

stituted pyridines using a parameter and constants. These constants are obtained from the absorption and magnetic circular dichroism (MCD) spectral data of mono-substituted benzenes and pyridine. To examine the validity of the method, the MCD spectra of 36 di-substituted benzenes, 38 mono-substituted pyridines, and 15 di-substituted pyridines were measured for the 1L_b and 1L_a absorption bands. The observed B values were in good agreement with the estimated ones obtained by the proposed method, and good linear correlations existed between the two for all the groups examined here. The MCD spectra are sensitive to the positions and kinds of the substituents and show characteristic patterns for di-substituted benzenes, and mono- and di-substituted pyridines. Therefore, they can be

utilized for analytical use to identify the isomers (ortho, meta, and para-substitutions for di-substituted benzenes, 2-, 3-, and 4-substitutions for mono-substituted pyridines, and 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, and 3,5-substitutions for di-substituted pyridines) and to determine the characteristics of the substituents.

(Received Nov. 26, 1975)

Keywords

Di-substituted benzenes
Magnetic circular dichroism
Substituted pyridines

ガスクロマトグラフの接触反応検出器

中島 史登*, 酒井 馨**

(1975年9月19日受理)

ガスクロマトグラフのカラムによって分離された成分を微小触媒層に導入して反応させ、そのときの反応熱に基づく温度変化を測定する方式の新しい検出器(接触反応検出器)を提案し、試作した検出器についてその特性を検討した。この検出器の特徴は触媒上で反応して発熱又は吸熱が起こる成分に対してのみ選択的に応答することにある。試作した検出器は約 0.08 ml の微小触媒層に熱電対をそう入したものであり、反応補助ガスとして酸素を加えると酸化される成分を、又水素を加えると水素添加される成分をそれぞれ選択的に検出することができ、特に不飽和炭化水素の選択的検出に適している。この検出器の感度は熱伝導度検出器に比べてやや劣るが、ピーク面積と試料量との比例性、繰り返し測定による再現性は良好で応答も十分早い。

1 緒言

ガスクロマトグラフィーと固体触媒とは Emmett ら¹⁾が 1957 年パルス反応による触媒活性測定法を創始して以来非常に関連が深く、その後多くの研究者がその手法を活用している²⁾。又、Beroza ら³⁾はこの手法を分析に応用し、試料を触媒上で反応させた後分離分析することにより有機物の炭素骨格構造を知る方法を確立し、これを Reaction Gas Chromatography あるいは Carbon Skeleton Determinator と名付けた。一方、接触反応を成分検出に利用した例は非常に少なく、白金フィラメン

ト形可燃性ガス検出器を利用したもの⁴⁾、及び流出成分を触媒層に送って水素添加反応を起こさせ、反応に消費された水素量を測るという Littlewood⁵⁾の報告がある。しかし、本研究の接触反応検出器(Catalytic Reaction Detector, CRD)のように、微小触媒充てん層を用いて反応に伴う温度変化を熱電対で検出する方式のガスクロマトグラフ検出器は発表されていない。本研究ではこの CRD について理論的検討を加えるとともに、検出器を試作してその検出感度、直線性、再現性、温度流量特性など、ガスクロマトグラフ検出器としての諸特性を明らかにした。

2 原理及び理論式

2.1 原理

CRD は固体触媒上で起こる反応に伴って生ずる温度

* (株)日立製作所日立研究所：茨城県日立市久慈町大甕 4026

** (株)日立製作所計測器事業部：東京都港区芝西久保桜川町 2

変化を測定するものである。これは少量の固体触媒を充てんした微小触媒層に熱電対をそう入したものである。感熱素子としては熱電対が自己加熱がないためにガスの熱伝導度には応答せず、反応に伴う発熱又は吸熱に対してのみ応答するので、反応成分の選択的検出が可能になる。

2.2 理論式

反応に伴う温度変化を知るための基礎式は触媒層内ガス流方向の微小部分 dl における熱収支、物質収支及び反応速度の各式によって与えられる。

$$C_p N \left(\frac{d\theta}{dl} \right) + u\theta = (-\Delta H)r \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$N \left(\frac{dX_A}{dl} \right) = -r \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$r = k_1 X_A \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 θ : 触媒層温度と比較室温度との差 ($^{\circ}\text{C}$)

l : 触媒層入口からのガス流方向距離 (cm)

