

Glycerin の一新簡易定量法に就いて (補遺)

何 芳 陔

(大陸科學院生物化學研究室)

(昭和 16 年 11 月 28 日 受理)

著者は曩きに glycerin の codein に依る Denigés の呈色反應を glycerin の定量に應用する事を企て臭素水に依る酸化時間, codein 液と濃硫酸添加後の加熱時間及び glycerin に類似せる多數の物質の影響等に就き研究し glycerin の一新簡易定量法として使用し得る事を發表したがその後種々實驗の結果色々細かい點に於て注意すべき事及び多少訂正すべき事に氣付きたるを以て改めて不備の點を備ふ事とする。

原報に於て 1% 以下の種々な濃度の純 glycerin 溶液を 0.4% の臭素水で規定の方法で酸化しその codein 及び H_2SO_4 に依り呈する青色價と glycerin 濃度との關係式を算出し

$$\text{Glycerin}\% = 0.04646 (\text{Blue value} - 1.5754) \dots\dots (A)$$

なる結果を得た。その際 Blue value から 1.5754 を差引く事は即ち Blue value から blank test の Blue value を差引く外に意味はないのである、所がその後の實驗により blank test には Blue value なく従つて本式に少しく訂正の必要を感じた次第である。實驗を反復した結果最初の實驗に於ては glycerin の標準溶液の濃度に缺陷があるものと考へられた。即ち前實驗に於ては 2.5955% の純 glycerin 溶液を作り之よりピペットで一定量とつて稀薄な標準溶液を作り更に之よりピペットで一定量とつて次の稀薄な標準溶液を作つた。此の如く順次次の濃さの溶液を作り 13 個の標準溶液を作つたのである。このやうな方法はピペットの僅少な誤差を十數倍に擴大される爲最後の稀薄な標準溶液は不正確なものとなる。その爲青色價が零となるべき筈の所 1.5754 といふ數を示すに至つた次第である。今回再實驗を行つた結果此の點を明かにし得たので茲に上式を訂正し度いと思ふ。

本實驗に使用した標準溶液は 9 個であるがその中 4 個はピペットに依り薄めて作つたのであるがその他は純度 99.32% の純 glycerin を秤量し別個に作つたものである。例の如く内容約 50cc の磨り合せ冷却器付き平底フラスコに 5cc の標準溶液を入れ之に 30cc の $N/10$ Br-water を添加し逆流冷却器を附して湯煎上で 25 分間酸化しその後冷却器をはずして過剰の臭素を追出し 50cc に一定量となしその 0.8cc を取つて試験管に入れ之に 0.15cc の 5% codein 溶液を加へ更に濃硫酸 3cc をビュレットにより添加し 30 秒振盪して沸湯中に入れて 25 分間温めて冷後その青色價をロビボンドのチントメーターで讀みとる。その結果は第 1 表の如くである。

第 1 表

番號	Glycerin 濃度	B	Y	R	Mean Blue Value
(1)	0.92578 %	{18.4 18.0	6.5	0	18.2
(2)	0.70607	{13.4 13.4	4.4	0	13.4
(3)	0.64805	{12.2 12.0	4.3	0	12.1

以上の結果を圖示すれば第 1 圖の如くで 0.92578% の場合を除けば glycerin 含有量と青色價とは直線的關係を示した。0.92578% の glycerin 溶液の測定結果が例外となつたのはその青色價が 18 を示す程度に濃厚であつた爲正確に比色し得なかつた爲である。

次に glycerin% の計算式を得る爲 glycerin

(4)	0.56510	$\begin{cases} 10.5 \\ 10.5 \\ 8.4 \end{cases}$	4.1	0	10.5	% と青色價との關係は青色價の方の factor を a, b とすると圖に依つて明かなる如く $\text{Glycerin}\% = a \times \text{Blue value} + b$ となる。この式に 0.92578 % の場合の如き高い青色價の場合とか又は 0.10935 % の如き 4 以下の青色價の場合の測定値を除いた測定値を代入すると 5 つの式が得られ之等の式より平均法及び最小二乗法により a, b を決
(5)	0.46283	$\begin{cases} 8.5 \\ 8.3 \\ 6.4 \end{cases}$	3.2	0	8.4	
(6)	0.35304	$\begin{cases} 6.4 \\ 6.4 \\ 4.2 \end{cases}$	2.7	0	6.4	
(7)	0.23142	$\begin{cases} 4.2 \\ 4.1 \\ 1.7 \end{cases}$	2.3	0	4.15	
(8)	0.10935	$\begin{cases} 1.7 \\ 1.6 \\ 0.8 \end{cases}$	1.0	0	1.65	
(9)	0.05463	$\begin{cases} 0.8 \\ 0.9 \end{cases}$	0.3	0	0.85	

