

© 1991 ISIJ

## 論 文

多環芳香族化合物及びコールタールピッチの  
逆相系高性能薄層クロマトグラフ挙動

野 村 広 正\*・小 池 俊 夫\*2

Reversed Phase High Performance Thin Layer Chromatographic Behaviour  
of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Coal Tar Pitch

Hiromasa NOMURA and Toshio KOIKE

## Synopsis:

The  $R_f$  and  $R_m$  values of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) have been measured in reversed phase high performance thin layer chromatography (RPHPTLC) using an octadecyl-bonded silica gel precoated plate and ten different solvents.

The  $R_f$  and  $R_m$  values are correlated with the van der Waals volumes ( $V_V$ ) of PAH and the polarity of solvents. The linear relationships between the  $R_m$  values and  $V_V$  of PAH were observed. These relationships were well explained by introducing a partition concept with the solubility parameter theory. Same linear relationship was also observed for the  $R_m$  values of PAH in coal tar pitch and their molecular weight ( $MW$ ).

The RPHPTLC method is useful for analysing coal tar pitch, because it provides  $MW$  and  $V_V$  by a simple and rapid procedure.

**Key words:** thin layer chromatography; reversed-phase system; coal tar pitch; polycyclic aromatic hydrocarbon; van der Waals volume; measurement of molecular weight.

## 1. 緒 言

コールタールやピッチ類は近年炭素繊維をはじめ各種材料の原料として注目されており、それらを構成する成分を分離分析して化学構造と特性を明らかにすることは、材料の高性能化を図るうえで重要である。

コールタールやピッチ類は多種多様な多環芳香族化合物の混合体であり、分離分析が非常に困難な物質である。分離分析法としては高速液体クロマトグラフィー (HPLC)<sup>1)</sup>、ガスクロマトグラフィー (GC)<sup>2)</sup>、超臨界流体クロマトグラフィー (SFC)<sup>3)</sup> が広く用いられているが、固定相に不可逆的に吸着した成分が測定されない。またこれらが固定相の劣化をもたらす等の問題点があり、必ずしも有効な方法ではない。

薄層クロマトグラフ法 (TLC) は上記クロマトグラフ法より分離能はやや劣るものの、単純な操作で多試料を同時かつ迅速に分析できる特長をもち、原理的に上記ク

ロマトグラフ法では検出されなかった固定相に不可逆的に吸着した成分の検出が可能である。現在までの TLC によるタールやピッチ類の分析法としては、TLC プレートにシリカゲル、検出器に水素炎イオン化検出器 (FID) を用いる TLC/FID 法が広く使用されている<sup>4)</sup>。TLC/FID 法は、飽和分、芳香族分、レジン分、アスファルテン分の炭化水素タイプ分析には有効であるが、より詳細な成分分析は順相系の TLC プレートの分離能力の限界のため困難である。そこで著者らは分離性能に優れた逆相系の高性能薄層クロマトグラフィー (HPTLC) に注目した。

本研究では多環芳香族化合物の逆相系 HPTLC 挙動を詳細に検討し、多環芳香族化合物の van der Waals 体積 ( $V_V$ ) と保持能 ( $R_m$  値) の関係を正則溶液論に基づく分配理論を適用して考察した。さらに、この結果をもとにコールタールピッチの逆相系 HPTLC による分離成分の分子量と  $R_m$  値の関係を考察し、コールタール

平成元年 6 月分析化学討論会にて発表 平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

\* 新日本製鉄(株)解析科学研究所 (現: 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所) (Materials Characterization Research Lab., Now Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

\*2 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

ピッチの分析法としての逆相系 HPTLC の有効性を検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試料

#### 2.1.1 多環芳香族化合物の標準試料

多環芳香族化合物の標準試料として、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、3, 4-ベンズピレン、ペリレン、ベンゾ [g, h, i] ペリレン、ベンタセン、コロネン及び 1, 2, 8, 9-ジベンズベンタセンの 12 種類を用いた。これらはいずれも和光純薬工業(株)または東京化成工業(株)製の市販試薬であり、特別な精製処理を行うことなく実験に供した。

#### 2.1.2 コールタールピッチ試料

コールタールピッチ (元素分析値: 炭素 91.8%, 水素 4.49%, 窒素 1.13%, 酸素 1.64%) 1 g, にヘキサン (市販特級試薬) 50 ml を加え, 15 min 超音波処理を施し, ヘキサン可溶成分を抽出した。このヘキサン可溶成分を乾燥させ実験に供した。本実験に供したコールタールピッチのヘキサンによる抽出率は 52% であった。

