

## コールタールピッチ中の窒素化合物の分析

## 論文

志村 眞\*・鈴木 逸子\*<sup>2</sup>・松村 泰治\*<sup>2</sup>

## Characterization of Nitrogen Compounds in Coal Tar and Pitch

Makoto SHIMURA, Itsuko SUZUKI and Yasuharu MATSUMURA

## Synopsis:

Analytical methods have been developed for determination and characterization of the compounds containing nitrogen functional groups, found in small quantities in coal tar and pitch, without separation procedures. 1) Identification of chemical forms: The nitrogen functional groups were transformed into N-methyl (or ethyl) derivatives by the reaction with methyl or ethyl iodide, and were detected by <sup>1</sup>H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) spectroscopy. The hydrogen chemical shifts of the N-methyl and the N-methylene groups enabled to identify the nitrogen functional groups (amines, pyrroles, and pyridines). 2) Characterization of the pyridine-type compounds: N-methyl quarternary salts of the pyridines, formed by the N-methylation, were detected selectively by FABMS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry) using glycerine as matrix. The pyridine-type compounds could also be detected as N-protonated pyridinium ions by FABMS using glycerine matrix containing an acid.

These methods have been applied to characterize coal tar and pitch. Pyridine-type compounds of one- to four-ring structure were found in coal tar, and those of three- to six-ring structure were found in hexane-soluble fraction of pitch.

**Key words:** tar; pitch; analysis; instrumental analysis; characterization; identification; nitrogen heterocycles; NMR; mass spectrometry.

## 1. 緒 言

コールタールからできる主要な製品のひとつに炭素電極用バインダーピッチがある。バインダーピッチは用途上炭素収率が高く、かつ軟化点の低いことが重要である。炭素収率はピッチ中のベンゼン不溶分の含有率に支配され、ベンゼン不溶分が増加すると炭素収率が上がるということが知られている。一方、軟化点は、ベンゼン不溶分の含有率および窒素含有率の二つの因子に支配され、ベンゼン不溶分の増加および窒素含有率の増加はともに軟化点を上昇させることが最近明らかになった<sup>1)</sup>。ピッチ中の窒素含有率は数 % 以下であるが軟化点に対する影響は大きく、たとえば、窒素含有率が 0.1% 増加すると軟化点が約 10°C 上がる。また、窒素化合物は黒鉛化時の不可逆膨張 (Puffing) の原因ともなる<sup>2)</sup>。

バインダーピッチの品質向上のためにはピッチあるいはその原料であるタール中の窒素化合物を除くことが効果的である。窒素化合物除去法の開発、評価のためには

ピッチ中の窒素化合物の分析、特に、窒素化合物を化合物タイプ別に分析することが必要であるが、現在確立された分析方法はない。

タール、ピッチ中に窒素化合物は数 % 以下しか含まれていないこと、および、タール、ピッチを構成する成分は少なくとも数百種類にわたることから、成分ひとつひとつを分離、同定することは容易ではない。一般にタール、ピッチの組成分析においては抽出、クロマトグラフィー等の分離手法と、質量分析法、赤外分光法等を組み合わせて分析しているが<sup>3)~8)</sup>、操作は煩雑で時間もかかる。

石炭液化油や石油など多種類の炭化水素混合物中の微量のヘテロ元素化合物を分析する方法として、目的の化合物を化学修飾した後 NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; 核磁気共鳴分析), IR (Infrared Spectro-photometry; 赤外吸収分光光度法) 等で検出する方法、あるいは、修飾したものをさらにガスクロマトグラフィーで分離する方法がしばしば用いられてい

平成 3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1991)

\* 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター 理博 (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)

る<sup>9)~14)</sup>。これらはアルコール、フェノール、カルボン酸、チオール、アミンのような活性水素を含む官能基を修飾する方法であり、特に、酸素化合物が主な分析対象となっている。

本研究では、化学修飾法を用いて、タール、ピッチ中の主要な窒素化合物と考えられるピリジン型、ピロール型、およびアミン型の化合物をあらかじめ分離することなく選択的に分析する方法の開発を目的とした。そのため、窒素化合物を化学修飾し、NMR および FABMS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry; 高速原子衝撃質量分析) で選択的に検出することを試みた。

