

炭水素元素分析에 있어서 檢體充填位置에 基因하는 誤差에 對한 研究

林 中 基

Choong Ki Lim; Studies on the Errors, in the Microdetermination of Carbon and Hydrogen, due to the Positions of Sample.

(College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University)

To reduce the errors, in the microdetermination of carbon and hydrogen, by the electrical automatic combustion apparatus, measured the errors due to the positions of sample in the carbon and hydrogen combustion tube.

The samples used are glucose, acetanilide, phenacetin and diazoaminobenzene. Experimented positions of samples were 3cm, 5cm, 7cm, 8cm, and 9cm from the front edge of the long stationary burner.

In this experiment, it was found that the most suitable position of sample in the carbon and hydrogen combustion tube is 8cm from the long stationary burner.

(Received September 15, 1962)

緒 論

燃燒法에 依한 炭水素微量元素分析法이 1961年 Pregl氏¹⁾에 依하여 이루어졌으나 이는 手動式 分析法이어서 莫大한 熟練과 細心한 注意가 必要할뿐더러 分析者에 基因하는 個人誤差가 크며 分析時間이 長時間을 要한다는 點等不便이 많음으로 近來에 自動式分析法으로 改良이되어²⁾ 個人誤差의 縮少와 操作의 簡便化, 分析時間의 短縮等의 長點을 갖추게 되었다.

分析值의 誤差를 縮少시키게된것은 勿論이며 Pregl³⁾ Niedarl⁴⁾ Power⁵⁾等에 依하면 炭水素元素分析의 許容 誤差範圍를 約 $\pm 0.3\%$ 로 限定하고 있고 其後 藤原, 菅, 兩氏에 依한 炭水素元素分析의 誤差에 對한 研究⁶⁾ 結果 分析法의 標準化及 標準操作의 管理法等에 對한 檢討가 이루어지고 있다.

筆者는 自動式 燃燒裝置에 依한 炭水素 元素分析을 實施中 檢體의 燃燒管內充填 位置의 變動에 따라 分析值에 若干의 變化가 있는것을 確認하고 이는 檢體의 充填位置에 따라서 燃燒된 氣體及蒸發氣體의 燃燒管內擴散狀態가 달라짐으로서 可動爐에 依한 燃燒狀態가 一定치 不齊으로 基因하는 誤差일 것을 推定하고 完全燃燒에 適合한 檢體의 充填位置를 決定함으로서 檢體充填位置에 基因하는 誤差를 最少로 縮少시킬것을 目的으로 이 實驗을 實施하였다.

炭水素 元素分析時의 檢體의 燃燒管內充填位置에 對해서는 Steyermark⁷⁾氏는 固定爐에서 5cm 떨어진 位置에 檢體를 充填하는것으로 되었고, 小田, 久保, 則島等⁸⁾에 依하면 固定爐에서 2~3cm 位置에 檢體를 充填하는것으로 되었으며, 落合, 津田, 阪本等⁹⁾에 依하면 可動爐最終位置에서 10mm 前方 位置에 檢體를 充填하는것으로 되어 이것은 固定爐에서 9cm 떨어진 位置에 檢體를 充填하는것이 되며 以上 三者中 가장 固定爐에서 먼 位置에 檢體를 充填하는것이 되며 上記 三者의 檢體充填位置가 各各 相當한 差異를 나타내고 있다.

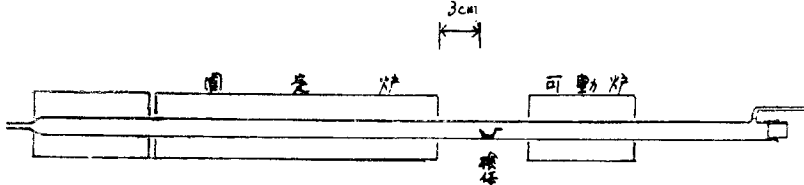
筆者는 上記 三者의 檢體充填位置를 比較 檢討하는 同時에 他位置에 對해서도 檢討하였다.

檢體位置와 燃燒狀態

上記三者中 固定爐에 가장 가까운 檢體 充填位置가 2~3cm (以下 3cm로 統一함) 다음이 5cm 가장 먼 位置가 9cm 인데 筆者는 여기에 7cm와 8cm位置를 追加해서 以上 5個位置에 對한 檢體의 燃燒狀態의 觀察를 하여 다음과 같은 觀察結果를 얻었다.

