ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 9, No. 2. 1996
Printed in the Republic of Korea

근적외선과 ^{13}C-핵자기 공명 분광학에 의한 석유유분 구조분석

최주환† · 김해동* · 최영상
고려대학교 이과대학 화학과
*경희대학교 기초과학연구소 문리과대학 화학과

(1996. 4. 15. 접수)

Structural Analysis of Petroleum Fractions by Near-Infrared and ^{13}C-NMR Spectroscopy

Ju-Hwan Choi†, Hai-Dong Kim*, Young-Sang Choi
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea
**Research Institute for Basic Science and Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea*

(Received Apr. 15, 1996)

요약 : 근적외선과 ^{13}C-핵자기 공명 분광학에 의한 석유유분(경유, 벙커-C유, 윤활기유)의 분자구조를 조성(방향족, 나프텐, 파라핀), 방향족(벤젠-핵과 결합된 알킬기), C2(메틸렌) 탄소원자 %, 알킬기 내에서의 C_α와 C_β 탄소원자 %, 그리고 파라핀(가지형, 직선형)으로 세분화하여 분석, 비교 하였다.

Abstract : Molecular structures of petroleum fractions(diesel fuel, bunker-C oil, lubricant base stocks) have been analyzed and compared in terms of the compositions (aromatics, naphthenics, paraffinics), aromatics(benzene-nuclear and bonded alkyl groups), C2(methylene) carbon atoms % C_α and C_β carbon stom % in alkyl groups and paraffins(branched and normal) by near-infrared and ^{13}C-NMR spectroscopy.

Key words : fuel, ^{13}C-NMR, near-IR

1. 서 론

석유는 현재 액체연료를 생산하는 데 사용되고 있는 주원료이다. 석유의 정제과정에서 나오는 석유유분들은 수많은 탄화수소들의 혼합물들로서 그 구조를 명확히 규명하기가 쉽지 않다. 그 중 경질 유분들에 대해서는 그 동안 여러 가지 분석기기와 분석기법의 발달로 어느 정도 분리, 분석이 이루어지고 있으나 중질 유분의 분석은 여전히 힘든 과제로 남아 있다. 이들 석유유분들에 대한 구조분석은 HPLC,[1] ^{13}C-NMR,[2,3] UV[4-7] 등 여러 가지 방법을 이용하여 이루어지고 있으며, 좀 더 정확하고 손쉬운 분석방법의 개발에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. 또한 이들 연구와는 별도로 이들 석유 유분들의 구조 및 조성의 예측에 대한 연구[8,9]가 병행되고 있으며 그 결과의 일부는 ASTM[10], API[11] 등에서 공식적으로 사용되고 있다.

본 연구에서는 석유 유분들 중 물성과 조성에서 큰 차이를 나타내는 연료유 2종(경유, 벙커-C유)과 윤활기유 2종(프리미엄-8, 프리미엄-480)을 분석하였다. 이들 석유 유분들을 근적외선 흡수 분광법과 ^{13}C-핵자기

공명 분광법을 이용하여 방향족, 나프텐, 파라핀으로 조성에 따라 분류하여 각각 분석하였으며, 방향족 부분을 다시 방향족의 벤젠 핵과 이에 결합된 알킬기로 세분하여 이들 각각에 대하여 분석하였다. ^1H-nmr의 올레핀 영역인 4.5~6.5ppm에서의 피크 %가 모든 시료들에 대하여 0.1% 미만으로서 본 연구에서는 올레핀의 양을 무시하였다. 또한 C2(메틸렌기) 탄소원자 %, 그리고 파라핀 조성 성분을 다시 가지화된 것과 직쇄형인 것으로 분리하여 각각 분석한 결과들을 서로 비교 분석하였으며 기존의 UV 분석 결과와도 비교 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 시 료

본 연구에서 사용된 석유 유분 시료 중 연료유인 경유와 벙커-C유는 상압 증류공정에서 생산된 첨가제를 가하지 않은 저유황 기유를 사용하였으며, 윤활기유 시료로서는 40℃에서의 점도가 각각 약 8cSt와 480cSt인 프리미엄-8(P-8)과 프리미엄-480(P-480)을 사용하였다. 이들 시료들은 국내에서 생산된 첨가제를 가하지 않은 기유로서 본 연구의 분석목적에 잘 부합되어 사용하였다.

2.2. ^{13}C-핵자기 공명 분광분석(^{13}C-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

모든 시료들에 대한 ^{13}C-핵자기 공명 분광분석은 Varian Unity Plus 300MHz FT-NMR spectrometer를 사용하여 분석하였다. 시료는 $CDCl_3$ 용매를 사용하여 약 50wt%로 희석하여 사용하였으며 NOE(Nuclear Overhauser Effect)[12]를 제거시키기 위하여 이완제로서 Aldrich사의 98% ^{13}C-NMR용 $Cr(acac)_3$를 약 0.4wt% 농도로 가하여 분석하였다.[3]

2.3. 근적외선 분광분석(Near-Infrared Spectroscopy)