### 2.2 分析方法

#### 2.2.1 高性能薄層クロマトグラフィー

##### (1) 装置

HPTLC 展開装置としては水平展開装置 (Camag 社製) を使用した。検出器としては薄層クロマトグラフスキャナ (島津製作所(株)製 CS-930 型) を使用した。

##### (2) 測定条件

薄層プレートとしては HPTLC RP-18 ( $C_{18}$  化学結合型, Merck 社製, 10 cm × 10 cm) を使用した。展開溶媒としては, メタノール, エタノール, 二硫化炭素, アセトン, テトラヒドロフラン (THF), 2-ブタノン (MEK), トルエン, ヘプタン ( $n-C_7H_{16}$ ) 及びヘキサン ( $n-C_6H_{14}$ ) の 10 種類の幅広い極性の溶媒を用いた。これらはいずれも和光純薬工業(株)製の特級試薬であり, 特別な精製処理を行うことなく実験に供した。

2.1 節に示した試料をクロロホルムに溶解して試料溶液とし, 試料溶液の 0.75  $\mu$ l を薄層プレートにスポットした。試料溶液の濃度はスポットされる標準試料の絶対量が 0.5  $\mu$ g 以下となるように調整した。水平展開法で 7.5 cm 展開した後, 標準試料の原点 (スポットした点) からの移動距離を薄層クロマトグラフスキャナーで測定した。検出波長は 254 nm とした。実験は 25°C の条件で行った。同一の実験は 3 回以上繰り返した。

#### 2.2.2 コールタールピッチ試料の質量分析

##### (1) 装置

質量分析計としては日本電子(株)製 JMS-DX300 質量分析計 (データ処理システム JMA-3500) を使用した。

##### (2) 測定条件

コールタールピッチのヘキサン可溶分を 2.2.1 項の逆相系 HPTLC で分離した後, 各ピークに対応する薄層プレート上の部分をスパチュラで削り取り, 各ピークの成分をクロロホルムで抽出して質量分析に供した。

質量分析は直接導入法で行い, 加熱温度 50~300°C, 昇温速度 18°C/min, イオン化電圧 70 eV, 分解能 1000, 質量範囲  $m/z$  150~400, 走査速度 2 s, 繰返し回数 10 scan/min, 以上の条件で 50~300°C までの積算スペクトルを測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 移動率 ( $R_f$ 値) と保持能 ( $R_m$ 値) の算出方法

薄層クロマトグラフ上での分離の指標である移動率 ( $R_f$  値) と保持能 ( $R_m$  値) は, 溶質の原点からの移動距離 ( $Z_s$ ) と展開溶媒の展開距離 ( $Z_m = 7.5$  cm) から, 次式で計算される。

$$R_f = Z_s / Z_m \cdots \cdots (1)$$

$$R_m = \log [(1 - R_f) / R_f] \cdots \cdots (2)$$

$R_f$  値は TLC の考察に一般的に用いられ, 原点からの相対的な移動率を示すものである。 $R_m$  値は溶質の移動相-固定相間分配係数 ( $K$ ) と溶質分配に実質的に有効な固定相と移動相の体積比である相比 ( $A$ ) を用いて (3) 式に変換でき, さらに溶質の移動相-固定相間移行自由エネルギー ( $\Delta G$ ) と直線関係にある。

$$R_m = \log K + \log A = (-\Delta G / 2.30 RT) + \log A \cdots \cdots (3)$$

ただし,  $R$  と  $T$  はそれぞれ気体定数と温度である。

本研究では,  $R_f$  値については定性的な考察を行い, 溶質の物性と関連づけた理論的な考察は  $R_m$  値で行うことにする。

### 3.2 多環芳香族化合物標準試料の逆相系 HPTLC 挙動

#### 3.2.1 $R_f$ 値の展開溶媒依存性

多環芳香族化合物標準試料の逆相系 HPTLC 挙動から算出された  $R_f$  値を Table 1 に示す。また, 展開溶媒の極性の尺度である溶解度パラメーター ( $\delta$ ), 標準試料の  $V_R$  を同じく Table 1 に示す。

