チオシアン酸銅(Ⅰ)の沈殿分離法による銅(Ⅱ)の間接吸光光度定量

(1980 年 11 月 13 日 受理)

三 浦 恭 之*・石 山 洋・康 智 三

銅(Ⅱ)は L-アスコルビン酸と反応して銅(Ⅰ)にまで還元される。この銅(Ⅰ)にチオシアン酸イオンを加えるとチオシアン酸銅(Ⅰ)が沈殿する。本報は、銅(Ⅱ)を L-アスコルビン酸で還元したのち一定過剰量のチオシアン酸イオンを加えて反応させ、チオシアン酸イオンの消費量から銅(Ⅱ)を定量する方法である。銅(Ⅱ)を銅(Ⅰ)にまで還元するときの最適 pH 範囲は 2.6~4.6 であった。生成したチオシアン酸銅(Ⅰ)の微細な沈殿物は凝集剤を添加して凝結させ、つぎに遠心分離の操作を行なって除去した。本定量操作で得られた銅(Ⅱ)の検量線は $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (31.8 ppm) までの濃度範囲内で良好な直線関係を示した。 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の銅(Ⅱ)標準液 5 ml (79.4 μg) を用いて 11 回くり返し実験を行なった結果、平均吸光度は 0.538 で、標準偏差と相対標準偏差は吸光度単位で 0.002 と 0.3% で良好な再現性を示した。5 mg までのコバルト(Ⅱ)とニッケル(Ⅱ)、2.5 mg までの水銀(Ⅱ)、0.5 mg までのビスマス(Ⅲ)と銀(Ⅰ)の共存は妨害しなかった。本法を銀ろう、黄銅および砲金中の銅の定量に適用したところ、これら合金中の銅を正確に定量できることがわかった。

1 緒 言

チオシアン酸イオンは鉄(Ⅲ)¹⁾²⁾、コバルト(Ⅱ)¹⁾³⁾、銅(Ⅱ)¹⁾、ニオブ(V)⁴⁾、モリブデン(V)⁵⁾、テグネチウム(VI)⁶⁾、タングステン(V)⁵⁾、レニウム(VI)⁷⁾およびウラン(VI)⁸⁾と反応して有色の錯体を形成し、これら金属イオンの呈色試薬として広く利用されている。一方、チオシアン酸イオンは水銀(Ⅱ)および銅(Ⅰ)と反応して非解離性のチオシアン酸水銀(Ⅱ)および難溶性のチオシアン酸銅(Ⅰ)を生成する。Brumblay は水銀(Ⅱ)に一定量のチオシアン酸イオンを加えて反応させ、チオシアン酸イオンの消費量から水銀(Ⅱ)を定量する方法⁹⁾を報告した。

ここでは銅(Ⅱ)を L-アスコルビン酸で銅(Ⅰ)にまで還元し、これに一定量のチオシアン酸イオンを加えて生成したチオシアン酸銅(Ⅰ)の沈殿を除去し、未反応のチオシアン酸イオンを鉄(Ⅲ)で測定したところ、その消費量から銅(Ⅱ)を定量できることがわかった。本報では、銅(Ⅱ)の還元時の条件、チオシアン酸銅(Ⅰ)沈殿物の除去法など、銅(Ⅱ)を定量するための基礎的な諸条件を

検討した。

本法の定量感度はメチレンブルー法¹⁰⁾(見かけのモル吸光係数: $\epsilon = 98200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、ジチゾン法¹¹⁾およびジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム法¹²⁾に比較して劣るが、アンモニア法¹³⁾、ピロリン酸アンモニウム法¹⁴⁾および臭化水素酸法¹⁵⁾よりは感度の高い銅の定量法である。本法は、銅と共存することの比較的多い鉛、コバルト、ニッケル、ビスマスおよび亜鉛などの金属イオンの影響が少なく、また抽出操作を必要としないことから操作が簡単であるため、銅の含有量が比較的に高い地金合金中の銅の定量には簡易に適用できる。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度は平間 6B 型分光光度計を使用し、光路長 10 mm のガラスセルを用いて測定した。溶液の pH は日立-堀場 M-5 型 pH メーターで測定した。遠心分離には国産 H-100 B1 型遠心器を用いた。

