

Tris(1, 10-Phenanthroline) Fe(II) Chelate 에 依한 Undecylenic Acid 의 吸光光度 定量法

姜 三 植* · 白 南 豪**

(Received December 2, 1972)

Sam Sik Kang and Nam Ho Paik: The Spectrophotometric Determination of Undecylenic Acid Using Tris (1, 10-Phenanthroline) Fe(II) Chelate.

Abstract—A new spectrophotometric method was established for the determination of undecylenic acid. The method is based on the solvent extraction into nitrobenzene of the ion pair formed between tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate and the anion of undecylenic acid. The maximum absorbance of the extract in the organic phase was at 518nm. A maximum extraction was obtained at pH 9~11, when excess of at least 50-fold(molar) of the phenanthroline-Fe(II) chelate to undecylenic acid was present. The color intensity of the extracted species remained constant at room temperature for the several hours after separation of the organic layer. A linear relationship was obtained over the tested range of 5~20 γ /ml of undecylenic acid. The effect of several other fungicides on this method was investigated. The method was applied to the determination of undecylenic acid in preparations and the results were in good agreement with those added amounts.

絲狀菌에 有効한 undecylenic acid 의 定量法으로써는 公定法인 中和滴定法¹⁾ 以外에는 報告된 바 없다.

著者는 이에 undecylenic acid 의 微量比色分析法을 確立할 目的으로 Yamamoto²⁻⁷⁾ 등이 有機陰 ion 을 有色의 金屬 chelate 陽 ion 과 함께 有機溶媒로 抽出해서 有機相에서의 金屬 chelate 의 吸光度를 測定해서 그 有機酸을 定量하는 方法을 報告한데 착안하여 tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate 陽 ion 을 使用하여 undecylenic acid 의 吸光光度 定量法을

* Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul, Korea.

** College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea.

檢討하였다.

tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate 陽 ion 은 undecylenic acid 陰 ion 과 ion 對를 形成하여 nitrobenzene 에 選擇的으로 抽出되며 그 吸光度를 測定한 結果 518nm 에서 極大波長을 나타내었으며 pH 9~11 범위에서 tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate mole 濃도가 undecylenic acid mole 濃도보다도 50 倍 以上일 때 一定한 값을 나타내었다. 또 undecylenic acid 5~20 γ /ml 농도범위에서 Beer 의 法則이 成立함을 알았으며 本 比色定量法의 活用을 檢討할 目的으로 複合製劑에 配合될 수 있는 共存化合物^{8,9}의 영향에 對해서 檢討한 結果 salicylic acid, methyl salicylate, chloral hydrate 등이 影響을 주므로 Ca⁺⁺ ion 으로 undecylenic acid 만 calcium undecylenate 로 침전시켜 容易하게 共存化合物과 分離시킬 수 있었으며 本 比色定量法을 適用한 바 良好한 結果를 얻었다.

實驗方法

試 藥—undecylenic acid (E. Merck, G.R) 100mg 을 精粹하여 nitrobenzene 에 溶解시켜 250ml 로 하고 이에 10ml 를 取해 200ml 로 희석하여 undecylenic acid 標準液으로 하였으며 必要時 희석시켜 使用하였다.

tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) 황산염 溶液은 1,10-phenanthroline 3.965g 과 황산제 1 철암모니움(Mohr's salt) 1.961g 을 精粹하여 0.1N-H₂SO₄ 용액 30ml 에 溶解한 후 증류수를 加해 500ml 로 희석하여 tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) 로써 1.0×10⁻³mole 溶液(pH 2~3) 으로 하였다.

buffer solution 은 0.05M-Na₂B₄O₇ 과 0.05M-Na₂CO₃ 용액을 混和하여 pH 10으로 하였다.

裝 置—本 實驗에 使用한 Spectrophotometer 는 Beckman DU type 를 使用하였다.

標準操作—遠心管에 buffer solution (pH=10) 5ml, tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) 황산염용액 10ml 를 加해 잘 混和後 undecylenic acid 標準液 10ml 를 加하고 진탕기를 使用하여 4 分間 진탕한다.

진탕후 溶液을 separating funnel 에 넣어 約 30 分間²⁾ 放置後 分離하고 nitrobenzene 層을 取하여 無水 Na₂SO₄ 約 2g 을 넣어 脫水後 遠心分離한다. 따로 reagent blank 를 만들어 이것을 對照液으로 하여 518nm 에서 吸光度를 測定한다.