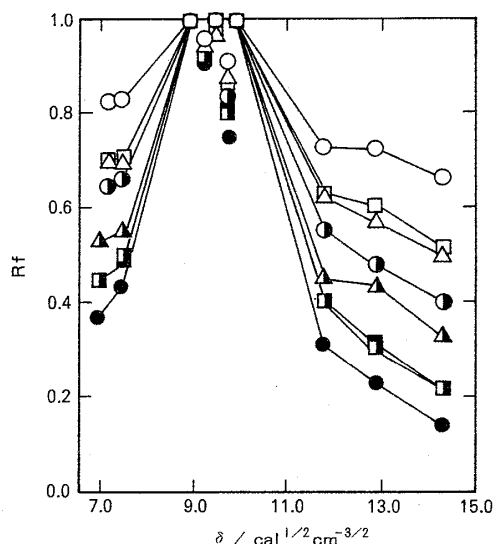
逆相系の薄層プレートである HPTLC RP-18 を用いた本研究では, 各標準試料の  $R_f$  値は展開溶媒の極性に依存した。Fig. 1 に標準試料の  $R_f$  値と展開溶媒の溶解度パラメーター ( $\delta$ ) の関係を示す。ここで, ナフタレン, ベンタセン, コロネン及び 1, 2, 8, 9-ジベンズベンタ

Table 1. Ratio of flow,  $R_f$ , values of polycyclic aromatic hydrocarbons on an octadecyl-bonded silica gel precoated plate, C18, with different solvents.

| Model compound         | $V_V^*$ | $R_f^{*2}$                                   |                                            |                              |                           |                                              |                           |                      |                   |                   |                  |
|------------------------|---------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|------------------|
|                        |         | CH <sub>3</sub> OH<br>( $\delta^{*3}=14.3$ ) | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH<br>(12.9) | CH <sub>3</sub> CN<br>(11.8) | CS <sub>2</sub><br>(9.97) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO<br>(9.77) | Tetrahydrofuran<br>(9.52) | 2-Butanone<br>(9.27) | Toluene<br>(8.91) | Heptane<br>(7.52) | Hexane<br>(7.24) |
| Naphthalene            | 73.97   | 0.636                                        | 0.729                                      | 0.729                        | 1.00                      | 0.910                                        | 0.991                     | 0.959                | 1.00              | 0.833             | 0.829            |
| Anthracene             | 99.56   | 0.509                                        | 0.584                                      | 0.624                        | 1.00                      | 0.878                                        | 0.973                     | 0.949                | 1.00              | 0.707             | 0.707            |
| Phenanthrene           | 99.56   | 0.518                                        | 0.606                                      | 0.629                        | 1.00                      | 0.869                                        | 0.968                     | 0.953                | 1.00              | 0.716             | 0.707            |
| Pyrene                 | 109.0   | 0.405                                        | 0.484                                      | 0.556                        | 1.00                      | 0.842                                        | 0.968                     | 0.946                | 1.00              | 0.667             | 0.649            |
| Chrysene               | 125.2   | 0.336                                        | 0.443                                      | 0.448                        | 1.00                      | 0.842                                        | 0.973                     | 0.956                | 1.00              | 0.559             | 0.531            |
| 3,4-Benzopyrene        | 134.6   | 0.214                                        | 0.303                                      | 0.402                        | 1.00                      | 0.797                                        | 0.973                     | 0.932                | 1.00              | 0.500             | 0.446            |
| Perylene               | 134.6   | 0.218                                        | 0.321                                      | 0.402                        | 1.00                      | 0.820                                        | 0.977                     | 0.942                | 1.00              | 0.495             | 0.446            |
| Benzo [g,h,i]-perylene | 144.1   | 0.145                                        | 0.231                                      | 0.312                        | 1.00                      | 0.748                                        | 0.968                     | 0.909                | 1.00              | 0.432             | 0.369            |

\* van der Waals volume (cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>), data from reference 4

\*2 The relative standard deviation in each instance is less than 3%.

\*3 Solubility parameter (cal<sup>1/2</sup>cm<sup>-3/2</sup>), data from reference 5

Stationary phase: HPTLC precoated plate C18.

Symbols: ○ Naphthalene, △ Anthracene, □ Phenanthrene  
 ● Pyrene, ▲ Chrysene, ■ 3,4-Benzopyrene  
 ◆ Perylene, ● Benzo [g,h,i] perylene

Fig. 1. Correlation between  $R_f$  values and solubility parameter,  $\delta$ , of the mobile phase.