모든 시료의 근적외선 분광분석은 Cary 17D Spectrophotometer를 사용하였으며 시료에 따라 각 파장 영역에서 측정용기의 통과 길이를 달리하여 측정하였다. 근적외선 파장 1650nm~1800nm 영역에서는 0.1cm silica quartz 재질의 측정용기를 사용하여 주사속도 1nm/sec와 스펙트럼 기록속도 30nm/inch 상태에서 분석하였다. 근적외선 파장 1100nm~1300nm 영역과 800nm~1000nm 파장 영역의 2nd overtons과 3rd overtone 영역에서 경유, P-8 및 P-480 시료에 대해서는 1cm silica quartz cell을 사용하였으며 벙커-C유 시료는 1/1200wt.% CCl_4로 희석 후 10cm silica quartz cell을 사용하였으며 이때 기준시료로 CCl_4를 사용하였다. 모든 시료의 스펙트럼은 0.1~1.0 흡광도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

근적외선 분광분석법은 화학 및 생화학 등의 분야에서 분자들의 상호작용과 분자의 주변상태 변화에 대한 분자구조 변화 연구 등에 널리 사용되어 왔다.[13] 최근에 근적외선 분광학에 의한 가솔린의 옥탄가 및 조성의 분석과 물리적 성질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 복잡한 탄화수소 혼합물로 구성된 석유유분의 조성, 물리적 및 동력학적 성질들의 예측 등에 본격적으로 응용되고 있다.[14~18]

석유 유분 중 탄화수소 혼합물들의 근적외선 스펙트

Table 1. Main C-H absorption bands of petroleum fractions in the near-infrared wavelength region(nm).

Absorption band	Methyl C-H	Methylene C-H	Olefin	Aromatic C-H
1st overtone	1695, 1705	1725, 1765	1620-1640	1680
2nd overtone	1150, 1190	1210	1080-1140	1145
3rd overtone	913	934	–	875

라에서 특징적인 주된 C-H 최대 흡수파장 영역을 *Table* 1에 타나내었다.[14,20] 또한 이들 석유유분들(P-8, P-480, diesel, 벙커-C유)의 근적외선 스펙트럼(1st overtone, 2nd overtone, 3rd overtone)에서 4가지 석유 유분들의 주된 C-H 흡수파장 영역을 *Fig.* 1-3에 비교해서 나타내었다. 특히 *Fig.* 2에서 알 수 있는 바와 같이 경유, P-480, P-8로 갈수록 근적외선 최대 흡수파장이 1208nm에서 1217nm 장파장쪽으로 이전되고 있음을 알 수 있다. 이 사실은 A. S. Powell 등의 연구결과에서[21] 시클로 헥실 메틸렌기들의 최대 흡수파장이 1215nm에서 나타난다는 사실을 근거로 할 때 P-8의 최대 흡수파장이 이에 접근하는 쪽으로 이전되고 있음을 알 수 있다. 이러한 연구 결과로부터 P-8의 메틸렌기 탄소원자 %의 상당량은 나프텐의 메틸렌기임을 추정할 수 있으며, 따라서 세 가지 석유 유분 중 P-8이 가장 나프텐 메틸렌기를 많이 포함하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 ^{13}C-NMR 실험에서도 잘 입증되고 있다. 석유 유분들 중 3가지 유분(diesel, P-8, P-480)들에 대한 875nm 파장영역 근처의 근적외선 스펙트럼을 *Fig.* 3에 나타내었으며 이 파장영역에서의 흡광도로부터 각 유분 속의 방향족 성분의 탄소원자 함유량 분석이 가능하다.

탄화수소 혼합물의 ^{13}C-NMR 스펙트라에서 각 분자구조들에 대한 탄소유형별 피크들의 특징적인 화학적 이동을 *Table* 2에 나타내었다.[2,3,12,22~25] 특히 naphthenic 고리의 탄소원자에 대한 화학적 이동값으로 27.1, 27.4, 33.4, 33.7, 34.1, 34.9, 36, 38.4, 40.2, 44.3, 45.1, 48.4ppm 등에서 각 피크의 백분율을 취하였다. 수많은 탄화수소 혼합물들의 ^{13}C-NMR 스펙트럼에서 각 피크들의 화학적 이동을 특징적으로 규정한다는 것은 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 그동안 석유 유분 등의 탄화수소 혼합물들에 대한 수많은 ^{13}C-NMR 스펙트라 연구에서 규정하였던 것들을 종합하여 사용하였다.

본 연구에서 사용된 4가지 석유 유분들에 대한 대표적인 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 연료유와 윤활기유로 구분하여 *Fig.* 4-5에 각각 나타내었다. 분자구조에 따른 각 탄소원자들의 ^{13}C-NMR 피크의 화학적 이동은 각 탄소 유형별 분자구조를 세분하여 *Table* 2에 나타낸 화학적 이동과 잘 일치하였다. 석유 유분들 중 경유의 방향족 탄소원자를 나타내는 화학적 이동 영역에서의 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 *Fig.* 6에 나타내었다. 경유의 방향족 탄소원자에 대한 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 *Fig.* 6으