(1) 3cm 位置

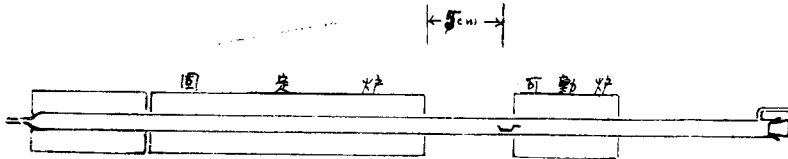
可動爐의 燃燒始發點이 固定爐에서 6cm 떨어진 位置인 가에 檢體는 固定爐와 可動爐의 中間位置에 놓이게 된다. 酸素氣流가 燃燒管入口쪽에서 可動爐部位를 거처서 固定爐로 흐르는 가에 檢體의 蒸發氣體는 계의 完全히 固定爐쪽으로 擴散되여가며 逆流는 일어나지 않는다. 그러나 檢體可動爐속에서 燃燒되는 時間은 一次燃燒때는 5分間으로 短縮된다.



[Fig. 1] 檢體와 固定爐와의 距離 3cm

(2) 5cm 位置

上記(1)때와 同一하게 檢體는 固定爐와 可動爐中間에 充填되나 檢體가 可動爐와 接觸되있게 되며 燃燒時 蒸發氣體나 燃燒氣體의 逆流는 없다. 檢體가 可動爐속에서 燃燒되는 一次燃燒時間은 約 8分間이다.

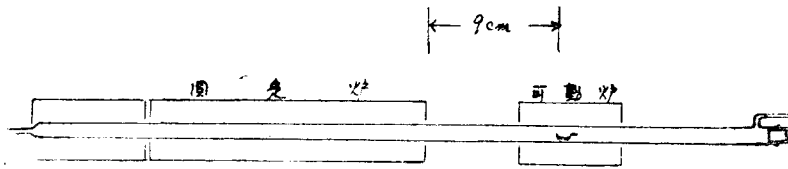


[Fig. 2] 檢體와 固定爐와의 距離 5cm

(3) 9cm 位置

可動爐 燃燒始發時에 檢體는 이미 可動爐속에 들어 있으며 一次燃燒時에 燃燒氣體나 蒸發氣體의 一部分이 燃燒管入口쪽으로 少量 逆流된다.

可動爐속에서의 一次燃燒時間은 約 8分間이다.



[Fig. 3] 檢體와 固定爐와의 距離 9cm

(4) 8cm 位置

可動爐 燃燒始發時에 檢體는 可動爐속에 들어있으며 蒸發氣體나 燃燒氣體의 逆流는 거의 없다. 可動爐內에서의 一次燃燒時間은 約8分間이다.

(5) 7cm 位置

可動爐 燃燒始發時에 檢體는 可動爐속에 들어있으며 蒸發氣體나 燃燒氣體의 逆流는 거의 없다. 可動爐內에서의 一次燃燒時間은 9分間이다.

以上 各 檢體의 位置는 固定爐의 前端에서 檢體를 秤取한 白金 Boat 의 後端까지의 距離로서 表示하였다.

檢體

이 實驗에서 使用한 檢體는 炭水素元素分析에서 基準物質로 가장 많이 使用되는 것中 四種을 擇하였고 非窒素有機物質로서 比較의 炭素含有量이 작고 燃燒時 揮發되지 않고 그대로 燃燒分解되는 Glucose 와 含窒素有機物質로서 燃燒時蒸發되면서 燃燒分解되는 Acetanilide, 芳香族有機物質이며 含窒素物質인 Diazoaminobenzene 과 phenacetin 을 使用하였다.

이들 檢體는 精製後 Abderhalden 乾燥器로 乾燥시켜서 分析하였다.

分析條件

酸素精製管에는 白金 Asbestos 를 사용하여 650°C 에서 酸素를 精製하였고 計泡器는 50%KOH 液을 使用하였으나 長時間使用時에 U字管에 依하여 水分이 吸收되서 計泡器內에 KOH 의 結晶이 析出되어 酸素의 通氣에 支障을 招來함으로 濃黃酸으로 바꾸어서 使用하였다.

U字管은 大粒均化칼슘과 大粒 Natron asbest 의 1對1 混合物, 小粒 Natron asbest, 大粒均化칼슘의 順으로 三者를 3分-1式 充塡한것을 使用하였으며 以上計泡器付 U字管을 2個 連結하여서 使用하였다.