N : 触媒層単位断面と単位時間に通過するガスの全モル数 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$)

X_A : 反応成分 A のモル比 (-)

r : 反応速度 ($\text{mol}/\text{s cm}^3\text{-CAT}$)

k_1 : 擬一次反応速度定数 ($\text{mol}/\text{s cm}^3\text{-CAT}$)

u : 総括伝熱速度 ($\text{cal}/\text{s cm}^3 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

C_p : ガスの平均分子比熱 ($\text{cal}/\text{mol } ^{\circ}\text{C}$)

$(-\Delta H)$: 反応熱 (cal/mol)

初期条件, すなわち $l=0$ において $\theta=0$, $X_A=X_{A0}$ の下に式 (1), (2), (3) を解くと, 反応に伴う温度変化 θ は次式で与えられる。

$$\theta = \left(\frac{k_1}{k_1 - u/C_p} \right) \left(e^{-\frac{u}{C_p} \cdot \frac{l}{N}} - e^{-k_1 \frac{l}{N}} \right) \frac{(-\Delta H) X_{A0}}{C_p} \quad \dots\dots\dots (4)$$

3 試作検出器及び実験法

3.1 試作検出器

試作した CRD の構造を Fig.1 に示す。ガスは左側のパイプから導入され、比較室を経た後触媒層に送られ、右側のパイプより流出する。検出器ブロックには 4ϕ の比較室と 4.5ϕ の触媒室とがあり、前者には石英綿を軽く詰め、後者には石英綿で支えて触媒粒子が充てんされている。触媒の交換を簡単にするために、両室上部に着脱可能なふたを付けた。熱電対は接点部が両室の中央に位置するように取り付けた。使用した熱電対は素線径 $0.1\text{mm}\phi$ のクロメル・アルメルをガラス繊維で絶

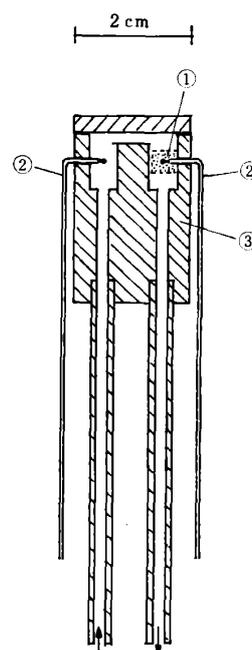


Fig. 1 Structure of CRD

① Catalyst bed; ② Thermocouple; ③ Detector block

縁被覆したもので、シース外径は $0.5\text{mm}\phi$ である。接点部の大きさは約 $0.3\text{mm}\phi$ である。

3.2 実験法

実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。熱伝導度形検出器 (TCD) 付のガスクロマトグラフ (日立 K23 形) を使用し、TCD と CRD の出力を同時に記録して比較で

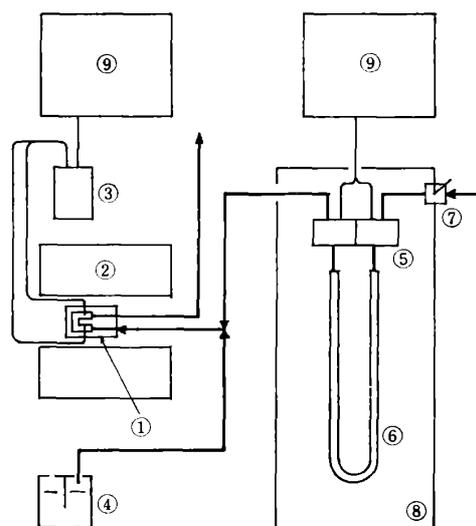


Fig. 2 Experimental method

① CRD; ② Furnace; ③ Cold junction; ④ Electrolysis cell; ⑤ TCD; ⑥ Column; ⑦ Sample injector; ⑧ Oven; ⑨ Recorder