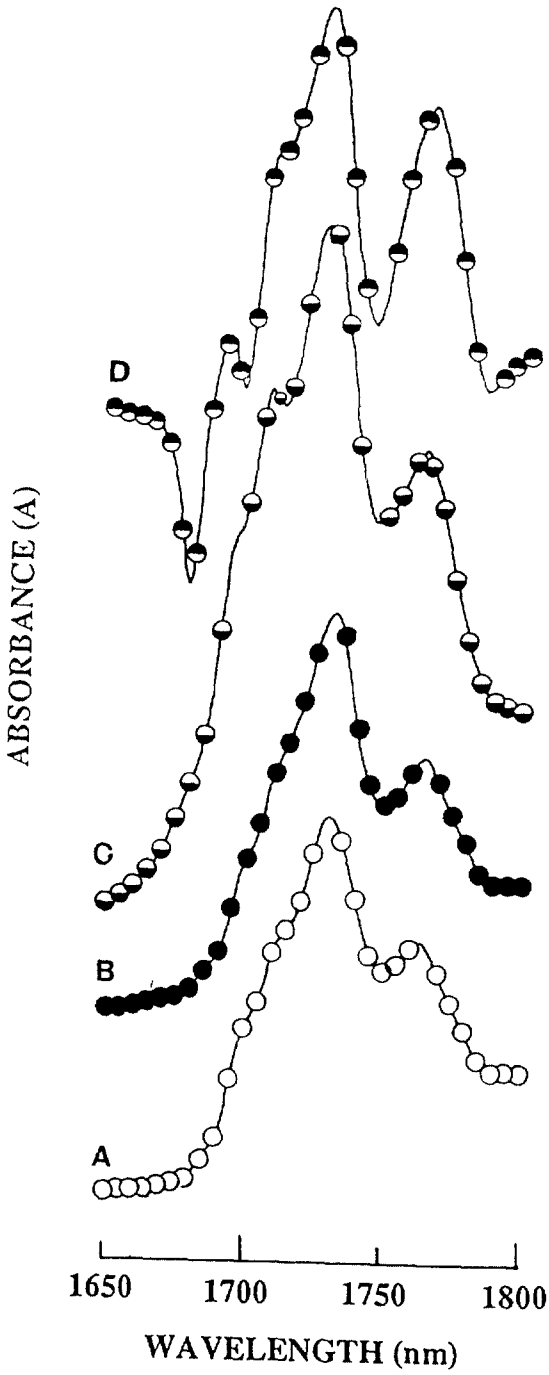

Fig. 1. Near infrared spectra of diesel fuel, bunker-C, P-8, P-480 oils in the 1650-1800nm(1st overtone) wavelength range. (A : P-8, B : P-480, C : diesel fuel, D : bunker-C).

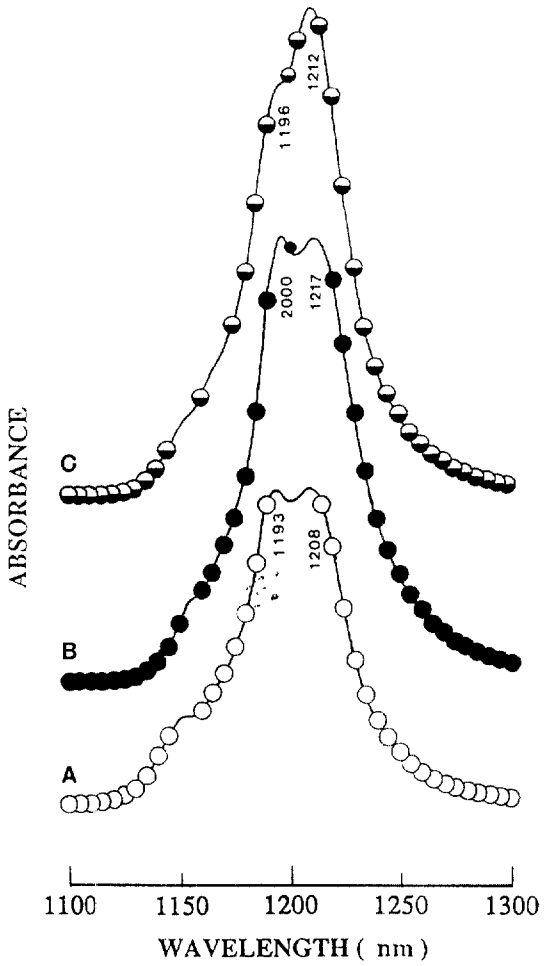

Fig. 2. Near infrared spectra of diesel fuel, P-8, P-480 oils in the 1100-1300nm(2nd overtone) wavelength range. (A : diesel fuel, B : p-8, C : p-480).

