室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

I-ピコリンの分光光電法による分析について

メタデータ	言語: jpn
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-05-22
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 小松, 藤男
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3059

I-ピコリンの分光光電法による分析について

小　松　藤　男

On the Spectrophotometric Determination of I-picoline

Fujio Komatsu

Abstract

During the course of studies on the utilization of tar bases, the analysis of these trace quantities has been necessary, and so we applied it for I-picoline as well as a new method for pyridine, which benzidine hydrochloride and cyanogen bromide are added and the reaction is carried out in a layer of butanol. Factors affecting the reaction, such as PH, concentration of reagent, temperature, and time were exermined. Furthermore the interfering effect of accompanied other pyridine bases on the analysis of I-picoline was researched.

I 緒　　論

最近タール塩基類の利用研究が非常に盛んになつてきたので，その利用研究のためにはPyridine塩基類の微量成分の分析が当然必要となつた。著者はその微量成分について最近考案された方法,[1] すなわちPyridineに対してCyanogen BromideおよびBenzidine Hydrochlorideとの反応によつて赤色を生ずる比色反応を，*I*-picolineに対してIto-Beckman B-type-Spectrophotometerによつて適用し，*I*-picolineに対しPH, 醋酸ソーダ, Benzidine, BrCNの濃度の影響，光の影響，ならびにPyridine塩基類添加の妨害作用をあらたに研究した結果新しい事実を見出したので，これを概述する。

II 実 験 の 部

1) 実 験 方 法

1p. p. m. の *I*-picoline 100c.c.と Blank溶液 100c.c.とにおのおの 15%醋酸ソーダ4c.c.とBenzidine試薬2c.c.とを加へてPH 7.1に調整する。さらに之等にn-butanol 25c.c.とBrCN 5c.c.とを加え，充分振盪して37°Cで4時間暗黒中で加熱する。着色したbutanol層の約5c. c.を分液漏斗で分離し，先に Blank testを行い，次に光電比色分析を行う。

---

1 Alkseev, R. I. ; Zavodskaya Lab., 8, 807—9 (1939)
Bandier, F., and Hald, J. ; Biochem. J., 33, 264 (1939)
Euler. H. von Schlenk. F., Heiwinkel. H., and Hogberg. B. ; Z. physiol. Chem., 256, 208 (1938)

2) 標準溶液及び試薬溶液の調整

(1) 1p. p. m *I*-picoline

I-picoline 1grを1*l*の蒸溜水に薄め，1000p.p.m.となし，これより0.1c.c.とり，100c.c.に稀釈する。これに用いる*I*-picolineは関西タール会社より購入した純製品をさらに数回widmerで蒸溜し，129°C溜分をとり，さらに過塩素酸溶液(飽和溶液)を加えて痕跡のpyridineを除去しアルカリで分解，蒸溜したものを用う。

(2) Benzidine hydrochloride 溶液

攪拌しながら蒸溜水100c.c.中に C. P benzidine hydrochloride 2.0gを溶解させ，それにconc. HCl溶液2～3滴を加える。

(3) Cyanogen bromide 溶液

蒸溜水100c.c.中にKCN 1.0grを溶解させ，Brが過剰になり淡紅褐色が明白となるまでBrを加える。Brが過剰となつたら，10% KCN溶液を加えて加剰なBrを消す。この消えた時の溶液を0.1%のIndigo carmine溶液中に1～2滴加えて，Brが過剰であるか否かを判断する。即ちBrが過剰であれば，その着色はさらに青みがかつた黄色に脱色されるし，又適量であれば最初の青色を変えない。

(4) 酢酸ソーダ溶液

酢酸ソーダを適量秤量し蒸溜水を加えて15%溶液にして用いる。

(5) n-butyl alcohol

市販のn-butyl alcoholは不純物があるので，之を水に溶解させ不純物を除去し，残液を蒸溜によつて化学的に純粋なものとして使用する。

3) 装 置

装置はIto-Beckman B-type-Spectrophotometer[2]を使用した。この装置はBeckmanD.U typeを小さくしたもので，光電管のかわりに光電池を使用する。光電池の感度と光流計の作動範囲を考慮してlight pathを短くしたものであるが，本器の波長感度は次の如くである。

波長範囲	感度
420—500mμ	13 mμ
500—550 〃	20 〃
550—600 〃	25 〃
600—700 〃	30 〃

2 伊藤超短波研究所；医化学と電気 5, 1 (1953)