センはクロロホルムへの溶解度が低く、また再現性のあるデータが得られなかったため省略した。

同一の展開溶媒系で標準試料間の  $R_f$  値の大小を比較すると、二硫化炭素やトルエン等のいずれの標準試料の  $R_f$  値も 1 に近い溶媒系を除いた場合、 $R_f$  値はナフタレン > アセトラセン、フェナントレン > ピレン > クリセン > ペリレン、3,4-ベンズピレン > ベンゾ [g, h, i] ペリレンの順番で小さくなる傾向にある。これは各標準試料の体積に関係しており、Table 1 に示した各標準試料の  $V_V$  を参考にすると  $R_f$  値は  $V_V$  が大きくなると減少する傾向にある。

同一の標準試料で展開溶媒が変わったときの  $R_f$  値の

大小を比較すると、いずれの標準試料の  $R_f$  値も展開溶媒の  $\delta$  が約 9~10 の条件で最大値を示す傾向にある。これは本研究に使用した多環芳香族化合物の極性が近いことを示唆しており、逆相系の HPTLC で  $R_f$  値が最も大きいのは展開溶媒の  $\delta$  と溶質の  $\delta$  が等しくなったときであることを考慮すると、標準試料の  $\delta$  が約 9~10 程度であることが推定される。 $R_f$  値から展開溶媒の展開力を比較すると  $\delta$  が約 9~10 の極性を持つ二硫化炭素、トルエン、テトラヒドロフランが最も強く、これらより  $\delta$  が小さくなっても、また大きくなっても展開溶媒の展開力は弱くなることを示している。

### 3.2.2 $R_m$ 値と標準試料の $V_V$ の関係

#### (1) $R_m$ 値と $V_V$ の関係の理論

3.2.1 項で標準試料の HPTLC 挙動と  $V_V$  の間に相関性があることを指摘した。本節では熱力学的に意味のある  $R_m$  値を用いて、標準試料の HPTLC 挙動と  $V_V$  の関係を考察する。

(3) 式は  $R_m$  値が分配係数 ( $K$ ) に比例することを示している。ここで逆相系の HPTLC 挙動を液-液分配機構に基づくものと仮定すると、 $K$  は溶質 (標準試料) の固定相への溶解度と移動相への溶解度の比として定義される。

$$R_m = \log(C_{2,s}/C_{2,m}) + \log A \\ = \log(X_{2,s}/X_{2,m}) (\bar{V}_m/\bar{V}_s) + \log A \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、添え字 2,  $s$  および 2,  $m$  は固定相および移動相における溶質の値を示す。添え字  $m$  および  $s$  は移動相および固定相の値である。 $C$  はモル濃度、 $X$  はモル分率、 $\bar{V}$  はモル体積である。

ここで、WAKAHAYASHI ら<sup>7)</sup> が正則溶液論<sup>8)</sup> を液-液分配現象の解明に適用した方法と同様にして、正則溶液論に基づく溶解度の式 (5) を (4) 式へ代入すると (6) 式が導出される。

$$RT \ln a_2 = RT \ln X_2 + \bar{V}_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、添え字 2, 1 は溶質, 溶媒を示す.  $a$  と  $\phi$  はおのおの活量と体積分率である.