2.2 試 薬

試薬はすべて市販特級品を精製せずに用いた。

銅(Ⅱ)標準液: 三津和化学薬品製の金属銅片(純度 99.99% 以上)を 4 mol/l ($\text{mol/l} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 硝酸溶液で洗浄して乾燥し、その 0.7802 g をはかり取って 5 mol/l 硝酸溶液 100 ml に溶か

東海大学理学部化学教室, 259-12 平塚市北金目

- 1) R. E. Kitson, *Anal. Chem.*, **22**, 664(1950).
- 2) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. Ed., Interscience, New York (1959) p. 524.
- 3) N. Uri, *Analyst*, **72**, 1284(1954).
- 4) M. N. Bukhsh, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **27**, 116(1955).
- 5) C. E. Crouthamel, C. E. Johnson, *ibid.*, **26**, 1284(1954).
- 6) C. E. Crouthamel, *ibid.*, **29**, 1756(1957).
- 7) J. Beetston, J. R. Lewis, *ibid.*, **25**, 651(1953).
- 8) C. E. Crouthamel, C. E. Johnson, *ibid.*, **24**, 1780(1952).
- 9) R. U. Brumblay, *ibid.*, **24**, 905(1952).

10) T. Koh, Y. Aoki, Y. Suzuki, *Anal. Chem.*, **50**, 887 (1978).

11) 文献 2) の p. 453.

12) 須藤恵美子, 日化, **73**, 753(1952).

13) 無機応用比色分析編集委員会編, "無機応用比色分析 2", 共立出版 (1971) p. 164.

Table 1 Rate of the reduction of copper(II) with L-ascorbic acid

Time (min)	Absorbance				
	pH 1.9 4×10^{-4} mol/l Cu(II)	pH 2.6 4×10^{-4} mol/l Cu(II)	pH 3.2 4×10^{-4} mol/l Cu(II)	pH 4.6 4×10^{-4} mol/l Cu(II)	pH 4.8 4×10^{-4} mol/l Cu(II)
	0.250 ^{a)}	0.249 ^{a)}	0.250 ^{a)}	0.250 ^{a)}	0.248 ^{a)}
1	0.355	0.265	0.258	0.248	0.281
3	0.343	0.257	0.248	0.249	0.287
5	0.329	0.252	0.248	0.248	0.290
10	0.308	0.248	0.248	0.250	0.299
15	0.286	0.250	0.253	0.248	0.308
20	0.268	0.246	0.253	0.257	0.346
25	0.257	0.248	0.253	0.262	0.394
30	0.248	0.246	0.253	0.266	0.458

a) Absorbance for 1.2×10^{-4} mol/l SCN^- , which is the expected value.

した。これに濃硫酸 3 ml を添加して白煙が発するまで加熱し、室温まで冷やしたのち再蒸留水で 1 l に希釈して 10^{-2} mol/l ($F=1.228$) 溶液を調製した。実験にはこれを再蒸留水で適宜希釈して用いた。

チオシアン酸塩標準液：和光純薬製の特級チオシアン酸カリウム 10 g を再蒸留水に溶かし、1 l に希釈して約 0.1 mol/l 溶液を調製した。この溶液は Volhard 法で標定し、実験にさいしては適宜希釈して使用した。

L-アスコルビン酸溶液：和光純薬製の特級 L-アスコルビン酸 1.8 g を再蒸留水に溶かし、200 ml に希釈して 0.05 mol/l 溶液を調製した。この溶液は空気酸化を受けて濃度が減少するが、調製後 2 日間は使用できた。

ハイモロック溶液：協立有機工業研究所製のハイモロック (SS-120) 30 mg を約 400 ml の再蒸留水に加えて加熱して溶かし、室温まで冷却して再蒸留水で 500 ml に希釈し、0.006% (w/v) 溶液を調製した。この溶液はチオシアン酸銅(I)の微細な沈殿の凝集剤として使用した。

硝酸鉄(III)の過塩素酸溶液：和光純薬製の特級硝酸鉄(III) $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 204.0 g を和光純薬製の 60% 過塩素酸 163.2 ml に溶かし、再蒸留水で 500 ml に希釈して 1 mol/l 硝酸鉄(III)-3 mol/l 過塩素酸溶液を調製した。

