸系ポリエステルの NMR

H. A. Szymanski²⁶⁾はフェノール樹脂の研究に NMR (*o*-フタル酸無水物とマレイン酸無水物(1:1))を用いている。従来フェノール系樹脂には、NMR 用に使用される CCl_4 , CS_2 , HCCl_3 , または DCCl_3 の溶剤に溶解せ

図-16 A フェノール-ホルムアルデヒドのダイマー，トリマー類およびノボラック

図-16 B *p*-*t*-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド系誘導体
および硬化樹脂

ず、また低沸点アルコールなどでは OH のプロトンがあるため適当でなかった。著者らは三塩化ヒ素が溶剤とし

DHPM では 4.45, *o*-*o'*-DHPM では 4.91, さらに *o*-*o'*-DHPM + HCl ではさらに大きくシフトする。これは

て適していることを発見し、種々のフェノールホルムアルデヒド縮合物のモデル化合物およびノボラック, *t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド縮合物のモデル化合物および熱硬化樹脂についての測定を行なっている。図-16A がフェノールホルムアルデヒドのダイマー, トリマー類およびノボラックのスペクトルである。表-6 にそれらのプロトンシフトを ppm で表わしている。(c) の *O*-*P'*-ジヒドロキシフェニルメタン (DHPM と略す) の OH の 4.13 が, *p*-*p'*-

表-6

No.	化 合 物	構 造 式	ノボラックのプロトンシフト (三塩化ヒ素) ppm		
			-OH	-CH ₂ -	環
1.	<i>p</i> , <i>p'</i> -ジヒドロキシフェニルメタン	<chem>Oc1ccc(cc1)Cc2ccc(O)cc2</chem>	4.45	3.82	6.96
2.	<i>o</i> , <i>o'</i> -ジヒドロキシフェニルメタン	<chem>Oc1ccccc1Cc2ccccc2O</chem>	4.91	3.92	約 7.00
3.	<i>o</i> , <i>p'</i> -ジヒドロキシフェニルメタン	<chem>Oc1ccccc1Cc2ccc(O)cc2</chem>	4.13	3.91	約 6.95
4.	フェノールトリマー (O-環)	<chem>Oc1ccccc1Cc2cc(O)ccc2Cc3ccccc3O</chem>	6.89	3.92	約 7.14
5.	ノボラック (O-環)	<chem>Oc1ccccc1Cc2cc(O)ccc2Cc3ccccc3O</chem>	約 7.3	3.92	約 7.08
6.	不規則性ノボラック	<chem>Oc1ccccc1Cc2cc(O)ccc2Cc3ccccc3O</chem>	5.16	3.81	約 6.94

図-17 エチレン-ビニルアセート共重合物

図-18 ビニルアセート-2-エチルヘキシルマレート共重合物 (80:20 wt/wt) の NMR (溶剤 CCl₄)

表-7 純フェノール, アセチル化された純フェノールの酢酸メチルプロトンのデータ

	化学シフト ±0.05 (ppm)	アセチル プロトン の計算値
フェノール	2.12	3.09
o-クレゾール	2.10	3.15
m-クレゾール	2.09	2.93
p-クレゾール	2.12	2.95
o-エチルフェノール	2.10	2.85
m-エチルフェノール	2.13	2.98
p-エチルフェノール	2.12	3.17
o-フェニルフェノール	1.88	3.09
p-フェニルフェノール	2.15	3.08
o-sec-ブチルフェノール	2.09	3.01
p-sec-ブチルフェノール	2.09	2.92
o-tert-ブチルフェノール	2.17	2.81
p-tert-ブチルフェノール	2.16	3.24

のスペクトルの面積強度を測定して共重合体 1 g 中に含まれているプロトンのモル数を知り, モノマーの組成比を分析している。

図-17 のピーク (1) $-\text{CH}_2-$ とピーク (2) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}$ の面積を I_c , ピーク (3) のフェロセン (標準物質) の面積を I_f とすると

$$X = \frac{10}{185.92} \cdot \frac{M_f}{W_c} \cdot \frac{I_c}{I_f}$$

X = 共重合物 1 g 中のプロトンのモル数

W_f = フェロセンの重量

W_c = 共重合体の重量

185.92 はフェロセンの分子量

図-19 アルキルフェノールの NMR

H. Y. Chen ら²⁷⁾ はエチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル含有量を内部標準添加法で定量している。すなわち共重合体の溶液 (溶媒はモノクロルベンゼン) に標準物質フェロセンを添加し, そ

