

高純度金属銅表面の酸化銅(I)と酸化銅(II)の分別定量

松本 健[®], 木羽 敏泰^{*}

(1980年6月5日受理)

100 ml 分液漏斗に 1 M 塩化アンモニウム-炭酸アンモニウム-アンモニア水溶液 (pH 10) 50 ml を入れ、窒素を通じ脱酸素してから、金属銅試料を加え振り混ぜると、酸化銅(I)と酸化銅(II)はアンミン錯イオンとなって溶解し、金属は溶けないで残る。水溶液について銅の量を原子吸光法で定量すれば、酸化銅(I)と酸化銅(II)の含量が求められる。一方、水溶液について窒素ふん囲気の下でバソクプロイン-クロロホルム抽出した後、銅を比色定量して酸化銅(I)の量を求める。酸化銅(II)は酸化銅(I)と酸化銅(II)の含量から酸化銅(I)を差し引いて算出した。本法は精度が高く、金属銅表面の酸化銅(I)と酸化銅(II)とを簡単迅速に分別定量できる。

1 緒言

金属銅中に存在する酸化銅(I)と酸化銅(II)を分離、定量するための物理的、化学的方法は、古くから数多く提案され研究されてきている^{1)~6)}。ほとんどの方法は酸化銅が金属銅に対して比較的高い割合で共存している場合を取り扱っており、酸化銅を塩化鉄(III)溶液、希硫酸、塩酸などに溶解した後、その銅量を酸化還元滴定法により定量するものである。しかしながら、高純度金属銅では介在する酸化銅は微量であり、そのうえ、水溶液中で $2\text{Cu}^+(\text{aq.}) \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}(\text{aq.})$ の反応により不均化するため、従来の滴定法及び特別な装置や汙過操作などの複雑な技術を要する方法⁷⁾⁸⁾では十分な精度を得ることは期待できないし、0.1%以下になるとその定量はほとんど不可能である。高純度金属ではその酸化物の大部分は金属表面に存在することから、SIMS⁹⁾、AES¹⁰⁾、ESCA¹¹⁾により金属表面の酸化物などの分析が行われているが、まだ定量分析の域に達するものではない。そこで、高純度金属銅表面の微量の酸化銅(I)と酸化銅(II)をその酸化状態のままで選択的に溶解し、簡易迅速に、かつ正確に分別定量する方法は望まれるところである。著者らが先に高純度カドミウム中の微量の酸化カドミウムを定量するのに用いたアマルガム法¹²⁾や、高純度マグネシウム及びアルミニウム中の微量の酸化マグネシウム、酸化アルミニウムを定量するのに用いたフェノール溶解法¹³⁾¹⁴⁾は銅金属の低い反応性のため用いることはできなかった。

著者は多くの試薬について、銅及び酸化銅(I)、酸化銅(II)との反応を試験した結果、酸素のない状態で酸化銅(I)と酸化銅(II)は1 M 塩化アンモニウム-炭酸アンモニウム-アンモニア水溶液 (pH 10) に Cu^+ と Cu^{2+} の酸化状態のままで溶解するが、金属銅は全く溶解しないことを見いだした。高純度金属銅試料を脱酸素した1 M 塩化アンモニウム-炭酸アンモニウム-アンモニア水溶液 (pH 10) で処理した後、溶液中の Cu^+ 、 Cu^{2+} をバソクプロイン-クロロホルム溶液で選択的に抽出分離し、比色法、原子吸光法を用いて高い精度と再現性で、酸化銅(I)と酸化銅(II)の分別定量が可能となったので報告する。

2 試薬と装置

2.1 試薬

金属銅：三津和化学薬品製標準試薬金属銅 (99.99% 表示)、切削片状金属銅 (99.9% 表示)、和光純薬製粉末金属銅 (試薬1級)を用いた。

銅標準溶液：三津和化学薬品製標準試薬金属銅 (99.99%) の表面を希塩酸、アセトン、エチルエーテルの順に洗浄した後、その1gを精ひょうし、硝酸-硫酸の混酸に加熱溶解し、蒸発乾固後、水で1lの定容とした。この溶液を使用の都度適当に希釈して用いた。