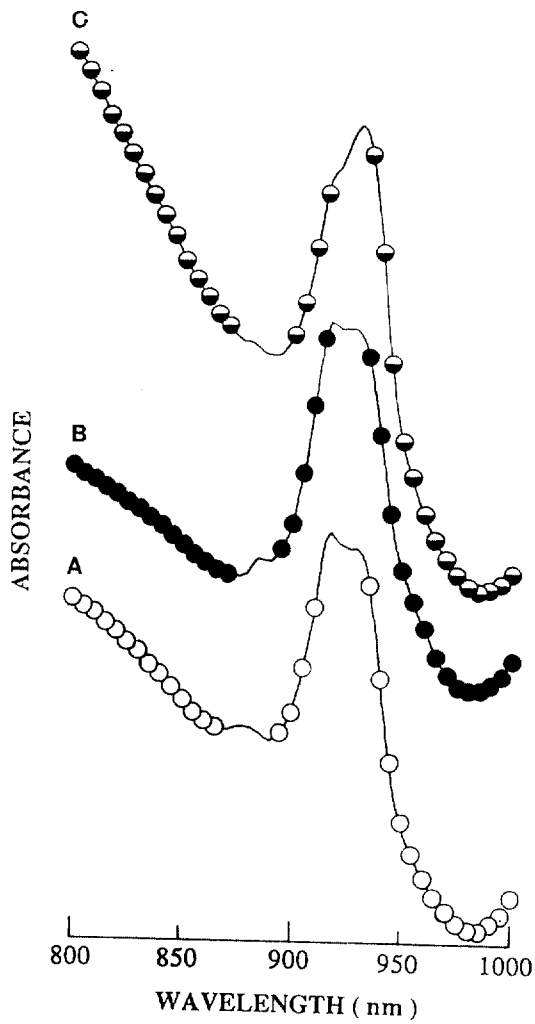

Fig. 3. Near infrared spectra of diesel fuel, P-8, P-480 oils in the 800-1000nm(3rd overtone) wavelength range. (A : diesel fuel, B : P-8, C : P-480)

로부터 여러 가지 방향족 탄소원자들을 분석한 결과를 *Table* 3에 나타내었다. 경유시료 전체에서의 방향족 탄소원자는 22.50%를 나타내었으며 방향족 탄소들 중 단일 방향족 탄소는 전체 방향족 탄소성분을 100%로 했을 때 68.69%를 나타내었다. 이러한 분석결과로부터 경유의 방향족 탄소는 대부분 단일 방향족 탄소로 구성되어 있음을 알 수 있다.

석유 유분 중 윤활기유인 P-8과 P-480에 대한 ^{13}C-NMR 스펙트라에서 각 화학적 이동에 따른 피크들의 상대적 면적 적분값들을 *Fig.* 7에 나타내었다. 시클로헥실 고리에서 치환기가 결합된 탄소원자 피크의 화학적 이동을 나타내는 27.1~28ppm 영역에서 P-8은 P-480에 비하여 상대적 면적 적분값이 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 P-8은 P-480에 비하여 시클로헥실 메틸렌기, 즉 나프텐의 메틸렌기를 훨씬 많이 포함하고 있다는 것을 나타내며 *Fig.* 2의 근적외선 스펙트럼에 의한 분석결과를 뒷받침하여 주고 있다.

본 연구에서 사용한 4가지 석유 유분에 대한 메틸기와 메틸렌기의 탄소원자 % 각각에 대하여 ^{13}C-NMR 스펙트럼 분석과 근적외선 스펙트럼 분석에 의하여 분석된 결과들을 비교하여 *Table* 4에 나타내었다. 석유

Table 2. Assignment of chemical shift(ppm) of ^{13}C-NMR spectral peaks

Chemical shift (ppm)	Molecular structures
29.7	Third or further methylene carbon in long alkyl groups 3rd methylene : 29.3 4th methylene : 29.6(7) CH_3-CH_2-CH_2-(CH_2)-CH_2-CH_2-
14.1	Terminal methyl carbon $\underline{C}H_3$-$(CH_2)_n$-, $n \geq 3$
22.7	First methylene carbon in long alkyl groups CH_3-$\underline{C}H_2$-$(CH_2)_n$-, $n \geq 2$
32	Second methylene carbon in long alkyl groups CH_3-CH_2-$\underline{C}H_2$-$(CH_2)_n$-, $n \geq 2$
19.5(7)	Internal methyl carbon -CH_2-CH-CH_2 | $\underline{C}H_3$-
11.4	$\underline{C}H_3$-CH_2-

$$\begin{array}{l} \gamma \quad \beta \quad \alpha \qquad\qquad \alpha \quad \beta \quad \gamma \\ \text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2\text{-})_n \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad (CH)_n \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad (CH)_3 \end{array}$$

37.2-37.5	α-C (n=0), CH ($n \geq 2$)
34	α-C ($n \geq 1$)
30.1	γ-C
27	β-C

27.1(β), 30.1(γ), 34(when R is ethyl or longer), 37(when R is methyl, CH when R is propyl or longer)

유분들의 ^{13}C-NMR에 의한 분석결과들과 근적외선 스펙트럼 분석에 의한 분석결과들은 대체적으로 잘 일치하고 있으나 근적외선 스펙트럼 분석에 의한 분석결과들이 ^{13}C-NMR 스펙트럼 분석에 의한 결과들에 비하여 조금씩 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 결과들은 석유 유분들의 근적외선 스펙트럼의 분석에서 중첩되어 나타나는 근적외선 흡수 피크들을 컴퓨터를 이용하여 Gaussian곡선 분리계산 등 좀더 정밀한 계산에 의하여 정확하게 계산하면 비슷한 분석결과를 나타낼 것으로 판단되며 현재 이에 대한 별도의 연구를 진행 중에 있다.