緩衝液：反応溶液の pH 調節には 0.5 mol/l ギ酸溶液と 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液、および 0.5 mol/l 酢酸溶液と 0.5 mol/l 酢酸ナトリウム溶液を種々の割合に混合して調製した緩衝液を用いた。

2.3 定量操作

銅(II)を含む試料溶液 5.0 ml ($0.5 \sim 31.8 \mu\text{g}$) を約 15 ml の共せん付きガラス管に取り、これに 0.05 mol/l L-アスコルビン酸溶液 0.5 ml と pH 3.2 のギ酸系緩衝液 1 ml を加えて 5 分間放置する。このとき溶液の pH は 3.2 に調節され、銅(II)は銅(I)にまで完全に還元される。つぎに 0.006% (w/v) ハイモロック (沈殿凝集剤) 溶液 1 ml と 2×10^{-3} mol/l チオシアン酸カリウム標準液 1.3 ml を加えてチオシアン酸銅(I)の沈殿を生成させたのち、10 分間放置して微細なチオシアン酸銅(I)の沈殿を凝結させ、四塩化炭素約 1 ml を加える。手ではげしくふりまぜてから遠心分離を行なって沈殿を水相と四塩化炭素相の界面に集める。水相の 5.0 ml を他の共せん付きガラス管に分取し、これに 1 mol/l 硝酸鉄(III)-3 mol/l 過塩素酸溶液 2 ml を加え、生成し

Fig. 1 Effect of pH on the reduction of copper(II)

Duration of the reduction : 5 min

○ : 4×10^{-4} mol/l Cu(II), ◐ : 1.2×10^{-4} mol/l SCN^-

たチオシアン酸鉄(III)錯体の吸光度を、蒸留水を対照に波長 460 nm で測定する。

3 結果と考察

3.1 銅(II)還元時の pH 効果

予備実験の結果、反応溶液の pH が銅(II)の還元に影響することがわかったので、ここでは銅(II)の還元時の最適 pH 範囲を決めるために、2.3 の操作で pH 3.2 の緩衝液のかわりに種々の pH 値の緩衝液 1 ml を用い、種々の pH における還元時間の効果を検討した。結果を表 1 に示す。

銅(II)が銅(I)にまで還元されるのに pH 1.9 で 30 分間、pH 2.6 で 5 分間、pH 3.2 で 3 分間および pH 4.6 で 1 分間を要した。pH 4.6 では 20 分間後から、また pH 4.8 では直後から吸光度が時間とともに増加したが、これは生成した銅(I)の加水分解によって水酸化銅(I) (溶解度積定数 : $pK_{sp}=14.7$) が生成されるためと考えられる。

つぎは還元時間を 5 分間と定め、銅(II)の還元時の pH 効果を調べた。図 1 で明らかなように pH 2.6~4.6 の範囲では、吸光度は一定の値を示し、しかも銅(II)が銅(I)に完全に還元されてチオシアン酸銅(I)の生成が化学量論的であったと仮定して計算した過剰量のチオシアン酸イオンを用いたときの期待値に一致した。以上のことから、銅(II)の還元時の最適 pH 範囲は 2.6~4.6 であることがわかったので、2.3 の操作では、pH 3.2 のギ酸系緩衝液 1 ml を用いて反応時の pH をこの範囲内の 3.2 に調節し、

Fig. 2 Effect of amounts of L-ascorbic acid on the reduction of copper(II)

○: SCN^- with 0.5 ml of $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ or 10^{-1} mol/l L-ascorbic acid

Duration of the reduction: 5 min

Volume of L-ascorbic acid solutions: 0.5 ml

Concn. of L-ascorbic acid solution (mol/l) —

△: 3×10^{-3} , ●: 5×10^{-3} , ⊗: 10^{-2} , 5×10^{-2} or 10^{-1}

5分間還元させることにした。

3.2 L-アスコルビン酸の量の効果

銅(II)の還元は pH 2.6~4.6 が最適範囲であることがわかったので、還元時の pH はすべてこの範囲内に調節して L-アスコルビン酸の量の効果を検討した。その結果を図 2 に示す。 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ および $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の L-アスコルビン酸溶液 0.5 ml を用いたときは、L-アスコルビン酸の量が足りないために銅(II)の還元が不完全となり、そのためグラフは曲線を示した。しかし 10^{-2} mol/l , $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ および 10^{-1} mol/l の L-アスコルビン酸溶液 0.5 ml を使用したときはいずれも同一の検量線が得られ、しかも期待のチオシアン酸イオンのグラフとまったく一致した。したがって 2.3 の操作では $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ L-アスコルビン酸溶液 0.5 ml を使用することにした。