## 2. 実 験

### 2.1 試料

川崎製鉄(株)のコークス炉から産出する四種類のタール(タール A, タール B, タール C, タール D と略記する)を試料とした。ここで、タール B はタール A のトルエン可溶分を集め、常圧でトルエンを溜去したものである。タールとの比較のため川崎製鉄(株)製ピッチのヘキサン可溶分も試料に用いた。

### 2.2 N-アルキル化反応

タール 1.5 g をヨウ化メチル 2 g に溶かし、室温、暗所で 13 h 反応させた後、過剰のヨウ化メチルを 50°C で除去した。同様に、タール 1 g とヨウ化エチル 2 g とを 48 h 反応させて N-エチル化させた。

NMR ケミカルシフト測定のための参照含窒素化合物とヨウ化アルキルとの反応はエタノールまたはジメチルスルホキシド中でおこない、アミンの場合は炭酸カリウム共存下で反応させた。

### 2.3 <sup>1</sup>H-NMR の測定

NMR スペクトルは日本電子 GX-270 NMR スペクトロメーター (<sup>1</sup>H 観測周波数 270 MHz) で測定した。試料管は 5 mmφ、溶媒は重クロロホルム、ケミカルシフトの内部標準としてテトラメシランを用いた。

### 2.4 FABMS スペクトルの測定

試料数 mg を 2~3 ml のベンゼンに溶解したもの 100 μl とマトリックス(グリセリン) 10 μl を混合してステンレス製ターゲットに塗布し、日本電子 HX-110 二重集束型質量分析計により測定した。高速原子流としてキセノン(一次イオン加速電圧 5 kV)を用い、二次イオン加速電圧 10 kV で測定した。測定質量範囲は  $m/z$  50~1500 とした。

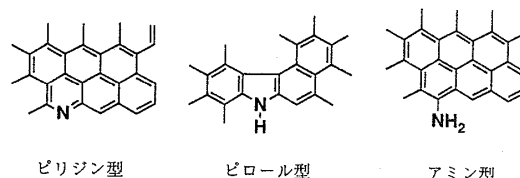
酸を添加して測定する場合は p-トルエンスルホン酸の  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>3</sup> ジメチルスルホキシド溶液 2 μl を加えた。

## 3. 結 果

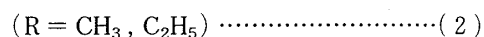
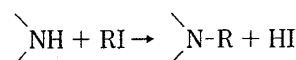
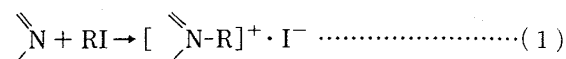
### 3.1 N-アルキル化したタール中窒素化合物の

#### <sup>1</sup>H-NMR

タール、ピッチ中の窒素化合物は下に示すような、ピリジン型、ピロール型、およびアミン型の化合物、が主



であると考えられるのでこれらを分析対象とした。これらの化合物はヨウ化メチルまたはヨウ化エチルとの反応((1), (2)式)で N-メチル(エチル)化される<sup>15)</sup>。

