

微量擴散分析法에 依에 靑酸의 定量法 (第 1 報)

靑酸配糖體(杏仁)中の 靑酸의 定量

沈 相 赫 徐 廷 炫

Sang Heuck Sim, Jeong Hean Seu: Quantitative Analysis of Prussic Acid
by Micro-Diffussion Analysis. (I)

Determination of Prussic Acid in HCN-Glucoside of Armeniaca.

(College of Pharmacy, Pusan National University)

A new quantitative analytical method of prussic acid by "Microdiffusion analysis was studied.

HCN-Glucoside of ARMENIACA was hydrolysed with KOH in out-room of unit, and then concentrated sulfuric acid was poured in order to liberate the HCN gas. The liberated gas was absorbed into nickel sulfate solution of inner room of unit quantitatively. The excess of nickel sulfate was determined by EDTA Reagent using MX-indicator.

By this Method, the following results were obtained:

(1) It was needed more than 4 hours, in order to hydrolyse completely at 50°C, but could be shortened to 3 hrs. at 60°C. (2) It was completely absorbed into nickel sulfate solution after 30min

(Received December , 1958)

緒 言

靑酸配糖體中 靑酸의 定量法으로서 從來에는 靑酸을 蒸溜分離시켜(水蒸氣蒸溜 또는 炭酸 Gas를 通하면서 蒸溜) Liebig-Denig's Method, E. Schulen Method 등에 依해서 滴定하거나 M. Feldstein Method 등에 依해서 比色定量하였으나 著者等은 Conway가 創始한 Micro-Diffusion Analysis에 依해서 微量의 靑酸을 定量하는 方法을 考案하여 于先 杏仁을 檢體로하여 試驗한結果, 簡單한裝置와 操作으로서 滿足한結果를 얻었음으로 報告하는바이다.

I. 實 驗 部

1. 檢體 杏仁(市中에서 購入한 今年度産)

2. 試藥

1) 濃黃酸 1級

2) 濃암모니아水 特級

3) N-NH₄Cl.

NH₄Cl(1級)53.50g 를 물에 溶解하여 1l로 調製함.

4) $\frac{M}{100}$ NiSO₄溶液

NiSO₄·7H₂O(1級) 0.2809g 를 물에 溶解하여 1l로 調製함.

5) $\frac{M}{100}$ -EDTA 標準液

特級 $\frac{1}{2}$ Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂·2H₂O 3.7225g 를 물에 溶解하여 1로 調製함.

15日마다 其力價를 檢定함.

6) 膠着劑 와세린

7) MX金屬指示藥

Dotite MX(同仁藥化學研究所製品)을 使用함.

3. 器具

1) 標準Unit No. 1

- 2) 水平 Micro-Burette(一刻度 0.002cc)
- 3) Bang 式 Micro-Burette(一刻度 0.01cc)
- 4) 直管 Pipette(1cc)

4. 定量法

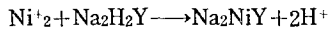
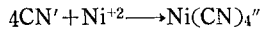
4.1. 靑酸의 分離及擴散. 吸收操作

unit 에 膠着劑를 塗布한後 Bang 式 Micro-burette 로서 M/100 NiSO₄溶液 1cc 를 unit 內室에 取하고 直管 pipette 로서 unit 外室에 20%KOH 1.5cc 를 加한後 Blender 로서 細末로한 杏仁末 20~50mg 를 外室에 加한後 곳 뚜껑(蓋)을 하고 搖動시켜 杏仁末을 均一하게 分散시켜서 Incubator 中에서 一定한 溫度와 時間을 주어 加水分解시킨다. 다음에 Incubator 에서 unit 를 끄내서 unit 를 좀 기우려 約 5分間 放冷시킨後 덥게를 조금 열고 C-H₂SO₄ 0.5cc 를 直管 pipette 로서 되도록이면 內容物과 接觸치 않도록 外室에 急速히 加한 다음 덥게를 닫고 搖動시켜 잘 混和하고 30分間 放置하여 遊離되는 靑酸을 揮散시켜 內室의 $\frac{M}{100}$ NiSO₄에 吸收시킨다.

4.2. 靑酸의 定量

4.1에서 擴散吸收시킨後 덥게를 열고 內室에 N-NH₄Cl 0.3cc 와 C-NH₄OH 0.3cc 를 加하고 MX 指示藥을 少量加하여 混和한後 直時 M/100 EDTA 標準液으로서 過量의 Ni⁺²를 逆測한다. 終末點附近에서 C-NH₄OH 0.5cc 를 加하여 強암모니아 알카리性으로하고 滴定을 繼續하여 黃色에서 靑紫色으로 變色하는 點을 終末點으로 한다.

