

灰化重量法によるオクタフェニルシクロテトラ シロキサン中のケイ素の定量

本間春雄[®]， 築島久子， 吉田睦子， 鈴木啓子*

(1987 年 1 月 29 日受理)

灰化重量法で有機ケイ素化合物中の Si を二酸化ケイ素として定量する場合は、灰化時の試料の揮散、炭化ケイ素の生成及び定量形の組成などに留意する必要がある。そのため、電気炉式灰化装置を試作し、オクタフェニルシクロテトラシロキサンを用いて添加剤の種類、灰化温度、灰化時間及び空気の流量などの湿式及び乾式灰化法を検討し、試料の揮散及び炭化ケイ素の生成を防止する方法を見いだした。又、二酸化ケイ素の最適焼成温度は、950 °C であった。

1 緒 言

オクタフェニルシクロテトラシロキサン (OPCS) は、Si を含有する有機元素分析用標準試料として有用であり、最近は広く用いられるようになった。

著者らは、従来から NBS の OPCS を用いて炭素及び水素の定量条件を検討し、良好な定量結果が得られるようになったが、Si の定量は困難であった。

一般に、有機ケイ素化合物中の Si の定量法では、試料をパールポンプ法でアルカリ熔融し、ケイモリブデン錯体を経て 8-キノリノール錯体の沈殿をひょう量する重量法¹⁾、同様に、8-キノリノール錯体を灰化して吸湿性の影響を除いた重量法²⁾などが最も精度及び正確さの優れた方法として知られている。又、吸光光度法及び AAS などの定量法³⁾も広く普及している。これらの各種の定量法はそれぞれ優れた特徴を備えているが、有機ケイ素化合物中の Si の精密な定量を必要とする場合は、いずれも適用できなかった。

一方、有機元素分析法では、試料に希硝酸又は希硫酸を添加し、マイクロマッフル炉で灰化して金属単体、硫酸塩及び酸化物などのひょう量形に導き、重量法で定量する方法⁴⁾が行われている。この方法は、灰化中に試料が揮散せず、均一の組成のひょう量形を生成する場合は、精度及び正確さの優れた定量結果が得られるが、OPCS のように灰化中に試料の一部が揮散し、均一の組成の酸化物が得られない場合には Si の定量が不可能である。

著者らは、OPCS の灰化条件を詳細に検討して灰化

中の試料の揮散を防止し、均一の組成の二酸化ケイ素が得られる添加剤及び最適灰化温度などを見いだし、精度及び正確さの優れた Si の定量法を確立した。

2 装置、器具及び試薬

2.1 装 置

2.1.1 灰化装置 灰化装置は、Fig. 1 に示す装置を用いた。試料の灰化のための燃焼ガスには空気ポンプを使用し、二次圧を約 1 kg/cm² にして調圧管及び差圧流量計で流量を調整した後、精製管で精製して 0~15 ml/min の流量で灰化管に供給した。灰化管は、長さ約 30 cm、内径 11 mm の石英ガラス製で、先端には外径 5 mm の細管部を付け、L 字型に曲げて燃焼生成ガスの一部を水の入った捕集瓶に導いた。灰化炉 (400 W) は、長さ 10 cm の炉を固定炉とし、温度制御装置によって 950 °C ± 3 °C に設定した。又、灰化温度は、指示熱電温度計 (JIS C 1601, 0.5 級) を使用し、熱電対 {JIS C 1602, R, 白金-ロジウム (13%) 白金, 温度

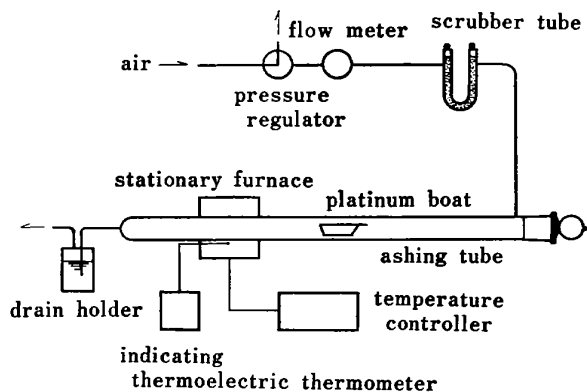


Fig. 1 Schematic diagram of ashing apparatus

* 理化学研究所：351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

範囲 0~1600 °C} に氷冷式冷接点冷却器を接続し, 基準温度を 0 °C に補償して測定した。

2.1.2 微量化学はかり 試料の量り取り及び白金ボート中の二酸化ケイ素の質量測定には, 微量化学はかり (Bunge 製, 25 DKL 型, ひょう量 20 g, 感量 1 µg) を使用した。

