

## 金属銅，酸化銅(I)，酸化銅(II)の分別定量法

並木 美智子<sup>®</sup>， 広川 吉之助\*

(1978年7月17日受理)

金属銅の定量は試料を窒素気流中又はアルゴン気流中硫酸セリウム(IV)溶液で処理して酸化銅のみを分解分離した後，金属銅を窒素又はアルゴン気流中塩化鉄(III)溶液に溶解し，還元により生じた $\text{Fe}^{2+}$ を硫酸セリウム(IV)-硫酸鉄(II)滴定法によって定量した．酸化銅(I)の定量は試料を窒素気流中で塩化鉄(III)に溶解し，同じく還元により生じた鉄(II)を硫酸セリウム(IV)-硫酸鉄(II)法で滴定し，酸化銅(I)と金属銅の含量を定量した後先に定量した金属銅量を差し引く．全銅の定量は試料を硝酸に溶解した後銅アモニウム錯イオンとして光度定量した．酸化銅(II)は全銅から金属銅と酸化銅(I)の含量を差し引いて算出した．以上の方法を混合試料及び実際試料に応用してほぼ満足できる結果を得た．

### 1 緒 言

金属銅，酸化銅(I)，酸化銅(II)の分別定量は酸化銅触媒中の有効酸化銅の定量，又金属銅の表面酸化物の分析<sup>1)</sup>，あるいは赤銅鉱，黒銅鉱のような酸化銅物の分析などに必要である．銅並びにその酸化物の分別定量はそれらの化学的性質上論文も数少ない．しかもそこに報告された方法<sup>2)3)</sup>では満足すべき結果が得られなかった．それは $\text{Cu}^+$ は水溶液中で $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ の反応により水和熱がはなはだ大きい $\text{Cu}^{2+}$ に変化して安定となり，可溶性の銅(I)化合物は常に不均一化するためである<sup>4)5)</sup>と言われている．以上の理由により酸化銅(I)を $\text{Cu}^+$ の状態のまま水溶液とすることは困難である．著者らはこのような問題を考慮に入れながら銅の酸化物を分別定量するために適用可能と思われる各種溶解法を検討し，酸化銅，金属銅，それぞれ単独の場合，3成分混合した場合などについて応用を試みた結果，複雑な操作を必要としない分別定量法を得ることができた．

### 2 試薬及び装置

#### 2.1 試 薬

酸化銅(I)：硫酸銅(II)とロッシェル塩による合成法<sup>6)</sup>で作製した．

酸化銅(II)：塩基性炭酸銅をカセロール中に採り小さな炎で熱して作製<sup>7)</sup>した．

0.1 M 硫酸鉄(II)溶液：硫酸鉄(II)アンモニウム六水和物 $\{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  39.22 gを JIS K 8006-1961 (39)の方法により調製及び標定をした．

0.1 M 硫酸セリウム(IV)溶液：硫酸セリウム(IV)アンモニウム四水和物 $\{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  66.86 gを JIS K 8006-1961 (40)の方法により調製及び標定をした．空気を窒素で置換したものを用いた．

塩化鉄(II)溶液：3 M 塩酸 400 ml に塩化鉄(III) 75 gを溶解し，2倍に希釈し，窒素を通して空気を置換して用いた．

金属銅粉末：純度 99.99%，100 メッシュ高純度化学研究所製のものを用いた．

#### 2.2 装 置

試料溶解フラスコ：試料溶解に用いた装置は Fig. 1 に示す．(A)のガラス透過板上に濾紙(5C)を2枚重ね，詰めと詰めの間は強力なゴム輪2本でしっかり止め，傾いても液が漏らないようにして吸引透過する．

### 3 実 験

#### 3.1 抽出法の検討

銅を各々の形態で抽出する溶解法を選択するため金属銅，酸化銅(I)，酸化銅(II)，それぞれ 100 mg を単独又は種々の割合で混合して溶解フラスコに採り，窒素を通して応用可能と思われる種々の溶剤に浸せきした．

金属銅と酸化銅を分解する方法として鉄鋼の場合<sup>8)</sup>を参考にして，i) ヨウ素-メタノール(又はエステル)法，ii) 10% アセチルアセトン-メタノール溶液法<sup>9)</sup>，及びiii) 硝酸銀による溶解法を試みたがいずれも不溶か，又