酸化銅(I)：市販の試薬酸化銅(I)には微量の酸化銅(II)を含むので、これらを用いないで文献¹⁵⁾に従って調製したものを使用した。得られた酸化銅(I)につきX線回折図を求めたがASTMカード記載のものと一致し、又けい光X線分析では不純物は検出できなかった。更に化学分析による純度は100%であった。

酸化銅(II)：E. Merck社製のGR試薬酸化銅(粉末, 99%< 表示)を用いた。

* 金沢大学理学部化学教室：石川県金沢市丸の内 1-1

1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10): 試薬特級塩化アンモニウム 53.5 g と試薬特級炭酸アンモニウム 80 g を水に溶解し, 試薬特級アンモニア水 200 ml を加えた後, 水で 1 l とした. 1 M 塩化アンモニウム溶液中への酸素の溶解度は少ないが (0.07 ml/l, 25 °C)¹⁶⁾, 使用に際して窒素を通気して酸素を除いたものを用いた. 0.5 l/min で 4 分以上窒素を通ずることにより, 本研究に影響を与えない程度に脱酸素される.

バソクプロイン溶液: 0.1 % エタノール溶液.

塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (10 %): アンモニア水で pH 6 になるまで中和し, バソクプロイン溶液 (0.1 %) 1 ml を加え, 10 分間放置後クロロホルム 5 ml を加えて十分振とうして銅を抽出し, クロロホルム相に着色がなくなるまで操作を繰り返した.

クロロホルム: 試薬特級クロロホルムを分別蒸留し用いた.

1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 1): 試薬特級塩化アンモニウム 53.5 g を水に溶解し, 塩酸 36 ml を加えて水で 1 l に定容とした.

窒素: 市販の窒素ボンベ (純度 99.9 % 以上) から得られるものを, ビロガロール 20 g, 水酸化カリウム 20 g を 60 ml の水に溶解した溶液に通し, 更に亜鉛アマルガムを加えたバナジウム(II) 溶液に通して酸素を除いて用いた.

2.2 装 置

原子吸光装置: 日立製 170-50 型, 浜松テレビ社製中空陰極ランプ (銅用: 3249 Å), 空気-アセチレン炎を用いた.

光度計: 平間理研製光電光度計 6 型, 吸収セル 10 mm を用いた.

X線回折装置: 理学電機製 GEIGER FLEX

エネルギー分散型けい光X線装置: EDAX 社製モデル 902D

3 実験, 結果及び討論

3.1 酸化銅(I) の塩化アンモニウム溶液への溶解

100 ml 分液漏斗に 1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) 50 ml を採り, 窒素を 0.5 l/min の速度で 10 分間通じ, 酸化銅(I) の一定量を投入した後, せんをして振り混ぜると酸化銅(I) は速やかに溶解するが, 振り混ぜ時間は 10 分間とした. なお, せんをする際に分液漏斗内に微量の空気が混入し, Cu^+ が Cu^{2+} に酸化され, 溶液が銅(II) アンミン錯イオンの青色を呈する場合があるので, Fig. 1 の窒素導入管付きプラスチック製キャップを分液漏斗にかぶせて, 活せんの脱着を行った.

別に 1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 1) 20 ml と 0.1 % バソクプロイン溶液 5 ml を入れ, 脱酸素した窒素を満たした 50 ml 分液漏斗に, 内部を窒素で満たしたピペットを用いて, 先の分液漏斗中の反応溶液 5 ml を分取して移し入れる. この溶液の pH は 8 となる. 5

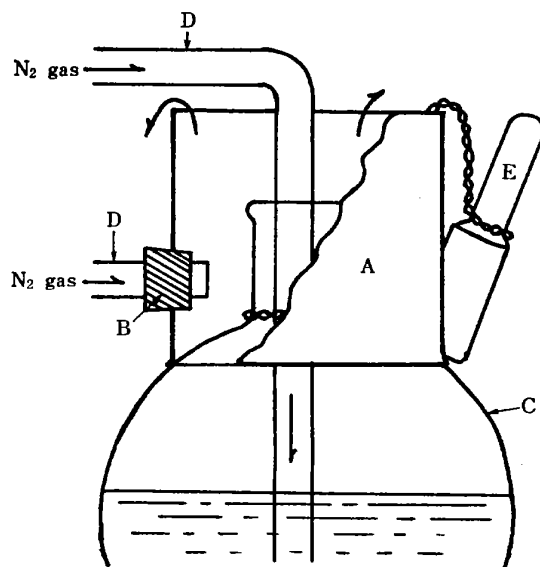


Fig. 1 Apparatus for deoxygenation in atmosphere of N_2

A: Polyethylene tube; B: Rubber stopper; C: Separatory funnel; D: Glass tube; E: Ground-glass stopper