2.2 器 具

試料の量り取りには白金製ボート (5×5×15 mm, 以下ボートと略記) を使用した。又, 灰化生成物が吸湿する場合は, 防湿保護管を用いて質量測定を行った。又, その他の器具はすべて常法⁴⁾ のものを使用した。

2.3 試 薬

ボートに量り取った試料に添加する硝酸及び硫酸は, すべて超高純度試薬 (Merck 製) を用い, 30 v/v% 硝酸溶液, 50% 硝酸溶液, 20% 硫酸溶液, 50% 硫酸溶液及び 50% 硝酸と 50% 硫酸の等量混合溶液 (以下 50% 硫酸溶液と略記) を調製して添加剤として用いた。又, これらの試薬溶液の調製には, すべて脱イオン水を用いた。

有機ケイ素化合物の標準試料は NBS の OPCS を用いた。又, 比較試験には, 有機元素分析用標準試料 (キシダ化学製) 及び自製品などを用いた。

3 定量結果及び考察

3.1 OPCS の純度の評価

OPCS の Si の定量条件を検討するために, その適否を評価する目的で炭素及び水素を定量した結果を, Table 1 に示した。

Table 1 Determination of C and H in octaphenyl cyclotetrasiloxane (OPCS)

No.	Found, %			
	C	ΔC	H	ΔH
1	72.74	+0.05	5.16	+0.08
2	72.66	+0.03	5.11	-0.03
3	72.76	+0.07	5.06	-0.02
4	72.68	-0.01	5.06	-0.02
5	72.76	+0.07	5.08	±0.00
$\bar{x}$	72.720	+0.030	5.094	+0.014

OPCS—Molecular formula : $C_{48}H_{40}O_4Si_4$, Calcd.
C : 72.69%, H : 5.08%

OPCS をめのうの乳鉢で約 200 メッシュに粉碎し, 五酸化二リンのデシケーター中で約 24 時間減圧乾燥を行った後, 差動熱伝導度法 (Perkin Elmer 240 C を使用) により, アセトアニリドを標準試料に用いて感度係数を求め, OPCS 約 1.5 mg を試料として常法⁵⁾ により

炭素及び水素を定量した。

Table 1 の分析値は, 1 日に 1 回分析を 10 日間継続し, その 5 日間の値を示したものである。その 10 回の分析値の中で, 計算値と実験値の差 (誤差) が, 炭素で ±0.07%, 水素で ±0.08% を越える結果は得られなかった。又, OPCS と併行して分析を行った市販の標準試料 (アセトアニリド) の炭素及び水素の分析値の最大誤差は, 炭素及び水素共に ±0.08% であった。

OPCS の炭素と水素の分析値及び誤差, 他の標準試料の分析値との比較及び融点 (201~202 °C) などから, 有機ケイ素化合物中のケイ素定量用標準試料として使用することにした。

3.2 従来の灰化法⁴⁾ による灰分の定量

従来の灰化法により, ミクロマッフル炉を用いて試料に希硝酸又は希硫酸を添加して灰化し, Na, K, Ca, Mg, Fe 及び Si を定量した結果を Table 2 に示した。

Table 2 Determination of Na, K, Ca, Mg, Fe and Si in standard samples by conventional method

No.	Found, %					
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Si
1	19.95	42.43	11.44	9.46	15.86	0.27
2	20.08	42.39	11.45	9.48	15.86	0.56
3	19.99	42.32	11.40	9.32	15.87	0.26
4	19.96	42.43	11.48	9.40	15.88	1.43
5	20.05	42.48	11.45	9.38	15.84	1.08
$\bar{x}_{n=10}$	19.989	42.410	11.439	9.414	15.854	0.720