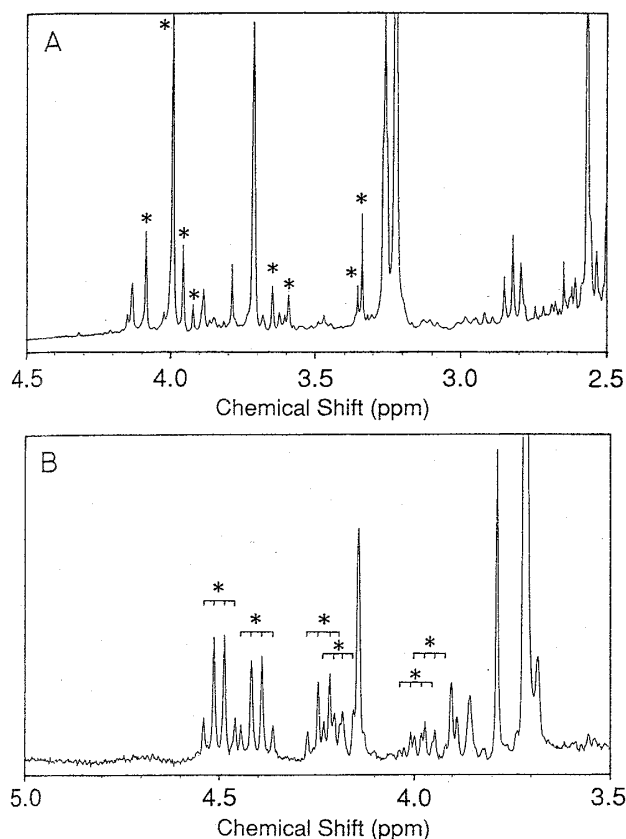


N-CH<sub>3</sub> 基のメチル水素および N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 基のメチレン水素の NMR シグナルはタール、ピッチのシグナルが比較的少ない領域(3~5 ppm 付近)に現れるので容易に検出できると考えられる。いくつかの代表的な化合物に N-メチル(エチル)基を導入したものの N-メチルおよび N-メチレン水素のケミカルシフトを Table 1 に示す。ピリジン型の化合物は 4.0 ppm 付近より高周波数側に、ピロール型の化合物は 3.5~4.0 ppm に、また、アミン型の化合物は 3.0 ppm 付近にシグナルが現れており、N-アルキル水素の NMR ケミカルシフトが窒素化合物の化学形の判別に使えることがわかった。

タール A をヨウ化メチルおよびヨウ化エチルと反応させた後の NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。ここで、

Table 1. <sup>1</sup>H Chemical shift for N-methyl and N-ethyl derivatives of pyridine-type, pyrrole-type, and amine-type compounds.

|                                       | N-CH <sub>3</sub> | N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| Quinoline                             | 4.68              | 5.15                              |
| Nicotinamide <sup>16)</sup>           | 4.52              |                                   |
| 3-carboxypyridine <sup>16)</sup>      | 4.48              |                                   |
| Pyridine                              | 4.42              | 4.70                              |
| 2-chloropyridine <sup>16)</sup>       | 4.35              |                                   |
| Acridine                              | 4.00              | 4.34                              |
| Pyrazole                              | 3.85              |                                   |
| Carbazole                             | 3.80              | 4.34                              |
| Indole                                | 3.74              |                                   |
| Imidazole                             | 3.69              | 4.04                              |
| Pyrrole                               | 3.59              |                                   |
| Dimethyl (alkyl) amine <sup>16)</sup> | ~3.1              |                                   |
| α-naphthylamine                       | 3.03              |                                   |



A : N-methyl derivative B : N-ethyl derivative  
\* N-CH<sub>3</sub> (A) and N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (B) resonances

Fig. 1. Expanded <sup>1</sup>H-NMR spectra of N-alkyl derivatized tar A.

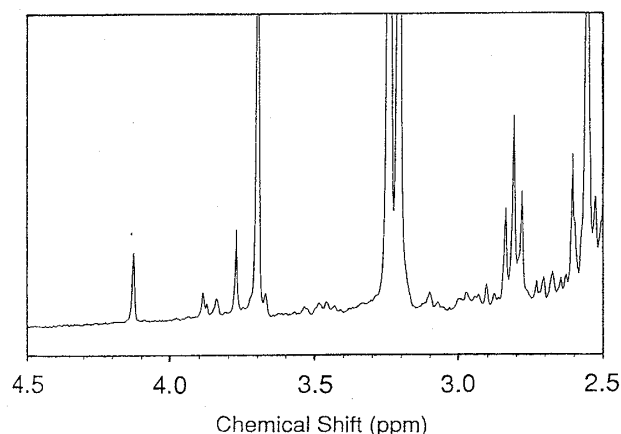


Fig. 2. Expanded <sup>1</sup>H-NMR spectrum of tar A.