分間放置した後, クロロホルム 5 ml を加え, せんをして 2 分間振り混ぜる. クロロホルム相を乾燥濾紙で濾過して吸光セルに入れ, 溶液中の Cu^+ の量を 477 nm で吸光測定して求めた¹⁷⁾. Table 1 に示すように酸化銅(I) は 1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) に完全に溶解し, バソクプロイン-クロロホルム抽出により定量的に有機相に抽出されることが分かる.

Table 1 Dissolution of Cu_2O by shaking with 50 ml of 1 M NH_4Cl (pH 10)

Cu_2O taken (mg) (Cu calcd.)	Cu found CH_3Cl solution (mg)	Recovery of Cu (%)
0.85 (0.76)	0.80	105
0.86 (0.76)	0.73	96.1
1.74 (1.55)	1.58	102
2.21 (1.96)	1.98	101
3.58 (3.18)	3.18	100
6.72 (5.97)	6.51	109

Shaking time: 10 min

3.2 酸化銅(II) の塩化アンモニウム溶液への溶解

既知量の酸化銅(II) を用いて 3.1 と同様に操作した. 水溶液中の銅量を原子吸光法により求めた. 測定溶液の塩濃度が高くなると吸光度が低くなる傾向があるので, 検量線作成用の銅標準溶液は測定溶液の塩濃度と同じ濃度として, 原子吸光を測定した. (0.5~5.0) mg の酸化銅(II) が 60 分間の振り混ぜで溶解することが分かった. 振り混ぜ時間の効果を調べたところ, 2 mg の酸化

銅(II) は 40 分間の振り混ぜで完全に溶解した。

次に上と同じ実験において、酸化銅(II) の溶解操作後、反応溶液 5 ml をピペットで分取し、3.1 に示した抽出操作を行った後、水相中の銅量を原子吸光法で求めた。Table 2 に示すように酸化銅(II) の溶解は完全であり、 Cu^{2+} は 3.1 の抽出操作によって、有機相に全く抽出されない。

Table 2 Recovery of Cu in aqueous phase after extraction with chloroform

CuO taken (mg) (Cu calcd.)	Cu found in the solution†		Recovery of Cu after extraction	
	(mg)	(%)	(mg)	(%)
0.75 (0.60)	0.62	102	0.55	91.7
2.06 (1.65)	1.64	99.4	1.71	104
5.19 (4.15)	4.10	98.8	4.19	102
8.56 (6.84)	7.15	104	6.91	101
11.12 (8.88)	8.75	98.5	8.96	101

† by AAS

3.3 酸化銅(I) と酸化銅(II) の混合物の処理

3.1~3.2 の実験の結果、酸化銅(I) と酸化銅(II) を溶解分離の可能なことが分かったので、混合物について 3.1 の操作と同様に行った。抽出操作では 2 個の分液漏斗を用意し、そのうちの一方には全銅量を測定するために、10% 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 1 ml を加えた。Table 3 にその結果を示した。酸化銅(I) と酸化銅(II) のいずれも塩化アンモニウム溶液に溶解し、抽出分離、及び各々の回収率は満足すべきものであった。

Table 3 Dissolution of mixed samples ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$) by shaking with 50 ml of 1 M NH_4Cl (pH 10) for 60 min

Cu_2O taken (mg)	CuO taken (mg)	Cu_2O		CuO	
		Found (mg)	Recovery (%)	Found (mg)	Recovery (%)
0.47	0.60	0.48	102	0.59 0.58	98.3† 96.7††
1.27	2.64	1.27	100	2.81 2.63	106† 99.6††
1.32	3.16	1.43	108	3.13 3.02	99.1† 95.6††
2.55	1.21	2.61	103	1.19 1.13	97.9† 93.4††

† Evolved by the Cu content in aq. phase after the extraction;

†† Calculated by the subtraction of Cu_2O content from the sum of Cu_2O and CuO with spectrophotometry