\* 東北大学金属材料研究所：宮城県仙台市片平 2-1-1

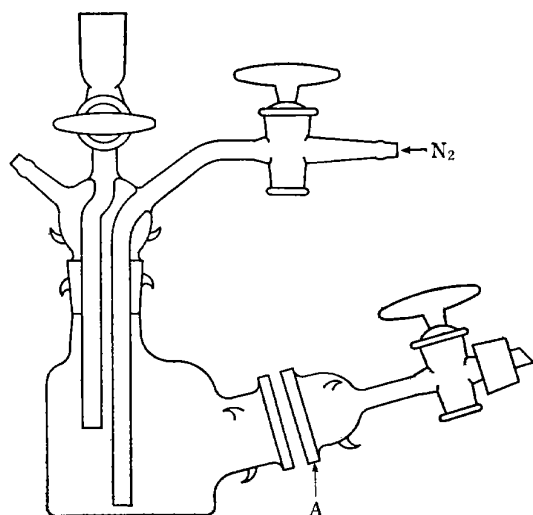


Fig. 1 Sample dissolution apparatus

A : Glass filter

は定量的な溶解分離が可能な条件を見いだせなかった。一方、塩酸(1.2M) 20 ml-硫酸ヒドラジン溶液(3%) 10 ml+塩化カリウム溶液(10%) 50mlによる方法<sup>1)</sup>が Baker, Gibbs らにより金属銅と酸化銅の分離に用いられているが、著者らが行った検討では窒素気流中で酸化銅(II)を溶解するのに2時間を要し、その間金属銅も2/3以上溶解した。これに対し0.1 M 硫酸セリウム(IV)溶液は酸化銅(I), 酸化銅(II)を直ちに分解するが金属銅はわずかに酸化されるだけであった。そのため金属銅と酸化銅(I), 酸化銅(II)の分離は速やかな操作により可能であった。本研究ではこの分解法を金属銅と酸化銅(I), 酸化銅(II)の分離に用い、得られた金属銅を塩化鉄(III)溶液で溶解し(約3時間)、金属銅と反応して生成した鉄(II)を硫酸セリウム(IV)-硫酸鉄(II)滴定法によって定量した。もちろん金属銅は溶解後光度法や他の滴定法で定量できる。酸化銅(I)の定量は試料を塩化鉄(III)溶液に溶解し、反応により生成した鉄(II)を金属銅の場合と同様に定量して金属銅と酸化銅(I)の含量を酸化銅(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )として算出し、金属銅を酸化銅(I)に換算して差し引く。酸化銅(II)の定量は全銅を吸光光度定量した後、金属銅と酸化銅(I)を差し引いて算出することとした。これらの操作の条件を決定するため次の実験を行った。

### 3.2 硫酸セリウム(IV)の濃度の影響

金属銅を定量的に回収するための最適条件を見いだすため次の実験を行った。硫酸セリウム(IV)溶液で金属銅と酸化銅を分離する場合、 $\text{Ce}^{4+}$ によって金属銅の一部が酸化される。そのため短い一定時間内に操作を行う

こととともに、金属銅と共存する酸化銅(I)の含量によって硫酸セリウム(IV)の濃度を变化させて分解することとし、その影響を検討した。すなわち、金属銅と酸化銅(II)の割合を变化させて Fig. 1 のフラスコに採り、窒素気流中室温で種々の濃度に変化させた硫酸セリウム(IV) (0.5 M 硫酸酸性) 溶液約 50 ml を加え、約 1 分間かき混ぜ、以下 3.4.1 の操作中、1 分間かき混ぜ以降の操作に従い金属銅を定量した。その結果を Fig. 2 に示す。金属銅を定量的に回収するためには酸化銅(I)の含量が多く金属銅の含量が少ない場合はセリウム(IV)の濃度を高くし、酸化銅(I)の含量が少なく金属銅の含量が多い場合は硫酸セリウム(IV)の濃度を低くする必要がある。酸化銅(II)は金属銅、酸化銅(I)の定量を妨害しないので検討しなかった。