Standard samples : sodium tartrate, 2-hydrate (Na 19.98%), potassium oxalate (K 42.44%), calcium salicylate (Ca 11.44%), magnesium acetylacetonate, 2-hydrate (Mg 9.40%), iron(III) acetylacetonate (Fe 15.81%), OPCS (Si 14.16%)

Table 2 は市販又は自製した標準試料約 4 mg をボートに量り取り, Na, K, Ca, Mg の定量には 20% 硫酸溶液, Fe 及び Si の定量には 30% 硝酸溶液をそれぞれ加え, 常法どおり灰化して定量値を比較したものである。Si 以外の金属元素は, いずれも絶対誤差 ±0.3% 以下で定量することができたが, Si は定量不可能であり, 回収率は 2~10% 程度であった。

Si を灰化したボート中の残留物は, 白色粉末状を呈しており, 顕微鏡下でも炭化物の生成又は未分解物の残留などが認められないこと及び OPCS の沸点 (330~340 °C) や最終灰化温度 (約 750 °C) から推定すると, Si の負の誤差の原因は, OPCS が未分解のまま揮散し

たものと考えられる。

3.3 OPCS の灰化条件の検討

3.2 の実験結果から、OPCS を灰化する場合の添加剤の種類及び灰化温度などの灰化条件を詳細に検討した。

3.3.1 添加剤の種類 従来から、灰化重量法による金属元素の定量には、希硝酸溶液又は希硫酸溶液などを添加剤として用いているが、本法でもこれらの添加剤を用いる灰化法について検討した。その実験結果の一部を Table 3 に示した。Table 3 は、OPCS 約 4 mg をボートに量り取り、50% 硝酸溶液、50% 硫酸溶液及び 50% 硫硝酸溶液約 40 μ l をそれぞれに添加し、マイクロマッフル炉を用いて常法どおり灰化した後、生成した二酸化ケイ素の質量を測定して Si の定量値を求め、添加剤の種類の影響を比較したものである。50% 硝酸溶液を用いて灰化した場合は、Table 2 の結果と同様に著しく低い値を示し、Si の回収率は約 7% (平均) であった。50% 硫酸溶液を添加して灰化したときは、ほぼ計算値に一致する定量値は得られたが、正の偏りが認められた。又、灰化生成物は吸湿性が認められ、その質量測定には防湿保護管を用いる必要があった。50% 硫硝酸溶液を添加して灰化すると、灰化生成物の吸湿性は認められず、計算値に一致する定量結果が得られるが、一様に正の偏りを示した。このように同一の灰化条件(昇温速度及び最終灰化温度)で Si の定量値が著しく異なる原因は、主として添加剤の種類と試料の特性に起因する。すなわち、50% 硝酸溶液を添加すると、試料が添加剤に溶解せず、液滴の表面に浮いており、試料の加熱を開始すると約 115 $^{\circ}$ C で硝酸溶液が蒸発し、約 340 $^{\circ}$ C から OPCS の大部分が未分解で揮散することが認められた。一方、硫酸溶液及び硫硝酸溶液を添加して灰化すると、約 120 $^{\circ}$ C で OPCS は完全に添加剤に溶

解し、約 160 $^{\circ}$ C から炭化の開始が認められた。

3.3.2 灰化生成物の吸湿性 OPCS に 50% 硫酸溶液を添加して灰化し、その生成物の吸湿量を測定した結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 は、OPCS 約 4 mg をボートと防湿保護管を用いて量り取り、50% 硫酸溶液 40 μ l を添加して灰化し、灰化物質量を測定した後、灰化物ボートを防湿保護管から取り出し、室温 21 $\sim$ 22 $^{\circ}$ C、相対湿度 60 $\sim$ 65% の室内に放置し、1 時間ごとにひょう量を繰り返し、吸湿による質量変化の状態を示した。又、50% 硫硝酸溶液を添加して灰化した生成物も、同様の操作を行って質量変化を比較して示した。50% 硫酸溶液を添加して灰化した生成物の吸湿量の変化は、1 時間当たり 0.017 $\sim$ 0.037 mg で直線性はないが、50 時間後には 0.841 mg の吸湿量であった。又、50% 硫硝酸溶液を添加して灰化した生成物は、吸湿による質量変化は認められなかった。50% 硫酸溶液を添加した場合、灰化生成物が吸湿性を示す理由については、ケイ酸($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$)の生成などの検討を行っているが、吸湿性を示す灰化物は、電気炉中 950 $^{\circ}$ C で 1 時間加熱した場合も吸湿性を示した。

