

# リン酸鉄(Ⅲ)共沈法による インジウムの定量法の開発



平成18年度

三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻

分析環境化学研究室

千松 勇

## 目次

第1章 序論	1. インジウム 2. 共沈 3. これまでのインジウムの分析法 4. 本研究の目的	1
第2章 実験	1. 試薬 2. 操作	10
第3章 結果と考察	1. 共沈への様々な酸における pH の影響 2. 共沈へのリン酸存在下における pH の影響 3. 共沈への鉄の濃度の影響 4. 検量線 5. 共存元素の影響 6. 本法の特徴 7. 実試料 ①標準物質中のインジウムの定量 ②産業廃水中のインジウムの定量 ③環境水中のインジウムの定量	14
第4章 結論		46
第5章 参考文献		47
第6章 文献目録		49
第7章 謝辞		50

## 序論

### 1. インジウム

クラーク数  $1 \times 10^{-5}$  で極微量しか存在しない。3 族元素の一つであり、銀白色の柔らかい金属である。常温晶。比重 7.3、融点は摂氏 156.4℃と低い。常温では空気中で安定である。酸には解けるが、アルカリや水とは反応しない。

インジウムの珍しい性質として、自然界には質量数 113 のインジウムと質量数 115 のインジウムの 2 種が存在し、95%以上が質量数 115 のものである。この同位体は放射性同位体である。1 つ以上の安定同位体を持つ元素の中で、天然放射性同位体が安定同位体より多く存在しているのはインジウムとレニウムだけである。このインジウム 115 は天然放射性同位体といえ、半減期が 441 兆年と極端に長く、限りなく安定同位体に近い。

歴史として、1863 年、ドイツのライヒ(F.Reich)は新元素タリウム（1861 年にイギリスのクルックスが発見）を検出するために、亜鉛鉱石を分析した。その途中に、見慣れない黄色い化合物が生成し、その化合物を熱して発せられる光のスペクトル分析を行った。スペクトルのパターンは報告されていないものであり、未知の元素が含まれていることが判明した。ライヒは色盲であったため、助手のリヒター(H.T.Richter)に色彩を見てもらい、鮮やかな藍色のスペクトルであることを知った。元素名はラテン語の *indicum*（藍色）に因んでいる。

インジウムは亜鉛、鉛鉱石などのパイプロとして生産されるが、埋蔵量としては銀や水銀よりも多いといわれている。

日本は中国に次ぐ世界 2 位のインジウム生産国であったが、国内唯一の亜鉛・鉛鉱山である豊羽鉱山が閉山され、国内鉱からのインジウムの生産はなくなり、全量輸入亜鉛鉱副産物からの生産に切り替わっている。また、最大の供給国の中国も、環境問題から多くの亜鉛鉱山が閉山になったため、急速に伸びている透明電極用 ITO（酸化インジウム・スズ）ターゲット材需要を背景に高騰が続いている（ITO は透明で可視光を吸収せず、電気を良く通す性質を持っている）。

日本のインジウムの需要は世界最大で、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイパネルなどの薄型ディスプレイの大型化と市場拡大に伴って、透明電極用 ITO ターゲット材向けに急拡大している。透明電極用 ITO ターゲット用途意外ではボンディング材、化合物半導体、蛍光体、低融点合金などがある。

### インジウム化合物と用途

塩化インジウム    メッキ薬品、電池、透明導電膜材料

硝酸インジウム	透明導電膜材料
水酸化インジウム	透明導電膜材料、アルカリ乾電池のガス抑制剤
硫酸インジウム	透明導電膜材料、電子材料
金属インジウム 体素子等	ハンダ材料、歯科用合金材料、透明電極材料、半導
窒化インジウム	化合物半導体の一種。調光素子、電子ペーパー、
ディスプレイ材料	
インジウムリン 素子	化合物半導体の一種。長距離光通信用の発光・受光
インジウムアンチモン	化合物半導体の一種
インジウム( $^{111}\text{In}$ )オキシソルホン酸液	診断用放射性薬剤
インジウム DTPA( $^{111}\text{In}$ )液	診断用放射性薬剤
塩化インジウム( $^{111}\text{In}$ )	診断用放射性薬剤

## 2. 共沈

共沈とは、ある沈殿物が沈殿するとき、一般に可溶性の物質がそれに伴って沈殿する現象のことをいう。

共沈の起こる要因として以下のことがあげられる。

目的成分を沈殿させる場合に、共存する他のイオンが目的成分と同型の結晶構造で、その格子間隔がほぼ等しい沈殿を生じる場合には、目的成分の格子イオンと置き換わってその結晶内に不純物として入り込んで混晶を形成する。

沈殿の表面に他成分が吸着する。生成する沈殿がイオン結合性である場合には、溶液中に主沈殿の構成イオンと共通のイオンを持つ種々塩類が存在すると、それらのうちで溶解度の小さいほうの塩をよりよく吸着する傾向がある。

沈殿の成長をあまり短時間に行うと、他成分がその沈殿中に埋蔵されることがある。この場合、埋蔵された他成分は沈殿内部に不均一に分布する。

目的成分の沈殿が終わった後、その沈殿の表面に共存成分が沈着して、目的成分の沈殿を不純化する場合がある。

一般に電子雲が変形しやすい陰イオンは陽イオンより吸着されやすい。水酸化物、硫化物やハロゲン化物などのようにコロイド状ないしはゼラチン状の沈殿を生成するものはその表面積が大きく、かつ陽イオンや陰イオンを吸着して帯電しやすいので、反対荷電のイオンをよく吸着する。

鉄鋼材料の化学分離法として共沈分離が用いられている。共沈分離法は古くから使用され種々の共沈剤が検討されてきた。パラジウム共沈や水酸化ベリリウム共沈、水酸化鉄(Ⅲ)共沈剤がある。

### 3. これまでのインジウムの分析法

#### インジウムの分析法概要

インジウムの分離ならびに定量法はガリウムおよびタリウムに比べて選択性に欠けるので、実際試料中のインジウムの定量は必ずしも簡単ではない。常量のインジウムは  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液から  $\text{NH}_3$  水で沈殿させ、強熱にして酸化インジウムにして秤量するか、あるいは EDTA 標準液で滴定する。微量または痕跡のインジウムは、共存元素を考慮して、8-キノリノールまたはジチゾンにより吸光光度定量する。AAS および発光分析法は実用的な方法である。電気分析法も考慮されるべきである。NAA はきわめて感度が高い。

#### 試料の分解

金属インジウムは熱鉱酸に分解する。インジウム合金は鉱酸または王水に溶ける。インジウムを含む鉱物は  $\text{HCl}$  と  $\text{HNO}_3$  で、あるいは王水で分解する。インジウムの酸化物は  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  または  $\text{KHSO}_4$  と融解すれば分解する。

#### 分離、抽出

インジウムの優れた分離法はみあたらない。 $\text{H}_2\text{S}$  によるインジウムの沈殿分離法は、(インジウムおよび他元素の) 共沈の問題がある。液液抽出法またはイオン交換法が比較的よい。

#### 液液抽出法

ガリウムや三価のタリウムと異なり、インジウムは  $\text{HCl}$  溶液からジエチルエーテルでほとんど抽出されない。しかし、インジウムは  $\text{HInBr}_4$  として 4~5M  $\text{HBr}$  溶液からジエチルエーテルに定量的に抽出される。この条件下で  $\text{Au}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Sn(II, IV)}$ ,  $\text{Tl(III)}$  もほとんど完全に抽出される。ジエチルエーテルの代わりにジイソプロピルエーテルを使うこともできる。後者は  $\text{Zn}$  から  $\text{In}$  を分離するのに適している。

$\text{In}$  のヨウ化物は 0.5~2.5 M  $\text{HI}$  溶液からジエチルエーテルに定量的に抽出される。1.5 M  $\text{KI}$ -0.75 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液から  $\text{In}$  はジエチルエーテルに定量的に抽出されるが、 $\text{Al}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Ga}$  は抽出されない。 $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Tl(I, III)}$  は定量的に、 $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Zn}$  は一部分抽出される。 $\text{KCN}$  を含む塩基性溶液から微量の  $\text{In}$  はジチゾンのクロロホルム溶液に抽出される。この条件下で  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Tl(I)}$  も抽出される。

#### イオン交換法

0.2 N  $\text{HNO}_3$ -30%アセトン溶液から AG50W-X8 陽イオン交換樹脂に吸着後、0.5 M  $\text{HCl}$ -30%アセトンで  $\text{In}$  を溶離すれば、 $\text{Al}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn}$  などから分離できる。

### 重量法

HNO<sub>3</sub> 存在下 NH<sub>3</sub> 水により In の水酸化物を沈殿する方法は選択的ではないが正確である。沈殿をろ過、洗浄、強熱して In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\times 0.8271 = \text{In}$ )に変える。

### 容量法

K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]による滴定、8-キノリノール錯体の酸化滴定があるが、EDTA を用いるキレート滴定法が優れている。

In-EDTA キレートの安定度定数は  $\log K=25.0$  で pH 2~4 で直接滴定できる。pH が高くなると加水分解を起こすので、補助錯化剤（酒石酸塩）を使用する必要がある。指示薬としては PAN, Cu-PAN, キシレノールオレンジ(XO)(pH 3~4.5, 温時)、PV, BT などが用いられる。0.01 M EDTA 1 mL  $\equiv$  1.148 mg In

### 吸光光度法

現在使用されている In の吸光光度法はあまり選択的でない。8-キノリノール (pH 3.5 でクロロホルム抽出、吸光度 0.001 に対する Sandell 感度は 400 nm において  $0.017 \mu\text{g cm}^{-2} \text{In}$ ) およびジチゾン (pH 5.5 で四酸化炭素抽出、Sandell 感度は 510 nm で  $0.0017 \mu\text{g cm}^{-2}$ 、または pH 9 でクロロホルム抽出、Sandell 感度は同じ波長で  $0.0019 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) を用いる方法が比較的優れている。これらのほかに塩基性染料、PAN, PAR も用いられる。

#### 8-キノリノール法

In 10~100  $\mu\text{g}$  を含む酸性試料溶液の pH を NH<sub>3</sub> 水で約 3.5 に調整し、分液漏斗に移す(液量約 25 mL)。pH3.5 緩衝液(濃 HNO<sub>3</sub> 10 mL, 濃 NH<sub>3</sub> 10 mL, フタル酸水素カリウム 1.0 g を順に水 500 mL を加える。冷却後水で 1 L にする。pH 計を用い NH<sub>3</sub> 水で pH3.5 に調整する) 25 mL を加える。0.5%8-キノリノールのクロロホルム溶液 20.0 mL を加え、30 s 振り混ぜる。静置後有機層を乾いたろ紙でろ過し、400 nm で吸光度を測定する。吸光度を測る代わりに、蛍光強度を測ってもよい。