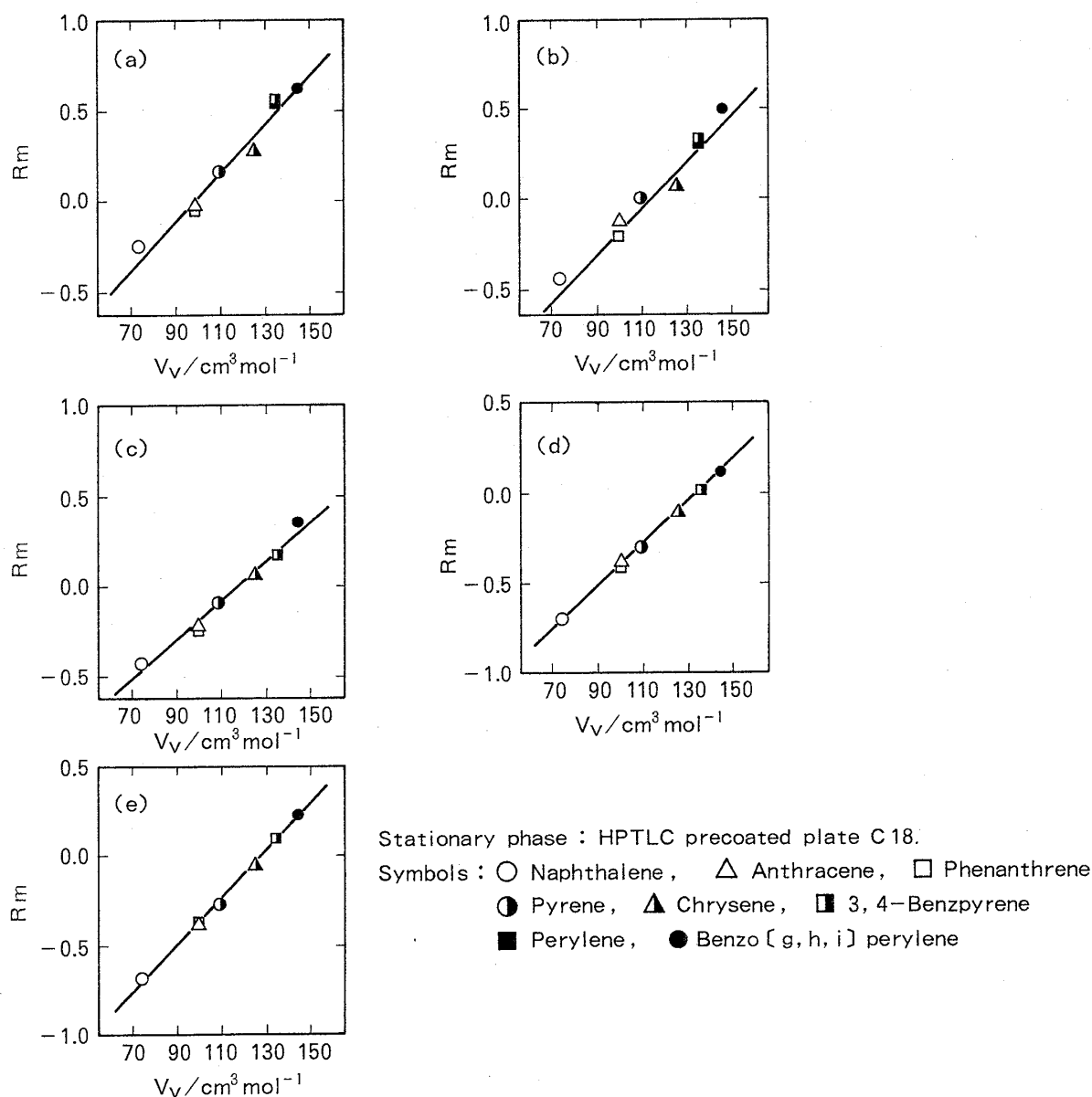
$$R_m = \bar{V}_2 (2.30 RT)^{-1} (\delta_s + \delta_m - 2\delta_2) (\delta_m - \delta_s) + \log(\bar{V}_m/\bar{V}_s) A \quad (6)$$

(6) 式の導出に際しては, 溶質の移動相中及び固定相中での体積分率は十分に小さいと考えられるので,  $\phi_s = \phi_m = 1$  と仮定した. また分配平衡状態では溶質の移動相中及び固定相中での活量は等しいので,  $a_{2,s} = a_{2,m}$  とした.

(6) 式は溶質, 展開溶媒, 固定相を正則溶液と仮定した非常に理想的な薄層クロマトグラフ挙動の理論式であ

る. (6) 式は物理学的なパラメーターのみから  $R_m$  値が計算できることを意味しているが, 実際は固定相に関するパラメーターが未知であることから  $R_m$  値を計算で求めることは困難である.

(6) 式において, 一定の温度で同一の固定相と移動相を用いる逆相系 HPTLC を考えると変数は  $\bar{V}_2$  と  $\delta_2$  のみである. ここで, 標準試料の多環芳香族化合物は主に炭素と水素からなる類似の構造であるので 3・2・1 項で指摘したように極性に大きな変化がないと考えられ,  $\delta_2$  を一定と仮定すると (6) 式から  $R_m$  値が  $\bar{V}_2$  と比例関係にある (7) 式が導出される.