3.4 金属銅と塩化アンモニウム溶液との反応

1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) に窒素を十分に通じ脱酸素したもの金属銅の切削片を投入し、窒素ふん囲気として 100 ml 分液漏斗中で振り混ぜると、表面

の酸化銅は 3.1~3.2 に示したように洗い去られるであろう。この溶液を取り去り、続いて同じ脱酸素した 1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) 50 ml を加え、10 分間振り混ぜた後、溶液中の銅を原子吸光測定して定量した。Table 4 に示すように銅金属は全く溶出しないことが分かる。一方、その後溶液を取り去り、窒素を通さない塩化アンモニウム溶液に置き換えて、空気中で振り混ぜると金属銅は塩化アンモニウム溶液にわずかであるが溶出することが同じく Table 4 から分かる。従って、1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) に窒素を通じて脱酸素しておくことは銅金属を溶出させない必要条件である。本研究の目的からは銅金属からの溶出と、 Cu^+ が Cu^{2+} に酸化されることが問題になる。そこで、この脱酸素の必要時間を求めるために、銅金属を脱酸素した 1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) で表面の酸化銅を洗浄除去した後、0.5 l/min の流速で 0~15 分間窒素を通じた 1 M 塩化アンモニウム溶液 (pH 10) 50 ml と 10 分間振り混ぜた。静置後溶液を分取し、溶解している銅量を原子吸光法で求めた。Fig. 2 にその結果を示した。4 分間以上窒素を通じたものについては銅の溶出は認め

Table 4 Dissolution of Cu metal in 50 ml of 1 M NH_4Cl (pH 10) solution after shaking for 10 min

Cu metal taken (mg)	Amounts of Cu dissolved (mg)	
	in deoxygenated soln. in atmosphere of N_2	in ordinary NH_4Cl soln. in air
334	0.00	0.22 (0.094 %)
500	0.00	0.52 (0.100 %)
860	0.00	0.72 (0.084 %)
1220	0.00	1.17 (0.096 %)
1636	0.00	1.37 (0.084 %)

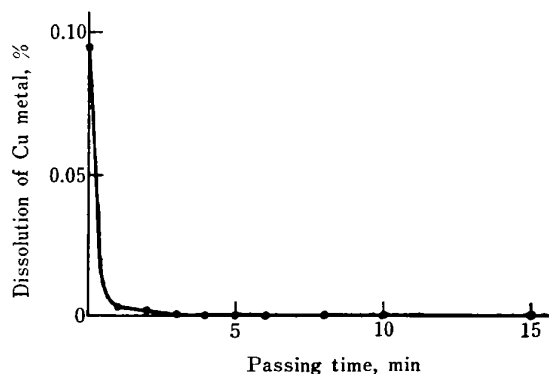


Fig. 2 Effect of passing time of N_2 gas on the dissolution of copper metal with 1 M NH_4Cl (pH 10) solution

Passing rate of N_2 gas : 500 ml/min; Shaking time : 10 min

られなかった。2・1 に示した脱酸素するための窒素通気時間を4分間以上としたのはこの結果に基づく。

次に上記の実験において、金属銅を1M塩化アンモニウム溶液(pH 10)中に投入し振り混ぜると、表面の酸化銅は速やかに溶解し去ることが分かった。この事実は3・1~3・2での振り混ぜ時間をそれぞれ10分間、40分間としたが、実試料金属銅の表面酸化銅は極めて微量であり、かつその酸化膜は十分薄いためと考えられる。そこで、金属銅の表面の酸化銅の溶解に及ぼす振り混ぜ時間の効果について実験を行った。金属銅を脱酸素した1M塩化アンモニウム溶液(pH 10)50mlとともに100ml分液漏斗に入れ、空気を窒素で置き換えた後、(5~60)分間振り混ぜる。静置後溶液を分取して、その中に溶解している銅の量を原子吸光法で求めた。Fig. 3はその結果を示すもので、5分間の振り混ぜで酸化銅は完全に溶解することが分かる。

