(5) 試料が水溶液であっても測定への影響は認められないので、低級脂肪酸水溶液の分析などに有効である。

(6) 気液法で直接分析のむずかしい芳香族二塩基酸、脂肪族二塩基酸、脂肪族三塩基酸類などの直接分析が可能である。

この報告では、水蒸気を含むキャリアガスによる吸着ガスクロマトグラフィーが、直鎖脂肪酸、芳香族二塩基酸、脂肪族二塩基酸、脂肪族三塩基酸類を含む試料に適用できることを示した。

また、本方法によると気-固クロマトグラフィーの適用範囲を著しく広げることが判明した。

さらに種々の吸着剤とその処理方法を検討することによって、本方法をもっと広い範囲のこの種の試料の分離分析に発展させることができると考える。

文 献

- 1) 野中 昭：本誌，**16**，1166 (1967)。
- 2) 野中 昭：本誌，**17**，944 (1968)。

☆

Adsorption gas chromatography of organic acids with steam-containing carrier gas. Teiji MORII and Hiromi ARIMOTO (Analytical Instrument Plant, Shimadzu Seisakusho Ltd., Nakagyo-ku Kyoto-shi)

In spite of the recent rapid progress in gas chromatography, direct analysis of organic acids such as carboxylic acids still remains hard to be carried out. When a pretreatment such as esterification or trimethylsilylation is not applicable, it is usual to employ a column material containing phosphoric acid, but this method is not sufficiently quantitative.

We tried to analyze such samples by G. S. C. with steam or steam-containing gas as a carrier gas, in order to improve separation and prevent tailing. The steam carrier adsorption gas chromatography was, however, not easy to be applied directly to conventional instruments with a difficulty in controlling the flow rate.

We obtained satisfactory result by mixing steam to a certain extent in the carrier gas. The modification was simple: just a steam generator was attached to the flow line of a conventional gas chromatograph.

In the experiment was used as packing material diatomaceous solid support baked with 1.8% H_3PO_4 for the analysis of fatty acids from C_6 to C_{13} , dicarboxylic acids, tricarboxylic acid and aromatic acids as analytical samples.

(Received Dec. 19, 1968)

過チタン酸の呈色反応による有機ケイ素化合物中ケイ素の吸光光度定量*

深間内久雄，松原 チヨ**

(1969 年 1 月 10 日受理)

1 ま え が き

フッ化チタン酸と過酸化水素の混液に金属イオンを加えると過チタン酸を生成する呈色反応¹⁾によるケイ素その他の元素の吸光光度法定量²⁾，ならびにこの呈色反応を用いて透過率比法吸光光度法によるケイ酸塩中のケイ素およびホウ素定量³⁾をすでに報告した。今回は有機ケイ素化合物中ケイ素の定量にこの呈色反応を適用する試みとして各種シリコン樹脂中のケイ素定量を検討した。この種の試料を分析するにはまずシリコン樹脂に発煙硫酸と発煙硝酸を加え加熱して酸化分解し、有機ケイ素を含水二酸化ケイ素とし⁴⁾，これをアルカリに溶解したのち、塩酸酸性において検量線法によって定量する。

2 試薬，標準液

吸光度測定において検量線を作成する際に用いる標準液，Si 0.25 mg/ml-2N 塩酸溶液は、特級無水ケイ酸 (99.71%) 1.3410 g に炭酸ナトリウム 6 g を加えて白金のつぼ中で融解し水に溶解して全量を 500 ml とし、その 100 ml をとってフェノールフタレインを用いて塩酸で中和したのち、さらに濃塩酸 80 ml を加えて全量 500 ml としたものをを用いる。呈色試薬はフッ化チタン酸ナトリウム 2.08 g，フッ化ナトリウム 1.68 g 30% 過酸化水素 1.1 ml を 2N 塩酸溶液に溶かし全量 100 ml としたものをを用いる。

3 実験法

市販のシリコン樹脂 6 種，試料 A, B, C, D, E および F について定量を行なった。試料 30~60 mg を特に製作したパイレックスガラス製ケルダールフラスコ (全長約 16cm, 球部容量 20ml, 総重量約 16g) にはかりとり、30% 発煙硫酸 0.2~0.3 ml, 発煙硝酸 0.5 ml を

* フッ化チタン酸過酸化水素試薬を用いる分析 (第13報)。第 12 報は深間内久雄，松原 チヨ：本誌，**16**，680 (1967)。

** 東京薬科大学女子部：東京都台東区上野桜木 1 丁目

加え漏斗をフラスコの口にかけて砂浴上ではじめ弱く加温する。約 10 分間後には細かくあわ立ち固化しはじめ。その後やや強火にして 1 時間ほど加熱し、漏斗を取り除き内容物が白色固体粉末状になり硫酸の蒸気がほとんど揮散しなくなるまで 30 分～1 時間加熱する。冷却後水 10～15 ml, 50% 水酸化ナトリウム溶液 2 ml を加え水浴中で加温溶解して無色透明溶液を得る。この溶液を 200 ml メスフラスコに移しフェノールフタレイン指示薬を用いて塩酸で中和し、さらに濃塩酸 32 ml と水を加えて全量 200 ml とする。この溶液 20 ml を正確にとり、これに呈色試薬を正確に 5 ml 加えて透過率を測定した。別に前述のケイ素標準液を 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 ml をとり、それぞれ 2N 塩酸溶液で正確に 20 ml としたものに、呈色試薬を正確に 5 ml 加えたものの吸光度を測定して得た検量線 Fig. 1 を用い、試料中のケイ素量を求め Table I を得た。透過率の測定は日立分光光度計 139 型を用い波長 420 m μ 液層 1 cm で行ない、また呈色試薬の容器、吸収測定用セルその他呈色