주요 석유 유분들을 ^{13}C-NMR과 근적외선 및 UV 스펙트럼의 분석에 의한 방향족 탄소 함유량을 비교분석한 결과를 *Table* 5에 나타내었다. 또한 이들 석유 유분들 중 naphthene계와 paraffine계, 그리고 이에 결합된 알킬기 내부에서의 C_α와 C_β 탄소원자 %를

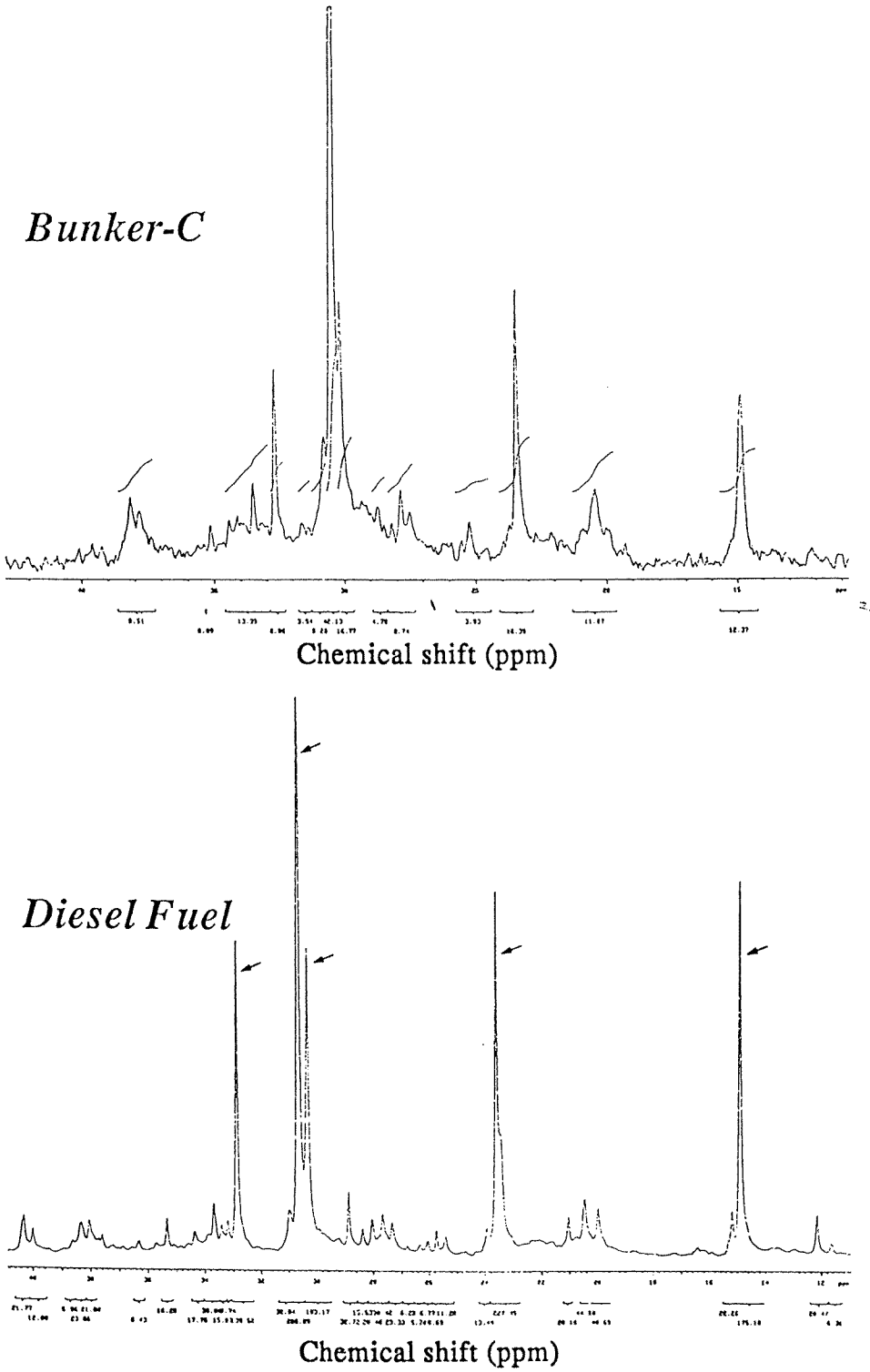

Fig. 4. ^{13}C-NMR spectra of diesel (A) fuel and bunker-C (B) oils.