表-8 *o*- と *p*-sec-ブチルフェノールの
既知混合物の結果

既知量	オルト異性原料のモル %	
	測定値	補正值
10.0	13 ± 1	10 ± 1.5
25.0	27 ± 1	25 ± 1.5
50.0	50 ± 1	50 ± 1.0
75.0	73 ± 1	75 ± 1.5
90.0	86 ± 1	90 ± 1.5

共重合物中のエチレンおよび酢酸ビニル単位のプロトンのモル数は 4/28.03, 5/86.05 であるから

$$X = \frac{4}{28.03} (1 - \alpha) + \frac{5}{86.05} \alpha$$

α = 共重合物中の酢酸ビニルの重量分率

上記 2 式より α が求められる。*n*-オクタコサンとポリビニルアセテートの混合物の測定では +1.04 ~ -1.20% の誤差で、また市販品についても好結果を得ている。

M. W. Dietrich ら²⁸⁾ は NMR (Varian Associates HR -60-High-Resolution NMR Spectrometer) の測定によ

り酢酸ビニル共重合体組成の定量的測定を行なっている。すなわち、ジブチルマレート、ジブチルマレート、ジオクチルマレート、2-エチルヘキシルアクリレートと酢酸ビニルの共重合体を四塩化炭素 15~20% (wt/vol) 溶液で測定し、プロトンシグナルにより検量線をかかせ (図-18 A, B), 共重合するモノマーが 0~20 モル% のものでは 2 モル% の誤差の範囲で精度を有していることを述べている。

L. P. Lindeman ら²⁹⁾ はアルキルフェノールをアセチル化しアルキル側鎖の *o.m.p.* の識別および *o.p.* 異性体の定量分析を試みている。

ヘプチルフェノールでは図-19 A のように (d) に OH, (c) には *o.p.* 異性体のメチンプロトンのピークが見られるが、いずれも幅広く定量には使用できない。これをアセチルクロリドでアセチル化すると、図-19 B のように 2.1 ppm に鋭い 2 本のピークとなり定量可能なピークとなって来る。表-7 は純物質のアセチルプロトンのシフトおよびプロトン数の表である。

これを利用して *o.p.* sec-ブチルフェノールの混合物

の分析結果は表-8 のようになり、ピークの重なりを補正すると精度よく定量分析することができる。

T. F. Page ら³⁰⁾ はポリアルキレングリコールまたはグリコールポリエステルのピリジン溶液の NMR スペクトルを測定することにより、おのおののプロトンのピークを確認し、末端基の分析を行なっている。

すなわち、トリメチレングリコールまたは Carbo wax 600 では $-O-CH_2-CH_2-O-$ 末端の $-O-CH_2-$ および $HO-CH_2-$ の各プロトンのピークが図-20 A, B のように確認される。これに対し、ポリプロピレングリコール 150 では図-20 C のように $-O-CH-CH_2-$, $HO-CH-CH_2-$, $-CH-O-$, CH_3-CH_2-O- , $HO-CH_2-$, $HO-CH-$ の各プロトンのピークが確認できる。

またポリジエチレングリコールサクシネートにおいても図-20 D のように、 $-O-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-O-$, $-CH_2-C(=O)-O-$, $-OCH_2-$, $HO-CH_2-$, $-CH_2OC(=O)-$, $-C(=O)-OH$, $-OH$ が確かめられ不純物の $-OH$ 類や H_2O が共存していても他のピークから末端の構造は十分確

図-20 ポリエーテルおよびポリエステル NMR

認できる。このように NMR スペクトルを定性分析 (論文の目的ではないが) に活用することができる。

塗料用樹脂の原料には側鎖をもったものが増えてきているが, K. W. Bartz ら³¹⁾ のパラフィンの構造異性体の NMR スペクトルは参考になる場合があると思われる。

油脂, 脂肪酸類の NMR スペクトルについては, すでに油化学 [11, No. 11, 591 (1962)] に橋本・山本の総説があり, さらに山本は“高分解能核磁気共鳴法の最近の発展”という総説³²⁾を発表している。

