

# Ethanol 및 그 Ester와 Fluorine Derivatives中 $\beta$ -體의 確認 및 定量에 關한 研究

沈 英 基 · 李 翰 杓 · 具 紀 書 · 金 在 百

大韓中外製藥(株), 圓光大學校 藥學大學

Identification and Spectrophotometric Method  
for Determination of the  $\beta$ -Fluorine Compounds  
in Fluorides of Ethanol and its Ester

Young Kee Sim, Han Pyo Lee,\* Ki Seo Ku and Jae Baeck Kim\*\*

(Received May 16, 1974)

S-Benzylthiuronium chloride reacts with ethylene glycol, derived from hydrolysis of the fluorides, to produce a crystalline substances.

Using this, the fluorides can be indentified by measuring melting point.

And when the zirconium-alizarin solution reacts with ethylene-fluoro hydrin or  $\beta$ -fluoroethyl acetate, the red-violet color disappears to produce a yellow dye, which exhibits absorption maximum at about 530 m $\mu$  using the 250-microgram standard.

Using these properties, the fluorine compounds can be determined conveniently by this method.

## 緒 論

毒劇物로서 主로 殺鼠劑로 使用되고 있는 弗素化合物中 monofluoro acetic acid 誘導體

\* Dai Han Choong Hwa Pharmaceutical Co., LTD.

\*\* College of Pharmacy, Wong Kwang University.

는 2次 毒性이 甚하기 때문에 거의 市販되고 있지 않으며 ethanol 및 그의 ester의 monofluoro體가 널리 使用되고 있다. 이들 化合物로는 Ethylenefluoro hydrin과 β-fluoroethyl acetate가 있으며 주로 後者の β-fluoroethyl acetate가 市販되고 있다. 本化合物에 對해서는 確認 및 定量法이 文獻上에 거의 報告되어 있지 않으나 他 弗素化合物에 關하여는 文獻上<sup>1)</sup>에 報告가 더러 있다.

著者等은 R. K. Bair와 C. M. Suter<sup>2)</sup>等에 依하여 alcohol類의 確認試藥으로 使用한 S-Benzylthiuronium chloride<sup>3)</sup>가 ethylenefluoro hydrin 또는 β-fluoroethyl acetate로부터 誘導되는 ethylene glycol과 反應하여 結晶의 化合物이 얻어짐을 利用하여 이를 確認하고 또한 zirconium-alizarine 液이 本化合物과 反應하여 sodium alizarine sulfonate의 紫赤色이 黃色으로 褪色됨을 利用하여 分光光度法으로 定量하는 方法을 檢討하여 比較的 良好한 結果를 얻었기에 이에 報告코자 한다.

## 實 驗 方 法

### 1. 試藥 및 裝置

- (1) S-Benzylthiuronium chloride
- (2) Chlorosulfonic acid
- (3) Ether
- (4) NaOH
- (5) NaCl
- (6) Zirconium-alizarin solution
- (7) CO<sub>2</sub> gas 도입관 付 還流冷却器
- (8) Distilling apparatus
- (9) Spectrophotometer(Hitachi)

### 2. 確認試驗

#### (1) 弗素의 確認

試料 20 ml를 oil bath上에서 蒸溜하여 얻은 試料蒸溜液에 對하여 試驗한다. 蒸溜液(弗素로서 0.01% 용액) 5 ml를 共栓試驗管에 取하여 zirconium-alizarin 試液 2 ml를 가하고 室溫에서 2時間 放置했을때 黃色으로 褪色한다.

#### (2) Monofluoro acetic acid의 檢出

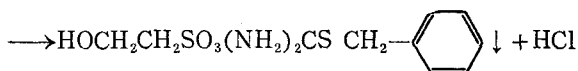
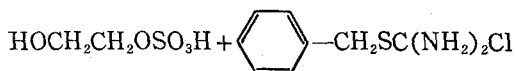
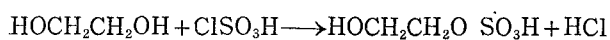
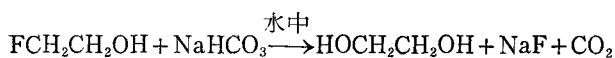
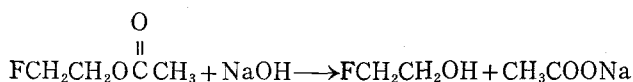
本化合物 試料溶液을 (1)의 方法에서와 같이 蒸溜하여 얻은 sample溶液에 對하여 thioindigo試驗反應을 施行할 때 陰性이어야 한다.