Ⅲ　実験結果ならびにその考察

反応に影響をおよぼす因子として，PH，醋酸ソーダ，Benzidine，BrCN溶液の濃度の影響，時間と温度との影響，光の影響，他のpyridine塩基類の添加影響がある。

(1)　PHの影響

反応に最適のPH範囲を定めるために，PH範囲を5.0−9.0迄調整したSampleを用意し個々について，その吸光度を測定した結果は図表1に示す通りである。これによると，PH 7.1の場合が吸光度が最高度である。

(2)　酢酸ソーダの影響

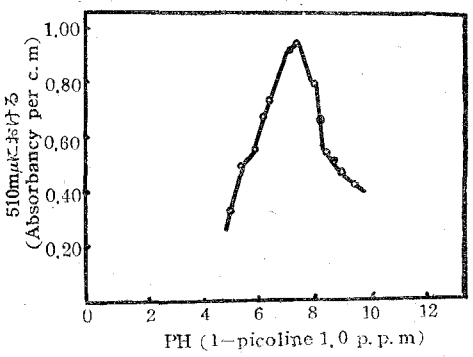
PH7.1として，酢酸ソーダの影響を測定した結果は最高吸光度はSample 100c.c.中の酢酸ソーダ4c.c.の場合である。図表2である。

(3)　Benzidine濃度とBrCN濃度との影響

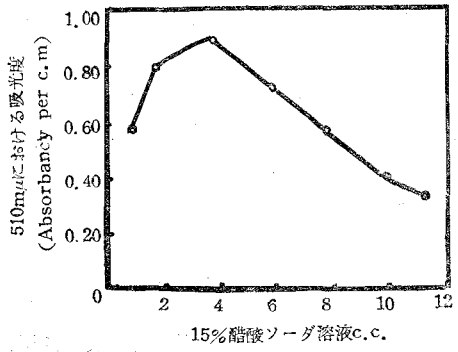
図表3に示した如く，Spectrophotometerの読みは最高吸光度がBenzidine溶液2c.c.加えることにより表されることがわかる。BrCNは図表4により，5c.c.の時が最高吸光度を示す。従つて充分な吸光度を与へるためには，Benzidine溶液2c.c.とBrCN溶液5c.c.を加えるべきである。

(4)　時間と温度との影響

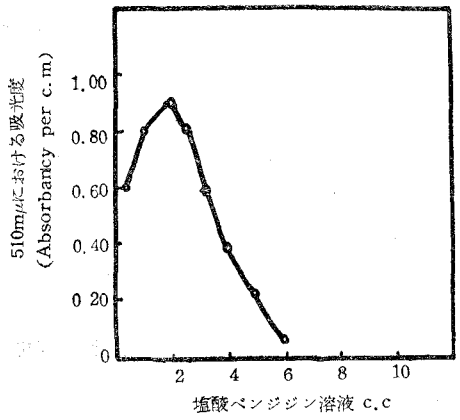
この影響については，(a)，(b)，(c)の3つのSampleを用意した。すなわち(a)は20°C (b)は37°C，(c)は25°Cでその測定された結果は図表5で示される。之によると，37°Cでは4時間で吸光度が最高であり，25°Cでは8時間，20°Cでは12時間で最高になる。したがつて最も短時間である4時間が最適条件であ



