

CHN-Corder의 應用과 燃燒 flask에 依한 微量 有機 Cl, Br, S의 分離定量

(元素-分析을 藥品 混合物 定量에 應用)

(Received June 30, 1969) 朴 萬 基

Man Ki Park: Micro-method for Analysis of Chloride, Bromine and Sulfur
in Organic Compounds by Application of CHN Corder and Combustion Flask

From the principle of CHN-Corder analysis, it is obvious that separation of chlorine and bromine in a sample is nearly impossible. In order to analyze, chlorine, bromine, and sulfur separately in a sample which is a single organic compound or a mixture of organic drugs, combination of flask combustion method and CHN-Corder was successfully attempted.

緒 言

有機 化合物中 Halogen 과 Sulfur 는 C,H,N 에 못지 않게 重要な 位置를 차지함은 말할 것
도 없고 더우기 醫藥品の 混合物 分析에는 特徴的인 元素는 重要な 것이다.

지금까지 微量 有機 分析에서는 Halogen 各各 存在時는 Carius 法¹⁾ Pregl 法²⁾ 上尾坂本法³⁾
micro bomb 法⁴⁾ 電解 還元法⁵⁾ 등이 있으며 特히 Iodine 의 Leipert 法⁶⁾ Fluorine 의 Elving 法⁷⁾
等 此外 Moser Miksch⁸⁾ 의 Cl, Br 同時 定量法이 있지만 複雜하거나 Halogen 全體量을 求하는
法들이 大部分이고, Sulfur 가 共存時는 三井哲夫法⁹⁾ 木下 및 今枝法¹⁰⁾ 등이 있지만 Halogen 과
Sulfur 分離 定量 정도였다.

近來 燃燒 flask 法^{11,12)}에 依한 Sulfur 와 Halogen 의 分離에 關한 報告가 많으나 Cl, Br 가
容易하게 되지 않는다는 점에 着眼하여 著者는 元素分析 및 其 應用으로 混合 藥品의 分離
分析을 하기 爲하여 CHN Coder¹³⁾의 精密 機器를 應用하고 燃燒 flask 法과 併行 計算으로
解決하는 方法을 試圖해 본 結果 良好한 結果를 얻었기에 報告하는 바이다.

裝 置

1. Yanakimoto CHN-coder MT-1 (cf. Fig-1)
2. Micro-balance, MPR-5 Riderless
實感量 0.001mg (Göttinger 社)
3. Combustion flask, Pyrex 350ml

Pt-spiral $\phi 10 \times 100 \text{mm}$

4. Automatic microburet, brown color
0.01ml/l
5. 低温 眞空 乾燥器

材料 및 試藥

He gas, Oxygen gas, 99.99% 以上

Silicon tube, Silicon gum, Silicon wool

Toyo filter Paper No.6

Ag-granules

H_2O_2 , 30% 特級試藥

CH_3OH

10% HNO_3

0.01% Bromphenol blue methanol soln.

0.005N $\cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

1% Diphenyl carbazon reagent

0.01N $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Thorin Reagent

分析 操作

CHN-coder 의 CHN 검출용 combustion column 을 갈아 끼우고, CHN 의 detector 流路를 차단 放出시키고, 秤量된 Ag-granules absorption funnel 을 2개 連立시켜 앞의 것은 500°C 聳것은 400°C 정도 되게 하고, 燃燒部는 800°C 固定 Pt 線을 觸媒劑로 넣고 He gas 를 流通시켜 空氣를 구속하고 micro-balance 를 利用 正確히 3~5mg 의 sample 을 Pt-boat 에 取하여 (A) preheater 部에서 850°C 까지 올린다. 燃燒後 He gas 를 通하면서 冷却시키고 Ag 吸收管의 增加量을 秤量한다(M).

同時에 同一한 sample 을 正確히 (5mg 程度) 秤取하여 (B) 여지片 ($2 \times 2 \text{cm}$) 에 잘 쌓아 Pt 線에 삽입하고 燃燒 flask 에 H_2O 50ml 와 30% H_2O_2 0.5ml 및 酸素를 넣고 濾紙 끝에 불을 붙여 넣으면 잠간 동안에 탄다. 서서히 진탕하면서 Flask 內가 투명해 지면 放置해 두었다가 滴定한다.