### 原子吸光法

空気-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (または N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 炎を用いるか、あるいはフレイムを用いない原子化(黒鉛炉アトマイザー、希 HNO<sub>3</sub> 溶液試料)が利用される。303.9 nm の波長が用いられる。検出限界はフレイムの場合  $0.05 \mu\text{g mL}^{-1} \text{In}$ 、黒鉛炉の場合 0.02 ng In と与えられている。

### フレイム分析法

N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 炎、451.1 nm の発光が In の定量に用いられる。

### ボルタンメトリー

0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターでろ過後、1 L あたり 10 M HCl 5 mL を加えておいた海水 5 L に 100 mg の Fe(III) を加え、15 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  で pH 7~8 にして静置後ろ過。沈殿に 5 M HCl 10 mL を加え、湯浴上シリカ蒸発皿で蒸発乾固。1 M HCl 5 mL に溶解し、10 mL の強塩基性イオン交換樹脂をつめたカラムに通す。カラムを順次 1 M HCl 20 mL, 0.4 M HCl 5 mL で洗浄後 0.4 M HCl 25 mL で In を溶離。カラム流出後に 1 M KCl 0.1 mL を加え、蒸発乾固。0.1 M HCl 2 mL に加温溶解し、2 M KBr 2 mL, 2 M 酢酸ナトリウム 0.2 mL, 0.01 M  $\text{Hg(II)}$  0.2 mL を加えて、水で 25 mL にする。除酸素後、GCDE を回転しながら、-0.8 V vs. SCE で 5 min 前電解。20 s 静置後、DC モードで -0.5 V までのボルタモグラムを測定。2 回目以降の測定の前電解は 20 min 行い、-0.61 V のピークを定量に用いる。

汚染海水 5 L。他の試料も適当な前処理で可能。検出限界  $5 \times 10^{-4}$  ppb。Mo(VI), Pt(IV),  $\text{PO}_4^{3-}$ , 高濃度 Cu, 微量の  $\text{O}_2$  は妨害する。

### クーロメトリー

Hg 陰極で  $\text{In(III)} \rightarrow \text{In(Hg)}$  の反応を利用する定電位クーロメトリーがある。

### 蛍光 X 線分析

合金：試料により調整法は異なる。分光素子：EDDT, LiF(220)。検出器：ガスフロー型比例計数管、シンチレーションカウンタ。L $\alpha$ 、K $\alpha$  線使用。

### EPMA

測定試料：表面研磨した薄片またはブロック片を使用する。必要とする試料の量は独立した試料片として mg 量程度、マトリックス中に存在する場合は研磨した表面上で  $2 \sim 3 \mu\text{m}^2$  程度である。

主な分析線：L $\alpha$ 1	3.286 keV	3.77192 Å
:L $\beta$ 1	3.487 keV	3.55531 Å

検出限界、空間分解能：元素分析の場合、通常、50~100 ppm 程度含まれていれば検出できる。表面分析における空間分解能は~100 nm である。

### 放射化分析

生体・環境・岩石等試料で固体、液体の数 mg~数百 mg を機器中性子放射化分析することができる。高出力炉では、液体試料を使用できない。 $^{115}\text{In}(n, \gamma)$  反応からの  $^{116\text{m}}\text{In}(T_{1/2} 54 \text{ min})$  の 417、1092、1293 keV の  $\gamma$  線を測定する。1293 keV は、 $^{41}\text{Ar}(T_{1/2} 1.83 \text{ h})$  が妨害する。感度は、 $10^{-6} \sim 10^{-3} \mu\text{g}$  である。迅速分析ができる。



## ESCA

In 3 d 5/2 の化学シフトの例を表 15.4 に示す。

表 15.4 In(3 d 5/2)Z=49

化合物	E <sub>B</sub>	ΔE <sub>B</sub>
In	444.8	0
InCl	445.1	0.3
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	445.1	0.3
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	445.2	0.4
In(acac) <sub>3</sub>	445.6	0.8
InI <sub>3</sub>	446.3	1.5
InF <sub>3</sub>	446.7	1.9
InBr <sub>3</sub>	446.8	2.0
InCl <sub>3</sub>	447.1	2.3

## NMR

NMR 測定対象同位体：In-113 天然存在比：4.3 核スピン：9/2 共鳴周波数(f/MHz)：21.867 核四極子モーメント(Q/fm<sup>2</sup>)：+114

NMR 測定対象同位体：In-115 天然存在比：95.7 核スピン：9/2 共鳴周波数(f/MHz)：21.914 核四極子モーメント(Q/fm<sup>2</sup>)：+116

標準物質：過塩素酸インジウム水溶液([In(OH)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>)

## SIMS

一次イオンに O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>イオンを用いて、<sup>115</sup>In<sup>+</sup>を測定する。個体試料を対象とする。感度はマトリックス成分に依存する。高感度な元素に属する。感度は Al の約 1.5 倍。スペクトル妨害として、マトリックス成分に由来する分子イオン、クラスターイオンなどを考慮する(例えば Si<sub>4</sub><sup>+</sup>)。測定濃度範囲は極微量～主成分。

## ICP

イオン化電圧 5.79eV で、ICP 中では 99.4%イオン化される。ICP-AES では 230.606(II), 325.609(I), 325.856(I), 451.131(I)nm の発光線が利用され、451.131 nm で検出限界 55 ppb が得られる。Fe, Ti, V による分光干渉がある。ICP-MS では <sup>115</sup>In(95.72 %)を用いて 0.008 ppb の検出限界である。<sup>115</sup>Sn(0.38 %)の干渉がある。天然存在量が小さいので、ICP-MS の内標準元素として利用されることがある。

#### LAMMA

1  $\mu\text{m}$  GaInAs 薄膜が分析され、Ga との強度比はその組成比とほぼ一致する。ガラス分析の検出下限は 7 ppm。

#### 4 本研究の目的

近年、レアメタルであるインジウムは液晶テレビをはじめとする液晶応用商品の需要拡大に伴い、透明電導膜の材料として大量に消費されている。また、プラズマディスプレイや有機 EL などの様々なディスプレイの透明電極としても広く採用されていることから、一層の消費量拡大が見込まれている。しかし、亜鉛鉱の副産物として精製されることから、資源的に極めて希少な金属であり、将来にわたり安定した確保が重要となる。したがって、コスト削減のため早急にインジウムのリサイクル法の開発が求められている。しかし、生産過程でインジウムは工場廃水としてほとんど排出されているのが現状である。それに伴い、そのリサイクル及び品質管理の観点から、廃液中におけるインジウムの定量法の確立が望まれている。そこで本研究では酸や金属が含まれる溶液から、簡便なインジウムの定量法を共沈法により検討した。

## 2. 実験

### 1. 試薬

試薬名	試薬級	試薬コード
硝酸(1.38)	試薬特級	141-01361
硝酸鉄(Ⅲ)九水和物	JIS 試薬特級 GR	19514-55
塩酸	試薬特級	080-01061
塩化鉄(Ⅲ)六水和物	EP	1504
硫酸	ナカライ規格一級 EP	325-19
硫酸鉄(Ⅲ) n 水和物	ナカライ規格一級 EP	19529-75
リン酸	試薬特級	300170
インジウム標準液(1,000 ppm)	原子吸光分析用	093-02451
アンモニア水 28%	特級	000-03635
マグネシウム標準液(1,000 ppm)	JCSS	136-12121
アルミニウム標準液(1,000 ppm)	JCSS	016-15471
ナトリウム標準液(1,000 ppm)	原子吸光分析用 SP	37504-54
コバルト標準液(100 ppm)	JCSS	039-17901
ニッケル標準液(100 ppm)	JCSS	144-06471
カルシウム標準液(1,000 ppm)	JCSS	039-16161
銅標準液(1,000 ppm)	原子吸光分析用	37517-94
ガリウム標準液(1,000 ppm)	原子吸光分析用	078-02421
カリウム標準液(1,000 ppm)	JCSS	165-17471
マンガン標準液(1,000 ppm)	原子吸光分析用	37513-34
鉛標準液(1,000 ppm)	JCSS	124-04291
亜鉛標準液(1,000 ppm)	JCSS	264-01421

## 2. 操作

試料はインジウム濃度を 5 ng/mL, 50 mL とし、硝酸で pH を約 1 に調整した。この試料溶液に鉄 ;  $9.0 \times 10^{-5}$  M、リン酸 ;  $9.0 \times 10^{-4}$  M となるようにリン酸と鉄の溶液を加え、4N、1N、0.1N のアンモニア、6N、1N、0.1N の硝酸で pH を調整した。pH を調整した後に吸引ろ過を行い、メンブランフィルター(ADVANTEC、孔径 0.45  $\mu$ m、22 mm)に残った沈殿物を回収した。その後フィルターを一晩放置し、乾燥させ、4N の硝酸 0.5 mL を加えて沈殿物を完全に溶解し、蒸留水を 1.5mL 加えて希釈した。その溶液を黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) で測定した。測定の際、理論的にすべての鉄がリン酸鉄として沈殿したとみなし、標準溶液に濃縮後のリン酸鉄の濃度となるように鉄とリン酸溶液を加えた。測定にはインジウムの波長である 303.9 nm を用い、マトリックスモディファイヤとして硝酸マグネシウムを用いて測定した。

このときの実験条件を Table .1 に、測定条件を Table .2 に示す。

***Table 1. Experimental conditions.***


---

Sample volume	: 50 mL
In	: 5 ng /mL
Fe(Ⅲ)	: $0 - 2.2 \times 10^{-4}$ M
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: $0 - 2.2 \times 10^{-3}$ M
pH	: 2.0 - 10
Temperature	: $25 \pm 1^\circ\text{C}$
Measurement	: GF-AAS

---

**Table 2. GF-AAS condition.**


---

Apparatus	: SOLAAR S2 (Thermo ELECTRON CORPORATION)			
Flameless atomizer	: GFS97			
Injection volume	: 10.0 $\mu\text{L}$			
Analytical line	: 303.9 nm (In)			
Matrix modifier	: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$			
Gas type	: Ar			
	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Time (s)	Lamp( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ )	Gas flow rate (L/min)
Dry	110	40.0	10	0.1
Ashing	750	20.0	150	0.1
Atomization	2100	3.0	off	