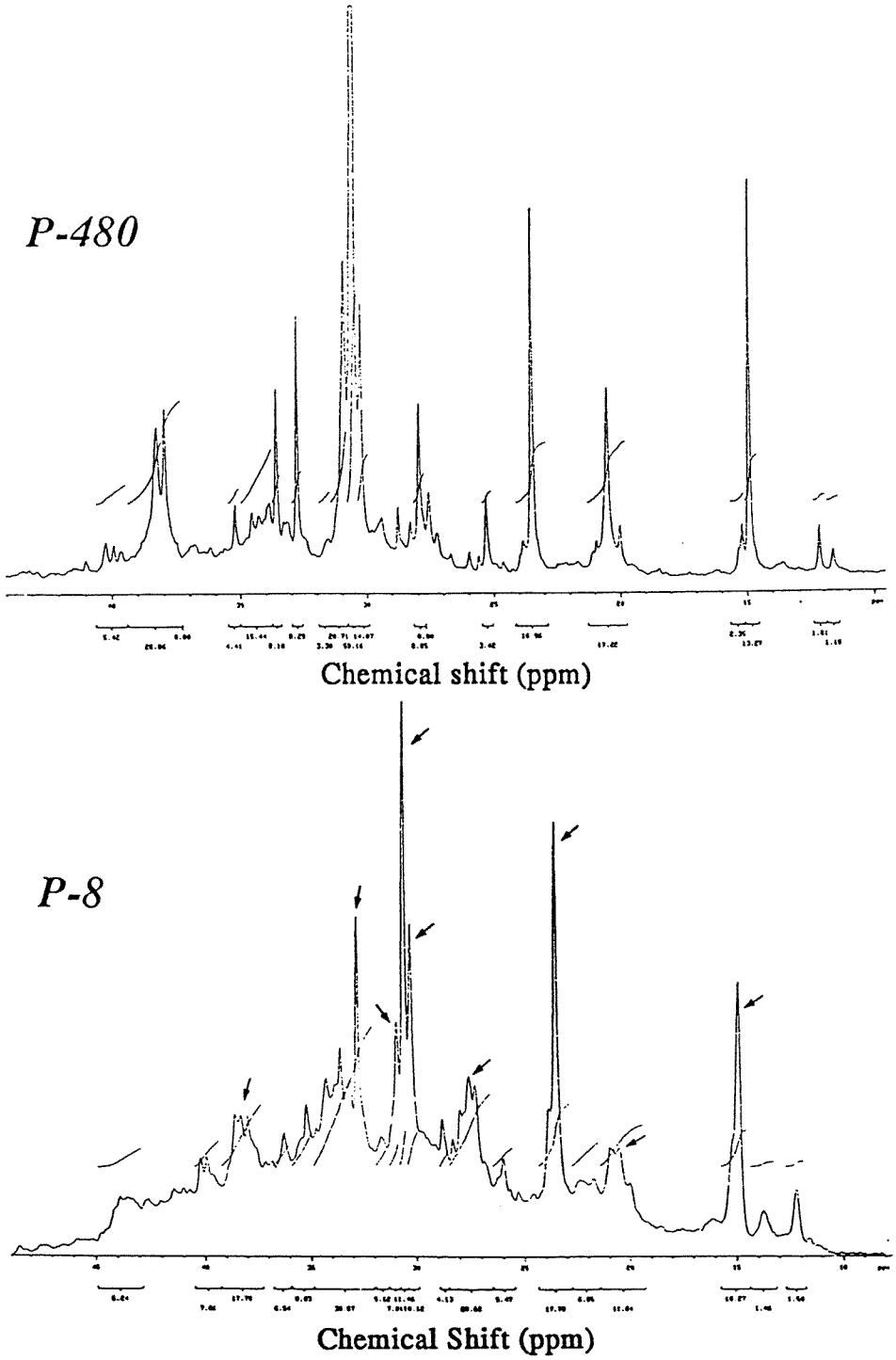

Fig. 5. ^{13}C-NMR spectra of P-8 (A) and P-480 (B) oils.

Table 3. Percentage of aromatics of diesel fuel by ^{13}C-NMR spectroscopy.

Total aromatics (%)	22.50
mono-aromatics	15.46
di-aromatics	4.77
tri-aromatics	2.27
Aromatics compositions (%)	100.00
mono-aromatics	68.69
di-aromatics	21.22
tri-aromatics	10.08
$mC_{ar,\ alk}$	4.18
$mC_{ar,\ CH3}$	1.74
$dC_{ar,\ ar}$	21.22
$mC_{ar,\ H}$	62.77
$tC_{ar,\ ar,\ ar}$	10.08

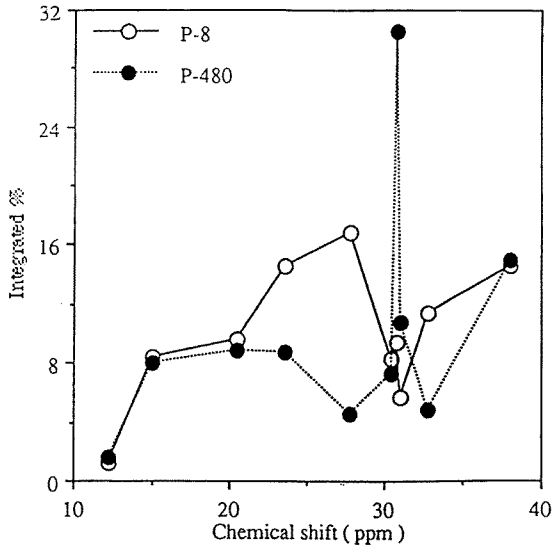

Fig. 7. Plot of integral of ^{13}C-NMR spectral peaks of P-8 and P-480 oils against chemical shift.

^{13}C-NMR과 근적외선 분광분석법으로 분석한 결과를 *Table* 6에 나타내었다. 이러한 석유 유분들의 분석결과들로부터 다음과 같은 4가지 사항들이 관측되었다.