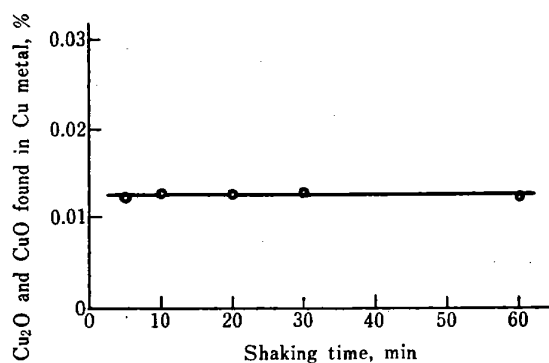


Fig. 3 Effect of shaking time on the dissolution of Cu₂O and CuO attaching on the surface of copper metal

3.5 金属銅表面の酸化銅(I) と酸化銅(II) の分別定量

三津和化学薬品製の標準試薬金属銅(99.99%), 切削片状金属銅(99.9% <) 及び和光純薬製の粉末状金属銅(試薬1級)を使用して、3・3に示した操作に従って酸化銅(I) と酸化銅(II) の分別定量を行った。

Table 5, Table 6, Table 7 にその結果を示した。Table 中の酸化銅(II) の値は酸化銅の総量から酸化銅(I) の値を差し引いて求めた。Table 5 の 99.99% の高純度の金属銅では、酸化銅(II) の量は検出限界以下であったが、酸化銅(I) は精度、再現性とも十分に定量できた。Table 6 の切削片状金属銅表面の酸化銅(I) の比較的大きな変動係数は、供試料金属の表面積の違いによると考えられる。Table 7 の粉末金属銅試料はその表面積が大きいことと、純度が比較的低いことから、酸化銅(I) は極めて高い含有率を得た。酸化銅(II) は原子

Table 5 Determination of Cu₂O and CuO attaching on the surface of Cu metal (finders)

Cu metal taken (mg)	Cu ₂ O found		CuO found	
	(μg)	(%)	(μg)†	(μg)††
214.0	27.9	0.0130	n. d.	n. d.
206.7	28.4	0.0137	n. d.	n. d.
229.8	29.7	0.0129	n. d.	n. d.
197.2	24.8	0.0126	n. d.	n. d.
n=8				
$\bar{x}=0.0130\%$				
$\sigma_n=0.00064$				
c. v.=4.92%				

Purity of Cu finders: 99.99%, primary standard; † Calculated by the subtraction of Cu₂O content from the sum of Cu₂O and CuO with spectrophotometry; †† Calculated by the subtraction of Cu₂O content from the sum of Cu₂O and CuO with AAS

Table 6 Determination of Cu₂O and CuO attaching on the surface of Cu metal (finders)

Cu metal taken (mg)	Cu ₂ O found		CuO found†	
	(μg)	(%)	(μg)	(%)
97.6	75.4	0.0774	13.1	0.0134
103.8	99.6	0.0960	10.0	0.0120
104.8	76.6	0.0730	15.0	0.0143
105.6	95.7	0.0906		
107.7	85.6	0.0795	17.5	0.0162
108.3	93.4	0.0863		
n=6			n=4	
$\bar{x}=0.0838\%$			$\bar{x}=0.0140\%$	
$\sigma_n=0.00793$			$\sigma_n=0.00152$	
c. v.=9.46%			c. v.=10.9%	

Purity of Cu finders: 99.9% <; † Calculated by the subtraction of Cu₂O content from the sum of Cu₂O and CuO with AAS

Table 7 Determination of Cu₂O and CuO attaching on the surface of Cu metal (powder)

Cu metal taken (mg)	Cu ₂ O found		CuO found	
	(μg)	(%)	(μg)	(%)
22.5	692	3.08	51.3	0.228†
22.1	704	3.19	62.6	0.283††
22.3	677	3.04	56.3	0.252††
22.8	704	3.09	70.0	0.307††
24.6	765	3.11		
n=5			n=4	
$\bar{x}=3.10\%$			$\bar{x}=0.268\%$	
$\sigma_n=0.0496$			$\sigma_n=0.0300$	
c. v.=1.60%			c. v.=11.2%	

Purity of Cu powder: JIS-EP; † Calculated by the subtraction of Cu₂O content from the sum of Cu₂O and CuO with spectrophotometry; †† Calculated by the subtraction of Cu₂O content from the sum of Cu₂O and CuO with AAS