10% HNO_3 2~3 drops 로 酸性을 맞추고 Thorin 試液 2~3 滴을 加하고 0.01N $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 液으로 滴定 綠色이 소실되는 점을 終末點으로 한다(W) (硫黃이 없는 試料는 여기서 부터) 다시 酸性을 10% HNO_3 로 맞추고 (PH 2.5 정도) diphenylcarbazon 試液 3~4 滴을 加하고 0.05N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 液으로 滴定하여 엷은 紫色을 약간 持續하는 (約 1分) 점을 終末點으로 한다. 소비 ml(N)

計 算

$$S\% = \frac{0.01N\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2\text{ml} \times 0.1603}{\text{Sample量}(\text{mg})} \times 100$$

$$\text{Cl}\% = 100x$$

$$\text{Br}\% = 100y$$

$$Ax + Ay = M - \left(\frac{0.4809Aw}{B} \right)^*$$

$$\frac{Bx}{0.1773} + \frac{By}{0.3995} = N$$

Sample 을 두번 同一하게 秤量이 可能하면 간단한 式이 되지만 微量 分析에서는 도저히 不可能하므로 上式이 成立됨.

Note: A; taken Sample(mg) by absorption method

B; taken Sample(mg) by combustion flask method

M; Increased weight(mg) of Ag-Absorption funnel

N; Titrated ml for total Halogen

W; Titrated ml for Sulfur

X; The ratio of Cl_2 contained in Sample

y; The ratio of Br_2 contained in Sample

*when not contained sulfur in Sample

*=O

Data

註: ※混合物 理論量은 混合 重量比에 따라 달라짐(중량비 1:1)

Acetone 에 녹여 均一한 混合物을 만든後 低温 眞空 乾燥함.

◎ 各 Sample에 對한 반복 실험의 平均值임. 반복 실험 data는 모두 $\mu \pm 2\sigma$ 이너였음.

Sample No.	ELEMENT	Found %	Theoretical %	Deviation %	Remark
1	Cl	18.70	18.52	+0.18	for elemental Analysis Cl-C ₆ H ₄ -Br
	Br	41.49	41.74	+0.2	
*2	Cl	10.85	10.98	-0.13	for determination of mixed drugs chloramphenicol (Cl 21.95%) Bromaral (Br 35.82%)
	Br	17.98	17.91	+0.07	
3	Cl	13.95	13.88	+0.08	for elemental analysis Br-C ₆ H ₄ SO ₂ Cl
	Br	31.39	31.27	+0.12	
	S	12.40	12.55	-0.15	
*4	Cl	7.35	7.55	-0.2	for determination of mixed drugs Chlorobenz oic acid (Cl 22.65%) Bromaral (Br35.82%) Sulfathiazole(S25.2%)
	Br	11.82	11.94	-0.12	
	S	8.42	-8.37	+0.05	

結 果

他元素의 混入時 誤差가 甚하며 特히 Fluorine¹⁵⁾ Iodine Phosphorous¹⁶⁾ 등이 있을 경우에는

이 방법이 적용되지 않음.

其他 金屬이 있을 때는 V_2O_5 와 WO_3 로 오차없이 잘되며 Hg에 대해서는 곤란함.

以上과 같은 結果로 簡單한 2번의 조작을 同時에 할 수 있으므로 時間上 節約과 S, Cl, Br이 同時에 들어있는 Sample에 對해서 正確히 各各의 含量을 얻을 수 있으며 高價의 CHN Coder를 최대한 應用이 可能함을 報告하는 바이다.