---

### 第3章 結果と考察

#### 1. 共沈への様々な酸における pH の影響

溶液中に含まれる様々な酸における pH の影響を検討した。インジウム濃度が  $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、鉄濃度が  $4.9\times 10^{-3}\text{ M}$ 、酸濃度を  $4.9\times 10^{-2}\text{ M}$  とし、アンモニアと硝酸で pH2 から pH10 まで調整して実験をおこなった。このとき、酸の種類として、リン酸、硝酸、塩酸、硫酸を用い、リン酸以外は塩鉄を用いた。リン酸においてはまず、硝酸鉄を加えた後にリン酸を加えた。この結果を、縦軸にインジウムの回収率、横軸に pH をとり、Fig.1. に示す。また、そのときの沈殿の様子を Fig.2. ～ Fig.10. に示す。

Fig.1. が示すように、リン酸が最も低い pH で沈殿が起こり、回収率が 100% となった pH の幅も最も広がった。そこで低 pH で沈殿が起こり、回収率のよいリン酸を以降の実験に用いた。

リン酸と他の酸で明らかに沈殿挙動が異なり、沈殿物の色も異なった。(リン酸は白黄色、他の酸は赤褐色であった。ただし、pH6 ぐらいからリン酸は赤褐色として沈殿が起こり始めた。) このことから、リン酸はリン酸鉄として沈殿が起こり、他の酸は水酸化鉄として沈殿が起こっていると考えられる。



## 2. 共沈へのリン酸存在下における pH の影響

インジウムが低濃度のときのリン酸存在下での pH の影響を検討した。実験条件として、インジウム濃度を 5 ng/mL とし、鉄が  $9.0 \times 10^{-5}$  M、リン酸が  $9.0 \times 10^{-4}$  M とし、pH2~8 の間で検討した。この結果を、横軸に pH、縦軸にインジウムの回収率をとり、Fig.11.に示す。

pH2 から急激に回収率は上昇し、pH2.8 付近で回収率は 100%となり、pH6 まで一定であった。その後 pH が上昇するにつれて回収率は減少した。そこで低 pH でのインジウムの定量を行うため、pH3 を最適条件として以後の実験を行った。

### 3. 共沈への鉄の濃度の影響

実験条件はインジウム 5 ng/mL、pH 3、鉄とリン酸の濃度比を 10 と一定とし、鉄の濃度は  $0 \sim 22 \times 10^{-5}$  M の範囲で検討した。この結果を、横軸に鉄の濃度、縦軸にインジウムの回収率をとり、Fig.12.に示す。

鉄の濃度が高くなるにつれて回収率も上昇し、濃度が  $8.0 \times 10^{-5}$  M 付近で回収率は最大となり、それ以上の鉄の濃度では一定となった。また、鉄の濃度が 0 M の時、回収率は 0 % であったのでインジウムはリン酸鉄と共沈していると考えられる。

以上の結果から、鉄の濃度  $9.0 \times 10^{-5}$  M を最適条件として以後の実験を行った。

#### 4. 検量線

本法の最適条件（鉄の濃度が  $9.0 \times 10^{-5}$  M、リン酸の濃度が  $9.0 \times 10^{-4}$  M、pH3）を用いて、検量線の検討を行った。縦軸にインジウムの吸光度、横軸にインジウムの初期濃度を取り、インジウムの濃度は 0.3～20 ng/mL の範囲で検討した。その結果を、Fig.13.に示す。

インジウムの初期濃度が 0.3～10 ng/mL までは検量線は直線に乗り、10 ng/mL 以降では直線を外れた。0.3～10 ng/mL の範囲での相関係数は  $r=0.999$  であり、よい直線性が得られた。

## 5. 共存元素の影響

原子吸光分析において共存元素の影響が問題になる。そこで、天然に多く存在している元素と、インジウムが多く含まれる鉱石である銅と鉛、亜鉛を選択し、最適条件化でリン酸鉄によるインジウム共沈への影響を検討した。インジウムに対し共存元素アルミニウムは 500 倍、ナトリウムに関しては、自然界により多く存在するので 1 万倍を含む試料も調製し、その他の共存元素については千倍とした。これらの試料を用いて実験を行った結果を Table 3. に示す。

Table の一番上にインジウムのみ存在する場合の吸光度を示し、それ以下には共存元素が存在する場合の吸光度を示した。

この結果より、インジウムのみ含まれる試料と共存元素が含まれる試料を比べても吸光度はあまり変わらず、干渉はほぼ見られなかった。

## 6. 本法の特徴

検出限界は、バックグラウンド信号の標準偏差の 3 倍に等しいピークの高さの信号の得られる量とみなし、定量限界は 10 倍に等しいピークの高さの信号の得られる量とみなした。再現性は 11 回測定した結果のものを用いた。

得られた最適条件下での検出限界は 0.044 ng/mL で、定量限界は 0.15 ng/mL あった。検量線の直線範囲は 0.20～12.6 ng/mL、インジウム濃度が 5 ng/mL での再現性は r.s.d. で 4.4%、濃縮係数は初期体積 50mL から最終体積 2mL で回収率は 100%であったので 25 倍濃縮である。

参考として、インジウムに対する ICP-AES の検出限界は 20 ng/mL、ICP-MS の検出限界は 0.002 ng/mL である。

## 7. 実試料

### ① 標準物質中のインジウムの定量

本法の有意性を確かめるために、標準物質中のインジウムの定量を行った。標準物質として(Industrial sludge,SRM2782) 0.1 g に濃硝酸 3 mL とフッ化水素 0.5 mL を加え、密閉し 120 °C で 3 h 熱し、溶解させた。その溶液を 80 °C で 3 h 乾固させた後、1 N の硝酸 3 mL で溶解させ、蒸留水を使って 40 mL に希釈した。その希釈した溶液を蒸留水で 100 倍に希釈してから実験を行った。定量結果を Table 4. に示す。また、標準物質の元素組成表を Table 5 ~7. に示す。

マトリックスの影響を受けず参照値の範囲内でインジウムを定量でき、本法の有意性が確認できた。

## ②産業廃水中のインジウムの定量

これまでの実験結果を参考にし、実試料として産業廃水中のインジウムの定量に応用した。最適条件下で、産業廃水を直接測定した場合と、インジウムを 1、3、5 ng/mL 添加してから測定した場合の結果を Table 8.に示す。また、標準添加法のグラフを Fig.14 に示す。参考として、産業廃水の組成を Table 9.に示した。

実試料を直接測定した試料ではインジウムが 2.01ng/mL 検出された。次にインジウムを 1 ng/mL 添加した試料では、回収率は 104%、3 ng/mL 添加したものでは回収率は 100%、5 ng/mL でも回収率は 100%となり、ほぼ満足のいく結果が得られた。

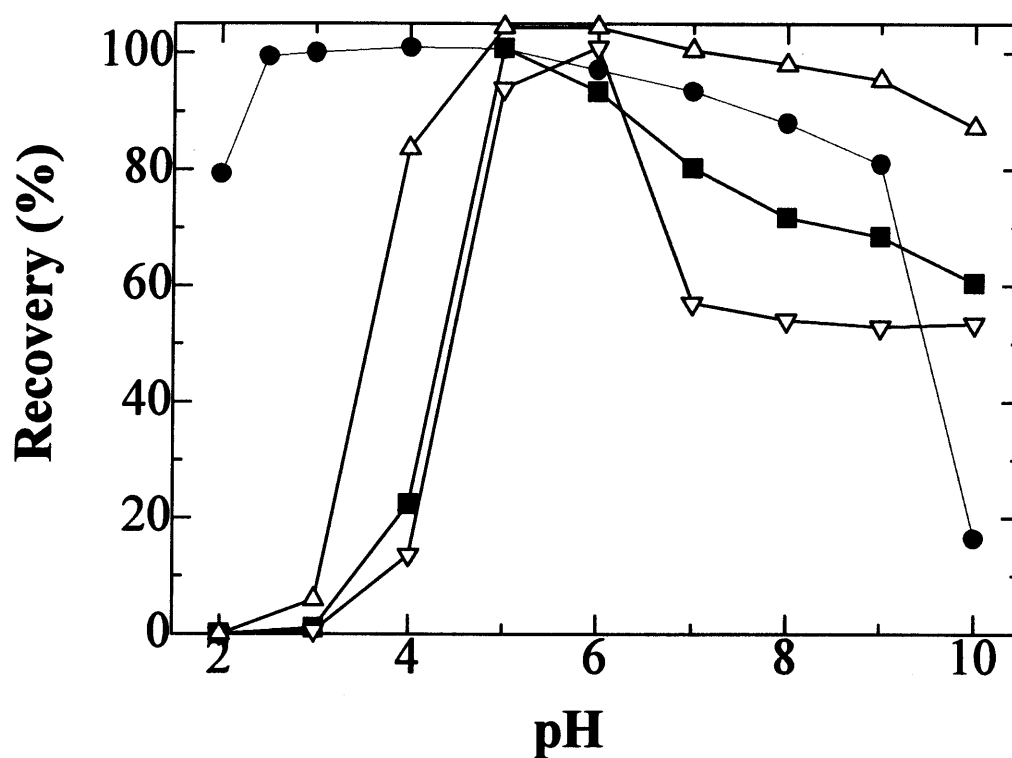
標準添加法によると、インジウムの初期濃度は 2.08 ng/mL であった。

### ③環境水中のインジウムの定量

実試料として環境水中のインジウムの定量を行った。最適条件下で、環境水を直接測定した場合と、インジウムを 1、3、5 ng/mL 添加してから測定した場合の結果を Table 10. に示した。グラフにも示す。

実試料を直接測定した試料ではインジウムは検出されず、インジウムを 1 ng/mL 添加した試料では、回収率は 102%、3 ng/mL 添加したものでは回収率は 101%、5 ng/mL でも回収率は 97.6%となり、ほぼ満足のいく結果が得られた。