Fig. 1 は N-アルキル水素のシグナルが現れる領域だけを拡大して示してある。ヨウ化アルキルと反応させる前のスペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 1 と Fig. 2 とを見くらべると \* 印を付したシグナルがヨウ化アルキルとの反応によって新たに現れたシグナルであり、N-アルキ

Table 2. <sup>1</sup>H-NMR signals for N-methyl derivatized nitrogen compounds in coal tar.

| Tar   | N-CH <sub>3</sub> chemical shift (ppm) | Assignment    |
|-------|----------------------------------------|---------------|
| Tar A | 4.09, 3.99, 3.96, 3.92                 | Pyridine-type |
|       | 3.65, 3.59                             | Pyrrole-type  |
|       | 3.36, 3.34                             | Uncertain     |
| Tar B | 4.09, 3.98                             | Pyridine-type |
| Tar C | 3.69, 3.55                             | Pyrrole-type  |
|       | 3.41, 3.39                             | Uncertain     |
| Tar D | 3.94, 3.91                             | Pyridine-type |
|       | 3.80                                   | Pyrrole-type  |

ル水素に帰属できる。同様にしてタール B, C, D についても N-アルキル水素を検出した。

ヨウ化メチルと反応させた四種類のタールについて検出された N-メチルシグナルおよび各シグナルの帰属結果を Table 2 にまとめた。

### 3.2 FABMS によるピリジン型化合物の選択的検出

#### 3.2.1 N-アルキル化したピリジン型化合物の検出

FABMS 分析で最も一般的なマトリックスであるグリセリンを用いると、タール、ピッチを構成する縮合多環炭化水素化合物のような無極性化合物はイオンが観測されない。しかし、カルボン酸イオンや第 4 級アンモニウム塩のようにはじめから電荷を持ったものは容易にスペクトルにイオンが観測されることが知られている<sup>17)</sup>。

タールをヨウ化アルキルで処理すると窒素化合物のうちピリジン型化合物は N-アルキルピリジニウム型のカチオンとなるので FABMS スペクトルにピークが現れると期待できる。

実際、タールをグリセリンマトリックス中で測定してもピークは現れないがヨウ化メチルと反応させると FABMS スペクトルにピークが現れ、N-メチルピリジニウム型の化合物に帰属できた。スペクトルの例としてタール B を N-メチル化した後の FABMS スペクトルを Fig. 3 に、ピークの帰属を Table 3 に示す。ここで、*m/z* 185 のピークはマトリックス (グリセリン) に由来するピークである。

#### 3.2.2 プロトン付加したピリジン型化合物の検出

ピリジン型化合物は適当な酸があるとピリジニウム塩となる。したがって、マトリックスに酸を加えて FABMS スペクトルを測定するとピリジン型化合物のみがピークを与えられと考えられる。このことを確かめるため、Fig. 4 に示す縮合多環化合物をおのおの  $1 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>3</sup> 含むベンゼン溶液をタールのモデル試料として用い FABMS スペクトルを測定した。

グリセリンをマトリックスに用いるといずれの化合物もイオンピークを与えなかったが、シュウ酸を加えたグリセリンマトリックス中で測定するとアクリジンのプロ

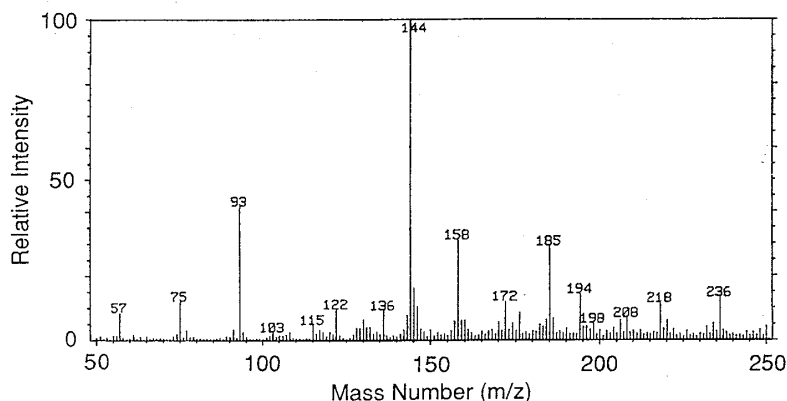


Fig. 3. FABMS spectrum of N-methyl derivatized tar B in glycerine matrix.