燃燒管은 先端의 細管部에 銀 15mm를 넣어서 水分의 凝集을 防止하고 다음 5mm를 銀糸로 채우고, Asbest 5mm로 Choking plug 를 해서 Mariotte 瓶의 물의 落差 40mm 때 每分 4cc의 通氣量이 있도록 調節하였다.

다음에 粒狀 過酸化鉛 30mm, Asbestos 2mm, 銀線 30mm 順으로 充塡하고 白金 Contact 2個를 다음에 充塡하였다. 다음에 銀糸를 28mm 를 充塡하여 固定爐끝과 銀糸끝이 一致되도록 하였다.

이 燃燒管을 3時間 酸素를 通하면서 空燃燒하였다.

每日 分析初에 30分間式 再々 空燃燒하고 空燃燒後에 均化칼슘 吸收管과 Soda lime 吸收管을 分析때와 同一하게 燃燒管에 連結해서 可動爐를 自動으로 始動시켜서 30分間 다시 空燃燒시킴으로서 燃燒管 及 兩吸收管의 整備를 期하였다.

固定爐의 溫度는 650°C, 可動爐는 760°C, 恆溫爐는 180~190°C 로 維持시켰다.

可動爐의 移動은 一次燃燒에 10分, 二次燃燒에 10分, 結末點에서 可動爐의 불이 꺼진後 10分, 都合 30分이 1回 燃燒의 所要時間이며 이 동안 酸素의 通氣量은 Mariotte 瓶과 調節器를 調節해서 120 cc 로 하였다.

吸收管은 均化칼슘吸收管은 均化칼슘만 Soda lime 吸收管은 含水 Soda lime Natron asbestos 를 充塡해서 使用하였으며 均化칼슘吸收管은 充塡後 精製 CO₂ gas 를 10分間 通한後 精製酸素 100cc 를 通한後 使用하였다.

兩吸收管의 使用回數는 均化칼슘吸收管은 25回 以內 Soda lime 吸收管의 使用回數는 15回以內 使用하였다.

[Table 1] Glucose

固定爐와 檢體와의 距離		Hydrogen		Carbon	
		%	Δ	%	Δ
3 cm	No. 1	6.552		40.376	
	No. 2	7.135		39.666	
	平均	6.844	+0.124	40.021	+0.021
5 cm	No. 1	6.678		39.76	
	No. 2	6.964		40.81	
	平均	6.821	+0.111	40.285	+0.285
7 cm	No. 1	7.006		40.56	
	No. 2	6.45		39.28	
	平均	6.728	+0.018	39.92	-0.08
8 cm	No. 1	6.42		39.58	
	No. 2	6.66		40.21	
	平均	6.54	-0.17	39.895	-0.105
9 cm	No. 1	6.439		39.99	
	No. 2	6.278		40.26	
	平均	6.354	-0.356	40.13	+0.13

[Table 2] Acetanilide

固定爐와 檢體와의 距離		Hydrogen		Carbon	
		%	Δ	%	Δ
3 cm	No. 1	6.699		70.165	
	No. 2	6.784		72.53	
	平均	6.742	+0.032	71.348	+0.258
5 cm	No. 1	6.477		71.68	
	No. 2	6.783		71.043	
	平均	6.630	-0.08	71.362	-0.272
7 cm	No. 1	7.292		69.35	
	No. 2	6.483		73.325	
	平均	6.888	+0.178	71.338	+0.248
8 cm	No. 1	7.085		70.83	
	No. 2	6.407		71.392	
	平均	6.746	+0.036	71.111	+0.021
9 cm	No. 1	6.51		70.01	
	No. 2	6.617		72.362	
	平均	6.564	-0.146	71.186	+0.096

吸收管의 科量은 Abwiochen 까지 습처시 15分間에 秤量하였고 均化칼슘 吸收管은 9~10分 Soda lime 吸收管은 14~15分間에 秤量하였다.

實驗成績

各 四種의 檢體에 對하여 固定爐 前端에서 3 cm, 5 cm, 7 cm, 8 cm, 9 cm 位置에 檢體를 秤量한 白金 Boat 를 充填해서 燃燒시켰다.

이中 3 cm 位置는 小田, 久保, 則島⁸⁾ 등이 提示한 檢體 充填位置이고, 5 cm 位置는 Steyermark⁷⁾ 가 提示한 檢體 充填位置며 9 cm 位置는 落合, 津田, 阪本⁹⁾ 등이 提示한 檢體 充填位置이다.