きるようにした。反応に必要な二次ガスとして水素あるいは酸素を添加したが、これらは水の電解によって供給した。電解槽は約 800 ml のガラス槽で両極は隔壁でさえぎり、発生ガスが混合しないようにした。10%水酸化ナトリウムを電解液とし、2A で電解して酸素 7.6 ml/min, 水素 15.2 ml/min をそれぞれ発生させた。

CRD は管状炉に収め温度調節計で温度を一定に保持した。この炉の 200°C 前後における温度変動は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以下に制御されていた。CRD の 2 対の熱電対は水を入れたデュアービン形冷接点に接続し、両者の出力差を高感度記録計 (最高感度 0.1 mV/full scale, Honeywell 製 Elektronik 19 形) によって記録した。

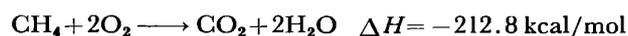
3.3 触媒の調製法

けいそう土担体 {Johns Manville 社 Chromosorb G, (30~60)メッシュ} 100 g を磁製ざらに採り、白金 1 g を含む塩化白金酸溶液 30 ml を加えて含浸する。これを 180°C で 4 時間乾燥し、その一部を 20φ のガラス製反応管に充てんし、水素を徐々に流しながら電気炉で 300°C まで加熱し、2 時間還元した後冷却して触媒を得た。

4 実験結果と考察

4.1 ガス試料の測定例

4.1.1 酸化反応による検出の例 反応に必要な二次ガスとして酸素を添加する場合には触媒上で酸化反応が起こり、酸化反応熱 (熱焼熱) に基づいて CRD の出力が得られる。1 例として都市ガスを分析した例を Fig. 3 に示す。TCD によるクロマトグラムでは水素、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素の各ピークが認められる。これに対して CRD では検出器温度によって検出される成分が異なるが、水素、メタン、一酸化炭素だけがピークとして現れる。これらの 3 成分の検出はそれぞれ次の反応に基づいている。



CRD の温度が 22°C のときには水素のピークのみが認められるが、150°C に加熱すると一酸化炭素のピークが現れる。更に 500°C に加熱するとメタンのピークが現れる。このように CRD の温度を変えることによって成分検出の選択性を持たせることができる。

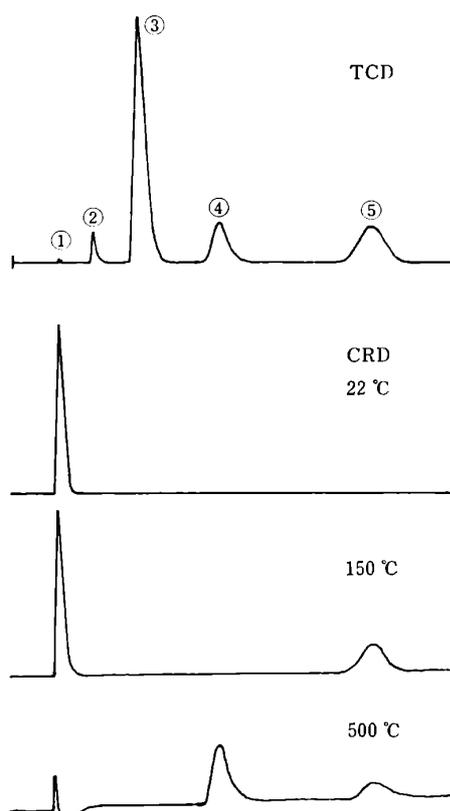
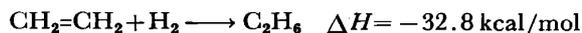


Fig. 3 Selective detection of hydrogen, carbon monoxide and methane in town gas

① H₂; ② O₂; ③ N₂; ④ CH₄; ⑤ CO; Column: Molecular sieve 5 A, 2 m, 75°C; Sample: Town gas, 1 ml (at NTP)

500°C において水素のピークは 22°C, 150°C のときに比べて著しく低くなっているが、これは CRD が高温であるために触媒層に達する前に水素が酸化されたためと思われる。又、わずかな逆ピークが認められるが、これは後に述べるように使用した触媒の吸着能に起因するものであって、生成した水が触媒から脱着する際の吸熱に基づくものである。