第1図　吸光度とPHとの関係



第2図　吸光度と醋酸ソーダ溶液量との関係

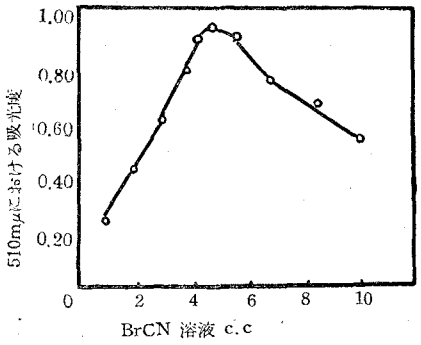


第3図　吸光度と塩酸ベンジジン溶液量との関係

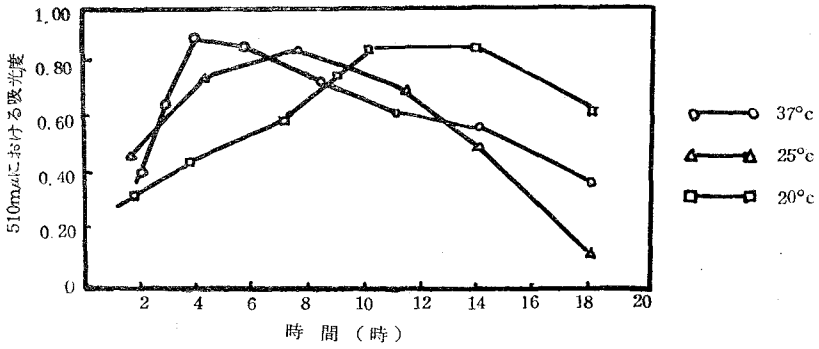
り，此以外の低温で相当時間を要し，又高温で一度急激に最高吸光度になるも安定しないことと，此実験では圧力がかゝり，無理であつた。

(5)　光の影響

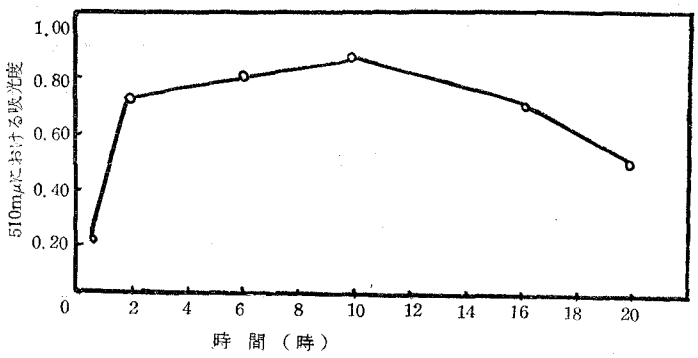
日光直射の場合，特に冬期間であるが，光の影響を示すと図表6の如くなる。これによると低温（約15°C）で2時間の場合，吸光度は著しく大となり，10時間で最高それ以上では，時間の経過と共に吸光度が逆比例的に低下する傾向を示した。図表6においてその結果が示される。



第4図　吸光度とBrCN溶液量との関係



第5図　時間および温度と吸光度との関係



第6図　光と時間および吸光度との関係

(6)　Lambert-Beerの法則の適用

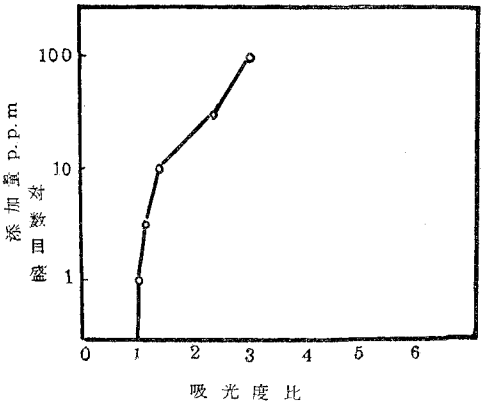
I-picolineの各種濃度（1p.p.m. 10p.p.m. 25p.p.m. 55p.p.m.）に対する透過度を測定した結果，Lambert-Beerの法則にしたがう。

(7)　他のPyridine塩基類の添加影響

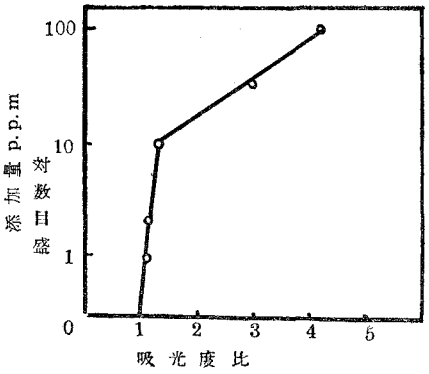
nicotinic acid, collidine, 2.5 lutidine, quinoline, iso-quinoline, β-picoline, γ-picoline を *I*-picoline に添加してその影響を見た。条件は前述の実験結果より，4時間の反応時間(暗黒中)で，PH7.1，温度 37°Cで加える試薬は酢酸ソーダ 4c.c. Benzidine 溶液 2c.c. 1 N-NaOH (PH. 7.1 に試薬溶液を加えて後調整のため) を数滴加え，n-Butyl alcohol 2 5c.c, BrCN 5c.c. の割合で調整される。*I*-picolne と加える試料との濃度の比は，1:1; 1:10; 1:100, の 3 種類である。添加試薬の調整は 0.5gr を 500 c.c. の蒸溜水に加えて 1000p.p.m. としこれを適当な p.p.m. 溶液に稀釈する。