Table 3. FABMS peaks for N-methyl derivatized nitrogen compounds in tar B.

| m/z | Relative intensity | Assignment               |
|-----|--------------------|--------------------------|
| 144 | 100                | Quinoline                |
| 158 | 31.0               | Methylquinoline          |
| 172 | 11.9               | C2-Quinoline             |
| 194 | 14.2               | Acridine, benzoquinoline |
| 208 | 6.7                | Methylacridine           |
| 218 | 11.3               | Azapyrene                |

C2: Dimethyl, ethyl

Table 4. FABMS peak intensities of acridine with various acids in glycerine matrix.

| Acid                   | $pK_a$ in $H_2O$ | Relative intensity |
|------------------------|------------------|--------------------|
| Phenol                 | 9.82             | 2.4                |
| Benzoic acid           | 4.20             | 1.0                |
| Citric acid            | 2.87             | 4.2                |
| Trifluoroacetic acid   | 2.59             | 6.0                |
| Oxalic acid            | 1.04             | 23                 |
| Hydrochloric acid      | -3.7             | 4.0                |
| p-toluenesulfonic acid | -6~-7*           | 34                 |

\* Estimated value

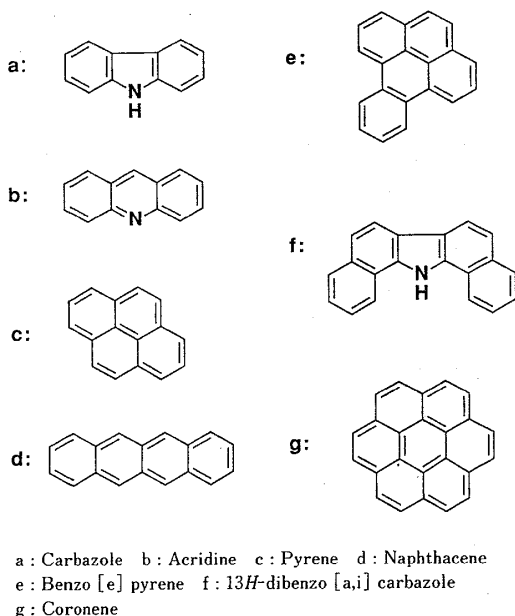


Fig. 4. Model compounds of tar components.

トン化ピーク ( $MH^+$ ,  $m/z=180$ ) が検出されるようになった (Fig. 5). ピロール型化合物であるカルバゾールのピーク ( $M^+$ ,  $m/z=167$ ) も検出されたが、アクリジンと比較すると強度が非常に小さく無視できる。

このように、酸を添加したグリセリンをマトリックスとして FABMS スペクトルを測定すると塩基性窒素化合物を選択的に分析できることがわかった。この方法で

は、マトリックス中で塩基性窒素化合物へのプロトン付加反応がおこなっているため、添加する酸の種類がピーク強度に影響すると考えられる。そこで、酸の  $pK_a$  (酸解離定数の逆数の常用対数) とアクリジンのプロトン化ピーク強度との関係を調べた。ターゲット上に一定量の試料溶液 (2  $\mu$ l) を乗せて同条件で測定したときのピークのカウント数から求めた相対強度を Table 4 に示す。添加した酸の  $pK_a$  の値が小さくなるとアクリジンピークの相対強度が増加する傾向にあった。これらの酸のうち、p-トルエンスルホン酸を加えたときのピーク強度が最も大きかったので、以下、p-トルエンスルホン酸を用いることにした。

実際のタールにこの方法を適用して測定したスペクトルの例および各ピークの帰属を Fig. 6 に示す。図中には基本骨格が共通でアルキル側鎖が異なる構造のものを線で結んで示した。タール A および B 中に検出された窒素化合物を Table 5 にまとめた。また、ピッチのヘキサン可溶分から検出された窒素化合物も Table 5 にまとめた。