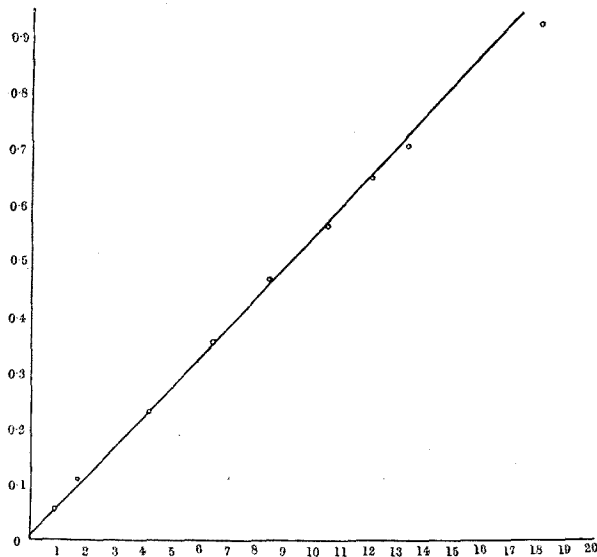
定せるも式の簡單化等の點もあり結局次の如き結果を得た。即ち

$$\text{Glycerin}\% = 0.0526 \times \text{Blue value} + 0.015 \dots (A)$$

此の式は前の如く青色價の方から考へると

$$\text{Glycerin}\% = 0.0526 (\text{Blue value} + 0.35)$$

であつて非常に理論に近づいて來るのである。又實際この式に依り計算した誤差は次の通りとなる即ち 0.2~0.7% の glycerin 原液に就いての誤差量は 0.006% 以下であり實數と誤差との比は最大 1.3% に過ぎない。之を表に依つて示すと次の如くである。



眞 値	定 量 値	誤 差 量	誤 差 % (實數と誤差との比)
0.70607	0.70644	+0.00037%	+0.052
0.64805	0.65146	+0.00341	+0.526
0.56510	0.56730	+0.00220	+0.379
0.46283	0.45684	-0.00599	-1.294
0.35304	0.35164	-0.00140	-0.397
0.23142	0.23329	+0.00187	+0.802

以上の結果に依り原報告の公式 (A), (B), (C) 式を夫々次の如く訂正する。

$$\text{未知 Glycerin 溶液の濃度(\%)} = 0.0526 \times \text{Blue value} + 0.015 \dots\dots\dots (A)$$

$$\text{原物に対する Glycerin\%} \\ (\text{定量時 Total sol. 100cc とせる場合}) = \frac{5.26 \times \text{Blue value} + 1.5}{\text{Sample g}} \dots\dots\dots (B)$$

$$\text{原物に対する Glycerin\%} \\ (\text{定量時 Total sol. 50cc の場合}) = \frac{2.63 \times \text{Blue value} + 0.75}{\text{Sample g}} \dots\dots\dots (C)$$

定量時 Total sol. の總量を 10cc, 20cc 等にした時は (B) 式より (C) 式を得る如く適當にその公式を作り出す事が出来る。

尙最後に本定量法を使用する場合に注意すべき事項を記して参考に致したい。

(1) *N*/10 Br-water は作つて置くと濃度がすぐ薄くなる, その爲 Blue value が少く出る事があるから注意を要する。Br-water は *N*/10 の代りに *N*/5 で酸化してもあまり青色價が變らないからむしろ少し濃いものを作つて置いた方が都合がよい。

(2) 濃硫酸添加後は必ず液が一様になるまで振盪すべきである。

(3) ロビボンドのチントメーターで見る時青色價が 13 以上又は 4 以下の場合には讀みが幾分不正確となるから適當に原液の濃度を變へこの範圍で測定する方がよい。

(4) 油脂中の glycerin の定量は鹼化する場合 KOH 又は NaOH の水溶液を用ひて鹼化すると alcohol 溶液を用ひて鹼化した場合の 70% ぐらいしか鹼化されないから鹼化法としてはやはり alcohol 溶液を用ひた方がよい。

鹼化後は微酸性として (この際指示薬として少量の phenolphthalein 液を加へても反應には影響がない) Ether を加へて 3, 4 回水で glycerin を洗ひ出すのであるがこの時出来るだけ油が水の方へ來ないやうに注意する。油が入ると酸化するのに多量の Br-water を必要とする。油が入らなくても油脂中の glycerin を酸化する場合は普通よりもやゝ過剰に Br-water を加へた方がよい。*N*/10 Br-water を用ひて Volume が増えて困るやうな場合は *N*/5 Br-water を用ひても同一結果が得られる事は前實驗に於て已に報告せる所である。

終りに臨み本研究に終始御懇篤な御指導を賜つた川上行藏博士に厚く感謝の意を表する次第である。

文 獻

- (1) 何芳陔: 農化 16, 5, 188, 461. : 大陸科學院研究報告 IV. (N). 9) 141.