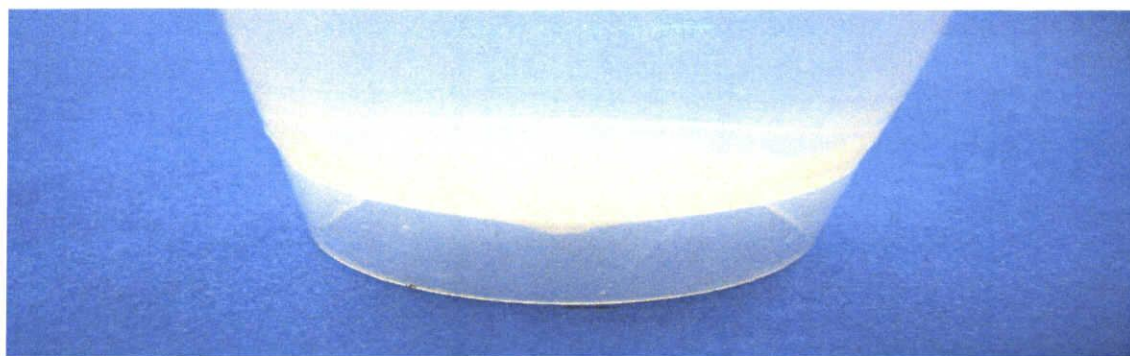


***Fig.1. Effect of pH***

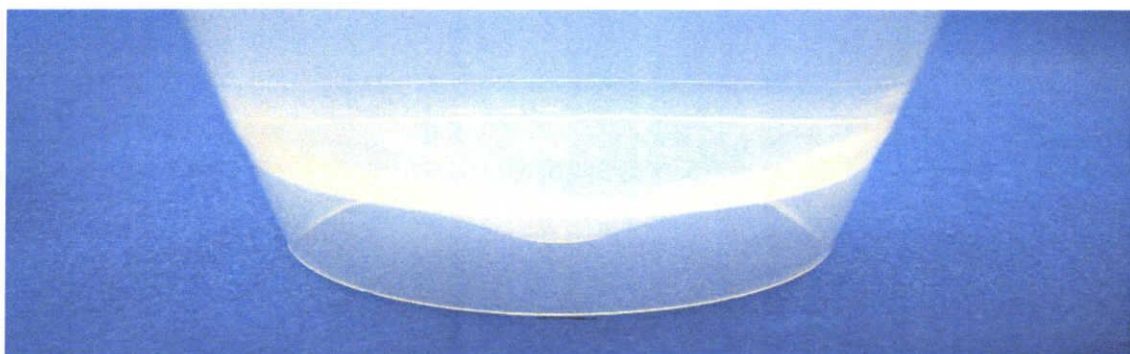
In; 1  $\mu\text{g/mL}$

Fe;  $4.9 \times 10^{-3}$  M    Acid;  $4.9 \times 10^{-2}$  M

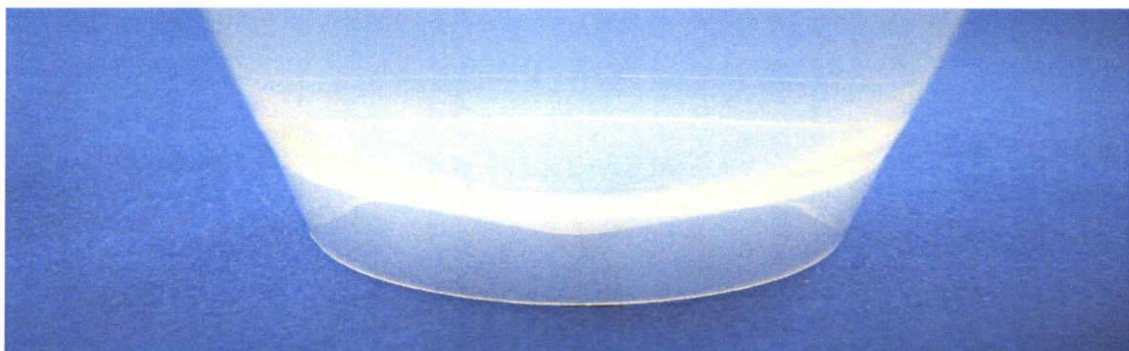
● : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>    △ : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 ■ : HCl    ▽ : HNO<sub>3</sub>



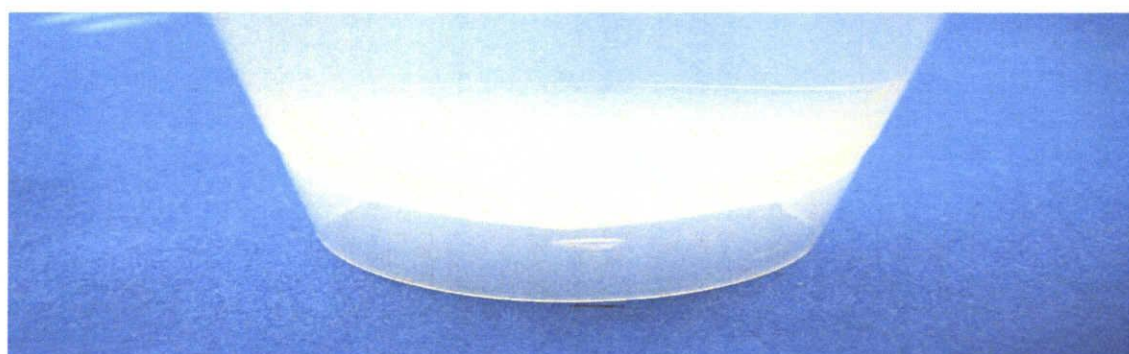
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$

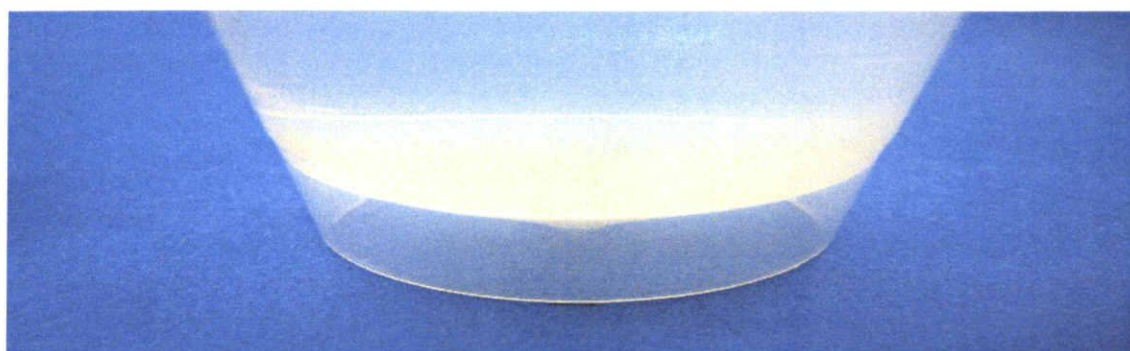


$\text{H}_2\text{SO}_4$

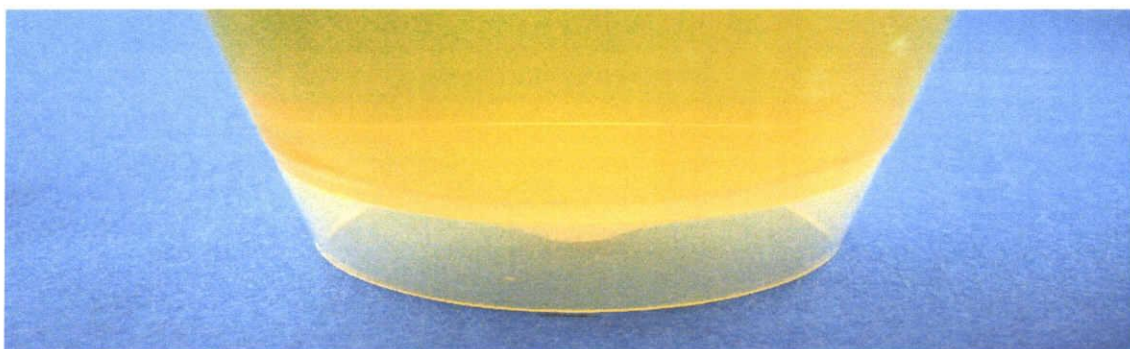


$\text{HNO}_3$

***Fig.2. Precipitation of pH2***



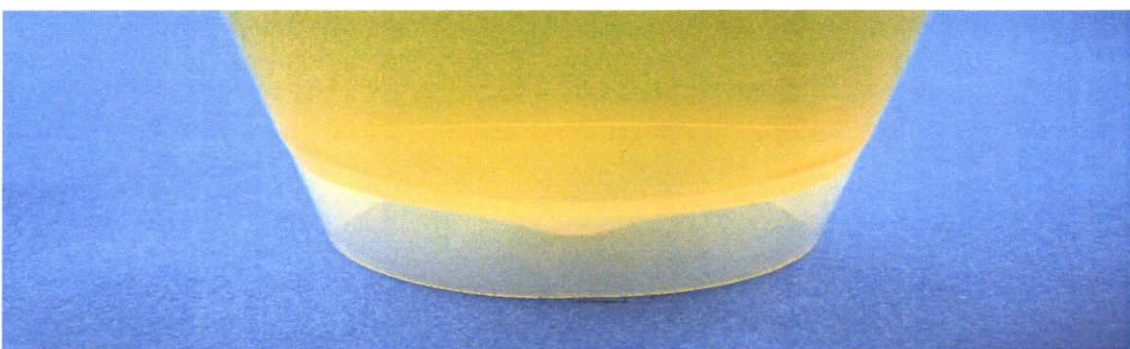
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$