(3)  $\beta$ -體의 確認 實驗

Sample 一定量(本化合物로서 1g 해당량)을 取하여 堊화나트륨으로 飽和시키고 油溶上에서 蒸溜하여 얻은 溜液에 25% NaOH 용액 20 ml를 加하여 1時間 동안 加熱 還流시켜 주고 冷却한다. 反應液을 三角후라스크에 옮기고  $\text{CO}_2$  gas 도입관을 연결하여  $70^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 충분량의  $\text{CO}_2$  gas 도입을 行한 후 실온으로 하고, 이 액을 ether 20 ml씩으로 5회 抽出하여 全 ether 추출액을 합하여 저온에서 ether을 날려 보낸다(에틸잔유물).

별도로 chlorosulfonic acid 8滴을 dioxane 10滴과 混合한 液에 上記 ether 잔유물을 加하여 진탕하고, 5~10分間 조용히 加溫하여 全 다음 물 2 ml 및 S-benzylthiuronium chloride의 포화용액 2 ml를 加하여 2~3분후 生成된 沈澱物을 여과, 충분히 洗滌하여 주고 얻어진 물질을  $100^\circ$ 에서 40분간 건조한 것은 융점이  $180\sim 181^\circ\text{C}$ 이다.

## (4) 反應式



## 3. 定量法

Fluoride ion 定量法은 H. E. Bumsted와 J. C. Wells의 方法<sup>4)</sup>을 檢討하여 다음과 같이 確立 하였다.

Sample(本化合物로 2g 해당량)을 oil bath上에서 蒸溜하여 不揮發性物質과 色素를 除去한 다음, 증류액을 액체 Soxhlet장치를 사용하여 에틸 100 ml로 5시간 추출하고 全 추출액을 三角후라스크에 완전히 씻어 옮겨 저온에서 ether을 날린다. 잔유물에 20% 수산화 나트륨 10 ml를 가하여 환류냉각기 장치하에 1時間 加水分解하고, 삼각후라스크내로  $\text{CO}_2$  gas 도입관을 연결하여  $70^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 충분량의  $\text{CO}_2$  gas를 도입하여 준다. 후라스크 內의 內容物을 용량용 후라스크에 옮기고, IN-HCl로 中和하여 全량을 500 ml로 한 것을 시료 원액으로 한다. 상기 시료 원액을 적당히 희석한 검액( $50\sim 100$  mcg/50 ml)과 NaF표 준용액( $50\sim 100$  mcg/50 ml)을 조제하고 이들 각각에 zirconium-alizarin 試藥을 물로 2배 稀釋한 것의 5 ml를 加하여 2時間後, 250 mcg/50 ml의 표준불소용액을 對照로 하여 530m $\mu$ 의 波長에서 吸光度를 測定한다.

Zirconium-alizarin試液의 調製—약 300 ml의 증류수에 40 ml의 黃酸을 加하여 냉각하고 염산 120 ml를 加하여 다시 溶解한다. 별도로 300mg의 zirconium oxychloride와 350 mg의 alizarin sodium sulfonate를 약 100 ml 증류수에 녹여고 투명하지 않으면 여과한 다음 上記 냉각한 酸溶液에 加하여 全量을 1,000 ml로 한다.

## 實驗結果 및 考察

### 1. Zirconium-Alizarin 試液의 吸收曲線과 測定波長 選擇

정량법중 시액 조제법에 따라 조제한 Zr-alizarin試液을 各波長에서 測定한 transmittance 結果는 Fig. 1. 과 같다.