4.1.2 水素添加反応による検出の例 二次ガスとして水素を用いる場合には還元反応に基づく出力が得られる。Fig. 4 には空気中の酸素、都市ガス中の酸素及びエチレンの測定例を示した。エチレンは水添反応によりエタンになり発熱する。



4.2 各種有機化合物の測定

CRD を用いて種々の有機化合物のクロマトグラフピークを測定した。その結果を Table 1 にまとめて示す。分離カラムは Porapak Q {(60~80)メッシュ, 1 m}, カラム温度 170°C, CRD 温度 200°C として実験した。

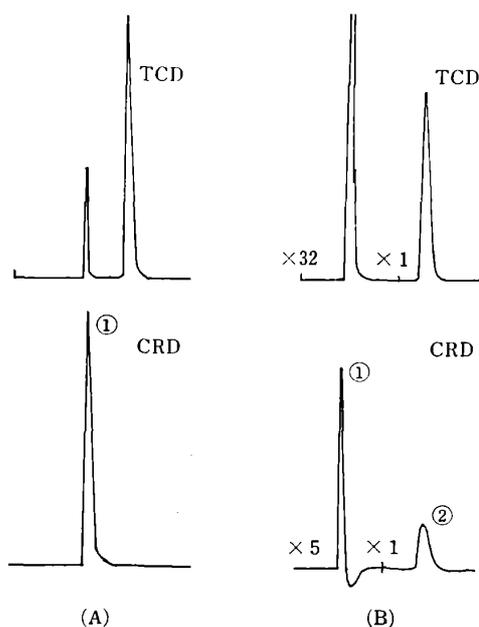


Fig. 4 Chromatograms of air (A) and town gas (B)

① Oxygen; ② Ethylene; Column: (A) Molecular sieve 5 A, 2 m, 75°C, (B) Alumina-Squalane, 2 m, 70°C; Sample: (A) 0.2 ml, (B) 1 ml

Table 1 Chromatographic peaks of some organic compounds

Compound	Shape of peak†	Compound	Shape of peak†
Pentene-1	⊙+	Methyl alcohol	△-
Pentene-2	⊙+	Ethyl alcohol	○-
1,3-Pentadiene	⊙+	i-Butyl alcohol	○-
Hexene-1	⊙+	sec-Butyl alcohol	○-
Trichloroethylene	⊙+	tert-Butyl alcohol	○-
Dichloroethane	×	Benzene	×
n-Pentane	△-	Acetone	×
n-Hexane	△-	Acetic acid	△-
Ethylether	△-	Diethylamine	×

Catalyst: 1% Pt-Chromosorb G; CRD temperature: 200°C;
† ⊙ Very high peak, ○ High peak, △ Small peak, × No peak, + Exothermic peak, - Endothermic peak

触媒上で水素添加反応を起こすオレフィン化合物は非常に良好な発熱ピークを与える。しかし、ベンゼンは200°Cでは水添されずピークを与えなかった。パラフィン是非常に小さな吸熱ピークを与える。その高さはオレフィンの数十分の一ないし百数十分の一程度である。これは異性化あるいはごくわずかな分解によるものと推定される。アルコール類は良好な吸熱ピークを与えるが、その感度はオレフィンよりも1けた低い。この吸熱ピークはアルコールの脱水反応に基づくものであり、CRD温度(160~390)°Cの範囲で測定したところ高温になるほどピークは高くなった。

Fig. 5 はペンテン-1, 1,3-ペンタジエン, ヘキセン-1の混合物のクロマトグラムである。TCDとCRDとで同時に測定して記録してあるが、ジオレフィンであるところの1,3-ペンタジエンがCRDではより高いピークを示している。このことは2個の二重結合の水添が起こるために発熱量が大きいことを示している。