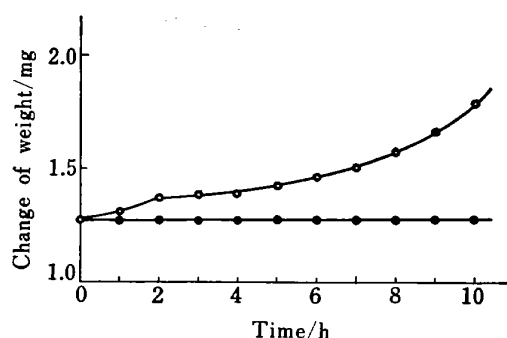


Fig. 2 Hygroscopic curve of silicon dioxide formed by ashing of OPCS

○ : ashing with 50% H_2SO_4 ; ● : ashing with 50% H_2SO_4 + 50% HNO_3

Table 3 Effect of digestion acids on determination of Si in OPCS

No.	Found Si%					
	50% HNO_3		50% H_2SO_4		50% HNO_3 + 50% H_2SO_4	
	Si	Δ Si	Si	Δ Si	Si	Δ Si
1	0.72	-13.44	14.37	+0.21	14.22	+0.06
2	0.56	-13.59	14.73	+0.57	14.22	+0.06
3	1.03	-13.13	14.27	+0.11	14.27	+0.11
4	0.86	-13.30	14.44	+0.28	14.25	+0.09
5	1.33	-12.83	14.42	+0.26	14.27	+0.11
$\bar{x}$	0.99	-13.17	14.446	+0.286	14.246	+0.086

Standard sample : OPCS, Calcd. Si : 14.16%

3.3.3 二酸化ケイ素の焼成温度 ミクロマッフル炉を用いてブンゼンバーナーで加熱するときの最高温度は、通常 750 $^{\circ}$ C 程度である。この温度は、二酸化ケイ素の焼成温度としては不十分であり、Table 3 に示したように、定量形の組成の不均一性などから、定量値に正の偏りが認められた。このため、二酸化ケイ素の最適焼成温度を明らかにする目的で、Fig. 1 の灰化装置を用い、二酸化ケイ素の焼成温度と Si の定量値の関係を検討し、その測定結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 は、試料約 4 mg をボートに量り取り、50% 硫硝酸溶液を添加して Fig. 1 の装置で灰化し、焼成温度範囲 600 $\sim$