첫째, 전체 방향족 성분분석에서 UV 분광분석법에 의한 분석값들은 ^{13}C-NMR이나 근적외선 분석결과와 많은 차이를 보이고 있다. 이는 UV 스펙트럼 분석에 의한 석유 유분과 같은 수많은 탄화수소들의 혼합물에 대한 방향족 탄화수소 성분분석 방법은 ^{13}C-NMR이나 근적외선 분광분석법에 비하여 정확도가 떨어진다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 현재의 UV 분광분석법에 의한 석유 유분의 분석방법에 오차 요인이 존재하

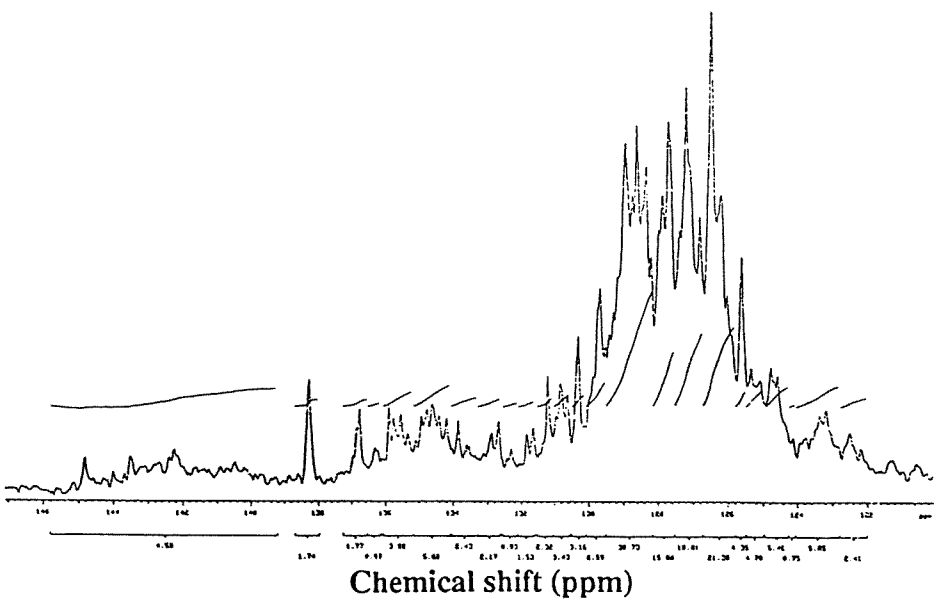

Fig. 6. ^{13}C-NMR spectra of aromatic carbons of diesel fuel.

고 있다는 것을 나타내고 있다. 석유 유분들을 UV 분광분석법에 의하여 분석할 때 각 구성 방향족에 대한 분자량이 필요한데 이 값에 대한 측정이 그리 용이치 못하다. 따라서 이 값에 의하여 분석결과에 상당한 오

Table 4. Analytical results of petroleum fractions by near-infrared and ^{13}C-NMR spectroscopy.

	^{13}C-NMR		Near-infrared	
	methyl (%)	methylene (%)	methyl (%)	methylene (%)
Diesel fuel	22.68	77.32	18.60	69.75
Bunker-C	–	–	–	–
P-8	19.30	80.70	18.20	74.22
P-480	18.50	81.50	16.49	77.82

Table 5. Analytical results of petroleum fractions by ^{13}C-NMR, near-infrared, and UV spectroscopy.

	Aromatics (%)							
	^{13}C-NMR				Near-infrared	UV		
	Mono-	Di-	Tri-	Total		Mono-	Di-	Tri-
Diesel fuel	15.46	4.77	2.27	22.50	20.48			
Bunker-C	14.22	8.88	–	23.10	–	–	–	–
P-8	–	–	–	18.52	15.38	16.58		
						12.94	3.14	0.5
P-480	–	–	–	24.80	21.76	17.58		
						16.02	0.97	0.6

Table 6. Analytical results of petroleum fractions by ^{13}C-NMR and near-infrared spectroscopy.

	^{13}C-NMR				Near-IR
	Naphthenic	Paraffinics	Branch / Normal	C2	C2
Diesel fuel	12.92	64.58	12.27 / 52.31	77.32	69.75
Bunker-C	13.41	63.49	13.42 / 50.07	–	–
P-8	38.51	42.97	15.34 / 27.63	80.70	74.22
p-480	21.66	53.54	15.06 / 38.48	81.50	77.82

차가 유발될 수 있다.

둘째, 경유와 벙커-C유의 비교에서 벙커-C유는 경유에 비하여 전체 방향족 성분량이 약간 많았고 그 중 다환 방향족 성분 함량이 높으며 방향족에 결합된 알킬기의 탄소원자 % 역시 높았다. 또한 벙커-C유는 경유에 비하여 알킬기 내에서의 탄소원자 가지화 정도가 높고 탄소 사슬길이가 길다는 것을 ^{13}C-NMR 실험결과로부터 알 수 있었다. 그리고 벙커-C유는 파라핀 함량이 약간 낮은 대신 가지화된 파라핀의 양은 오히려 경유에 비해 만히 함유되어 있었다. 이러한 분석결과로부터 벙커-C유는 경유에 비하여 방향족 함량 중 다환 바향족 성분이 많으며, 벤젠핵에 더 많은 알킬기의 치환이나 테트랄린과 같은 시클로알칸 화합물이 존재할 확률이 크고, 치환된 알킬기 역시 가지화 정도가 큼을 알 수 있었다.