以上の結果から、CRDはオレフィン及びアルコールの選択的検出器として利用することができ、特にTCDと併用すると好都合であろうと思われる。

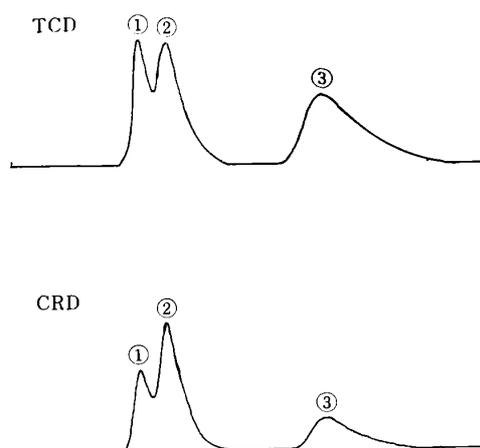


Fig. 5 Chromatogram of olefin mixture

① Pentene-1; ② 1,3-Pentadiene; ③ Hexene-1;
Sample: 3 μl; Column: Porapak Q, 1 m, 144°C

4.3 CRDの諸特性

4.3.1 温度及び触媒量の影響 触媒充てん量を変えてCRDの温度を変えながらペンテン-1のピークを測定した。その結果はFig. 6に示すように、CRDの出力(ピーク面積)は温度の上昇とともに増大し、最高値に達した後再び低下する。最高値に達した後CRD温度の上昇とともに低下する傾向は触媒量の多いほうが著しい。このことは温度上昇とともに反応速度が大きくなり出力も増大するが、更に温度を上げると熱電対よりも上流のより離れたところで反応が完結するようになり、伝熱のために熱電対位置での温度はむしろ低くなることを示している。触媒量が50mgと少ない場合には触媒層入口から熱電対までの距離が約1mmと短く、その間の伝熱量は少ないためにCRD温度を上げて出力低下は少ない。

以上の傾向はCRDの理論式、式(4)からも推定できることであり、温度の上昇は速度定数 k_1 の増大を、又触媒量の増加は触媒層長さ l の増加を示すことになる。そしてFig. 6の結果は式(4)で与えられる関係を示していることになる。キャリアーガス流量(40 ml/

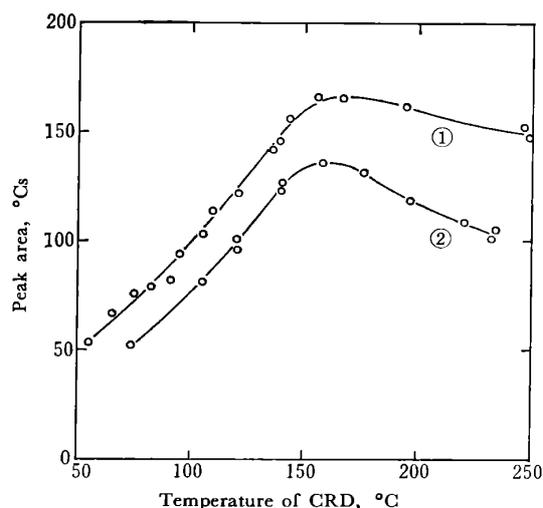


Fig. 6 Variations of peak area with CRD temperature

Sample: Pentene-1, 3 μ l; Catalyst weight: ① 50 mg, ② 65 mg

min), キャリアーガスの比熱 ($C_p = 7 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$) 及びペンテン-1 の水素化熱 ($-\Delta H = 30 \text{ kcal/mol}$) より,

$$\frac{(-\Delta H)}{SNC_p} = \frac{30 \times 10^3}{(40/60 \times 24.5 \times 10^3) \times 7} = 1.57 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C s/mol}$$

一方, ペンテン-1 の注入量 2.8 μ l のときのピーク面積が $O_p = 100^\circ\text{C s}$ であるとする,

$$\frac{O_p}{m} = \frac{100}{2.8 \times 10^{-3} \times 0.637/70.14} = 3.9 \times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C s/mol}$$

両者の比, $\phi = 3.9 \times 10^6 / 1.57 \times 10^8 = 0.025$ となる. 実測された Fig. 6 のデータは $\phi = 0.01 \sim 0.04$ の範囲にある. ここで ϕ は式 (4) の () 内の項に等しい.