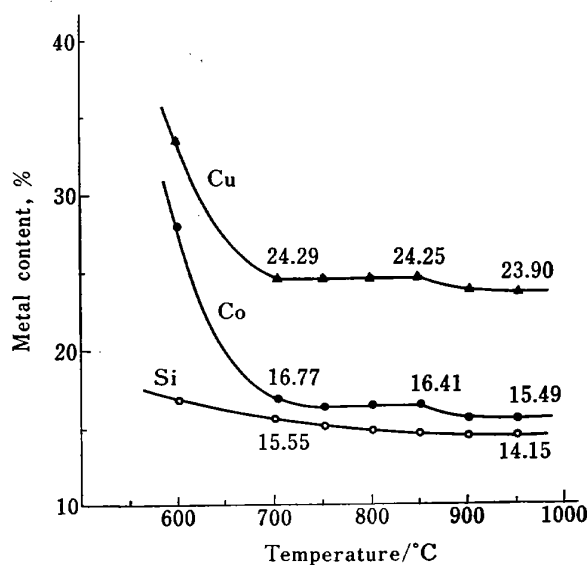


Fig. 3 Effect of ashing temperature on determination of Si, Co and Cu

○: SiO_2 , ●: Co_3O_4 , ▲: CuO ; Calcd. value (%) : Si=14.16, Co=16.54, Cu=24.28

1000 °C で 100 °C 又は 50 °C 間隔で各温度に 10 分間加熱した後, 灰化物の質量を測定して二酸化ケイ素量を測定する操作を, 同じ灰化物で繰り返し, 各焼成温度における定量値を求めて比較した. 又, 比較のために, ビス(アセチルアセトナト)銅(II) (Cu 24.28%) 及びトリス(アセチルアセトナト)コバルト(III) (Co 16.54%) などの試料を同様に灰化し, 焼成と質量の測定を繰り返して Cu 及び Co の定量値の変化を測定した. Fig. 3 の測定結果が示すように, Si の定量値は, 焼成温度 700 °C で 15.55%, 800 °C で 14.56%, 900 °C で 14.17%, 950 °C で 14.15%, 950 °C 以上 1050 °C までは 14.15% で変化は認められなかった. 又, Cu は 700~850 °C の範囲で恒量になり, 850 °C 以上で負の偏りを示し, Co は 750~850 °C の範囲で恒量になり, 850 °C 以上では 1% 程度負の値を示した.

3.3.4 OPCS を灰化する基本的な昇温法

Fig. 1 の灰化装置は, 電気炉が固定されており, あらかじめ 950 °C に加熱し, 炉から 10 cm の位置に試料ポートを置き, 石英製灰化管を一定の時間間隔で左方向に移動させながら, 徐々に灰化する方法を採用している. 灰化管内の試料ポートの上に熱電対の接点を固定し, 冷接点冷却器を経て自動平衡式記録計に接続して温度を自動記録させながら, 灰化管を移動して灰化操作を行ったときの昇温曲線を Fig. 4 に示した. Fig. 4 は, OPCS の灰化操作を 5 回繰り返し, 灰化温度及び灰化時間の平均曲線を示したものであるが, 約 200 °C の試料の溶解と初

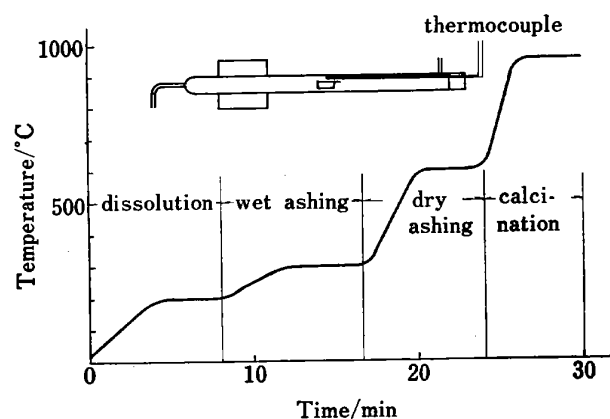


Fig. 4 Ashing program

期的分解, 300~330 °C の湿式分解, 約 600 °C の炭化及び 950 °C の焼成など, 4 段階の昇温過程が必要であった. 特に, 約 300 °C から急速に昇温して未分解のまま添加剤を揮散させると, 一部に炭化ケイ素を生成して 950 °C で焼成しても二酸化ケイ素の生成が困難になる.

3.3.5 空気の流量

Fig. 1 の灰化装置を用い, OPCS 約 4 mg をポートに量り取って 50% 硫硝酸 40 μl を添加し, 3.3.4 の昇温操作で灰化する場合の, 空気の流量の影響を検討した結果を Table 4 に示した. Table 4 に示すように, 空気流量 0.2 ml/min における Si の定量値は計算値と良く一致し, ばらつきの小さい結果が得られたが, 空気流量 5 ml/min 及び 15 ml/min では, いずれも正の偏りが大きく, 許容誤差 $\pm 0.3\%$ 以上の定量値であった. その理由は, 流量が 0.2 ml/min 以上では, 同じ灰化温度でも添加剤の揮散する量が増加し, 湿式灰化が十分行なわれないまま, 灰化操作が進行するためと考えられる. ちなみに, 従来から用いられているマイクロマフル炉は, 対流によって空気の流れを発生するが, その流量は 0.2 ml/min 以下であった.