(a)　nicotinic acidの添加影響

図表7の如くである。nicotinic acid 1 p.p.m. の時は殆ど変化は見られなかつたが，10p.p.m. から多少の変化を来たし 100p.p.m. では大きな影響を与える。



第7図　nicotinic acid 添加の影響



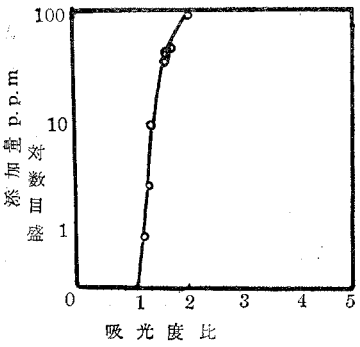
第8図　Collidineの影響

(b)　Collidineの添加影響

図表8の如くである。即1 p. p. m, 10 p.p.m. 附近では余り変化はないが，100 p.p.m. では非常に大きな変化を来す。

(c)　2.5 lutidine添加の影響

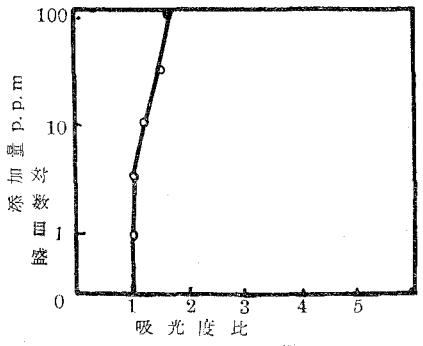
図表9の如く，1p. p. m, 10p.p.m. では多少の影響が見られるが，100p.p.m. では大部分影響がある事を示している。



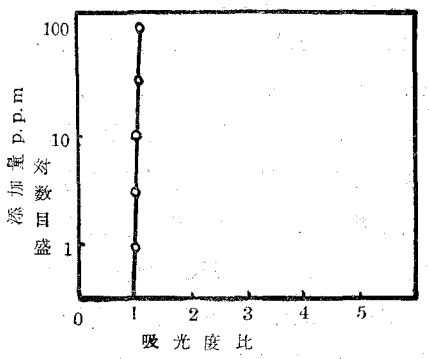
第9図　2.5- lutidineの添加の影響

(d)　quinoline添加の影響

1 p. p. m, 10p.p.m. とも多少の影響があるが，考慮すべき影響ではない。図表10の如くである。



第10図 Quinoline加の影響



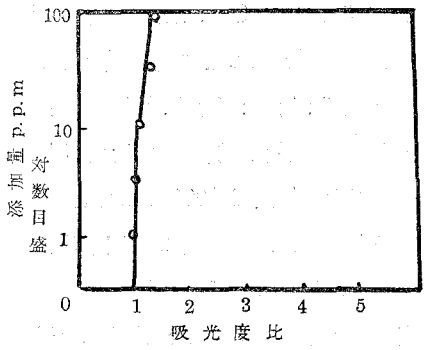
第11図 Isoquinoline添加の影響

(e) isoquinoline添加の影響 図表11である。

quinolineと同様に影響はほとんどない

(f) β-picoline添加の影響

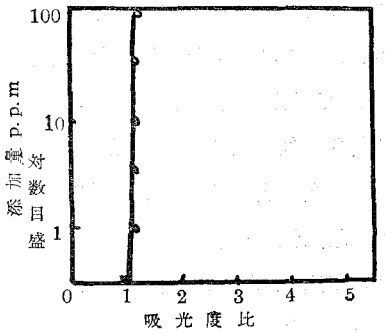
図表12の様に，1p.p.m, 10p.p.m, 100p.p.m. ともほとんどその影響が見られぬ。併し，β-picolineの場合wave length 520[3] mμが maximum absorptionを示すので，510mμの波長でこの程度の濃度ではあまり影響がないことと思はれる。



第12図 β-picoline添加の影響

(g) γ-picoline添加の影響

図表13の如く，1p.p.m, 10p.p.m, 100p.p.m. ともほとんど影響が見られぬ。これはwave length 555mμ[4]で，maximum absorptionを示し，したがつて 510mμ の波長で見れば，この程度の濃度では影響を与へぬ事が推察される。