100% 反応してしかも触媒層が完全に断熱に保たれていると仮定した条件下, すなわち $\phi = 1.0$ に相当する理論出力に比べて, 実測された値がこのように小さいのは CRD の触媒層が非常に微小であり, かつ金属製であるために伝熱が大きいと考えられる.

試作した CRD の使用条件としては触媒量 50 mg, 温度 (150~200) $^\circ\text{C}$ が適当である.

4.3.2 キャリアーガス流量の影響 キャリアーガス流量を変えて測定した結果を Fig. 7 に示す. キャリアーガス流量の増大とともにピークはより鋭くなるが, ピーク高さは TCD では低くなるのに対して, CRD では逆に高くなる. 又, ピーク面積は TCD については流量増大とともに低下するが CRD についてはあまり変化し

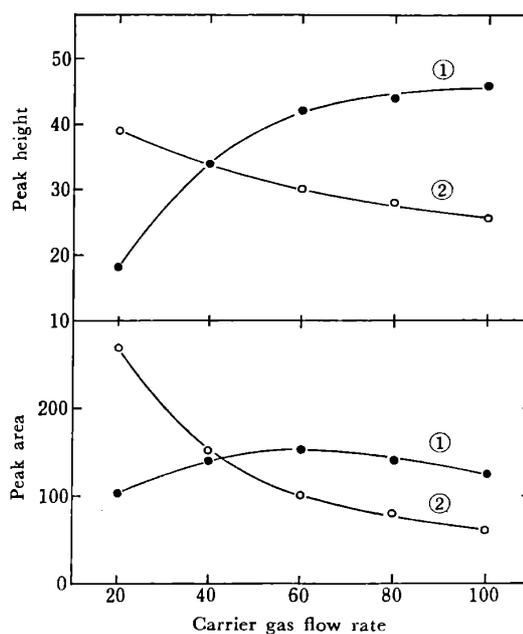


Fig. 7 Effect of carrier gas flow rate

① CRD; ② TCD; Sample: Pentene-1; Column: Porapak Q, 1 m, 170 $^\circ\text{C}$

ない. これらのことは TCD が濃度応答形検出器であるのに対して, CRD は質量応答形検出器であることを示している.

4.3.3 直線性 定量分析の必ず条件であるところの出力の直線性について調べた. ペンテン-1 を (1~6) μ l 注入して測定したが, 試料注入量とピーク面積との間には良好な比例関係が得られた. TCD と CRD で同時に測定し, 比例関係のこう配から出力感度を求めたところ, TCD 0.32 mV min/ μ l, CRD 0.023 mV min/ μ l であった.

4.3.4 感度及び検出限界 今, 感度 e を次式のようにピーク面積 O_p (mV min) と試料量 q (g) との比で与えると,

$$e = \frac{O_p}{q} \text{ (mV min/g)} \dots\dots\dots (10)$$

4.3.3 で述べた直線関係のこう配より, それぞれの値をペンテン-1 の比重で割ることにより, $e(\text{CRD}) = 36 \text{ mV min/g}$, $e(\text{TCD}) = 486 \text{ mV min/g}$ となる. CRD の電圧出力は TCD の 10 分の 1 以下である. しかし, 検出感度は S/N 比で定まるから, 検出限界濃度 C_m (g/ml) を次式で定義して比較してみる.

$$C_m = \frac{2R_n}{eF} \text{ (g/ml)} \dots\dots\dots (11)$$

ただし, R_n : ノイズ (mV), F : キャリアーガス流量 (ml/

min), CRD のノイズは 0.002 mV であってドリフトは数時間以上にわたって認められなかった. 又, 使用した TCD のノイズは 0.015 mV であった. 従って C_m (CRD) = 2.8×10^{-6} g/ml, C_m (TCD) = 1.5×10^{-6} g/ml.

CRD の検出感度はこのように TCD に比べて劣るが, 次の諸点を改良すれば CRD の感度を向上させることができる.

(1) CRD の熱電対接点を多くして出力を大きくする.

(2) 触媒層の構造及び CRD の材質を熱伝導率の悪いもの (例えばセラミックス) に変えて熱効率を上げる.