#### 4. 考 察

##### 4.1 N-アルキル化による窒素化合物のタイプ別分析

窒素化合物を N-アルキル化することにより、N-アルキル水素の NMR ケミカルシフト値からピリジン型化合

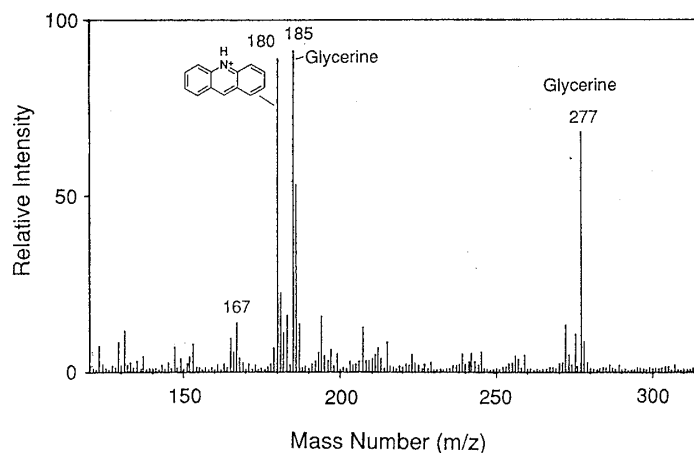


Fig. 5. FABMS spectrum of the model compounds of tar shown in Fig. 4 in glycerine matrix containing oxalic acid.

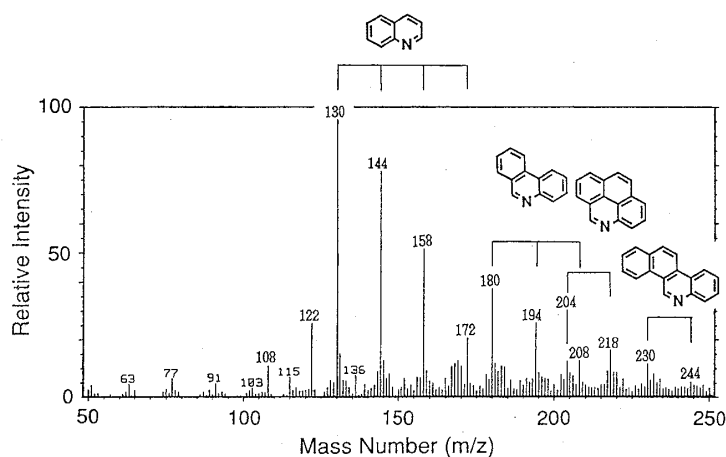


Fig. 6. FABMS spectrum of tar B in glycerine matrix containing p-toluenesulfonic acid.

Table 5. FABMS peaks of N-protonated pyridine-type compounds in coal tar and pitch.

| m/z | Relative intensity |       |                                 | Assignment                           |
|-----|--------------------|-------|---------------------------------|--------------------------------------|
|     | Tar A              | Tar B | Pitch (Hexane soluble fraction) |                                      |
| 94  | 27.9               | —     | —                               | Methylpyridine                       |
| 108 | 90.7               | *     | —                               | C2-pyridine                          |
| 122 | 78.2               | 26.8  | —                               | C3-pyridine                          |
| 130 | 93.9               | 100   | —                               | Quinoline                            |
| 136 | *                  | *     | —                               | C4-pyridine                          |
| 144 | 100                | 79.5  | —                               | Methylquinoline                      |
| 158 | 70.5               | 54.2  | —                               | C2-quinoline                         |
| 172 | 29.1               | 23.0  | —                               | C3-quinoline                         |
| 180 | 42.3               | 40.3  | 32.2                            | Acridine, benzoquinoline             |
| 194 | 28.2               | 28.2  | 40.4                            | Methylacridine, methylbenzoquinoline |
| 204 | 37.8               | 32.6  | 55.4                            | Azapyrene                            |
| 208 | *                  | *     | —                               | C2-acridine, C2-benzoquinoline       |
| 218 | 20.1               | 18.1  | 62.8                            | Methylazapyrene                      |
| 230 | 13.5               | 13.0  | 75.1                            | Dibenzoquinoline                     |
| 244 | —                  | *     | 62.1                            | Methyldibenzoquinoline               |
| 254 | —                  | —     | 100                             | Azabenzopyrene                       |
| 268 | —                  | —     | 72.4                            | Methylazabenzopyrene                 |
| 280 | —                  | —     | 54.6                            | Dibenzoacridine                      |
| 294 | —                  | —     | 40.3                            | Methyldibenzoacridine                |
| 304 | —                  | —     | 55.4                            | Azadibenzopyrene                     |
| 318 | —                  | —     | 31.8                            | Methylazadibenzopyrene               |