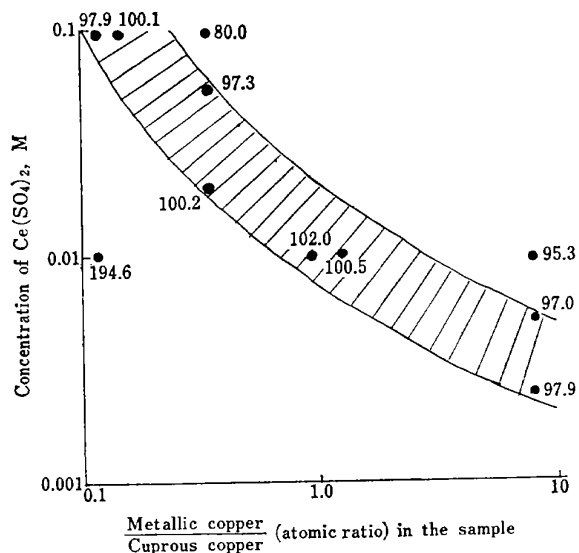


Fig. 2 Suitable concentration range of  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  for separation of metallic copper from cuprous copper

Sample taken : 100 mg; Volume of  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  solution : 50 ml; ●— Number : Recovery (%) of metallic copper

### 3.3 塩化鉄(III)溶液による浸せき時間

塩化鉄(III)溶液中に金属銅及び酸化銅(I)の両者を入れると溶解する可能性があるため、その分離が可能な浸せき時間を求めるため溶解時間を検討した。金属銅及び酸化銅(I)を銅に換算して約 50 mg を正確に採り、窒素気流中で塩化鉄(III)溶液 50 ml を加え、金属銅は約 50°C で酸化銅(I)は室温で浸せきした後、硫酸セリウム(IV)-硫酸鉄(II)滴定法で定量した。Table 1 に示すように、金属銅(100 ヲッシュ)は3時間、酸化銅(I)は5分で溶解した。以上の結果から金属銅、酸化銅(I)含量を定量するためには約 50°C, 約 3 時間で溶解

Table 1 Time required for complete dissolution of metallic copper and cuprous oxide in FeCl<sub>3</sub> solution

Sample	Weight (mg of Cu)	Dissolution time (min)	Found (mg of Cu)
Cu (powder)	51.3	ca. 120†	45.5
	50.1	" 120†	48.1
	51.3	" 180†	51.4
	51.3	" 180†	51.3
Cu <sub>2</sub> O	50.0	ca. 2	50.1
	50.0	" 2	49.8
	50.0	" 5	50.3
	50.0	" 5	50.1

† ca. 50°C

することとした。なお、酸化銅(II)も室温で約5分で溶解した。

### 3.4 金属銅, 酸化銅(I), 酸化銅(II) の分別定量法

以上の検討に基づき、形態別銅の分別定量法を次のように決めた。

#### 3.4.1 金属銅の定量法 (金属銅と酸化銅の分離)

試料 0.1 g を溶解フラスコに採り、窒素を約 20 分間通じた後硫酸セリウム(IV)の濃度を予想される酸化銅(I)の濃度に応じ Fig. 2 の範囲になるように選んだ硫酸セリウム(IV)溶液約 50 ml を加え、約 1 分間かき混ぜる。溶解フラスコを傾けて吸引ろ過する。水で洗浄した後、ろ過板を外してろ紙とともに残さをフラスコの中にもどし、ろ過板付近に付いている金属銅をろ紙でふき取り同じフラスコ中に入れる。再びろ過器を取り付け窒素を 20 分間通じた後、あらかじめ窒素を通じて酸素を除去した塩化鉄(II)溶液 50 ml を加え、(50~60)°C で約 3 時間加熱して金属銅を溶解する。このとき塩化鉄(III)溶液の Fe<sup>3+</sup> が Fe<sup>2+</sup> に還元される。一定量の 0.1 M 硫酸セリウム(IV)溶液を添加しフェロインを指示薬として過剰の Ce<sup>4+</sup> を 0.1 M 硫酸鉄(II)溶液で滴定する。0.1 M 硫酸セリウム(IV)溶液 1 ml は銅 0.003179 g に相当する。

**3.4.2 酸化銅(I)の定量** 試料 0.1 g を還元用フラスコに採り窒素を約 20 分間通ずる。

あらかじめ窒素を通じ酸素を除去した塩化鉄(III)溶液 50 ml を加え、50°C で約 3 時間加熱溶解する。一定量の 0.1 M 硫酸セリウム(IV)溶液を添加し、以下 3.4.1 と同様に過剰の Ce<sup>4+</sup> を滴定して酸化銅(I)と銅の含量を酸化銅(I)として算出し、3.4.1 の金属銅の結果を酸化銅(I)に換算して差し引き酸化銅(I)の値を算出する。0.1 M 硫酸セリウム(IV)溶液 1 ml は酸化銅(I) 0.007154 g に相当する。