3.3 チオシアン酸銅(I)沈殿の除去

チオシアン酸銅(I)の沈殿物は、2.3 の操作の最終段階で硝酸鉄(III)の過塩素酸溶液を加えたときに溶解するため、高い吸光度を示した。したがって生成したチオシアン酸銅(I)の沈殿は除去されなければならない。しかしこれはきわめて微細な沈殿物であるため、遠心分離だけの操作では完全に除去することができなかった。これに対し、沈殿物の凝集剤としてハイモロックを添加し、沈殿物を 5 分間以上放置して凝結させ、四塩化炭素を加えて手ではげしくふりまぜ、つぎに遠心分離を行なって沈殿物を水相と四塩化炭素相の界面に集めたところ、チオシアン酸銅(I)の沈殿は除去できることがわかった。そこでチオシアン酸銅(I)生成後の放置時間を 10 分間に定めて 2.3 の操作でハイモロック凝集剤の濃度だけを変えてその量の効果を検討した。その結果を表 2 に示す。

ハイモロックを加えない場合(再蒸留水 1 ml を添加)と 0.002%

Table 2 Effect of amounts of himoroc^{a)} on coagulation of the precipitate of copper(I) thiocyanate at room temperature

Concn. of himoroc ^{a)} % (w/v)	Absorbance	
	$4 \times 10^{-4} \text{ mol/l Cu(II)}$	
—	0.249 ^{b)}	
0.002	0.914	0.902
0.004	0.269	0.255
0.006	0.250	0.249
0.008	0.250	0.250
0.01	0.249	0.251

a) The volume of himoroc solutions employed is 1 ml.

b) Absorbance for $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l SCN}^-$, which is the expected value.

(w/v) のハイモロック溶液 1 ml を用いたとき、吸光度は期待値より高い値を示したが、0.004%(w/v), 0.006%(w/v) および 0.01%(w/v) のハイモロック溶液それぞれ 1 ml 加えたときは、いずれの場合も期待のチオシアン酸イオンを用いたときの値に一致する吸光度が得られた。したがって 2.3 の操作では 0.006%(w/v) のハイモロック溶液 1 ml を添加し、沈殿物生成後 10 分間放置してチオシアン酸銅(I)の沈殿を除去することにした。

3.4 鉄(III)の量の効果

チオシアン酸鉄(III)錯イオンの呈色強度は鉄(III)の量に影響されるので、2.3 の操作にしたがって種々の濃度の硝酸鉄(III)-3 mol/l 過塩素酸溶液 2 ml を用い、鉄(III)の量の効果を検討した。その結果、0.4 mol/l 以下の鉄(III)溶液を使用した場合、吸光度は低い値を示し、その値はばらついた。0.5~1.5 mol/l 鉄(III)溶液を用いたときはチオシアン酸鉄(III)錯体の呈色が十分に進行するため、再現性の高い吸光度が得られた。したがって 2.3 の操作では 1.0 mol/l 硝酸鉄(III)-3 mol/l 過塩素酸溶液 2 ml を用いることにした。

3.5 検量線

$5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (31.8 ppm) までの銅(II)標準液を用い、2.3 の操作にしたがって検量線を作成した(図 2)。銅(II)の検量線(図 2 の ⊗ 符号)は、銅(II)とチオシアン酸イオンの濃度をモル濃度で表わしてその目盛りを図 2 のように示したとき、期待のチオシアン酸イオンのグラフ(図 2 の ○ 符号)とまったく一致した。本法は銅(II)に対して過剰のチオシアン酸イオンを測定する方法であるため、銅(II)の濃度の増加とともにその吸光度は減少したが、吸光度と濃度の間には良好な直線関係が認められた。 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 銅(II)標準液 5 ml (79.4 μg) を用いて 11 回くり返し実験を行なったところ、平均吸光度は 0.538 で、標準偏差と相対標準偏差は吸光度単位でそれぞれ 0.002 と 0.3% であった。