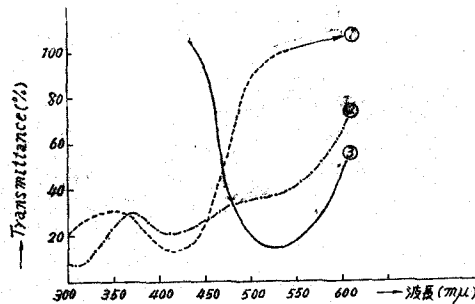


Fig. 1. Spectral transmittance of the zirconium-alizarin solution (50mm. light path).

- ① Bleached by fluorideion vs. dist. water
- ② Unbleached solution vs. dist. water
- ③ Unbleached solution vs. bleached solution

Fig. 1. 에서와 같이 fluoride ion으로 褪色시킨 溶液을 對照로 했을때 zirconium-alizarin 시액의 吸光度는 단지 525~530 mμ에서 最大를 나타냈기 때문에 測定波長은 530 mμ을 擇하였다.

### 2. 反應時間과 吸光度와의 關係

Fluoride를 含有한 水溶液 50 ml에 zirconium-alizarin시액 5 ml을 加하여 室溫에서 放置時間에 따른 transmittance를 530mμ에서 測定한 結果는 Fig. 2. 와 같았다. 따라서 本 定 量 法 에서는 比較的 transmittance가 一定한 數值를 나타내는 時間後 液置를 適用하였다.

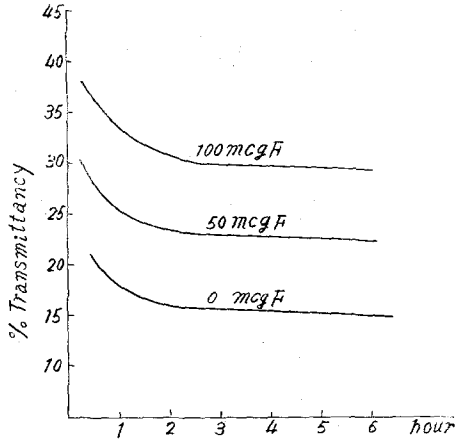


Fig. 2. Effect of development time on color intensity. (50mm light path)

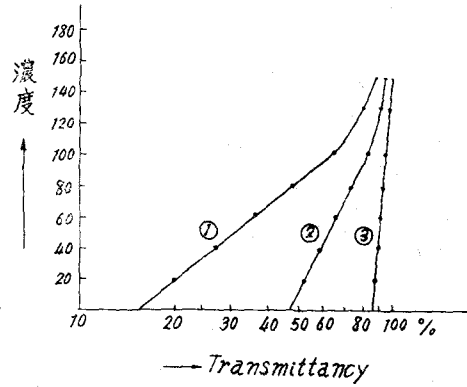


Fig. 3. Calibration curve of sample.

- ① 50-mm. light path
- ② 20-mm. light path
- ③ 10-mm. light path

### 3. Fluoride의 濃度와 檢量線

이상 여러가지 조건을 檢討한 結果로 부터 얻은 最適條件下에서, 검체(弗素로서 20~180 mcg/50 ml) 50 ml를 定量법에 따라 시험한 결과 Fig.3.에서 보는 바와 같이 beer의 法測이 適用되나 cell은 50-mm light path의 cell이 가장 適合하고, 10-mm의 層長 cell은 使用이 困難하였다.

### 謝 意

本 研究過程中 試料를 製造하여 주신 金京鎬博士에게 感謝를 드립니다.

### 結 論

以上の 實驗結果 zirconium-alizarin試液에 依한 ethanol 및 그 ester의 弗素化合物의 確認은 물론, 定量은 本法을 利用하여 試料 濃度 50~150 mcg의 範圍에서 比較的 簡便하게 精度  $\pm 5\%$ 로 시행할 수 있었으나 共存物質 共存時의 影響等 其他 문제점에 對하여는 계속 검토하고져 한다.

## 文 獻

- 1) 分析化學 便覽(共立出版, 日本分析化學會編 1961年 丸善), 分析化學辭典(昭 46 共立出版), 裁判化學および實驗書(昭 35, 廣川書店)
- 2) *J. A. C. S.* **64**, 1978(1942)
- 3) 有機化合物確認法(上) (船久保英一著 昭 29)
- 4) H.E. Bumsted and J.C. Wells; *Anal. Chem.* **24**, (10) 1595 (1952)