**3.4.3 全銅の定量法<sup>10)</sup>** 試料 0.1 g を硝酸 (1+1)

10 ml に溶解し、蒸発乾固した後、硝酸 (1+1) 10 ml で銅塩を溶解する。25 ml メスフラスコに移し入れ、水で標線まで希釈した後 810 nm でその吸光度を測定し検量線から全銅量を求めた。検量線は金属銅 10 mg から 100 mg の間で段階的に採り、文献 10) と同様に操作して硝酸濃度 2.66 M で作成した。

**3.4.4 酸化銅(II)の定量法** 酸化銅(II)は全銅から金属銅と酸化銅(I)の金属銅に換算した含量を差し引き、1.252 を乗じて酸化銅(II)を算出する。

## 4 定量結果

上記の方法を用いて混合試料及び実際試料の分析を行った。まず金属銅, 酸化銅(I), 酸化銅(II)を種々に変化させて混合した試料の定量を行った。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Analytical results for mixed samples

Sample (Converted to mg of Cu)			Found (Converted to mg of Cu)			
Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO	total Cu	as Cu	as Cu <sub>2</sub> O	as CuO
10	80	10	99.4	9.6	77.7	12.1
			100.0	9.8	78.9	11.3
10	10	80	97.0	11.0	11.7	74.3
			97.0	11.3	10.3	75.4
80	10	10	99.4	78.3	9.9	11.2
			99.5	78.3	10.2	11.0
50	50	50	148.4	49.9	44.3	54.2
			148.6	50.9	44.4	53.3
30	35	35	99.2	32.4	32.0	34.8
			99.7	31.6	33.8	34.3

実際試料について定量した結果を Table 3 に示す。Table 中の銅酸化物は針金状触媒である。定量する直前にダイヤチタニット乳ばちですりつぶしたものをを用いた。

Table 3 Analytical results for samples

Sample	Sample taken (mg)	Found (mg)				Calculated O <sub>2</sub> (%)	Analyzed† O <sub>2</sub> (%)
		total Cu	Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO		
Cu-metal (powder)	100	99.0	89.2	12.6	0	1.4	
		97.0	87.6	14.5	0	1.6	1.4
		97.0	87.5	14.8	0	1.7	
Cu-oxide (catalyzer)	100	88.0	15.8	60.1	23.5	11.4	
		87.0	14.3	61.1	24.0	11.7	12.5
		88.0	13.4	63.1	23.1	11.7	

† Argon carrier-fusion coulometric titration method

標準にする方法がないので試料中の酸素を分析して試料の計算値と比較した。分析精度を知るため銅酸化物の試料を 6 回分析して変動係数を求めた結果、金属銅は 10.7%, 酸化銅(I)は 2.6%, 酸化銅(II)は 3.7%, 全

銅は 0.27% の変動係数で定量できた。

## 5 考 察

本実験で確立した方法は分析操作としてあらかじめ酸化銅(I)の量を予想する必要があるという欠点がある。これは比較的簡単な操作で酸化銅(I)を確実に分別溶解することを意図したためである。すなわち、銅(I)イオンは水溶液中で  $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  のような反応が生ずることはよく知られている。このような反応が固体、特に酸化銅(I)の溶解過程で生じていることが認められるならば酸化銅(I)、酸化銅(II)、金属銅の分別分離も可能な溶解法があると考えて次のような検討を本実験の開始に際して行った。窒素気流中、1%硝酸銀溶液(pH 5)に酸化銅(I)を溶解し、その残さを真空乾燥後 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) で観察すると Fig. 3 (a) のように酸化銅(II) (CuO) 型のスペクトルが観測された。そしてその残さ中の全銅を定量したところ酸化銅(I)中の銅の2/3が常時残存していた。一方、銀を含まず硝酸銀溶液と同じpHの希硝酸溶液中では Fig. 3 (b) のように酸化銅(I)は溶解せず溶液で処理する前と同様の酸化銅(I)型のスペクトルを与えた。あらかじめ検討したこれらの結果より、適当な溶解法で酸化銅(I)、酸化銅(II)、金属銅の分別分離が可能な場合もあると判断して本実験を開始した。一方、銅、酸化銅(I)、酸化銅(II)型化合物の分別分析の方法として ESCA による分析が容易に考えられる<sup>11)12)</sup>。