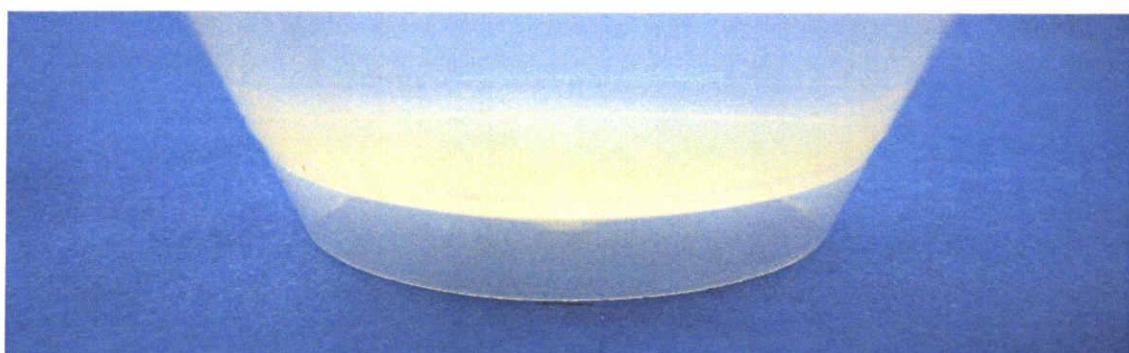
$\text{H}_2\text{SO}_4$



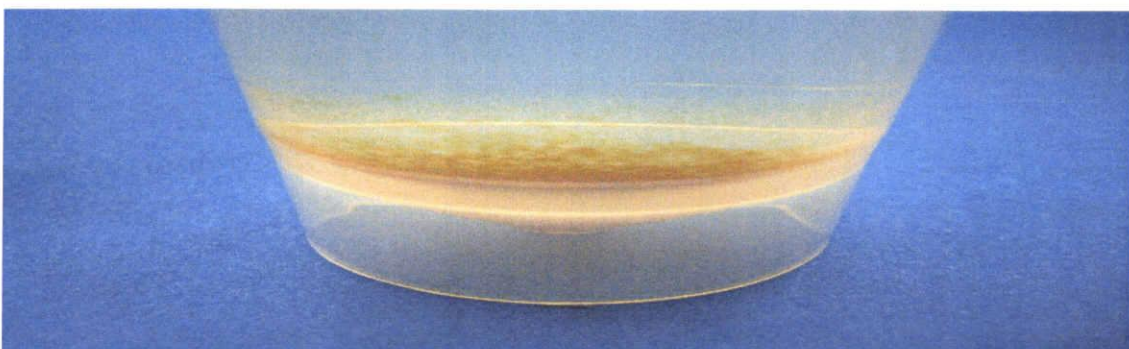
$\text{HNO}_3$

***Fig.3. Precipitation of pH3***

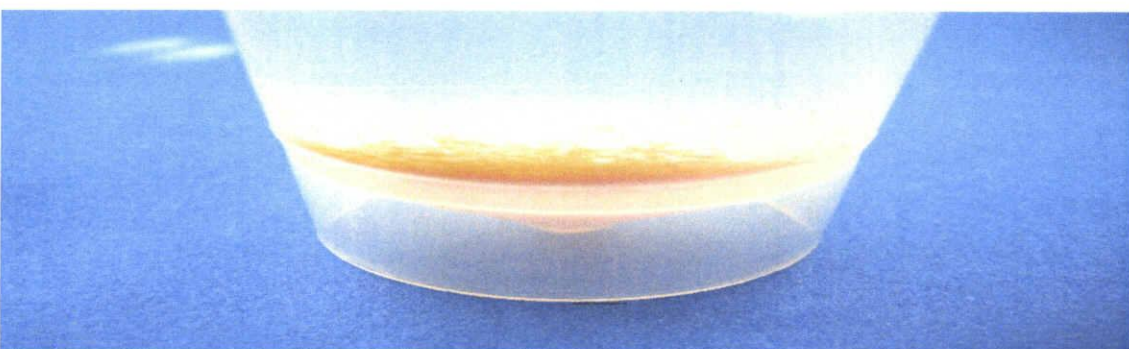




$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$

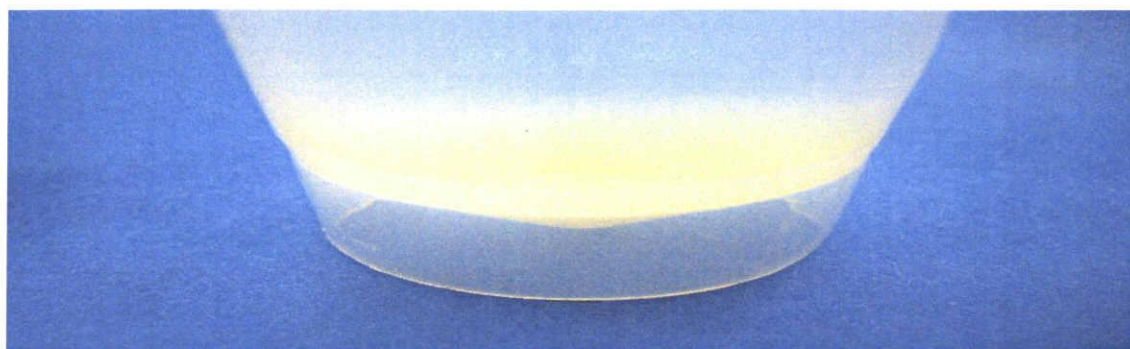


$\text{H}_2\text{SO}_4$



$\text{HNO}_3$

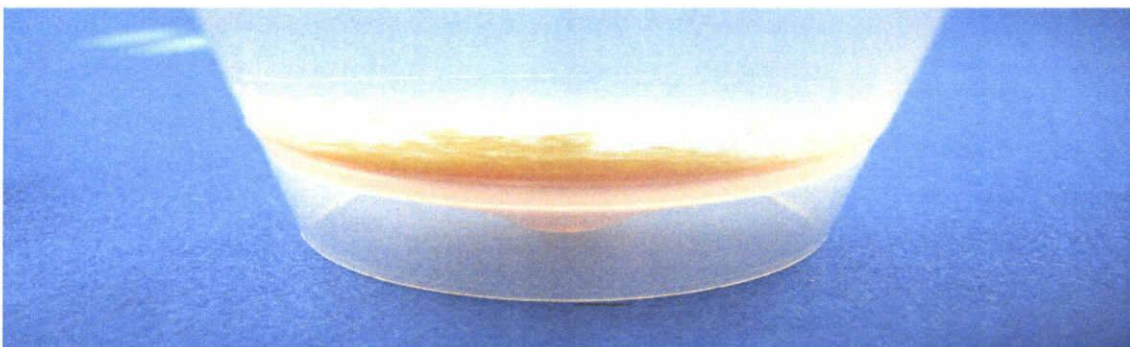
***Fig.4. Precipitation of pH4***



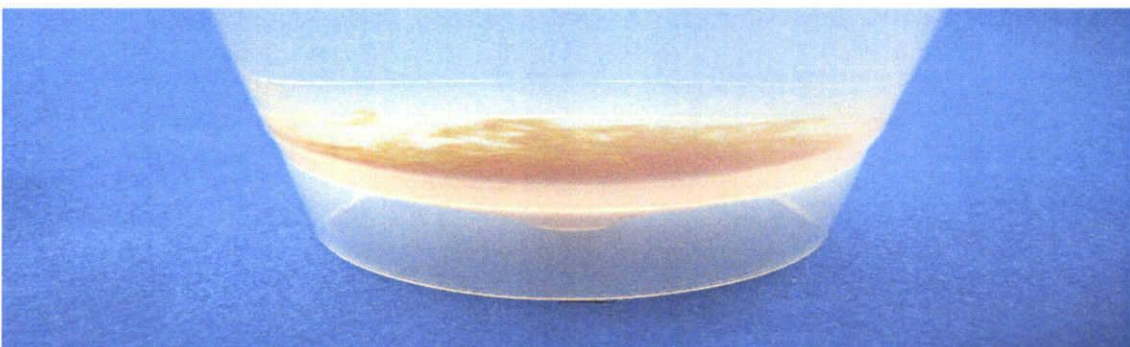
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$



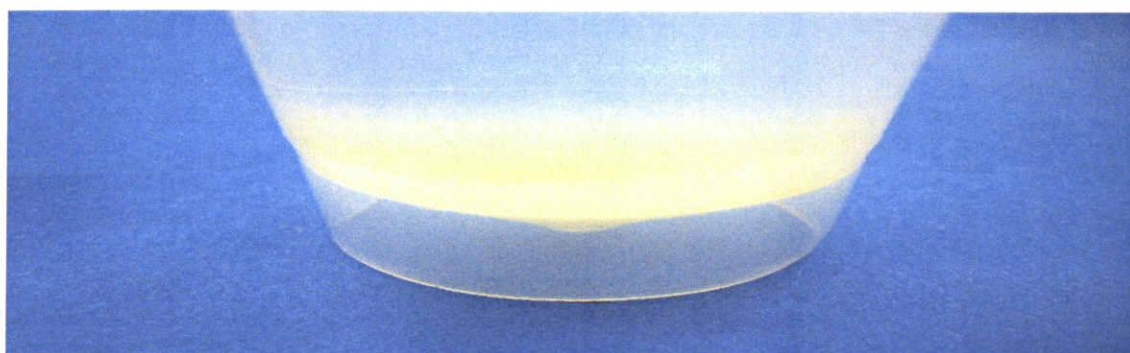
$\text{H}_2\text{SO}_4$



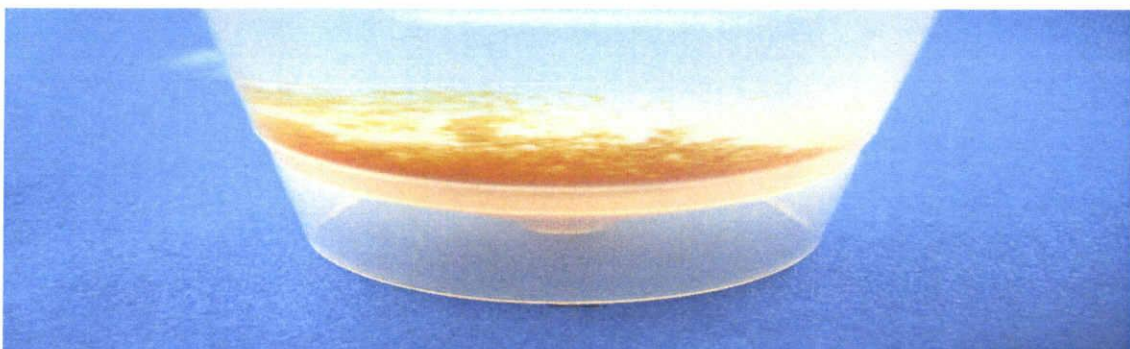
$\text{HNO}_3$

***Fig.5. Precipitation of pH5***

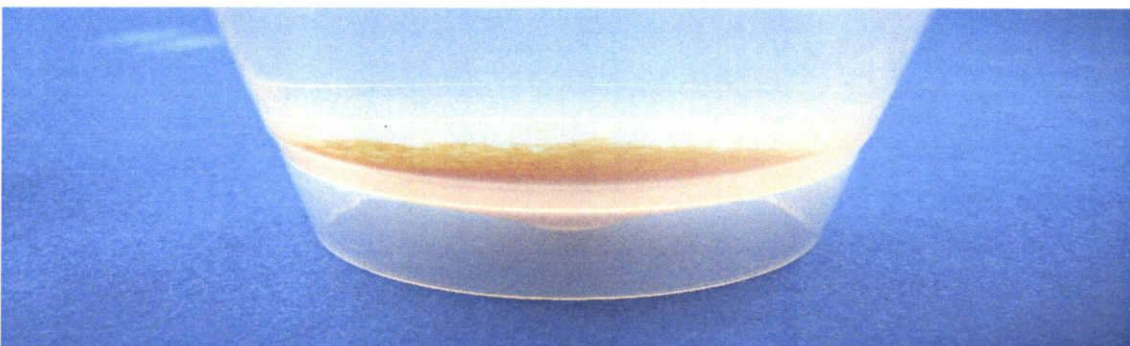




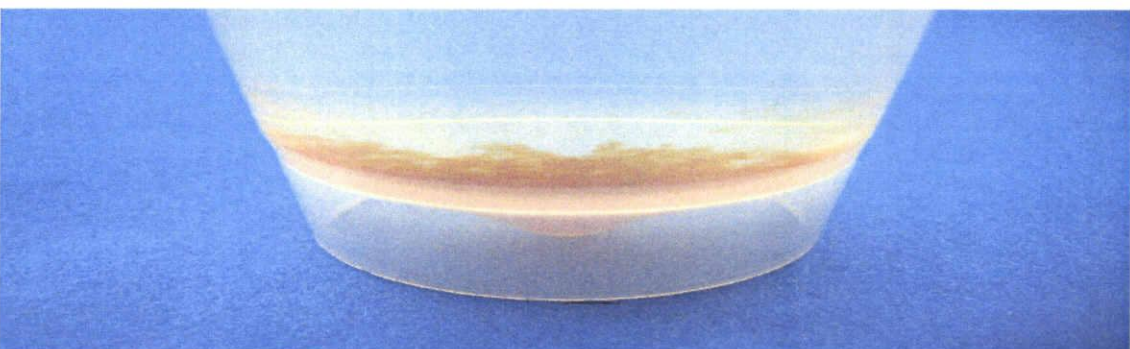
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$