Mobile phase : (a) CH<sub>3</sub>OH (b) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (c) CH<sub>3</sub>CN (d) Heptane (e) Hexane

Fig. 2. Correlation between capacity factor,  $R_m$ , values and van der Waals volume,  $V_V$ , of the model compounds.

$$Rm = c\bar{V}_2 + d \dots \dots \dots (7)$$

ただし,  $c = (2.30 RT)^{-1} (\delta_s + \delta_m - 2 \delta_2) (\delta_m - \delta_s)$

$$d = \log (\bar{V}_m / \bar{V}_s) A$$

また, モル体積 ( $\bar{V}$ ) と van der Waals 体積 ( $V_V$ ) は直線関係にあるので (7) 式は (8) 式に書き直すことができる.  $V_V$  は簡単な計算で求めることができるので<sup>5)</sup>, 実用上は (8) 式の方が便利である.

$$Rm = pV_V + q \dots \dots \dots (8)$$

ただし,  $p$  と  $q$  は定数である.

逆相系の HPLC でも  $Rm$  値と同じ意味を持つ保持能

( $\log k'$ ) と  $V_V$  が相関関係にあることが指摘されている<sup>9)10)</sup>. 本研究では逆相系の HPTLC 挙動を液-液分配機構に基づくものと仮定し, 正則溶液論を適用して,  $Rm$  値と  $V_V$  の間に直線関係が成り立つことを理論的に明らかにした.

## (2) $Rm$ 値と $V_V$ の関係の結果と考察

標準試料の  $Rf$  値から (2) 式に従って算出した  $Rm$  値と  $V_V$  の関係をプロットして Fig. 2 に示す. ただし, 標準試料間の  $Rm$  値の差がほとんどない二硫化炭素, アセトン, THF, トルエン, 2-ブタノンの溶媒系は除