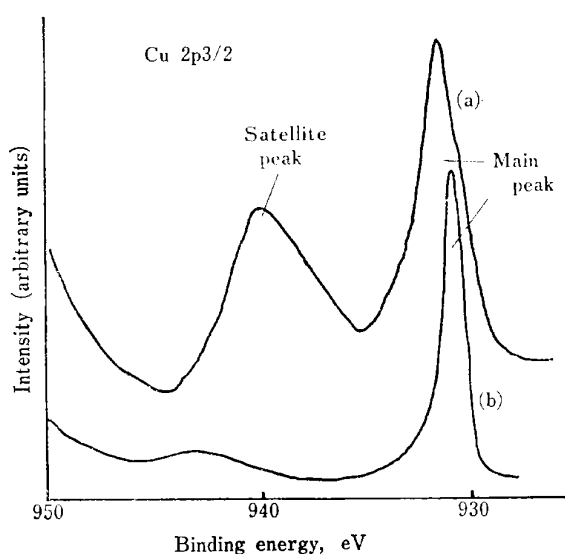


Fig. 3 XPS changes in  $\text{Cu}_2\text{O}$  by digestion with  $\text{AgNO}_3$  solution

(a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  digested in 1%  $\text{AgNO}_3$  (pH 5) solution—CuO form (Satellite peak appeared); (b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  immersed in  $\text{HNO}_3$  solution (pH 5)— $\text{Cu}_2\text{O}$  form

今ここで酸化銅(I)と酸化銅(II)の混合試料について ESCA のスペクトルをとりその  $\text{CuO}/(\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O})$  の強度比を縦軸に、本法による  $\text{CuO}/(\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O})$  の定量結果を横軸にとったところ、Fig. 4 中の●で示した結果が得られた。一方、酸化銅(I)を磁製するつばにより空气中で約(700~800)°Cで各種時間加熱した試料から同様に  $\text{CuO}/(\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO})$  の結果をプロットしたものについては○の結果が得られた。この結果は前述の短時間加熱した酸化銅(I)はその極表面が酸化され、ESCA による結果が一見、低い酸化銅(I)含有量を与えているものと考えられる。一方、本法は表面のみならず全試料中の酸化銅(II)を定量するわけで酸化銅触媒中の有効酸化銅のように表面の酸化銅が問題となる場合は本法による酸化銅(II)定量結果か、ESCA による(表面数十Å以下に存在する)酸化銅(II)の定量結果のいずれが触媒能に関係する値として有効かが問題になることと思われる。なお、逆に ESCA による結果をもって常に固体の全組成を代表させてはならないことを本結果は示している。

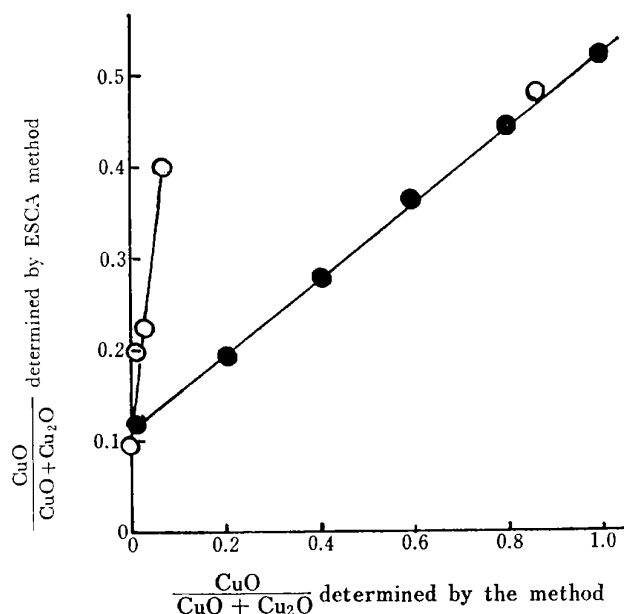


Fig. 4 Comparison of  $\text{CuO}/(\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O})$  ratios determined by this method with those determined by ESCA

○  $\text{Cu}_2\text{O}$  heated in air; ● Mixture of CuO and  $\text{Cu}_2\text{O}$

(1977年10月、本会26年会上において一部発表)

## 文 献

- 1) M. Takeuchi: *ICSF Collect. Abst.* C 2-4 (1978).
- 2) I. Baker, R. S. Gibbs: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 505 (1949).