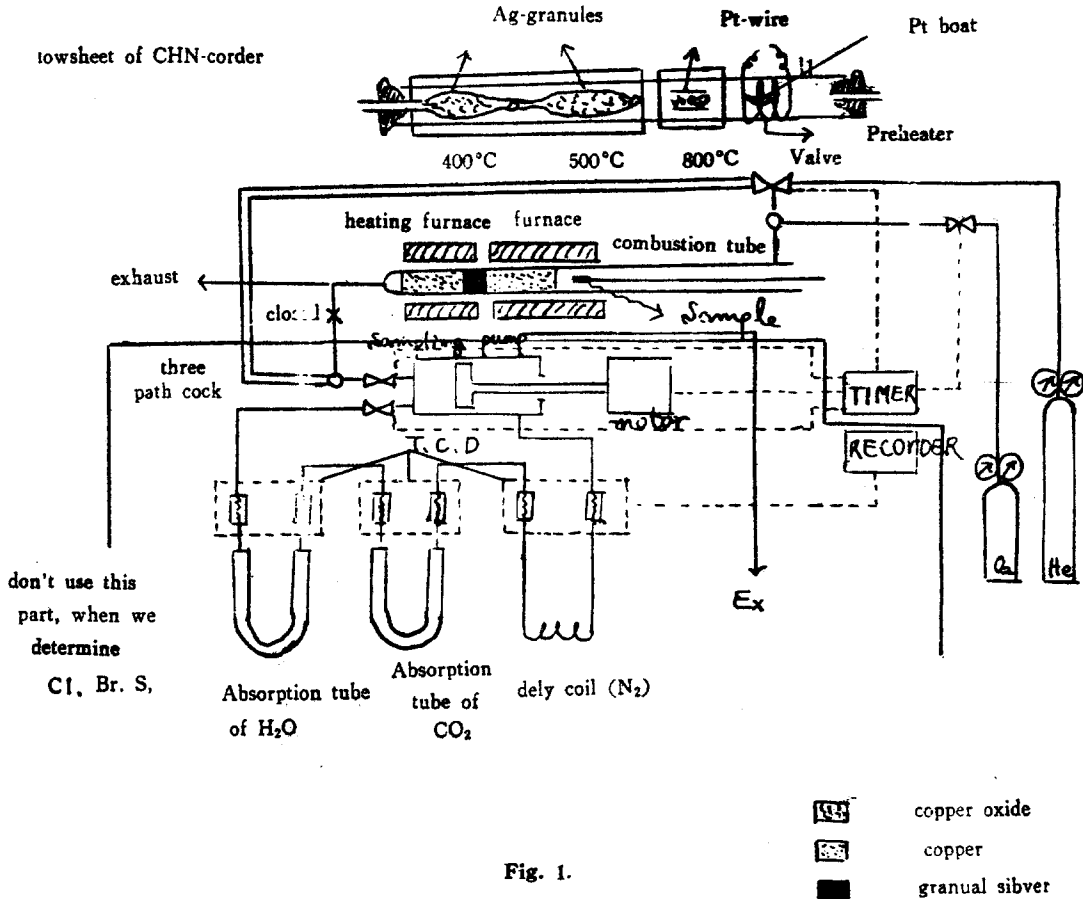


Fig. 1.

References

- 1) 有機 Hand book 分析化學 便覽
- 2) Kirsten: Anal. Chem., 25, 81 (1953)
- 3) 上尾, et. al 日藥誌 58, 711 (1938)
- 4) Elsk. Harte: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 502 (1937)

- 5) 三井 實用新案 15, 293 (昭 31)
- 6) Kirk, et.al. mikrochem., 18, 179 (1935)
- 7) Elving Ligett, Ind. Eng. Chem Anal. Ed., 14, 593 (1942)
- 8) Moser mikseh "Pregl Festschrift" 293 (1929)
- 9) 三井哲夫 分析化學 7, 723 (1961)
- 10) 木下 今枝 日藥誌 18, 785 (1961)
- 11) 木下 成雄 Japan Analist 14, 352 (1965)
- 12) 太田茂輝 Japan Analist 15, 689 (1966)
- 13) 藤野卓三 "CHN-Coder の 使用"
- 14) 實驗化學 講座 16卷
- 15) 小野江 Ann. Sankys, Res, Lab. 17, 82~87 (1965)
- 16) 大江直子 Japan Analist 12, 294 (1963)
- 17) 菅正巳 Ann. Rept. Jakeda Res Lab., 24, 137~193 (1965)