實驗結果 및 考察

吸收 spectrum—標準操作에 따라서 얻어진 有機相의 吸收 spectrum 은 518nm 에서 吸收 極大를 나타내었다. 따라서 이후의 實驗에서는 518nm 를 測定波長으로 使用하였다.

pH 의 影響—標準操作에 따라서 水相의 pH 를 變化시키고 nitrobenzene 으로 抽出한 후 有機相의 吸光度를 同一操作에 依한 reagent blank 를 對照液으로 하여 518nm 에서 吸光度를 測定하였다.

pH 의 調整은 本 定量法에 影響이 없는 인산 buffer^{3,4)} 및 Na₂B₄O₇-Na₂CO₃^{3,6)} 系의 buffer 를 使用하였다. Fig. 1 에서 보는 바와 같이 pH 9~11 범위에서 一定한 吸光度를 나타내므로 本 實驗에서는 pH 10 을 選擇하였다.

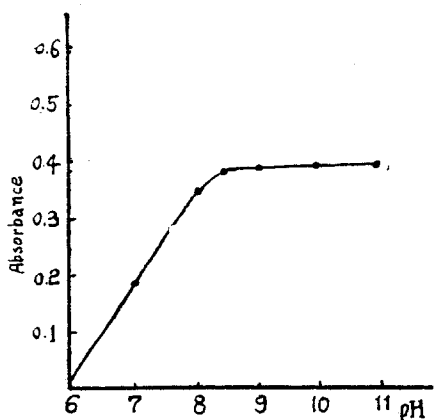


Fig. 1—Effect of pH

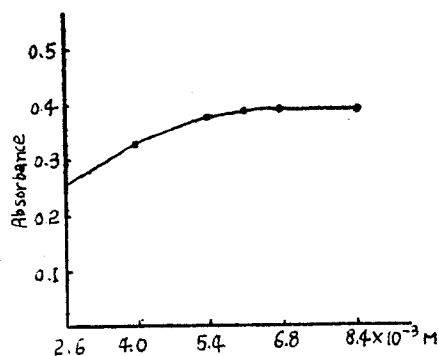


Fig. 2—Effect of tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate concentration

Tris(1,10-phenanthroline) Fe(II) chelate 濃度の 影響—tris(1,10-phenanthroline) Fe(II) chelate의 濃度を 여러 가지로 變化시키고 標準操作에 따라서 얻어진 有機相의 吸光度를 reagent blank를 對照液으로 하여 518nm에서 吸光度를 測定한 結果 Fig. 2과 같다.

여기에서 tris(1,10-phenanthroline) Fe(II) chelate의 濃도가 약 6.1×10^{-3} mole 즉 undecylenic acid의 濃도 1.1×10^{-4} mole(20 γ /ml) 보다 약 50倍 以上에서는 一定한 값을 나타내었다. 따라서 本 實驗에서는 tris(1,10-phenanthroline) Fe(II) chelate 濃도를 6.7×10^{-3} mole로 유지하였다.

振盪時間의 影響—標準操作에 따라서 진탕기에서 抽出할 때의 진탕시간을 여러 가지로 變化시켜 진탕한 다음 有機相의 吸光度를 測定한 結果 Fig. 3에서와 같이 3分 以上은 一定하였으므로 本 實驗에서는 4分間 진탕하였다.

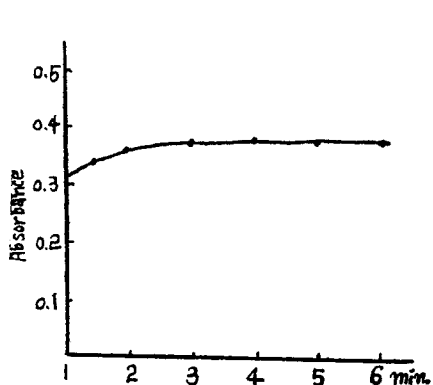


Fig. 3—Effect of shaking time

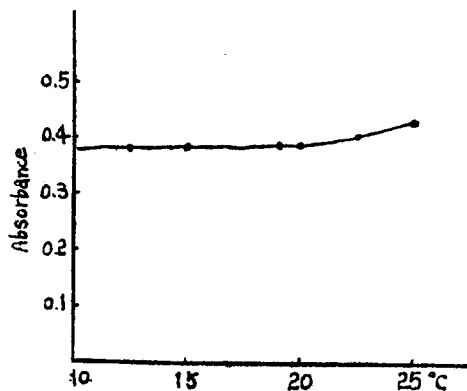


Fig. 4—Effect of temperature

抽出溶媒의 影響—標準操作에 따라서 undecylenic acid의 濃度를 1.1×10^{-4} mole로 固定하고 抽出溶媒로써 nitrobenzene 外에 benzene, toluene, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chloroform, *n*-butyl alcohol 等の 溶媒에 對해서 檢討한 結果 *n*-butyl alcohol 에서는 多少 抽出되나 기타 溶媒에서는 抽出되지 않았으므로 nitrobenzene 이 最適溶媒임을 알았다.