7 cm 와 8 cm 位置는 筆者가 前記 三者의 位置와 比較하기 爲하여 採擇한 檢體 充填位置이다.

上記 5個 位置에 對하여 四種의 檢體마다 2回式 分析을 實施해서 炭素와 水素의 百分率을 測定하였고 理論 值와의 誤差를 計算한 結果 다음과 같은 表를 作成하였다.

上記 各表의 平均値를 圖表로 表示하면 다음 No. 1, No. 2, No. 3, No. 4 表와 같다.

다음 表中 3, 5, 7, 8, 9의 數字는 固定爐와 檢體와의 距離를 表示하는 數字이며 各表中 左側 垂直軸이 水素의 百分率, 左側 垂直軸이 炭素의 百分率을 表示하는 것이며 中間의 水平軸은 檢體中 炭素와 水素의 理論 百分率을 表示한 것이다.

[Table 3] Phenacetin

固定爐와 檢體와의 距離		Hydrogen		Carbon	
		%	Δ	%	Δ
3 cm	No. 1	7.292		67.158	
	No. 2	7.301		67.355	
	平均	7.297	-0.013	67.257	+0.237
5 cm	No. 1	7.575		66.23	
	No. 2	7.562		68.223	
	平均	7.569	+0.259	67.227	+0.200
7 cm	No. 1	7.449		68.08	
	No. 2	7.004		66.017	
	平均	7.227	-0.083	67.049	+0.029
8 cm	No. 1	7.171		66.287	
	No. 2	6.946		67.769	
	平均	7.109	-0.201	67.027	+0.007
9 cm	No. 1	6.901		67.08	
	No. 2	7.270		66.40	
	平均	7.096	-0.214	66.74	-0.28

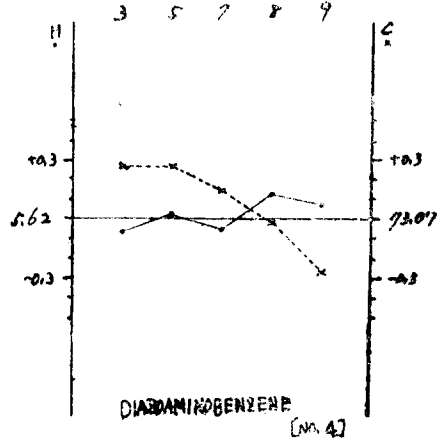
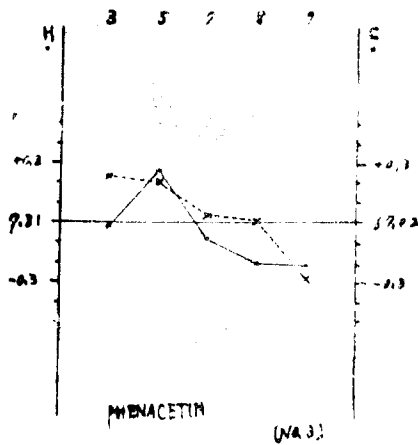
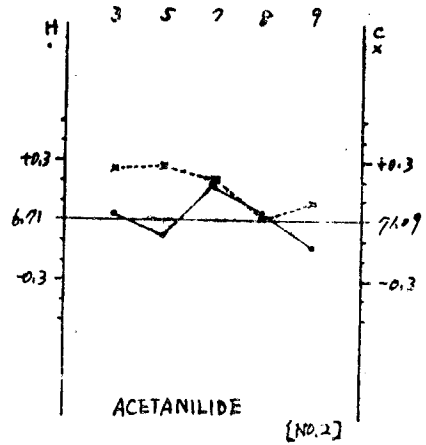
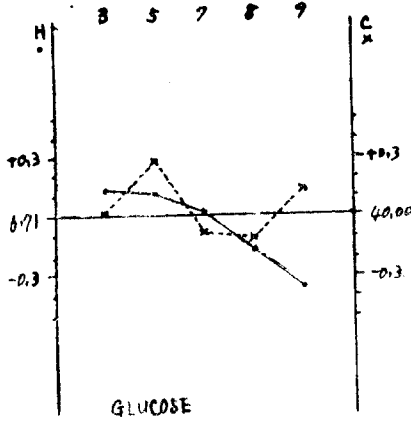
[Table 4] Diazoaminobenzene