셋째, 윤활기유인 P-8과 P-480을 비교하면 P-480은 P-8에 비해서 방향족 함량이 많고 파라핀 성분이 많았으며 그 중 직선형의 파라핀 성분이 월등히 많음을 알 수 있었다. 그리고 P-480은 P-8에 비하여 방향족 벤젠핵의 탄소원자 %에 대한 벤젠핵에 치환된 알킬기 탄소원자 % 비율이 월등히 높으며, 알킬기 내에서의 C_α와 C_β 탄소원자 % 비율은 P-8이 약 2배인데 비하여 P-480은 약 6배를 나타내고 있다. 이러한 결과는 P-480의 방향족 성분이 P-8보다 벤젠핵에 대한 알킬기의 치환 정도가 크며 알킬 치환기 내에서의 가지화 정도가 큼을 나타낸다.

넷째, 근적외선 분광분석법에 의한 방향족 탄소원자 % 분석결과는 *Table* 4의 메틸이나 메틸렌 탄소원자 %의 결과 비교와 마찬가지로 ^{13}C-NMR 분석결과보다 약간 낮은 값을 타나내었다.

4. 결 론

석유 유분들을 점도 등 물성에서 각각 큰 차이를 나타내는 연료유인 경유와 벙커-C유, 그리고 윤활기유인 P-8과 P-480의 조성 및 분자구조들을 ^{13}C-NMR과 근적외선 분광분석법에 의하여 비교분석하였다. 석유 유분들을 조성(방향족, 나프텐, 파라핀), 방향족(벤젠핵과 치환된 알킬기), C2(메틸렌) 탄소원자 %, 그리고 파라핀(가지형, 직쇄형)으로 세분하여 ^{13}C-NMR과 근적외선 분광분석법에 의하여 비교분석한 결과 ^{13}C-NMR 분석기법의 우수성과 근적외선 분광학의 응용 가능성을 볼 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR 분광 분석법에 의한 방향족 성분의 분석, 벤젠핵과 치환된 알킬기 탄소원자 %, 그리고 알킬기 내에서의 C_α와 C_β 탄소원자 %로의 세분화한 새로운 분석 시도로 석유 중질유분인 벙커-C유와 P-480에 대한 보다 구체적인 분자구조 분석이 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. G. Felix, E. Thoumazeau and J. M. Colin, and G. Vion, *J. Liq. Chromatogr.*, **10**(10), 2115(1987).
2. E. M. Dickinson, *Fuel*, **59**, 290(1980).
3. D. J. Cookson, J. L. Latten, I. M. Shaw, and B. E. Smith, *Fuel*, **64**, 509(1985).
4. Gulf Canada Method, *GCM 435-1*, Apr., 1979.
5. R. K. Ritchie, *Gulf Canada Project 35-68-33*, May, 1968 and 35-68-22, 1974.
6. U. V. Spectral Data, *API Research Project 44*.
7. Jr., L. C. Jones and L. W. Taylor, *Anal. Chem.*, **27**, 228(1995).
8. M. R. Riazi and T. E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 289(1980).
9. S. S. Kurtz, Jr., R. W. King, W. J. Stout, and M. E. Peterkin, *Anal. Chem.*, **30**(7), 1224(1958).
10. ASTM, *Annual Book of ASTM Standards* ; ASTM : Philadelphia, PA, 1990 : D 3238.
11. *API Technical Data Book*, **2B2**, 1(1986).
12. M. Bouquet and A. Baileul, *Fuel*, **65**, 1240(1986).
13. C. Tosi and A. Pinto, *Spectrochimica Acta.*, **28A.**, 585(1972).
14. J. J. Kelly and J. B. Callis, *Anal. Chem.*, **62**, 1444(1990).
15. J. J. Kelly, C. H. Barlow, T. M. Jinguji, and J. B. Callis, *Anal. Chem.*, **61**, 313(1989).
16. D. E. Honigs, T. B. Hirschefeld, and G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, **57**, 443(1985).
17. N. Asker and S. Kokot, *Appl. Spectrosc.*, **45**(7), 1153(1991).
18. S. J. Swarin and C. A. Drumm, *SAE Paper*, 912390 (1991).

19. O. H. Wheeler, *Chem. Rev.*, **59**, 629(1959).
20. L. G. Weyer, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **19**, 1(1985).
21. A. Evans, R. R. Hibbard, and A. S. Powell, *Anal. Chem.*, **23**, 1604(1951).
22. H. Ohuchi, A. Ohi, and H. Aoyama, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **25**(4), 205(1982).
23. T. Yoshida, T. Maekawa, H. Uchino, and S. Yok oyama, *J. Chem. Soc. Japan*, 908(1980).
24. Y. Maekawa, T. Yoshida, and Y. Yoshida, *Fuel*, **58**, 864(1979).
25. L. P. Lindeman and J. Q. Adams, *Anal. Chem*, **43**, 1245(1971).