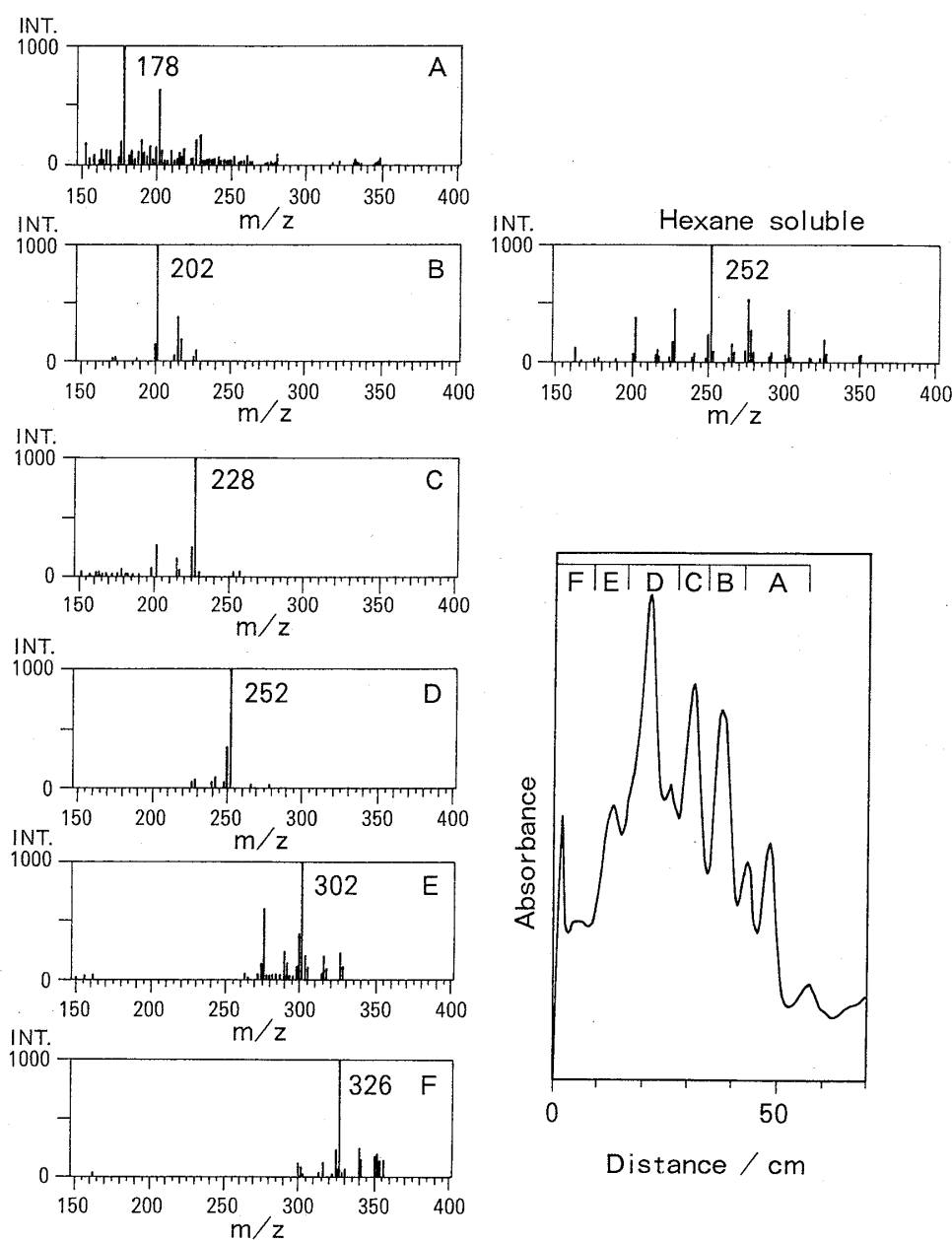


Fig. 3. Chromatogram of the coal tar pitch and mass spectra of the separated fractions.

Table 2. Values fitted for  $p$ ,  $q$  in equation (8) and regression coefficient ( $r$ ).

| Solvent                          | $p$    | $q$   | $r$   |
|----------------------------------|--------|-------|-------|
| CH <sub>3</sub> OH               | 0.0145 | -1.41 | 0.978 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 0.0133 | -1.46 | 0.984 |
| CH <sub>3</sub> CN               | 0.0109 | -1.28 | 0.992 |
| n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | 0.0119 | -1.59 | 0.999 |
| n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | 0.0132 | -1.69 | 0.999 |

いた。

Fig. 2 から、いずれの展開溶媒系でも(8)式で予想した  $R_m$  値と  $V_V$  の間の直線関係が成り立つことが明らかになった。(8)式の定数  $p$ ,  $q$  および相関係数 ( $r$ ) を、まとめて Table 2 に示す。

(8)式を(3)式と対照させるとき、 $p$  の物理的な意味は多環芳香族化合物の単位体積当たりの  $\Delta G$  変化に相当し、 $q$  は移動相と固定相のモル数の比に関係する。 $p$  の値は標準試料の極性 ( $\delta = 9 \sim 10$ ) に近い展開溶媒を使用するほど小さな値を持つ傾向にある。一方、 $q$  の値はばらつきは見られるものの展開溶媒の極性に依存した変化はみせていない。

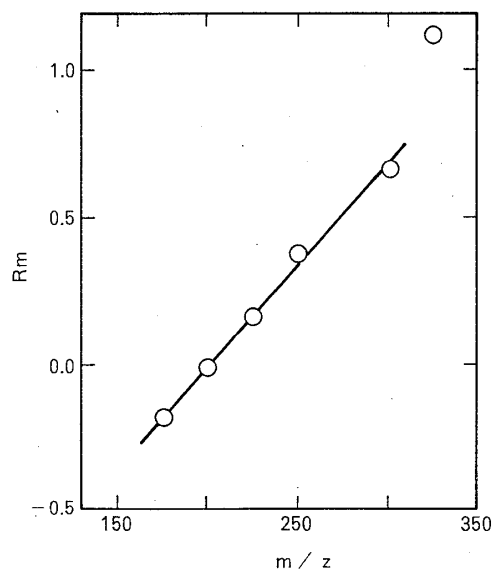
直線の相関係数 ( $r$ ) は極性の低いヘキサンやヘプタンで良く、極性の高いメタノール、エタノールで悪い傾向にある。これは(8)式を導出する際に用いた正則溶液論が水素結合性等の特殊な相互作用のない溶媒に成り立つ理論であるため、極性が低いヘキサンやヘプタンには良好に適用できても、メタノール等の正則溶液と見なすことが困難な展開溶媒には、完全には適用できないことが原因である。

本研究の結果から、多環芳香族化合物の逆相系の HPTLC 挙動はその化合物の体積に大きく影響され、 $R_m$  値は  $V_V$  と直線関係にあることが明らかにされた。