第13図 γ-picoline添加の影響

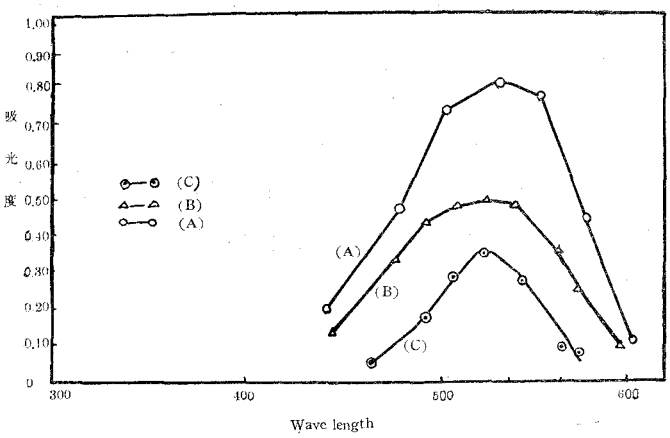
(8) 光の波長と吸光度

(A) PH7.8, 反応温度37°C, 反応時間 4時間 その試薬は標準のものを使用す。

(B) PH 8.2, 反応温度37°C, 反応時間4時間

3 R.C. Kroner, M.B. Ettinger, and W. Allan Moore; Anal. chem, 28, 1877 (1952)

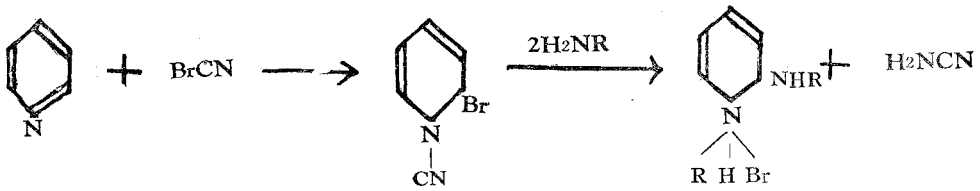
4 R.C, Kroner, M.B. Ettinger, and W. Allan. Moor; Anal. Chem, 28, 1877 (1952)



第 14 図　光波長と吸光度との関係

(C)　PH 5.0, 反応温度37°C, 反応時間 4 時間の 3 の場合について, 吸光度と光の波長との関係を示すと, 上の図表14の如くなる。この様に PH 7.1の時に何れも 510mμの wave length で maximum absorptionを示していることがわかつた。

この実験結果よりMigrdichian[5], Karrer[6], Waisman[7], Elvehjemなどによる Pyridine のみについてBrCNに対する比色反応すなわち



この反応が *I*-picolineにも同様適用されることが推察された。ただし異る点は$-CH_3$がある点で, その点が比色反応速度に多少の影響をもたらす結果になつたことと考えられる。

Ⅳ 結　　語

1)　本実験に必要なる*I*-picolineに対するPHの影響, 酢酸ソーダ溶液濃度の影響, Benzidine濃度と BrCN溶液濃度との影響, 時間と溫度との影響, 光の影響等, 比色反応にかくべからざる因子を研究し, その結果として, 比色反応は一定溫度 (37°C) で一定時間 (4時間), 暗黒中で放置した場合に, 最もよく比色分析に良結果を与へることが明らかになつた。したが

5 Migrdichian, V., "Chemistry of Organic Cyanogen Compounds", Amer. Chem. Soc. Monograph series, No. 105 P. 110, New york. Reinhold. Publishing Corp, 1947
6 Karrer. P, "Organic Chem." 3rd. ed., P786, New York. Elsevier. Publishing Co., 1947
7 Waisman, H. A., and Elvehiem ; C. A, Ind. Eng. Chem, Anal. Ed. 13, 221 (1941)

つてその最適の条件のもとで，Pyridine塩基の *I*-picolineに対する妨害作用を比色によつて調べたが，妨害作用をなす塩基類はある程度蒸溜により，*I*-picolineに対する他塩基類の相対的濃度を小にすれば，その影響が少くなることがわかつた。

2） Collidine, nicotinic acid, lutidine含有の場合はかなり影響あることが分つたのでとくに注意する必要がある。他塩基類については相当の濃度でない限り，あまり影響はない。

（昭和30年5月31日受理）