- 3) H. F. Steger: *Talanta*, **23**, 81 (1976).
- 4) G. シャルロー: “定性分析化学”, II, 曾根興三, 田中元治訳, p. 302, 306 (1967), (共立全書).
- 5) R. B. Heslop, P. L. Robinson: “無機化学”, (下), 齊藤喜彦訳, p.565(1968), (東京化学同人).
- 6) 清山哲郎, 山添 昇: “無機化合物の合成”, (1), 新実験化学講座 8 巻, p. 304 (1976), (丸善).
- 7) 清山哲郎, 山添 昇: “無機化合物の合成”, (1), 新実験化学講座 8 巻, p. 305 (1976), (丸善).
- 8) 前川静弥: “非金属介在物分析法”, 鉄鋼化学分析全書 8 巻, p. 143 (1963), (日刊工業新聞社).
- 9) 神森大彦, 佐藤公隆, 滝本憲一, 荒川基一: 分化, **15**, 561 (1966).
- 10) 並木美智子, 木村 仁: 分化, **27**, T39 (1978).
- 11) K. Hirokawa, M. Oku: *Z. Anal. Chem.*, **285**, 192 (1977).
- 12) 広川吉之助, 奥 正興, 本多文洋: 分化, **26**, T7 (1977).

☆

**Stepwise determination of metallic copper, cuprous oxide and cupric oxide.** Michiko NAMIKI and Kichinosuke HIROKAWA (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi)

A method for the determination of metallic copper, cuprous oxide and cupric oxide was established. In order to separate copper from copper oxides, *ca.* 0.1 g of sample was dissolved with 50 ml of (0.002~0.1)N ceric sulfate, depending on the cuprous oxide contents, in a nitrogen atmosphere. After the dissolution by shaking for *ca.* 1 min, the residue (metallic copper) was filtered off by suction and put it back

into the original flask together with the filter paper. It was dissolved by digesting with 9.4% ferric chloride solution in 1.5 M hydrochloric acid in the nitrogen atmosphere for 3 h at (50~60) °C. The Fe<sup>2+</sup> formed was titrated with ceric sulfate. Determination of cuprous oxide was carried out as follows. A sample was dissolved in the ferric chloride solution in the nitrogen atmosphere. The Fe<sup>2+</sup> formed was titrated as described above, the result giving a sum of metallic copper and cuprous oxide. Cuprous oxide content was then calculated by the subtraction of metallic copper content from the sum of metallic copper and cuprous oxide. The determination of total copper was performed spectrophotometrically at 810 nm as cupraquo ion complex in nitric acid media. The determination of cupric copper was accomplished by the subtraction of metallic copper and cuprous copper from the total copper. The procedure established was applied to the determination of metallic, cuprous and cupric copper in copper powder and copper oxide catalyzer. The coefficient of variation for the analysis of the copper oxide catalyzer came out as 10.7% for metallic copper, 2.6% for cuprous oxide, 3.7% for cupric oxide and 0.27% for total copper.

(Received July 17, 1978)

**Keywords**

Copper  
Cupric oxide  
Cuprous oxide

## アルミはく薄層クロマトグラフィーにおける 吸着層の改良調製法

今枝 一男, 大沢 敬子, 白石 文子\*<sup>®</sup>

(1978 年 9 月 5 日受理)

アルミはくの表面を化学的・物理化学的に処理し, 均一でしかもはがれにくく, 保存性にも優れた薄層はくを手軽に得る方法を考案した. 本報では, 吸着層を 2 回生成させる方法とアルコール添加法によるシリカゲル生成条件について実験し, 試料の分離能を確かめた. サルファ剤として, スルファミンなど 4 種類, 脂溶性ビタミンとして, ビタミン A (V.A) など 4 種類, 水溶性ビタミンとして, ビタミン B<sub>1</sub> (V.B<sub>1</sub>) など 5 種類, 有機リン農薬として, スミチオンなど 4 種類の分離確認を行った.

2 回生成法とアルコール添加法により作製した薄層はくのほうが, 溶媒上昇速度が大きく, 分離能が良好であった.

\* 星薬科大学: 東京都品川区荏原 2-4-41