### 3.3 コールタールピッチのヘキサン可溶分の逆相系 HPTLC 挙動

コールタールピッチを構成する多環芳香族化合物の  $V_V$  を測定することは困難であるので、 $V_V$  と直線関係にある分子量と  $R_m$  値の関係を検討した。

コールタールピッチのヘキサン可溶分のクロマトグラムと各ピークを構成する成分のマスマスペクトルを Fig. 3 に示す。クロマトグラムは A~F までの 6 フラクションに分別した。ヘキサンを抽出溶媒とした場合、抽出成分の分子量分布は  $m/z = 252$  を中心としていた。おのおのフラクション中の強度が最大の分子量 ( $m/z$ ) は 178 (A), 202 (B), 228 (C), 252 (D), 302 (E), 326 (F) である。その分子量と  $R_m$  値の関係を Fig. 4 に示す。Fig. 4 では分子量と  $R_m$  値の間に(8)式と同じ意味を



$$R_m = 7.13 \times 10^{-3} (m/z) - 1.46 \quad (r = 0.993)$$

Mobile phase: CH<sub>3</sub>CN

Stationary phase: HPTLC precoated plate C18

Fig. 4. Correlation between  $R_m$  values and molecular weight,  $m/z$ , of each fraction separated from the coal tar pitch by HPTLC.

持つ良好な直線関係が成り立っている。 $m/z = 326$  のデータが直線関係からはずれているが、これは  $m/z = 326$  の成分が原点からほとんど移動していなかったため、誤差が大きいたことが原因であるものと考えられる。

本研究の結果から、逆相系の HPTLC で標準試料の分子量 (または  $V_V$ ) と  $R_m$  値の直線関係を求めておけば、これを検量線とすることでコールタールピッチの分離成分の分子量 (または  $V_V$ ) を推定することが可能であり、分離成分の定性分析が質量分析法や赤外分光法などを使用しなくとも、ある程度可能であることが明らかにされた。

## 4. 結 言

多環芳香族化合物の逆相系 HPTLC 挙動を液-液分配機構に基づくものと仮定し、正則溶液論を適用して  $R_m$  値と  $V_V$  の間の直線関係を導出した。この直線関係は多環芳香族化合物の標準試料で良好に成り立つことが確認された。コールタールピッチの実試料でも同様の直線関係が  $R_m$  値と分子量の間に確認された。

以上より、逆相系 HPTLC で分子量既知の標準試料の  $R_m$  値と分子量 (または  $V_V$ ) の関係式を求めておけば、これを検量線とすることで、コールタールピッチを構成する未知成分の  $R_m$  値からその分子量 (または  $V_V$ ) を推定できることが明らかにされた。

本研究ではコールタールピッチを想定し、水酸基やカルボン酸基等の極性の高い官能基を含まない多環芳香族化合物を対象とした。極性の高い官能基を含んだ場合  $\delta_2$  を一定とみなせなくなり、(8)式で示したような  $Rm$  値と  $V_v$  を単純な直線関係で整理することが困難になることが予想される。これについては今後の検討課題である。

#### 文 献

- 1) 今村太久次, 松村泰治, 横山 善, 真田雄三: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 576
- 2) 堀田善治, 大石泰治, 岡崎 博, 中村宗和, 丹治日出夫: 石油学会誌, **30** (1987), p. 101
- 3) R. M. CAMPBELL and M. L. LEE: Anal. Chem., **58** (1986), p. 2247
- 4) 中田真一, 山本 進, 高橋弘光, 白戸義美: 石油学会誌, **30** (1987), p. 431
- 5) A. BONDI: J. Phys. Chem., **68** (1964), p. 441
- 6) J. P. TEAS: J. Paint Technology, **40** (1968), p. 19
- 7) T. WAKAHAYASHI, S. OKI, T. OMORI and N. SUZUKI: J. Inorg. Nucl. Chem., **26** (1964), p. 2255
- 8) J. H. HILDEBRAND and R. L. SCOTT: The Solubility of Nonelectrolytes, Dover, New York (1964)
- 9) Y. ARAI, M. HIRUKAWA and T. HANAI: J. Chromatogr., **384** (1987), p. 279
- 10) J. YAMAGUCHI, T. HANAI and H. KAI: J. Chromatogr., **441** (1988), p. 183