3.6 共存イオンの影響

銅(II) 127.1 μg を含む試料に各種イオンを添加し、2.3 の操作にしたがって銅(II)を定量するときの共存イオンの影響を調べた。各種イオンを含む試料はつねに 5 ml と定めて実験した。結果を表 3 に示す。

銀(I)と水銀(II)は L-アスコルビン酸でそれぞれ金属状態にまで還元されてしまうため、銀(I)は 0.25 mg, また水銀(II)は 2.5 mg まで共存しても影響を示さなかった。鉄(III)と亜硝酸イオンは L-アスコルビン酸を酸化してしまうために負の誤差を与え

Table 3 Effect of foreign ions on the determination of 127.1 μg Cu(Ⅱ)^{a)}

Ions	Added as	Amounts ^{a)} (μg)	Copper(Ⅱ) found (μg)	Error (%)
Na ⁺	NaNO ₃	5000	126.5	-0.5
K ⁺	KNO ₃	5000	126.5	-0.5
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	5000	127.1	0
Ag ⁺	AgNO ₃	500	131.9	+3.8
		250	128.4	+1.0
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	5000	127.1	0
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	5000	127.1	0
Mn ²⁺	MnSO ₄ ·4~6 H ₂ O	5000	127.7	+0.5
Fe ²⁺	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6 H ₂ O	5000	127.1	0
Co ²⁺	CoSO ₄ ·7 H ₂ O	5000	126.1	-0.8
Ni ²⁺	NiSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6 H ₂ O	5000	125.8	-1.0
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	5000	127.7	+0.5
Zn ²⁺	ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	5000	126.5	-0.5
Cd ²⁺	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2 H ₂ O	5000	126.8	-0.2
Hg ²⁺	HgSO ₄	5000	130.9	+3.0
		2500	127.1	0
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	5000	128.4	+1.0
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	5000	126.1	-0.8
Bi ³⁺	Bi(NO ₃) ₃	500	128.4	+1.0
Fe ³⁺	Fe ₂ (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₄ ·24 H ₂ O	5000 ^{b)}	126.8	-0.2
		200	100.6	-20.5
F ⁻	NaF	5000	125.8	-1.0
Cl ⁻	NaCl	5000	127.1	0
Br ⁻	KBr	2500	110.6	-1.3
		500	126.1	-0.8
I ⁻	KI	50	119.2	-5.7
		5	128.1	+0.8
NO ₂ ⁻	KNO ₂	2500 ^{c)}	127.4	-0.2
		500	107.1	-15.7
NO ₃ ⁻	KNO ₃	5000	127.4	+0.2
CN ⁻	NaCN	5	26.1	-79.5
S ²⁻	Na ₂ S·9 H ₂ O	5	107.4	-15.5
HSO ₃ ⁻	NaHSO ₃	500	128.1	+0.8
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	5000	127.1	0
S ₂ O ₃ ²⁻	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5 H ₂ O	250	109.3	-14.0
		50	126.1	-0.8
HAsO ₄ ²⁻	Na ₂ HAsO ₄ ·7 H ₂ O	5000	126.1	-0.8
H ₂ PO ₄ ⁻	NaH ₂ PO ₄	5000	126.5	-0.5
Cr ₂ O ₇ ²⁻	K ₂ Cr ₂ O ₇	2000	128.1	+0.8
Borate	H ₃ BO ₃	5000	126.8	-0.2
Citrate	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2 H ₂ O	5000	127.4	+0.2
Tartrate	C ₄ H ₆ O ₆	5000	125.8	-1.0
Oxalate	Na ₂ C ₂ O ₄	50	109.3	-14.0
		25	126.1	-0.8

a) In 5 ml of sample solution.

b) Added 5 mg of fluoride.

c) Added 7 mg of sulfamic acid.