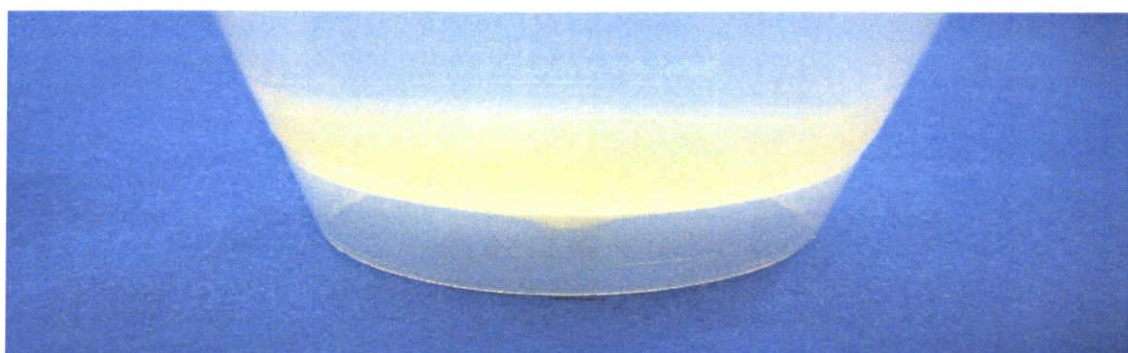


$\text{H}_2\text{SO}_4$



$\text{HNO}_3$

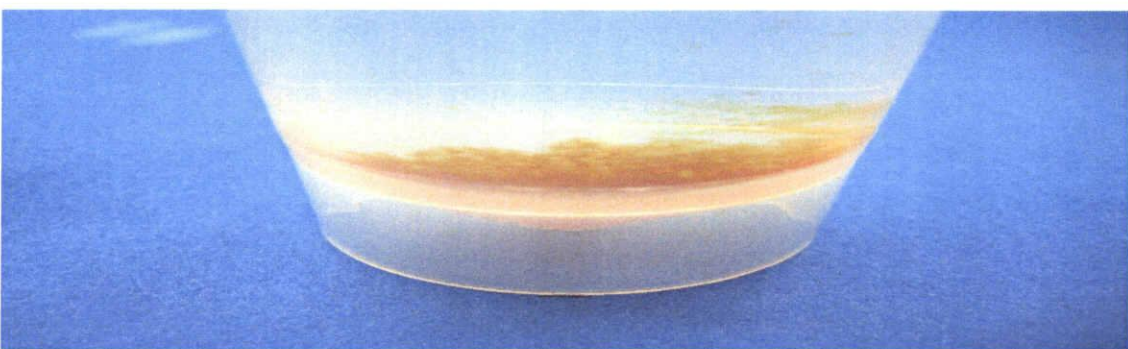
***Fig.6. Precipitation of pH6***



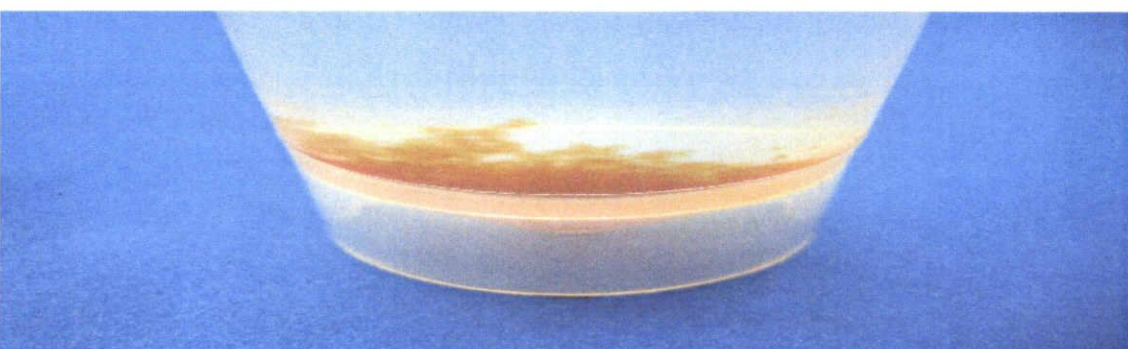
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$



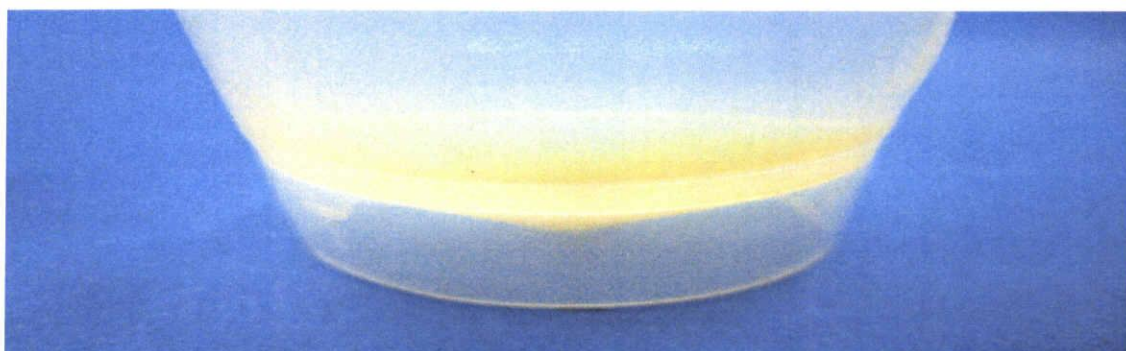
$\text{H}_2\text{SO}_4$



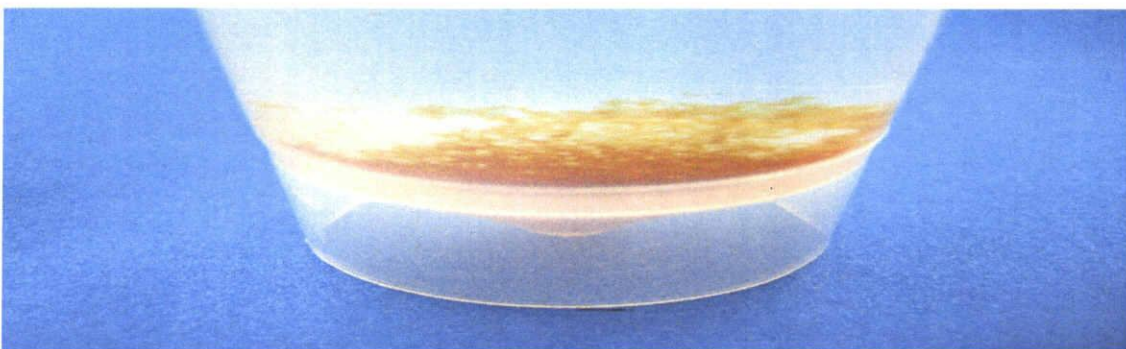
$\text{HNO}_3$

***Fig.7. Precipitation of pH7***

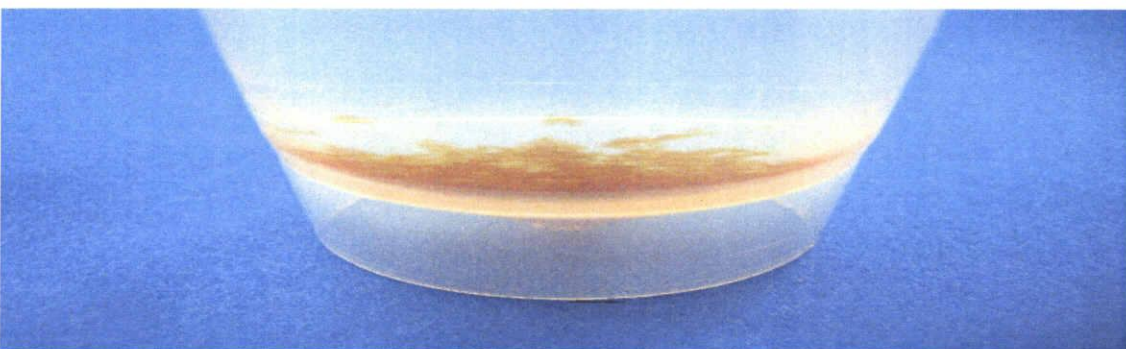




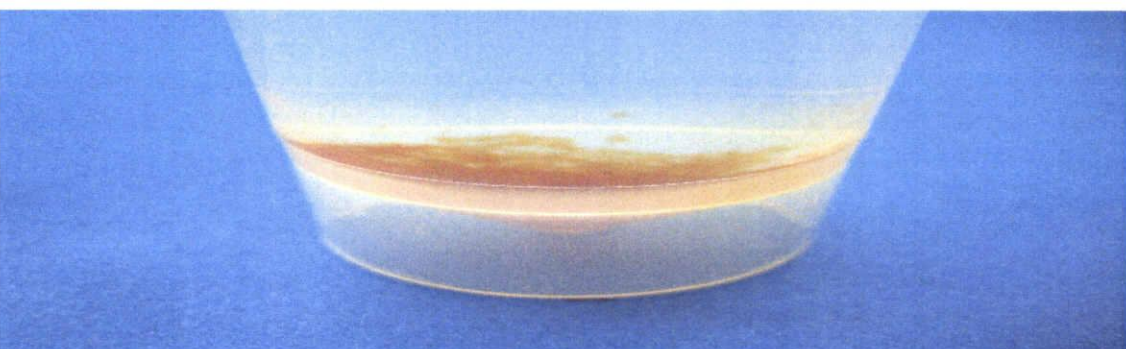
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$