揮散된 CN'은 Ni⁺²과 反應하여 定量的으로 Ni(CN)₄'를 生成하고 이 Ni(CN)₄'는 大端히 安定하여 EDTA 로서 分解되지 않기 때문에 結局 過量의 Ni⁺²를 (Chelatometry 에 依해서 定量하여 間接的으로 量을 算出하게 되는 것이다.



$$\therefore \frac{M}{100} \text{ EDTA } 1\text{cc} \equiv 1.04076\text{mg CN} \\ \equiv 1.080108\text{mg HCN}$$

4.3. 空試驗

檢體를 使用하지 않고 同一하게 操作하여 滴定한다. 이때 $\frac{M}{100}$ EDTA 의 消費 cc 는 1.005cc 이었다.

II. 定量結果와 本法의 吟味

- 1) 本法에 依하여 杏仁中의 靑酸을 定量한 結果는 第1表 및 第1圖와 같다.
- 2) 中央化學研究所報告(臨時增刊號, 1957)에 記載된 方法에 依해서 定量한 結果는 第2表와 같다.
- 3) 1) 2)의 兩値는 거의 一致됨을 알수가 있다.
- 4) unit 外室에서 杏仁中의 Amygdalin 을 加水分解시키는데 適當한 溫度와 時間은 第1表에서 보논바와 같이 50°에서 4시간이나 60°에서 3時間이면 完結되며 其以下の 溫度로서는 너무 長時間을 必要로하고 其以上の 溫度로서는 適當한 膠着劑의 選擇이 必要하게 될 것이다.

第 1 表

杏 仁 中 HCN 量

Sample 量(mg)	加水分解溫度	加水分解時間	擴散及吸收時間 (分)	$\frac{M}{100}$ EDTA 消費 cc數	檢體中 HCN 量 (mg)	%
35	23°	6	30	0.017	0.018378	0.05251
30	〃	6	60	0.015	0.016216	0.05405
34	〃	12	70	0.024	0.025946	0.07631
37	〃	12	60	0.027	0.029188	0.078897
37	〃	18	30	0.029	0.031351	0.08473

35.5	〃	18	60	0.028	0.030270	0.08527
34	〃	24	30	0.030	0.032432	0.09539
34	〃	24	60	0.029	0.031351	0.09221
47	〃	30	30	0.047	0.047568	0.10121
39	〃	30	60	0.037	0.03999996	0.10256
33	〃	36	30	0.037	0.03999996	0.12121
35	〃	36	60	0.039	0.042162	0.12046
29.8	〃	42	30	0.041	0.044324	0.14874
38.2	〃	42	60	0.052	0.056216	0.14716
43.2	〃	48	30	0.059	0.063784	0.14765
32.5	〃	48	60	0.044	0.047568	0.14633
21.5	40°	1	30	0.007	0.007568	0.03519
20	〃	1	60	0.006	0.006486	0.03243
25	〃	2	30	0.010	0.010811	0.04324
31.5	〃	2	60	0.013	0.014054	0.04461
31.5	〃	3	30	0.017	0.018378	0.058344
28	〃	3	60	0.015	0.016216	0.05792
23.5	〃	4	30	0.014	0.015135	0.06444
27	〃	4	60	0.016	0.017297	0.06406
30	〃	5	30	0.022	0.023784	0.07928
37	〃	5	60	0.027	0.029189	0.07889
38	〃	6	30	0.032	0.034595	0.09104
24.5	〃	6	60	0.021	0.022703	0.09266
41.2	〃	7	30	0.046	0.0497297	0.12070
32.5	〃	7	60	0.036	0.038919	0.11975
38.5	〃	8	30	0.053	0.057297	0.14882
35.5	〃	8	60	0.048	0.051892	0.14617
24.8	〃	9	30	0.034	0.036757	0.14821
40.8	〃	9	60	0.056	0.060540	0.14838
33.5	50°	2	30	0.015	0.016216	0.04914
38.5	〃	2	60	0.017	0.018378	0.04774
40	〃	3	30	0.031	0.0335135	0.08378
36.5	〃	3	60	0.029	0.031352	0.08589
42	〃	4	30	0.057	0.061622	0.14672
45	50°	4	60	0.061	0.065946	0.14655
35.5	〃	5	30	0.048	0.051892	0.14617
52	〃	5	60	0.071	0.076757	0.14761
32	60°	1	30	0.025	0.027027	0.08446
32	〃	2	〃	0.031	0.033513	0.10473
34	〃	3	〃	0.146	0.0497297	0.14626
33.5	〃	4	〃	0.046	0.0497297	0.14844