C2: Dimethyl, ethyl C3: Trimethyl, ethylmethyl, propyl  
 C4: Tetramethyl, dimethylethyl, diethyl, methylpropyl, butyl  
 \* Small peaks

物とピロール型化合物, アミン型化合物を区別できることがわかった。ピリジン型とピロール型の化合物をXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X線光電子スペクトル) で検出した報告<sup>18)</sup>があるが両者のピークは重なり合っていて識別は困難である。NMRを用いた本研究の方法では、化学形の違いによって明確にピークの区別がつかうので窒素化合物のタイプの判別に適している。

窒素原子上に導入するアルキル基として、本研究ではメチル基およびエチル基を検討した。いずれの場合もアルキル化処理をする前と後のNMRスペクトルを比較して、アルキル化によって現れたシグナルをN-アルキル水素と判断した。N-エチル基のメチレン水素のシグナルは強度比1:3:3:1の四重線となるので他の水素のシグナルとの判別が容易である (Fig. 1B)。しかし、N-エチル基のメチレンシグナルは水素二個分が四本に分かれるのに対し、N-メチル水素のシグナルは水素三個分が一本のシグナルとなるのでN-メチル化した方が弱いシグナルまで検出できる。また、シグナル同士が近接し

ているときは N-エチル基の四重線はかえって見分けがつけにくくなる。したがって、N-メチル化の方が分析に適した方法である。

#### 4.2 タール中の窒素化合物の形態

N-メチル化したタールの NMR スペクトルをみるといずれのタールにもアミン型の窒素に帰属できるシグナルはみられなかった (Table 2)。アミン型窒素化合物の場合、塩基がないとヨウ化アルキルとの反応が十分進まないで、水酸化ナトリウムのエタノール溶液を加えて反応させてみたが、アミン型化合物は検出されなかった。すなわち、タール中の窒素化合物はおもにピロール型およびピリジン型のものが多いことがわかる。

タール B はタール A からトルエン不溶分を除く処理をしたもの、すなわち重質成分を除去したものである。タール A とタール B とをくらべると、トルエン不溶分を除いたことによってピロール型の窒素化合物が大部分除かれていることがわかった。一方、ピリジン型化合物の多くは残っていた。このことはタールの比較的小さい分子量の成分にピリジン型化合物が多く、ピロール型化合物は分子量の大きいものが多いことを示唆している。

今回試料に用いた四種類のタールのうちタール C からは最も軟化点の低いピッチができる。このことは、タール C にはピリジン型の化合物がほとんど検出されなかったことと関連があると考えられるが今後の検討が必要である。

#### 4.3 FABMS によるピリジン型化合物の選択的分析

タール中のピリジン型化合物の窒素原子を N-メチル化した場合でも、プロトンを加加させた場合でもどちらもグリセリンマトリックスを用いて FABMS スペクトルが測定でき、同じ化合物に由来するピークが現れた。実験操作の点からみると、マトリックスに酸を加えるだけでよいプロトン化法の方が簡便である。用いる酸としては p-トルエンスルホン酸が最も強いイオン強度を与えたが、これはマトリックスへの溶解度および酸解離定数の点でプロトン付加反応に有利なためと考えられる。

検出されたピークの中には質量数だけからではピリジン型化合物かアミン型化合物か区別のつかないものがある ( $m/z$  94, 122, 144 等)。たとえば  $m/z = 144$  のピークは N-メチルキノリウムイオンかナフチルアンモニウムイオンか区別がつかない。しかし、NMR によるタイプ別分析の結果によると、アミン化合物はほとんど検出されていない。したがって、FABMS スペクトルに現れたピークはピリジン型化合物と帰属できる。