呈色의 安定性—標準操作에 따라서 undecylenic acid의 濃度를 1.1×10^{-4} mole로 固定해서 얻어진 nitrobenzene 層의 室溫에 있어서의 呈色의 經時變化를 檢討한 結果 1時間以內에서는 거의 一定하였으며 12時間이 經過한 후에도 約 4%가 감소하였다. 따라서 tris(1,10-phenanthroline) Fe(II) chelate 와 undecylenic acid ion對의 呈色은 安定함을 알았다.

溫度의 影響—抽出時 溫度의 影響에 對하여 檢討한 結果 Fig. 4에서 보는 바와 같이 溫度가 上昇함에 따라 吸光度는 增加한다. 그러나 $10 \sim 20^\circ$ 범위에서는 거의 變化하지 않으므로 本實驗에서는 이 범위에서 실시하였다.

한편 undecylenic acid의 濃度를 20 γ /ml로 固定하고 標準操作에 따라서 10回 실시하여 吸光度의 精度를 求한 結果 平均吸光度 0.375에 對해서 標準偏差는 0.45%였다.

Calibration Curve—以上的 實驗結果로 부터 標準操作을 確立하고 同操作에 따라서 undecylenic acid의 濃度를 5~20 γ /ml로 變化시키고 reagent blank를 對照液으로 하여 518nm에서 吸光度를 測定한 結果 Fig. 5에서 보는 바와 같이 直線性임으로 5~20 γ /ml 濃度 범위에서 Beer의 法則이 成立한다.

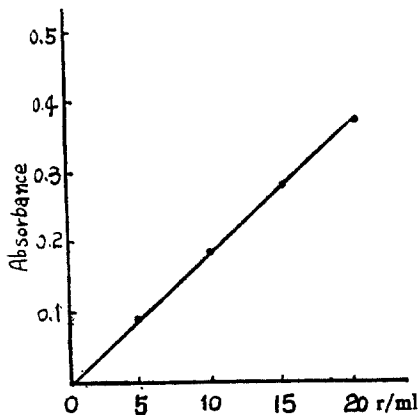


Fig. 5—Calibration curve

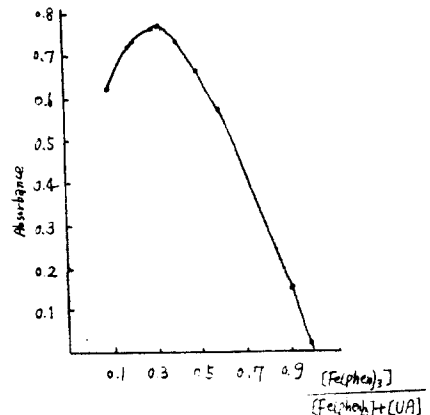


Fig. 6—Continuous variation plots

抽出種의 組成—tris(1,10-phenanthroline) Fe(II) chelate 와 undecylenic acid의 濃度를 各 各 10^{-3} mole로 固定한 후 그 比를 여러 가지로 變化시켜 連續變化法¹⁰⁾으로 抽出種의 組成을 檢討한 結果 Fig. 6에서와 같이 tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate 와 undecylenic acid의 mole 組成比는 1:2라는 것을 알았다.

共存化合物의 影響—undecylenic acid는 主로 軟膏劑, 水劑 및 散劑로 使用되므로 이때 共存할 수 있는 化合物^{8,9)}에 對해서 그 影響을 檢討한 바 Table I과 같다. Table에서 보는 바와 같이 salicylic acid, methyl salicylate, chloral hydrate 等は undecylenic acid 定量에 +

誤差를 주므로 分離操作을 實施한 다음 本 實驗을 行한다. 한편 多量の 靑산염, 靑산염²⁾, 靑산염⁴⁾, 초산염⁶⁾ 등의 陰 ion은 本 實驗에 妨害가 되지 않는다.