第 2 表

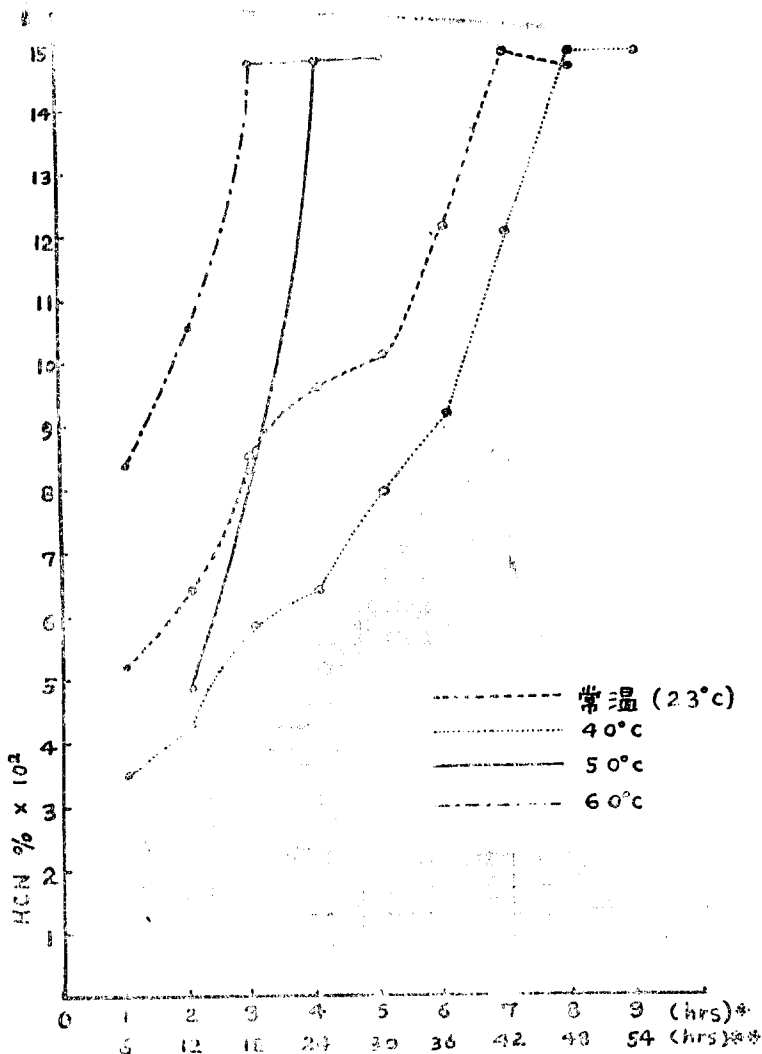
杏 仁 中 HCN 量

Sample 稱 取 量	$\frac{N}{10}$ Ag NO ₃ 消 費 cc. (F=0.990)	檢 體 中 HCN 量 (mg)	%	備 考
10,0530	2.8	14,9838	0.14905	$\frac{N}{10}$ Ag NO ₃ . 10c ≡ 5.4054mg HCN
10,0260	2.8	14,9838	0.14945	

第 3 表

擴散吸收時間과 HCN 量의 關係

Sample 量 (mg)	加水分解溫度	加水分解時間	擴散吸收時間	$\frac{M}{100}$ -EDTA 消費 cc.	檢體中 HCN 量 mg	%
36.5	50°	4	10分	0.036	0.038919	0.10663
37	//	//	10//	0.041	0.044324	0.119795
36.8	//	//	30//	0.050	0.054054	0.14689
45	//	//	60//	0.061	0.065946	0.14655



第 1 圖 杏仁中 HCN 量

(加水分解에 要하는 溫度와 時間及 HCN 量의 關係)

* 23°C 를 除外한 溫度에 對한 것.

** 23°C 에 對한 것.

5) 擴散吸收時間은 30分이면 充分하며 其他의 時間으로는 第3表와 3과 같다.

III. 結 論

靑酸配糖中青酸의 定量法으로서 許多한 方法이 있으나 本法에 依하면 簡單한裝置와 操作으로서 少量의 檢體를使用하여 正確한 定量이 可能하다.

끝으로 本研究를 指導하여주신 金且德先生任에게 謝意를表하며 또 한 始終鞭撻하여주신 崔秉昌學長任에게 謝意를表한다.

(釜山大學校 藥學大學)

文 獻

1. Edward. J.Conway; Micro-diffusion Analysis(石坂晉治 譯) and Volumetric Error(日譯版)
2. 上野景平; キレート 滴定法
3. Kolthoff and Stenger; Volumetric Analysis(II)
4. 高木誠司; 定量分析の實驗と計算(II)
5. 中央化學研究所報告(臨時增刊號 1957)