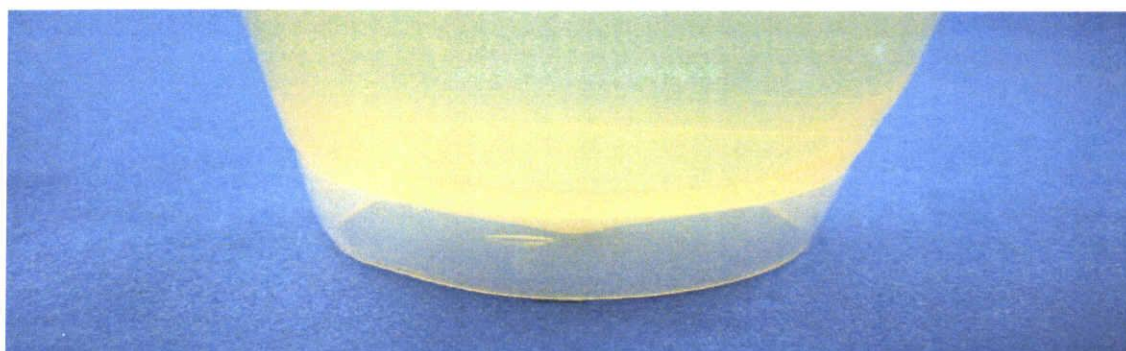
$\text{H}_2\text{SO}_4$



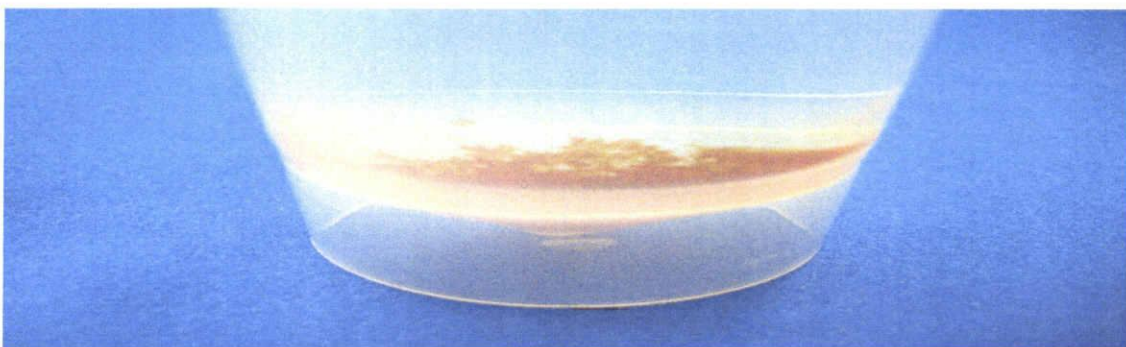
$\text{HNO}_3$

***Fig.8. Precipitation of pH8***

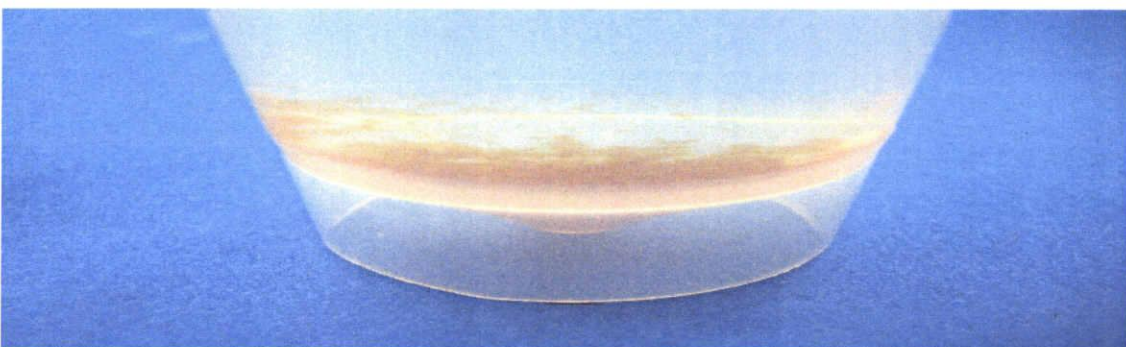




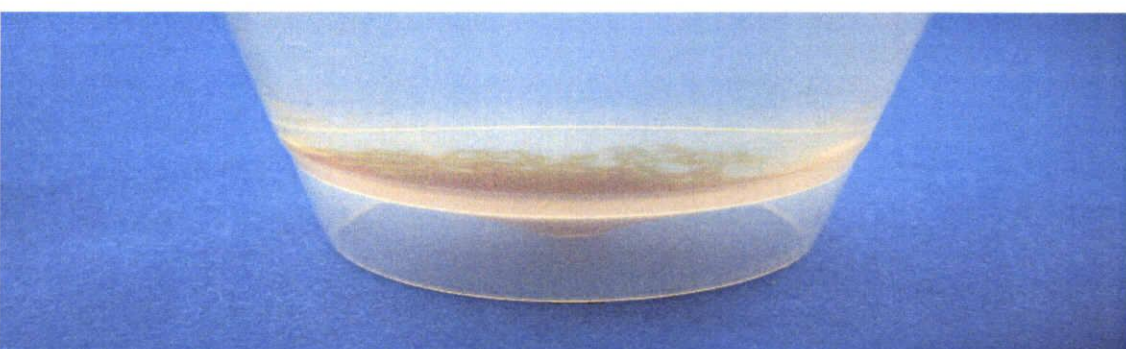
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$

