

α -Picolin 銅에 의한 Aspirin 의 溶媒 吸光度 定量法

白 南 豪 · 朴 萬 基*

(Received June 30, 1969)

Nam Ho Paik, Manki Park: Spectrophotometric Determination of Acetylsalicylic Acid with Copper- α -picolin Complex in Tetrachloromethane

Acetylsalicylic acid gives a water-insoluble violet complex with α -Picolin-Cu(II) reagent.

The Complex is extractable well with a mixture of α -Picolin-tetrachloromethane solution. the Complex salt dissolved in the mixed solution shows a maximum absorption at 620 $m\mu$.

It has a melting point at 171°C-173°C and molar ratio of Acetylsalicylic acid: Cu(II): α -Picolin was estimated as 2:1:2 by continuous variation method and chelate titration method.

緒 言

Aspirin 의 分析法에 관한 報告로서는 Acid-base Volumetric titration¹⁾을 비롯 Colorimetry²⁾ U.V Spectrophotometry³⁾ I.R.⁴⁾ Fluorometry⁵⁾ 및 N.M.R⁶⁾과 APC에서 分離定量法으로도 P.P. C⁷⁾ T.L.C⁸⁾ G.L.C⁹⁾ Column chromatography¹⁰⁾等 거의 分析法 전반에 걸쳐 있으나 aspirin 과 금속착염을 有機溶媒 抽出法에 의한 分析法은 없었으므로 著者 등은 綜合감기약 製劑中 各成分의 定量法을 研究中 aspirin 이 α -picolin 銅(II)에 의하여 靑藍色 難溶性 錯體를 形成함을 確認하고(m.p 171~173°C) 이 錯體가 α -picolin CCl₄ 혼합 용매에 잘 抽出되어 靑藍色을 나타내므로 이 溶媒층을 分取하고 極大吸收 波長 620 $m\mu$ 에서 吸光度를 測定하여 aspirin 의 定量¹¹⁾을 하여 좋은 結果를 얻었으며 aspirin 의 α -picolin 銅(II) 錯體의 組成을 連續變化法으로 究명한 바 aspirin : Cu(II) : α -picolin 의 比는 2 : 1 : 2임을 알았으므로 이에 보고함.

試藥 및 裝置

Cu.(CH₃COO)₂ · H₂O: G.R. E.MERCK. 10⁻²M 水溶液

α -Picolin: 特級 WAKO 33% in CCl₄(v/v%)

CCl₄: 特級 KANTO

* College of Pharmacy, Seoul National University

Acetyl Salicylic acid: U.S.P.

Na₂SO₄: Anhydrous Anal. R. Mallinckrodt.

Spectrophotometer: Beckman D.U.

pH meter: Model G Beckman

實驗 및 結果

1. 정량操作

50ml Separating funnel 에 33% α -picolin CCl₄ 용액 30ml 을 넣고 Aspirin Sample 10mg 을 녹인 후 10⁻²M Cu(Ac)₂ 水溶液 10ml 을 加하고 진탕후 잠시 방치하였다. 하층 CCl₄ 층을 分取 33% α -picolin-CCl₄ 용액을 추가 일정용적(50cc)으로 한후 Na₂SO₄ Anhydrous 약 2g 정도 를 加하여 脫水후 층장 1cm Cell 에 넣어 33% α -picolin 대조액으로 620m μ 에서 측정하였다.

2. 吸收曲線

α -picolin 을 CCl₄ 에 녹여 33%(V/V)로 만든후 Aspirin 을 10⁻²M 정도로 녹이고 별도로 Cu (Ac)₂를 10⁻²M 수용액을 만들어 同量 혼합후 CCl₄ 층에 抽出된 청남색을 33% α -picolin CCl₄ 액을 대조로 하여 측정하였다(Fig. I).

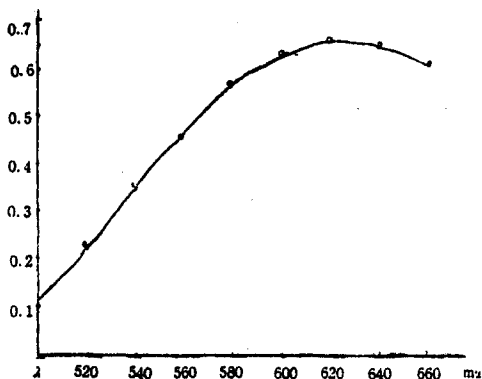


Fig. 1. Absorption spectra of Copper(II) α -picolin-Aspirin complex

3. pH 의 영향

本 錯體는 pH 7.5~8.5 에서 측정이 가능하며 그의 범위에서는 分解되고만다. 따라서 α -picolin 33% CCl₄ 용액中에서 가장 좋은 결과를 얻었다.

4. 液溫의 영향

錯體의 液溫이 실온으로부터 60°C 정도까지는 아무 영향이 없으나 70°C 以上으로 加溫하면 약 80°C 정도에서 갈색의 단 물질로 변화되어 버림.