固定爐와 檢體와의 距離		Hydrogen		Carbon	
		%	Δ	%	Δ
3 cm	No. 1	5.595		73.29	
	No. 2	5.522		73.36	
	平均	5.559	-0.061	73.33	+0.26
5 cm	No. 1	5.959		73.28	
	No. 2	5.316		73.38	
	平均	5.638	+0.018	73.33	+0.26
7 cm	No. 1	5.465		73.092	
	No. 2	5.662		73.331	
	平均	5.564	-0.056	73.212	+0.142
8 cm	No. 1	5.629		73.02	
	No. 2	5.832		73.085	
	平均	5.731	+0.111	73.053	-0.012
9 cm	No. 1	5.467		73.69	
	No. 2	5.906		71.905	
	平均	5.687	+0.067	72.798	-0.272

即 [No 1] Glucose 表에서 Glucose 의 水素의 理論 百分率은 左側 垂直軸 中間에 表示된 數值인 6.71% 이며 炭素의 理論百分率은 右側 垂直軸 中間에 表示된 數值인 40.00% 이다.

이 理論百分率 數值 上下部에 +0.3%, -0.3%는 許容誤差範圍를 表示한 것이며 Glucose 의 例에서 水素의 許容誤差範圍는 7.01~6.01% 이고 炭素의 許容誤差範圍는 40.30~39.30% 이다.

圖表中 炭素의 分析平均値는 × 標로 表示하여 各 點을 點線으로 連結하였고 水素의 分析平均値는 · 標로 表示하여 各 點을 實線으로 表示하였다.



結 論

上記 4個 檢體의 分析平均値를 各位置別로 再平均하여 誤差平均値圖表를 作成하여 [Fig 5]와 [No. 5]를 얻었다.

이圖表에 依하면 固定爐와 檢體와의 距離가 멀어질수록 分析値가 減少되는 것을 볼수있다.

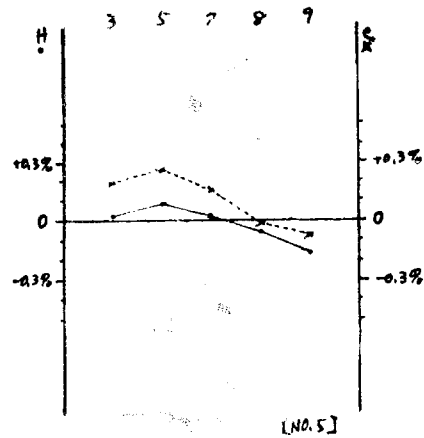
即 換體가 固定爐에서 7cm 以內의 位置에 充填되었을때는 理論値보다 分析値가 크게 나오며 8cm 位置에 換定을 充填했을때가 가장 理論値에 一致되는 分析値 即誤差가 最小限度로 縮少되며 이보다 더 먼 距離에 換體를 充填했을때는 分析値가 理論値보다 작게 나온다.

이 實驗結果로서 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 自動式 炭水素元素分析에서 換體의 充填은 固定爐에서 3cm~9cm 位置範圍內에 充填하였을때 分析値의 誤差는 許容誤差範圍인 $\pm 0.3\%$ 以內이다.

[Table. 5] 誤差平均値

	Hydrogen	Carbon
3cm	+0.023	+0.194
5cm	+0.077	+0.256
7cm	+0.014	+0.103
8cm	-0.056	-0.024
9cm	-0.167	-0.082



(2) 그러나 固定爐에서 8cm 位置에 換體를 充塡하였을때 가장 正確한 分析值를 얻을수 있다.

(成均館大學校 藥學大學)

文 獻

- 1) Pregl: "Quantitative Organischen Mikroanalyse" Vol 1. (1916)
- 2) 阪本秀策: 藥學雜誌 72卷 509頁 (1952)
- 3) Pregl: "Quantitative Organischen Mikroanalyse" (1935)
- 4) Niedarl: "Micromethodes of Quantitative Organic Anasis" (1938)
- 5) Power: "Ind. Eng. Chem. Anal." Ed. II. 660 (1939)
- 6) 藤原 洋, 管 正己: 藥學雜誌 75卷 10號 1213頁 (1955)
- 7) Syermark: "Quantitative Organic Microanalysis" (1951)
- 8) 小田, 久保, 則島: 藥學雜誌 72卷, 1079頁 (1952)
- 9) 落合, 津田, 阪本: 有機定量分析法 (微量編) (1956)