吸光法と吸光光度法による結果はよい一致を示している。

4 結 言

本法によれば高純度の金属銅表面に含まれる微量の酸化銅(I)と酸化銅(II)を少量の試料を用いて短時間で、再現性よく、高い精度で分別定量することができる。

(1979年6月、第40回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 西田伝五郎, 平林憲一: 工化, **26**, 1123 (1923).
- 2) S. M. Mehta, N. R. Bharucha: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **37A**, 29 (1953).
- 3) I. M. Kolthoff, P. J. Elving, Ed.: "*Treatise on Analytical Chemistry*", Vol. II, p. 30 (1961), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 4) N. H. Furman, Ed.: "*Standard Methods of Chemical Analysis*", 6th Ed., Vol. I, p. 415 (1962), (D. Van Nostrand Company Inc., New York).
- 5) H. G. Mukherjee, S. P. Nag: *J. Indian Chem. Soc.*, **51**, 712 (1974).
- 6) H. F. Steger: *Talanta*, **23**, 81 (1976).
- 7) B. W. Budesinsky: *Analyst* (London), **102**, 819 (1977).
- 8) 並木美智子, 広川吉之助: 分化, **28**, 213 (1979).
- 9) M. Barber, J. C. Vickerman, J. Walstenholme: *Surf. Sci.*, **68**, 130 (1977).
- 10) C. S. McKee, L. V. Renny, M. W. Roberts: *Surf. Sci.*, **75**, 92 (1978).
- 11) K. Hirokawa, T. Sato, M. Oku: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **297**, 393 (1979).
- 12) 木羽敏泰, 松本 健, 清水源治: 分化, **24**, 116 (1975).
- 13) 松本 健, 小泉貞之, 木羽敏泰: 分化, **28**, 20 (1979).
- 14) K. Matsumoto, S. Koizumi, T. Kiba: *Anal. Chim. Acta*, **115**, 149 (1980).
- 15) 日本化学会編: "実験化学講座", Vol. 9, p. 384 (1958).
- 16) W. F. Linke, Ed.: "*Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*", 4th Ed., Vol. II, p. 1231 (1965), (ACS, Washington).
- 17) 俣野宣久, 川瀬 晃: 分化, **11**, 346 (1962).

☆

Fractional determination of cuprous oxide and cupric oxide attaching on the surface of high purity copper metal. Ken MATSUMOTO and

Toshiyasu KIBA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

A 50 ml portion of 1 M ammonium chloride-ammonium carbonate buffer solution at pH 10 was placed in a 100 ml separatory funnel and several pieces of high purity copper metal sample were put into the solution. Then a sufficient amount of nitrogen gas to remove oxygen from the solution as well as the vessel was passed through and the whole was agitated vigorously for 5 min. It was found that the cuprous and cupric oxide on the surface of the sample were dissolved as tetraammine copper complex cations and their oxidation states were retained while the metallic copper remained undissolved. The copper content in the resulting solution which should give the sum of the cuprous and cupric oxide was determined by atomic absorption spectrometry. The determination of cuprous oxide was carried out as follows. A 5 ml portion of the sample solution containing both of copper(I) and (II) was placed in a 50 ml separatory funnel which contained a 20 ml portion of 1 M ammonium chloride-hydrochloric acid at pH 1 and a 5 ml portion of 0.1 % Bathocuproine-ethanol solution under nitrogen atmosphere. The pH of the solution was about 8. After standing for 5 min, the solution was agitated with 5.00 ml of chloroform for 2 min and the absorbance of the chloroform phase at 477 nm was measured against chloroform. This gave the cuprous oxide content. At the same time, a 5 ml portion of the sample solution was pipetted into a 50 ml separatory funnel and about 20 ml of 1 M ammonium chloride solution adjusted at pH 1, a 5 ml portion of 0.1 % Bathocuproin solution and a 2 ml portion of 10 % hydroxyl amine were added. The copper(I) in the solution was extracted by the same procedures as above and the total copper content was also determined from the absorption of this chloroform phase at 477 nm. The cupric oxide content was calculated from the total copper determined by either the atomic absorption spectrometry or the colorimetry and the copper(I) content obtained by the colorimetry. These procedures enabled the analysis of small amounts of cuprous and cupric oxide on the surface of commercial copper metal samples in various forms and the selectivity and the reproducibility were concluded to be excellent.

(Received June 5, 1980)

Keyword phrases

determination of cuprous and cupric oxide on copper metal; fractional method; atomic absorption, flame; extraction-spectrophotometry, bathocuproine.