検出されたピークの質量数をみると、タールには 1~4 環、ピッチのヘキサン可溶分には 3~6 環の化合物が

おもに含まれていることがわかった。

FABMS スペクトル (Fig. 6) にはアルキル側鎖をもった化合物を示すピークが多く現れている ( $m/z$  108, 122, 144, 158, 172, 194……)。タールの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルには芳香環に対して  $\beta$  位より遠い位置にある水素の共鳴シグナル (0.3~2 ppm) はほとんどない。このことは、アルキル側鎖の大部分はメチル基であり、一置換体だけでなく多置換体が存在していることを示す。一方、ピッチのヘキサン可溶分から検出されたピリジン型化合物は無置換体および一置換体がほとんどである (Table 5)。これは、ピッチ製造時の熱処理によってアルキル側鎖の一部が切断され、側鎖の数がへるためと考えられる。

## 5. 結 言

タール、ピッチ中の窒素化合物を次の方法で化学修飾し、

- a) ヨウ化アルキルによる N-アルキル化
- b) 酸による塩基性窒素へのプロトン付加

NMR および FABMS で検出する方法を検討した。

a) の方法で修飾し、N-アルキル水素の NMR を測定すると含まれる窒素化合物の形態が判別でき、a) または b) の方法で修飾し、グリセリンマトリックス中で FABMS スペクトルを測定するとピリジン型化合物の縮合環数とアルキル側鎖の様子がわかる。

タールに含まれるピリジン型化合物は主に 1~4 環で、メチル側鎖が 4 本までのものからなっていること、タールの製造条件によって、含まれるピリジン型化合物とピロール型化合物の分布がことなること、また、トルエン不溶分を除くとピロール型化合物も除かれることがわかった。

## 文 献

- 1) H. HATANO and H. SUGINOBE: *Fuel*, **68** (1989), p. 1503
- 2) Y. Q. FEI, K. SAKANISHI, R. YAMASHITA and I. MOCHIDA: *Fuel*, **69** (1990), p. 261
- 3) J. A. G. DRAKE and D. W. JONES: *Fuel*, **62** (1983), p. 835
- 4) T. W. ALLEN, R. J. HURTUBISE and H. F. SILVER: *Fuel*, **66** (1987), p. 1024
- 5) H. A. COOPER, R. J. HURTUBISE and H. F. SILVER: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 3011
- 6) M. G. STRACHAN and R. B. JOHNS: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 312
- 7) 堀田善治, 大石泰司, 岡崎 博, 中村宗和, 丹治日出夫: *石油学会誌*, **30** (1987), p. 101
- 8) A. del BIANCO, M. ZANINELLI and E. GIRARDI: *Fuel*, **66** (1987), p. 55
- 9) J.-M. DEREPEPE and B. PARBHO: *Anal. Chem.*, **56** (1984), p. 2740
- 10) O. W. HOWARTH, G. S. RATCLIFFE and P. BURCHILL: *Fuel*,

- 69 (1990), p. 297
- 11) S. K. -T. YU and J. B. GREEN: Anal. Chem., **61** (1989), p. 1260
- 12) E. RAFII, R. FAURE, L. LENA, E. -J. VINCENT and J. METZGER: Anal. Chem., **57** (1985), p. 2854
- 13) D. W. LATER, M. L. LEE and B. W. WILSON: Anal. Chem., **54** (1982), p. 117
- 14) 長谷川 淳, 宇佐美四郎, 東出充志: 日本化学会誌 (1990), p. 777
- 15) 松本 澄: 有機化学講座 3 (有機反応 Ⅲ) (1983), p. 95 [丸善]
- 16) Handbook of Proton-NMR Spectra and Data, ed. by ASAHI RESEARCH CENTER Co., Ltd. (1985), [Academic Press]
- 17) 質量分析法の新展開 (土屋正彦, 大橋 守, 上野民夫編) (1988), p. 28 [東京化学同人]
- 18) S. WALLACE, K. D. BARTLE and D. L. PERRY: Fuel, **68** (1989), p. 1450