たが、鉄(Ⅲ)はフッ化物イオンで、また亜硝酸イオンはスルファミン酸でそれぞれマスクすることで5mgの鉄(Ⅲ)および2.5mgの亜硝酸イオンの妨害が除去できた。シアン化物イオン、シュウ酸イオンおよびチオ硫酸イオンは銅と安定した錯体を形成し、またヨウ化物イオン、臭化物イオンおよび硫化物イオンは銅と難溶性の塩を生成するため、これらのイオン種は微量の共存でも妨害した。したがってそれらが共存するときはあらかじめ分離除去する必要がある。

3.7 実際の試料への応用

本法を3種の銅合金(銀ろう、黄銅および砲金)の分析に適用

した。その結果を表4に示す。

合金試料0.1~0.5gを正確にはかり取り、これに硝酸2~3mlを加え、加熱して溶解し、再蒸留水で250mlに希釈して試料溶液を調製した。分析にはこの溶液を適宜希釈して用いた。本定量操作による銅の定量値はアンモニア法¹³⁾による定量値とよく一致した。黄銅試料156.2 μg を含む溶液を用い、本法の精度を検討したところ、11回のくり返し分析結果は、銅の平均定量値が95.7 μg で、標準偏差と相対標準偏差はそれぞれ0.4 μg Cuと0.4%であった。以上のことから本法によって銅合金中の銅を精度よく定量できることがわかった。

Table 4 Determination of copper in a few copper-alloys

Sample taken (μg)	Copper added (μg)	Copper found (μg)	Contents (%)
	Silver solder		16.2 ^{a)}
332.5		54.0	16.2
332.5		53.7	16.2
332.5	63.55	117.3	16.2
332.5	63.55	117.6	16.3
	Brass		61.4 ^{a)}
156.2		96.0	61.5
156.2		96.0	61.5
156.2	31.78	128.7	62.0
156.2	31.78	128.4	61.9
	Gun metal		87.3 ^{a)}
73.22		64.2	87.7
73.22		64.2	87.7
73.22	63.55	127.4	87.2
73.22	63.55	127.7	87.6

a) Determined by ammonia method.

4 結 言

銅(II)を L-アスコルビン酸で還元して生成した銅(I)に、一定過剰量のチオシアン酸イオンを加えて反応させ、チオシアン酸イオンの消費量から銅(II)を定量するための基礎的な諸条件を検討した。その結果、1.9~158.9 μg 銅(II)の簡便な定量法を確立した。銅(II)を銅(I)にまで還元するときの最適 pH 範囲は 2.6~4.6 であった。生成した微細なチオシアン酸銅(I)の沈殿物は凝集剤を添加して凝結させ、つぎに四塩化炭素を加えて手ではげしくふりまぜ、遠心分離を行なうことで除去できた。本法を銅合金の分析に適用したところ、精度よく銅を定量できることがわかった。

Indirect Spectrophotometric Determination of Copper(II) by Means of Precipitation and Separation of Copper(I) Thiocyanate

Yasuyuki MIURA*, Hiroshi ISHIYAMA and Tomozo KOH

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokai University;
Kaname, Hiratsuka-shi 259-12 Japan

A simple method has been developed for the determination of micro amounts of copper(II). It is based on the reduction of copper(II) to copper(I) with L-ascorbic acid, and on the spectrophotometric measurement of an excess thiocyanate for the copper(I) with iron(III), after the removal of copper(I) thiocyanate precipitate yielded on addition of thiocyanate to the copper(I). The recommended procedure is as follows. Pipette 5 ml of sample solution containing copper(II) up to 158.9 μg in a 15-ml glass-stoppered tube, 0.5 ml of 0.05 mol/l L-ascorbic acid and 1 ml of a formic buffer solution (pH 3.2), and then allow it to stand for 5 min. To this mixture, add 1 ml of 0.006% (w/v) himoroc solution as a coagulating agent and 1.3 ml of 2×10^{-3} mol/l standard thiocyanate solution. After standing for 10 min, add about 1 ml of carbon tetrachloride, then shake the mixture vigorously by hand, and centrifuge it in order to collect the precipitate of copper(I) thiocyanate formed on the interface between the aqueous and organic phases. Transfer a 5-ml aliquot of the aqueous phase to the other glass-stoppered tube, and add 2 ml of 1 mol/l iron(III) nitrate in 3 mol/l perchloric acid. Finally, measure the absorbance against distilled water at 460 nm.

The absorbances for copper(II) decrease with an increase in the concentration of copper(II), but the calibration plot for copper(II) formed a straight line, and coincided with that for thiocyanate (expected graph) when the molar concentrations for copper(II) and thiocyanate were scaled as in Fig. 2. In 11 results for a 5-ml aliquot of 2.5×10^{-4} mol/l copper solution, the present method gave a mean absorbance value of 0.538 with a standard deviation of 0.002 and a relative standard deviation of 0.3%.