試薬を加えた溶液の容器はすべてプラスチック製を用いた。

対照として 試料 400～700 mg をバイレックスガラス製の普通の大きさのケルダールフラスコにとり発煙硫酸 1 ml, 発煙硝酸 2 ml を加え、加熱して樹脂中のケイ素を二酸化ケイ素とする。これを 50% 水酸化ナトリウムに溶かしたのち塩酸を加えてケイ酸を析出させ、ろ過し、強熱ひょう量後フッ化水素酸を作用させる減量法による重量分析を行なって試料中のケイ素量を求め Table II を得た。

Table II Results of gravimetry

Sample	Mean (Si%)	Standard deviation	Number of determination
A	39.9	0.57	15
B	35.2	0.33	14
C	25.8	0.06	13
D	39.3	0.96	14
E	20.4	0.73	17
F	49.1	0.48	14

4 考 察

以上の操作において直鎖構造のジメチルシリコン重合体のようなものと考えられる試料、たとえば試料 A では固化に要する時間が短く、発煙硫酸および発煙硝酸を加えるとき激しく反応することなく、しかもすみやかに反応が進んでケイ酸となる。またこれを水酸化ナトリウムに溶かしたのちさらにアルカリ性にしても無色のままである。しかし構造中にフェニル基を有すると考えられる試料、たとえば試料 B では発煙硝酸を加えると黒色になり発熱してあわ立ち激しく反応してフラスコの口へ吹き上げるおそれがあるので、水で冷やしながらか発煙硝酸を加える必要がある。これを弱く加熱しているうちに黒色がうすれ強熱したのちにはほとんど無色となるが、これを水酸化ナトリウムに溶かしさらにアルカリ性にすると淡赤色を示すことがある。発煙硝酸を加えてからの加熱処理時間を長くすると水酸化ナトリウムアルカリ性にしたとき着色しない。しかしこの色は特に濃くないかぎり最後に塩酸酸性にすることによって無色透明となるので吸収測定には影響がない。また重量分析においても吸光光度法の場合と同様に試料によっては水酸化ナトリウムによって赤色を示すが塩酸を加えると色が薄くなり、ろ別後のケイ酸はほとんど白色である。多少着色した場合でも強熱すると完全に白色となる。

試料によってそれぞれ発煙硫酸、ならびに発煙硝酸量および加熱時間に多少違いがあるが、だいたい以上のよ

Fig. 1 Standard line

Table I Results of spectrophotometric determination

Sample	Mean (Si%)	Standard deviation	Number of determination
A	38.2	0.86	12
B	35.5	0.65	10
C	24.7	0.40	11
D	39.4	0.79	11
E	21.1	0.12	13
F	40.4	0.67	12

うな方法で市販シリコン樹脂 6 種について実験を行なった。本法と重量法の結果を比較してみるとその定量値は大差なく、またそれぞれの偏差も重量法の場合と大差ない。またその所要時間を比較してみると本法では 4~5 時間程度であり最大 8 時間必要である。一方、重量法の場合は扱う試料量が多く、本法の約 10 倍量を要することにもよるが、だいたい 10~30 時間必要である。以上の結果から考えると精密さでは重量法と大差ないが迅速性では本法がすぐれていると考えられる。

本研究の実験に協力された野崎憲子副手に感謝し、また研究資料を提供された信越化学工業株式会社石塚俊三氏に謝意を表する。

(昭和43年10月8日、本会第17年会において講演)

文 献

- 1) H. Fukamauchi : *Z. Anal. Chem.*, **229**, 413 (1967).
- 2) 深間内久雄, 関口美恵子, 飯吉和子 : 本誌, **6**,

303 (1957).

- 3) 深間内久雄, 松原チヨ : 同上, **16**, 680 (1967).
- 4) J. L. Speier, B. F. Dambert, R. R. McGregor : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1117 (1948).

☆

Spectrophotometric determination of silicon in organic silicon compounds using the color reaction of pertitanic acid. (Analysis using fluotitanic acid-hydrogen peroxide reagent. XIII.) Hisao FUKAMAUCHI and Chiyo MATSUBARA (Tokyo College of Pharmacy, Daito-ku, Tokyo)

From 30 to 50 mg of a sample was taken in a Kjeldahl flask (20 ml capacity) of Pyrex glass. Fuming sulfuric acid and fuming nitric acid were added, and the flask was heated until the sample turned to white silica. It was then dissolved in NaOH and made to 2 N acid by adding HCl. The absorbancy was measured at 420 m μ after adding the coloring reagent, a mixture of H₂TiF₆ and H₂O₂. Satisfactory results comparable to those by gravimetry were obtained with respect to six samples of silicone.

(Received Jan. 10, 1969)

☆

☆

☆

☆