Table I—Determination of undecylenic acid in presence of various substances.
(undecylenic acid taken: $1.1 \times 10^{-4}M$)

Compounds	Mole ratio to undecylenic acid	Recovery of undecylenic acid(%)
Salicylic acid	2.5	375
	0.36	105
Methyl salicylate	1.0	112
	0.65	107
Benzoic acid	9.1	106
Resorcin	10.4	101.5
Phenol	12.1	101
Chloral hydrate	1.0	105
PEG unguentum	20 (weight ratio)	97

複合劑中 undecylenic acid의 定量—Table II와 같은 組成의 複合劑(undecylenic acid 100mg에 該當하는 量)를 精秤하여 10% NaOH 液 2ml를 加해 溶解시킨 다음, 10% $Ca(NO_3)_2$ 水溶液 10ml를 加해 Ca-undecylenate로 침전시키고 glass filter를 使用하여 여과하고 증류수 40ml로 세척한다. 다음에 10% HCl 10ml를 加해 undecylenic acid를 遊離시키고 aspirator로 吸入여과 하면서 遊離된 undecylenic acid를 증류수 50ml로 세척하고 ethyl ether 30ml로 undecylenic acid를 溶解하고 여액에 다시 ethyl ether 20ml를 더 가해서 격렬히 抽出한다. 다시 ethyl ether 30ml씩으로 二回 抽出하고 ethyl ether 層을 습하여 수욕상에서 증발시킨 후 nitrobenzene으로 溶解하여 250ml로 한다. 다시 이 液 10ml를

Table II—Determination of undecylenic acid in preparations.
(after separation, undecylenic acid taken: $1.1 \times 10^{-4}M$)

Preparations	Mole ratio to undecylenic acid	Recovery of undecylenic acid(%)
Undecylenic acid	7.4g	1.00
Salicylic acid	0.7g	0.126
Resorcin	7.4g	1.67
Undecylenic acid	2.0g	1.00
Salicylic acid	5.0g	3.35
Methyl salicylate	0.3g	0.19
Phenol	1.0g	1.00
Undecylenic acid	8.7%	1.00
Salicylic acid	0.87%	0.12
Resorcin	8.7%	1.68
Chloral hydrate	4.3%	0.55

取해 200ml 로 희석시킨 檢液에 對하여 標準操作과 같은 方法으로 undecylenic acid 를 定量한 結果를 Table II 에 表示하였다. Table 에서 볼 수 있는 바와 같이 複合劑中의 undecylenic acid 를 $\pm 3.0\%$ 의 偏差범위 內에서 定量할 수 있다.

結 論

本法은 undecylenic acid 를 tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate 와 ion 對를 形成시켜 nitrobenzene 으로 抽出하여 比色定量하는 方法이다. 이와 같은 原理에 依하여 undecylenic acid 를 定量하기 위해 基礎的인 條件을 求한 바 pH 10 에서 tris(1,10-phenanthroline)Fe(II) chelate 濃도가 undecylenic acid 濃도보다 50 倍 以上일 때 一定한 吸光度를 나타내었으며 檢量線은 5~20 γ /ml 범위에서 直線을 나타낸다. 本法에 +誤差를 가져오는 共存化合物은 salicylic acid, methyl salicylate, chloral hydrate 等이며 이것들과 分離할 目的으로 undecylenic acid 를 Ca 鹽으로 하여 分離 후 本法을 適用함으로써 $\pm 3.0\%$ 偏差 범위에서 容易하게 定量할 수 있었다.

文 獻

1. KP (II), 410(1967)
2. Y. Yamamoto, *et al.*, *Japan Analyst*, 18, 354(1969)
3. Y. Yamamoto, *et al.*, *Chem. Pharm. Bull.*, 15, 1437(1967)
4. Y. Yamamoto, *et al.*, *Yakugaku Zasshi*, 88, 28(1968)
5. Y. Yamamoto, *et al.*, *Japan Analyst*, 16, 937(1967)
6. Y. Yamamoto, *et al.*, *Yakugaku Zasshi*, 87, 1346(1967)
7. Y. Yamamoto, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 39, 51(1967)
8. 藥工編, 醫藥品便覽 (1971)
9. 安藤, 優秀處方과 그 解説, 南山堂, 261(1956)
10. 高木, 定量分析의 實驗과 計算(III), 共立出版, 31(1961)
11. C.E. Hedrick, *Anal. Chem.*, 38, 791(1966)
12. B.G. Stephenes, *et al.*, *ibid.*, 39, 1476(1967)