

## 罐詰製造の化学的研究 (第2報)

### 銅の微量定量法に就いて\*

藤井 実・河内 正通・江良 至徳

Chemical Studies on the Process of Canned Food (2).

On the Micro-Determination of Copper.

By

Minoru FUJII · Masayuki KOCHI · Shitoku ERA

We isolated and determined by means of dithizon the micro-copper ion in the solution containing other metallic ions. Details of the procedure are as follows:

Copper ion is separated by heating copper-compounds with 4 ml of a mixture consisting of 3 parts nitric acid, d. 1.42 and 1 part hydrochloric acid, d. 1.2 and with 0.3g of powdered potassium nitrate.

The solution is evaporated nearly to dryness and diluted with a little water.

After adding hydrochloric acid to make it 0.3 N, the copper solution is heated to boiling, and introduced hydrogen sulfide until it became cold. So separated copper ion was determined by dithizon solution.

We could determine 3 of copper in 1 cc solution, the minimum, by this method.

### 緒 言

罐詰製造の工程中に於いて其の器具の一部に銅製品を用いた場合、化学処理の方法に依つては著量の銅イオンが溶出されることを知つた<sup>1)</sup>。銅イオンの定量に関し従来行われている重量法及びシアン化加里を用いる容量法もその操作が相当煩雑で且微量測定用としては不向きである。ヂチゾンに依る銅イオンの比色定量法が H. FISCHER<sup>2)</sup> 氏により提唱されているが標準液調製等測定上に尙不便の点があるので、著者等は抽出滴定法を本測定に応用することに依り好結果を得た。併し水銀、金、銀或は鉄イオン等が混在する場合には直接本法を適用し得ない。而して罐詰中には鉄イオンの存在或は溶出が考えられるので之の妨害イオンを除去する必要がある。即ち銅イオンを酸性溶液に於いて硫化銅として捕捉すると共に鉄イオンの沈澱を防ぎ、沈澱を再び分解して銅イオンを遊離せしめて定量した。

### 実 験 の 部

#### (1) 試料の処理方法

\* 水産講習所研究業績 第46号。

1951年5月日本農芸化学会臨時大会(於京都)にて発表。

固体試料は灰化し、其の水浸出液或は液体試料一定量に濃硝酸（比重 1.42）3cc、濃塩酸（比重 1.2）1cc 及び硝酸加里 0.3g を加えて微弱な沸騰を持續せしめて分解を行い、殆ど蒸発乾固の状態に致らしめる。之に少量の水を加えて更に濃塩酸を加え、0.3 N 塩酸溶液となし加温し硫化水素を飽和する迄吹き込む。此の際異色の沈澱物が生成する。沈澱を遠心分離して溶液を分離し、0.4 N 醋酸液で良く洗滌して磁製蒸発皿に移し、再び上記分解剤を加えて分解を行う。此の分解は一回で充分である。かくして得た試料溶液に就いて抽出滴定を行う。

### (2) 実測値と理論値の比較

N/1000 硫酸銅溶液 (F=0.755) 5, 10, 20 及び 30cc を夫々三角瓶にとり、3 N 塩酸及び蒸留水を加えて夫々約 0.3 N 塩酸溶液 10cc となし、上述の方法により銅を分離定量した。其の際硫化物を除去した濾液をヂチゾンで検したが銅の反応は全然認められなかつた。尙試料を除いた試薬で盲検を行い、其の値を本実験値より差引いた。実験の一例を示すと第一表の如くである。

Table 1. Comparison of observed value with theoretical value.

N/1000 CuSO <sub>4</sub> (cc) (F=0.755)	5	10	20	30
Cu <sup>++</sup> (calculated value) (γ)	119.93	239.86	479.72	719.58
Cu <sup>++</sup> (observed value) (γ)	125.93	256.76	498.91	762.75
Deviation (%)	+5	+7	+4	+6

此の表より明かな様に分離定量の諸段階に於ける銅イオンの損失は殆どなくむしろ実験値が理論値を上廻る結果を得ている。之は抽出滴定上の誤差であると考ええる。

### (3) 硫化銅沈澱の可視限界に就いて

硫化銅の溶解積は極めて小さいものであるが実験操作上肉眼的に其の沈澱を認知し得る限界濃度を知る必要がある。依つて前記 N/1000 硫酸銅溶液 1, 2, 3, 4 及び 5cc を夫々三角瓶に採つて塩酸酸性となし、全量を 10cc として之より硫化銅を沈澱せしめ銅イオンを測定した。実験結果は第2表の通りである。

Table 2. The minimum limit of precipitate observed as CuS.

N/1000 CuSO <sub>4</sub> (cc) (F=0.755)	1	2	3	4	5
Cu <sup>++</sup> (γ) in 1 cc of reaction solution	2.3986	2.3986 × 2	2.3986 × 3	2.3986 × 4	2.3986 × 5
Visible change	a very little precipitate	clear precipitate	clear precipitate	clear precipitate	clear precipitate
Cu <sup>++</sup> (γ) (observed)	24.71	49.89	75.56	97.10	124.73
Cu <sup>++</sup> (γ) (calculated)	23.99	47.97	71.96	95.94	119.93
Deviation (%)	+3	+4	+5	+1	+4

即ち第2表の示す如く硫化銅沈澱物の可視限界は反応液 1cc 中に銅イオンが約 3γ 存在する場合であると考ええる。

総 括

著者等は他金属イオンと混在する銅イオンを銅—ヂチゾン抽出法により分離定量することが出来た。此の方法の使用限度は反応液 1cc 中の銅イオン量が約 3γ 以上存在する場合である。

文 献

- (1) 藤井実・広高浩二・江良至徳：1951. 罐詰製造の化学的研究 (第 1 報), 日本水産学会誌, 16 (12).
- (2) 内藤多喜夫：1944. 有機試薬による分析法, 広川書店, 東京.
- (3) 阿藤質：1950. 分析化学, 培風館, 東京.