4.3.5 再現性 同一条件下で試料を繰り返し注入して測定し, 再現性を調べた. CRD と TCD とで同時に測定したが, ピーク高さのばらつきはマイクロシリンジによる試料注入のばらつきも含むので, TCD と CRD のピーク高さの比を求めたところ, Table 2 に示すようになり, 変動係数 $\pm 1\%$ 以下と良好な再現性が得られた.

4.3.6 応答速度 記録紙送り速度を大きくして TCD と CRD とで同時にクロマトグラフピークを測定し, 両者のピークの形状を比較した. その結果は Fig. 8 に示すとおりで, 両者の形はほとんど一致していて, テーリング部の遅れは全く認められない. 従って, CRD

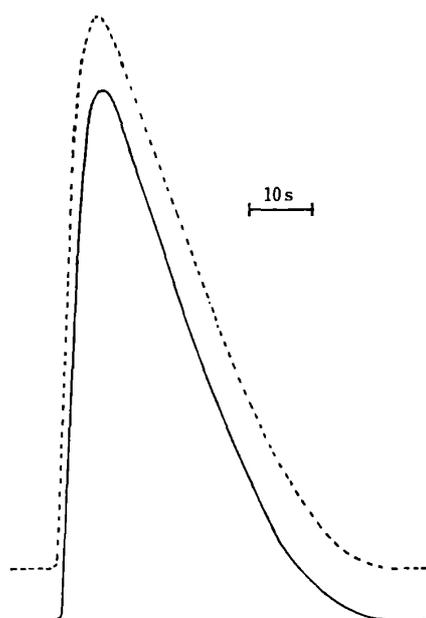


Fig. 8 Comparison of response between CRD and TCD

Solid line : CRD; Dotted line : TCD; Sample : Pentene-1; Column : Porapak Q, 1 m, 170°C

Table 2 Reproducibility of peak height

No. of measurement	Peak height (Div. of recorder)		CRD/TCD
	CRD	TCD	
1	66.1	51.5	1.28
2	67.3	52.0	1.29
3	66.0	51.1	1.29
4	65.6	50.5	1.30
5	66.5	51.4	1.29
6	66.0	51.1	1.29
7	66.9	52.0	1.29
8	65.0	51.0	1.28
9	67.0	52.3	1.28
10	65.2	51.1	1.28
11	68.7	52.2	1.32
12	66.0	51.0	1.29
13	67.0	51.0	1.31
14	65.5	51.2	1.28
15	65.2	50.3	1.30
16	66.4	50.8	1.31
Average (Coeff. of variation)	66.3 ($\pm 1.1\%$)	51.3 ($\pm 1.4\%$)	1.29 ($\pm 0.9\%$)

はガスクロマトグラフの検出器として実用上満足すべき応答速度のものと考えられる.

文 献

- 1) P. H. Emmett : "Advances in Catalysis and Related Subjects", Vol. IX, p. 645 (1957), (Academic Press).
- 2) 村上雄一 : 工化, **68**, 31 (1965).
- 3) M. Beroza, R. A. Coad : *J. Gas Chromatogr.*, p. 199, June 1966.
- 4) O. F. Folmer, K. Yang, G. Perkins, Jr. : *Anal. Chem.*, **35**, 454 (1963).
- 5) A. B. Littlewood, W. A. Wiseman : *J. Gas Chromatogr.*, p. 334, July 1967.

☆

Catalytic reaction detector for gas chromatograph. Fumito NAKAJIMA* and Kaoru SAKAI** (*Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 4026, Ohmika, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki; **Instrument Division, Hitachi, Ltd., 2, Sakuragawa-cho, Shinanishikubo, Minato-ku, Tokyo)

A new detector which is based on catalytic reaction has been developed. The catalytic reaction detector, CRD, consists of a micro bed of catalyst and a pair of thermocouples, one being inserted in the catalyst bed and the other fixed above the catalyst bed. The difference of electromotive force from the two thermocouples is recorded. The CRD has been applied to gas chromatography. When a component eluted from a column takes part in the reaction on the catalyst, the temperature of the catalyst bed changes with the heat of reaction. The CRD, therefore, gives an exothermic or endothermic signal.