橋本ら³³⁾はステアリン酸, オレイン酸, リノール酸, リノレン酸, *n*-パレリアン酸, カプロン酸のそれぞれのメチルエステルの 100 Mc の NMR スペクトルを測定し, 従来のスペクトル (主として 60Mc) では確認し得ない点について新しい事実を報告している。 $-\text{CH}_2-$ がカルボニルに対し α , β にあるときは τ 以上はなれた $-\text{CH}_2-$ よりも低磁場にシグナルが見られ, また不飽和酸の場合シス-トランスの幾何異性体間ではオレイニックプロトンはトランス型の方が余り分裂せず, この現象は定性分析に十分利用できると報告している。

文 献

- 1) M. H. Swann, M. L. Adams, G. G. Esposito, *Anal. Chem.*, **37**, No. 5, 41 R~45 R (1965).
- 2) *Paint & Varnish Production*, **54**, 138~151 (1964).
- 3) *Paint Manufacture*, **34**, May 69 (1964); **34** October, 56~58 (1964).
- 4) K. D. Ledwoch *Kunststoff-Rundsch.*, **11**, 623~627 (1964).
- 5) K. D. Ledwoch, *Kunststoff-Rundsch.*, **12**, 680~685 (1964).
- 6) B. H. Blake, D. S. Erley, F. L. Beman, *Applied Spectroscopy*, **18**, No. 4, 114~116 (1964).
- 7) R. M. Chrenko., *Anal. Chem.*, **36**, No. 9, 1883~1885 (1964).
- 8) P. J. Thomas, J. L. Dwyer, *J. Chromatog.*, **13**, No. 7, 366~371 (1964).
- 9) R. W. Hannah, J. L. Dwyer, *Anal. Chem.*, **36**, No. 12, 2341~2344 (1964).
- 10) N. J. Harrick, *Anal. Chem.*, **36**, No. 11, 88~191 (1964).
- 11) W. N. Hansen, J. A. Horton, *Anal. Chem.*, **36**,

No. 4, 783~787 (1964).

- 12) R. K. Metzlen, *Anal. Chem.*, **36**, No. 12, 2378~2344 (1964).
- 13) G. Lindley, *Laboratory Practice*, **14**, No. 7, 826~831 (1965).
- 14) P. J. Secrest, *Official Digest*, **37**, No. 2, 187~204 (1965).
- 15) T. Takeuchi, S. Mori, *Anal. Chem.*, **37**, No. 4, 589~590 (1965).
- 16) D. Hummel, *Kunststoffe*, **55**, No. 2, 102~111 (1965).
- 17) O. Schwab, *Das papier*, **19**, No. 3, 115~119 (1965).
- 18) 工化, **68**, No. 8, 1313~1553 (1965).
- 19) 武内, 山崎, 工化, **68**, No. 8, 1313~1322 (1965).
- 20) 山本, 工化, **68**, No. 8, 1323~1327 (1965).
- 21) K. Nukada, O. Yamamoto, T. Suzuki, M. Takeuchi, M. Onishi, *Anal. Chem.*, **35**, No. 12, 1892~1898 (1963).
- 22) M. W. Dietrich, R. E. Keller, *Anal. Chem.*, **36**, No. 2, 258~259 (1964).
- 23) D. F. Parcival, *Anal. Chem.*, **36**, No. 8, 1574~1576 (1964).
- 24) C. J. Opp, *Official Dig.*, **36**, No. 468, 42~63 (1964).
- 25) L. G. Curtis, D. L. Edwards, R. M. Simons, P. J. Trent, P. T. Vonbramer, I & EC, *Prod. Res. Der.*, **3**, No. 3, 218~221 (1964).
- 26) H. A. Szymanski, A. Bluemle, *J. Poly. Sci., Part A*, **3**, 63~74 (1965).
- 27) H. Y. Chen, M. E. Lewis, *Anal. Chem.*, **36**, No. 7, 1394~1396 (1964).
- 28) M. W. Dietrich, R. E. Keller, *Anal. Chem.*, **36**, No. 11, 2174~2177 (1964).
- 29) L. P. Lindeman, S. W. Nicksic, *Anal. Chem.*, **36**, No. 13, 2414~2417 (1964).
- 30) T. F. Page, W. E. Bresler, *Anal. Chem.*, **36**, No. 10, 1981~1985 (1964).
- 31) K. W. Bartz, N. F. Chamberlain, *Anal. Chem.*, **36**, No. 11, 2151~2158 (1964).
- 32) 山本, 油化学, **13**, No. 11, 573~581 (1964).
- 33) 橋本, 推名, 門室, 工化, **68**, No. 8, 1434~1437 (1965).