Table 4 Effect of air flow rate on determination of Si in OPCS

No.	Air flow rate/ml min ⁻¹					
	0.2		5		15	
	Si%	$\Delta\text{Si}\%$	Si%	$\Delta\text{Si}\%$	Si%	$\Delta\text{Si}\%$
1	14.18	+0.02	14.55	+0.39	15.26	+1.10
2	14.15	-0.01	14.79	+0.63	15.02	+0.86
3	14.16	± 0.00	14.61	+0.45	15.41	+1.25
4	14.14	-0.02	14.44	+0.28	14.91	+0.75
5	14.15	-0.01	14.59	+0.43	15.12	+0.96
$\bar{x}$	14.16	± 0.00	14.60	+0.44	15.14	+0.98

3.4 Si の定量結果

OPCS 約 4 mg をボートに量り取って 50% 硫酸溶液 40 μ l を添加し, Fig. 1 の灰化装置を用い, Fig. 4 の灰化温度プログラムにより空気流量 0.2 ml/min で, Si を連続測定し, その定量結果の一部, 10 回の定量値の統計量及び定量条件などの概要を Table 5 に示した. この定量法の 1 回の分析所要時間は約 40 分である.

Table 5 Analytical results

No.	Si found, %
1	14.18
2	14.16
3	14.15
4	14.14
5	14.19
$\bar{x}$	14.161
$\tilde{x}$	14.16
R	0.13
s	0.0360
R. S. D.	0.0025

$n=10$; Standard sample: OPCS (Calcd. Si 14.16%);
Digestion acid: 50% H_2SO_4 + 50% HNO_3 (1:1);
Ashing temperature: shown in Fig. 4; Air flow: 0.2 ml/min; Calculation: $Si\% = \frac{SiO_2(mg) \times F}{Sample(mg)}$, $F=0.4674$

以上, 灰化重量法による OPCS 中の Si の精密な定量を行う目的で, 主として添加剤の種類, 灰化温度と時間, 空気流量及び二酸化ケイ素の焼成温度などの基礎的検討を行った. その結果, 最適定量条件を見だし, 優れた精度及び正確さで OPCS 中の Si を定量することが可能になった.

本法は, 高純度の OPCS 中の Si の精密定量を目的としたものであるが, 常温において昇華性又は揮発性などがなく, 金属元素が含まれていない固体又は液体の有機ケイ素化合物の Si の定量にも適用できるものと考えられる.

なお, Fig. 1 の装置は, 現在自動灰化装置として試

作中である.

(1983 年 6 月, 第 50 回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会シンポジウムにおいて一部発表)

文 献

- 1) J. A. McHard, P. C. Servais, H. A. Clark: *Anal. Chem.*, **20**, 325 (1948).
- 2) 有機微量分析研究懇談会編: “有機微量定量分析”, p. 426 (1969), (南江堂).
- 3) 日本化学会編: “新実験化学講座”, 9, 分析化学 [I], p. 117 (1976), (丸善).
- 4) 有機微量分析研究懇談会編: “有機微量定量分析” p. 415, (1969), (南江堂).
- 5) “Perkin Elmer Model 240 C Elemental Analyzer”, Instruction Manual, (1981), (Perkin-Elmer Co.).

☆

Gravimetric determination of silicon in octaphenyl cyclotetrasiloxane by ashing method. Haruo HONMA, Hisako YANASHIMA, Mutsuko YOSHIDA and Keiko SUZUKI (The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1, Hirose, Wako-shi, Saitama 351-01)

Several analytical conditions were studied to determine Si in organic compounds with satisfactory precision. Octaphenyl cyclotetrasiloxane was selected as a sample because its carbon and hydrogen contents were in good agreement with the theoretical values. A mixture of 50% nitric acid and 50% sulfuric acid was the most suitable as a digestion medium. The sample sublimed without decomposition when digestion was carried out in 50% nitric acid, and the resulting value was extremely low. Using 50% sulfuric acid, the formed silicon dioxide had hygroscopic character. When the flow rate of air was too fast, silicon carbide was produced partly due to the evaporation of the digestion medium. Thus 0.2 ml/min was the recommended flow rate for the complete formation of silicon dioxide. The proposed heating program was as follows: dissolution, 200 °C; wet ashing, 300~330 °C; dry ashing, 600 °C; calcination, 950 °C. The total analytical time was 40 min. The relative standard deviation was 0.0025 for this method.

(Received January 29, 1987)

Keyword phrases

determination of Si in organic compounds; gravimetric ashing method; octaphenyl cyclotetrasiloxane.