The theoretical equation for the output of CRD has been derived from the material and heat balances in the catalyst bed, *i.e.*,

$$\theta = \left(\frac{k_1}{k_1 - u/C_p} \right) \left(e^{-\frac{u}{C_p} \cdot \frac{l}{N}} - e^{-k_1 \frac{l}{N}} \right) \frac{(-\Delta H) X_{A0}}{C_p}$$

where θ : temperature change in the catalyst bed ($^{\circ}\text{C}$), k : rate constant of pseudo-first order reaction (mol/s cm^3), u : overall heat transfer coefficient (cal/s cm^3C), C_p : specific heat of the carrier gas (cal/mol $^{\circ}\text{C}$), l : depth of the catalyst bed (cm), N : flow rate of gas (mol/s cm^2), $(-\Delta H)$: heat of reaction (cal/mol), X_{A0} : molar ratio of the component (-).

The CRD is heated in a furnace of 20 mm in diameter and 330 mm in length. The volume of the catalyst bed is about 0.08 ml. A thermal conductivity detector, TCD, is simultaneously used with the CRD to detect the same sample for comparison. Reaction gases, *i.e.*, hydrogen and oxygen are generated electrolytically and mixed with the effluent gas before the CRD. When oxygen is added, the CRD selectivity responds to the components oxidizable on the catalyst used. By choosing the CRD temperature appropriately, the

selectivity of CRD can be changed. When hydrogen is added, the CRD selectively responds to the components which take part in hydrogenation reaction. The CRD is applied to the detection of unsaturated hydrocarbons. The detection limit of the CRD for pentene-1 is 2.8×10^{-6} g/ml, while that of TCD is about 1.4×10^{-6} g/ml. Peak area of the CRD signal is proportional to the amount of pentene-1. The response of the CRD is fast enough to be used in the gas chromatographic analysis.

(Received Sept. 19, 1975)

Keywords

Catalyst
Catalytic reaction detector
Gas chromatographic detector
Heat of reaction

薄層クロマトグラフィーによるベンジルヒドロクロロチアジド製剤中の 1-アミノ-5-クロロベンゼン-2,4-ジスルホンアミドの直接定量*

南川 伝憲, 松村 阜子, 橋本 敏子**

(1975年9月16日受理)

ベンジルヒドロクロロチアジド(I) 製剤中の分解産物 1-アミノ-5-クロロベンゼン-2,4-ジスルホンアミド(II) の定量を行った。製剤から (I) 及び (II) をアセトンで抽出した後、DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ の薄層クロマトグラフィーで分離後風乾する。265nm の光を照射しながらその薄層をスキヤニングし、その反射率の減少により (I) 中に含まれる (II) の含有量を直接定量した。又、(II) (0.3~0.9) μg の回収実験の相対標準偏差は (2.0~2.8)% であった。

1 緒 言

クロロチアジド系の薬物は降圧利尿剤として、臨床に広く用いられ、水溶液中の安定性については既に山名ら¹⁾の報告がある。しかし、錠剤又は粉末製剤中のクロロチアジド系の安定性については報告がなく、分解物は微量であろうと推定されるので、クロロチアジド系としてベンジルヒドロクロロチアジド(I) 中の不純物として

の 1-アミノ-5-クロロベンゼン-2,4-ジスルホンアミド (II) の定量法を設定し、市販製剤について (I) 中の (II) の微量分析を試みた。

従来のクロロチアジド系薬物の分析は非水滴定²⁾のほか、加水分解、ジアゾ化後比色する方法³⁾及び紫外部吸収法⁴⁾がある。そのうちクロロチアジド系の分解物の分析には、加水分解せずにそのままジアゾ化し、その吸光度より分解物の含量を求めてきた。しかし (I) に含まれる (II) の分析にこの方法を用いると、再現性が悪く、操作中に (I) が分解する可能性もあるので、著者らは薄層クロマトグラフィーで (I) と (II) を分離し、

* 医薬品の品質に関する研究 (第9報)。前報は南川伝憲, 松村阜子: 薬誌, 投稿中

** 北陸製薬(株)中央研究所: 福井県勝山市猪野口