5. 錯體의 安定性

실온에서 33% α -picolin CCl_4 용액中에 本錯體는 抽出과정이 끝난후부터는 經時 變化를 받지 않는다(Fig. 2).

6. 錯體의 組成

Aspirin 을 33% α -picolin CCl_4 용액에 10^{-3}M 로 녹이고 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 도 10^{-3}M 로 33% α -picolin CCl_4 용액에 녹인후 연속적인 농도를 변화시켜본 결과 그림과 같이 2 : 1 임을 알았다(Fig. 3).

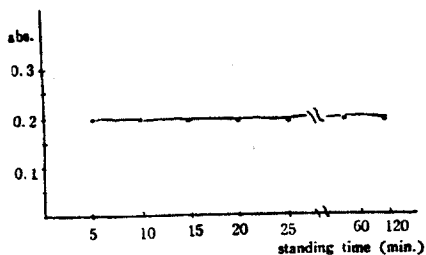


Fig. 2. Effect of standing time

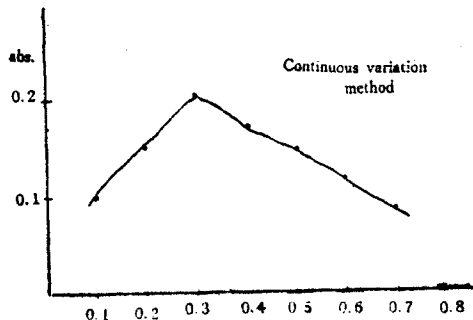


Fig. 3. $[\text{Cu}^{*}]/[(\text{Cu}^{*})+(\text{ASA})]$

또한 錯體를 結晶으로 얻은 후 ether 로 세척후 건조 減壓 desiccator 內에서 건조후 HAc 산성에 비수용매 적정으로 α -picolin 의 분석(0.1N HClO_4) 및 Cu^{++} 를 EDTA 로 측정하여 (indicator PAN Purple-green) Aspirin : Cu : α -picolin=2 : 1 : 2 임을 알았다.

	found	Calc	devi	Remark
Cu	11	10.44%	0.56	
α -picalin	32	30.63%	1.37	
Aspirin	56	58.62%	-1.62	

7. 檢量法

α -picolin 을 CCl_4 에 33%(v/v)로 녹인액 100 cc 에 Aspirin 을 desiccator 中에서 건조품을 평량 100mg 을 녹이고 0.5, 1, 1.5 2ml 등으로 取하고 33% α -picolin CCl_4 액을 채워서 10ml 로 한후 10^{-3}M $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 水溶液을 5ml 씩 加해서 15ml 로 하고 추출후 Na_2SO_4 Anhydrous 약 1g 씩 加하여 脫水후 $620\text{m}\mu$ 에서 측정함(Fig. 4).

結 論

Aspirin 을 가수분해시켜 Fe 과 반응시켜 비색 법으로 하는 것보다는 간단하게 할 수 있는 반

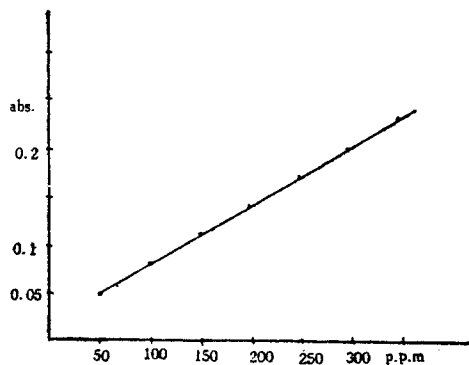


Fig. 4. Calibration Curve

면에 α -picolin의 약취로 인하여 조작이 즐겁지 못하나 단일 물질인 경우는 간단히 할 수 있다고 믿어진다.

References

1. Yaskina. D.S. and Hien N.B. *Aptechn Delo.* **13** (1) 69(1964); CA **61**, 9361a (1964).
2. Pankratz. R.E. and F.J. Bandelin. *J. An. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* **41**, 167 (1952). (The Aspirin is hydrolyzed to Salicylic acid and reacted with Ferric titrate to give a violet color 525m μ).
3. Tinker. R.B. and A.J. McBay. *J. An. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* **43**, 315 (1954).
4. Parke T.V.A.M. Ribley E.E Kennedy and W.W Hiltz. *Anal. Chem.* **23**, 953 (1951).
5. Shibazaki T. *Japan. Analyst.* **12**, (4) 385 (1963).
6. Donald P. Hollis *Anal. Chem.* **35**, 1682 (1963).
7. Higuchi. T.K.P. patel. E.R. Bonow. and J. Landsman *J. An. Pharm. Assoc. sci Ed.* **41** 293 (1952).
8. Bailey R.W. *Anal Chem.* **36**(10) 2021 (1964).
9. Nikelly. J.G. *Anal Chem* **36**. 2248 (1964).
10. J. Levine; *J. An. Pharm. Assoc.* **46**. 687 (1957). R.F. Heuerman and J. Levine; *ibid.* **47**, 276 (1958).
11. Skelley N.E. and Crummett. W.B. *Anal. Chem.*, **35**, 1680 (1963).