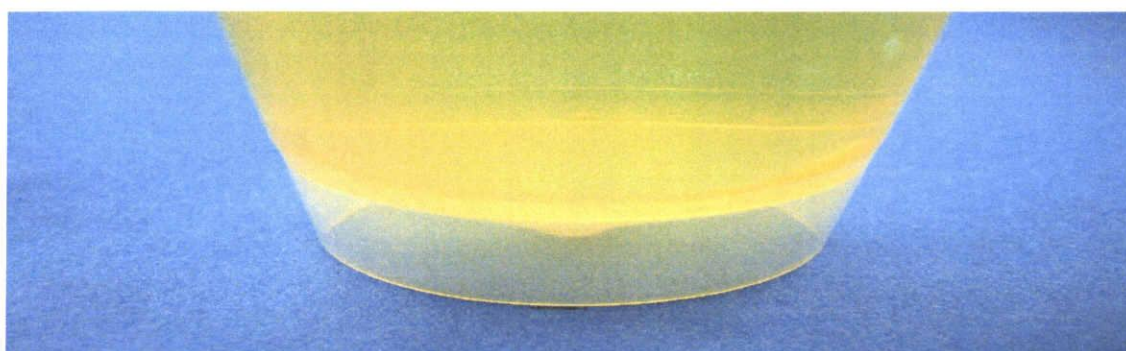


$\text{H}_2\text{SO}_4$

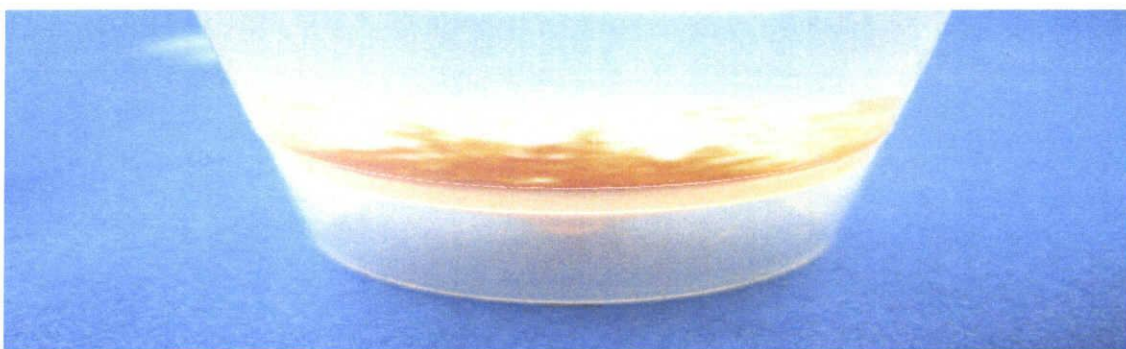


$\text{HNO}_3$

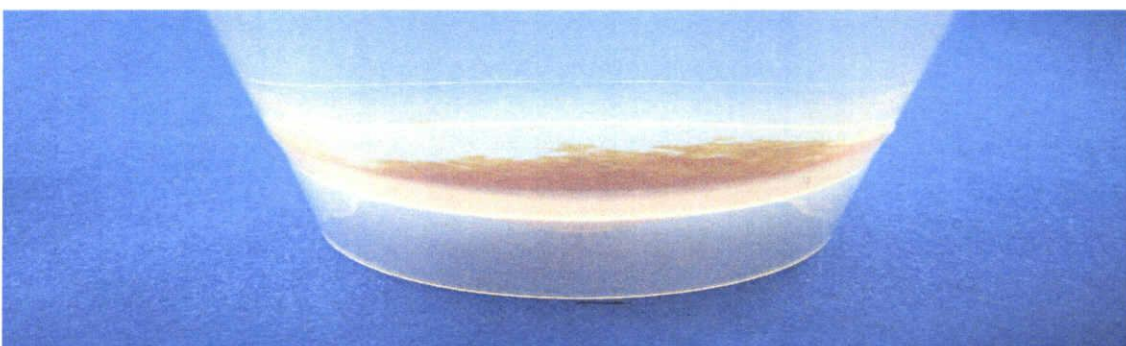
***Fig.9. Precipitation of pH9***



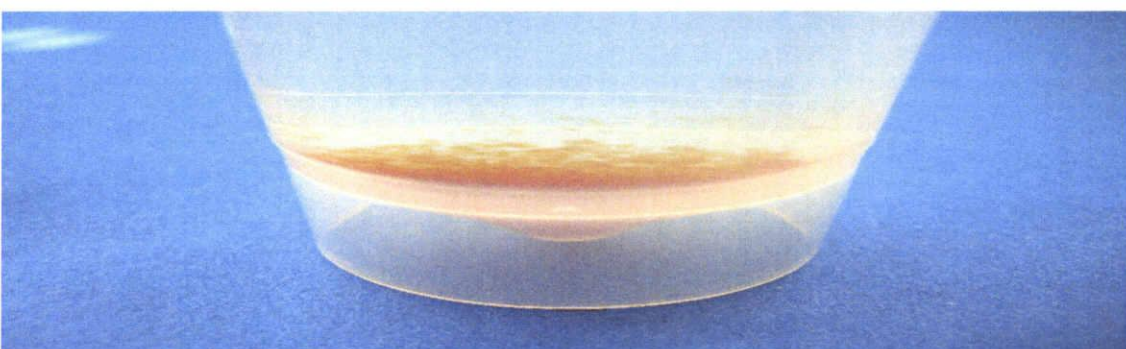
$\text{H}_3\text{PO}_4$



$\text{HCl}$

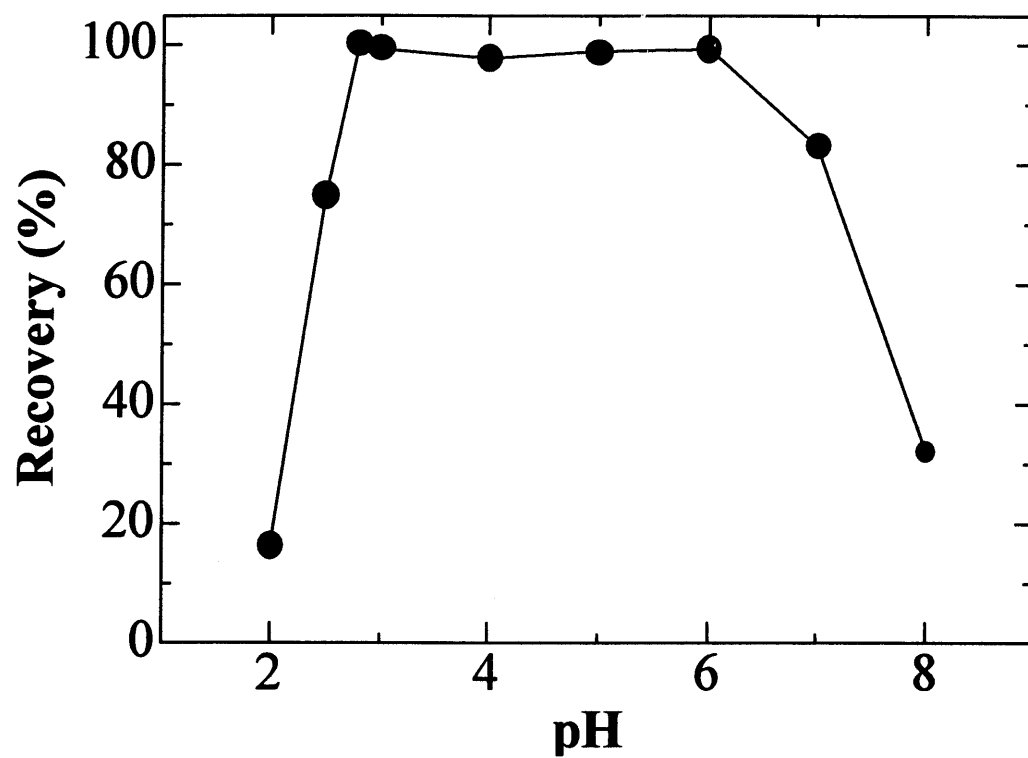


$\text{H}_2\text{SO}_4$



$\text{HNO}_3$

***Fig.10. Precipitation of pH10***



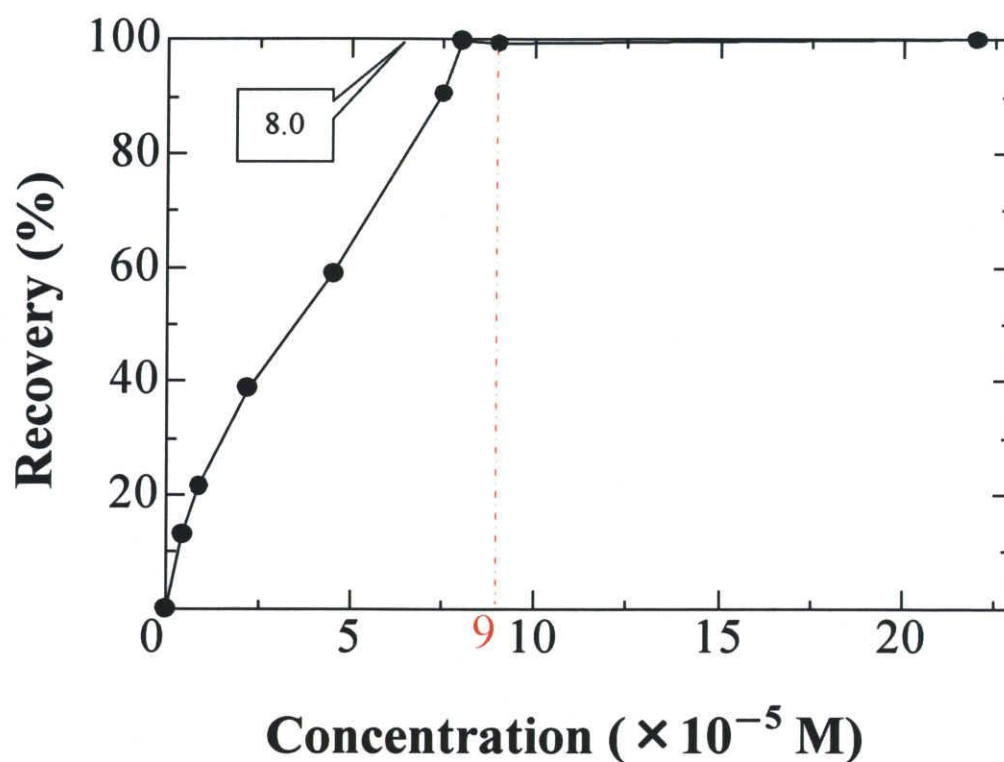
***Fig.11. Effect of pH***

In; 5 ng/mL

Fe ;  $9.0 \times 10^{-5}$  M

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;  $9.0 \times 10^{-4}$  M

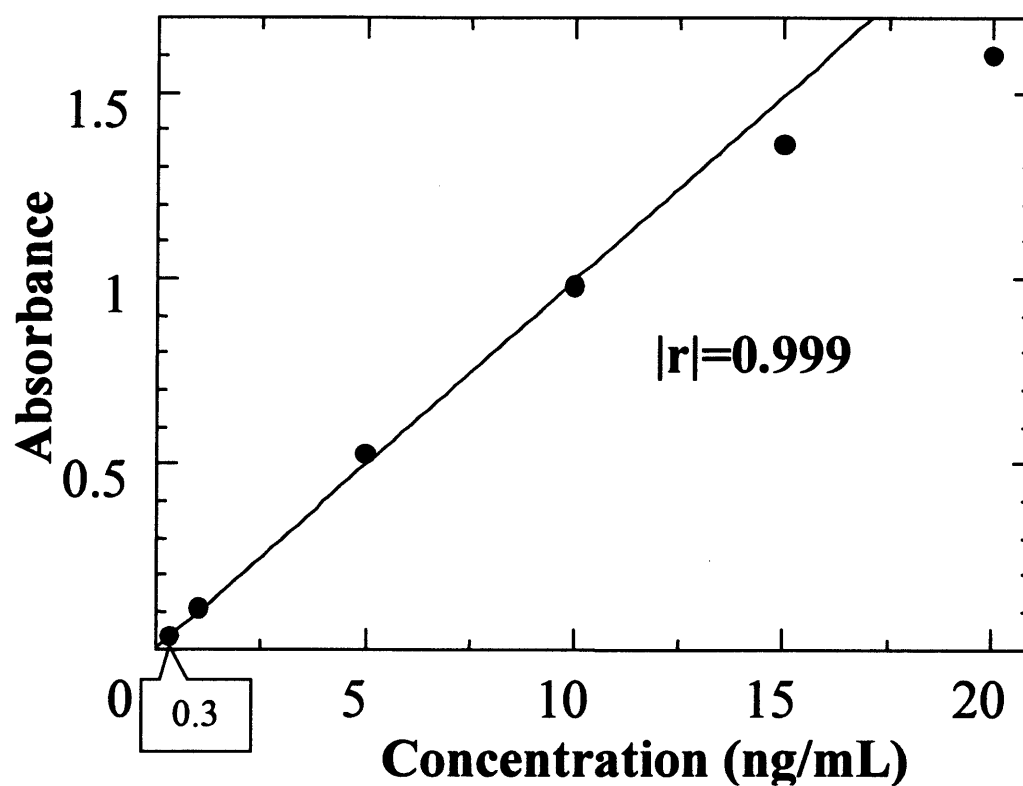




***Fig.12. Effect of Fe concentration***

In ; 5 ng/mL

pH ; 3 ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / Fe = 10



***Fig.13. Calibration curve***

In ; 0.3 – 20 ng/mL

Fe ;  $9.0 \times 10^{-5}$  M    pH ; 3

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ;  $9.0 \times 10^{-4}$  M

***Table 3. Effect of matrix elements on coprecipitation of In***

Interfering elements	Absorbance
In (5 ng/mL)	$0.528 \pm 0.023$
Al (2.5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.537 \pm 0.009$
Ca (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.541 \pm 0.009$
Co (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.542 \pm 0.012$
Cu (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.537 \pm 0.011$
Ga (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.537 \pm 0.025$
K (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.530 \pm 0.013$
Mn (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.538 \pm 0.012$
Na (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.536 \pm 0.015$
Na (50 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.534 \pm 0.020$
Ni (5 mg/mL)	$0.533 \pm 0.021$
Pb (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.507 \pm 0.010$
Zn (5 $\mu\text{g/mL}$ )	$0.525 \pm 0.039$

## **Application**

標準物質(Industrial sludge, SRM2782)



***Table 4. Determination of Indium in standard***

Concentration (mg/kg)	
Found	201±3
Reference value	238±70

n =4.

***Table 5. Certified Concentrations (Mass Fractions) for Selected Inorganic Constituents***

Element	mg/kg (dry mass basis)
As	166±20
Cd	4.17±0.09
Cr	109±6.0
Cu	2594±52
Pb	574±11
Hg	1.10±0.19
Mo	10.07±0.20
Ni	154.1±3.1
Se	1254±196
Zn	1254±196



***Table 6. Reference Concentrations (Mass Fractions) for Selected Inorganic Constituents.***

Element	mg/kg (dry mass basis)
Ba	254±24
Ce	1240±110
Co	66.3±4.8
Ga	35±10
In	238±70
La	58.1±2.4
Ag	30.6±4.7
Ti	880±90
Va	80±10
Element	% (dry mass basis)
Al	1.37±0.09
Ca	0.67±0.06
Fe	26.9±0.7
Mg	0.26±0.02
P	0.50±0.06
K	0.32±0.01
Na	1.30±0.05

***Table 7. Information Concentrations (Mass Fractions) for Selected Inorganic Constituents.***

Element	mg/kg (dry mass basis)
Sb	2
Eu	0.34
Ag	2.2
Hf	0.77
Li	5
Mn	300
Rb	23
Sm	1.3
Sc	3.4
Ta	0.73
Tb	0.48
Th	2.4
U	8.3
Yb	0.74
Y	10

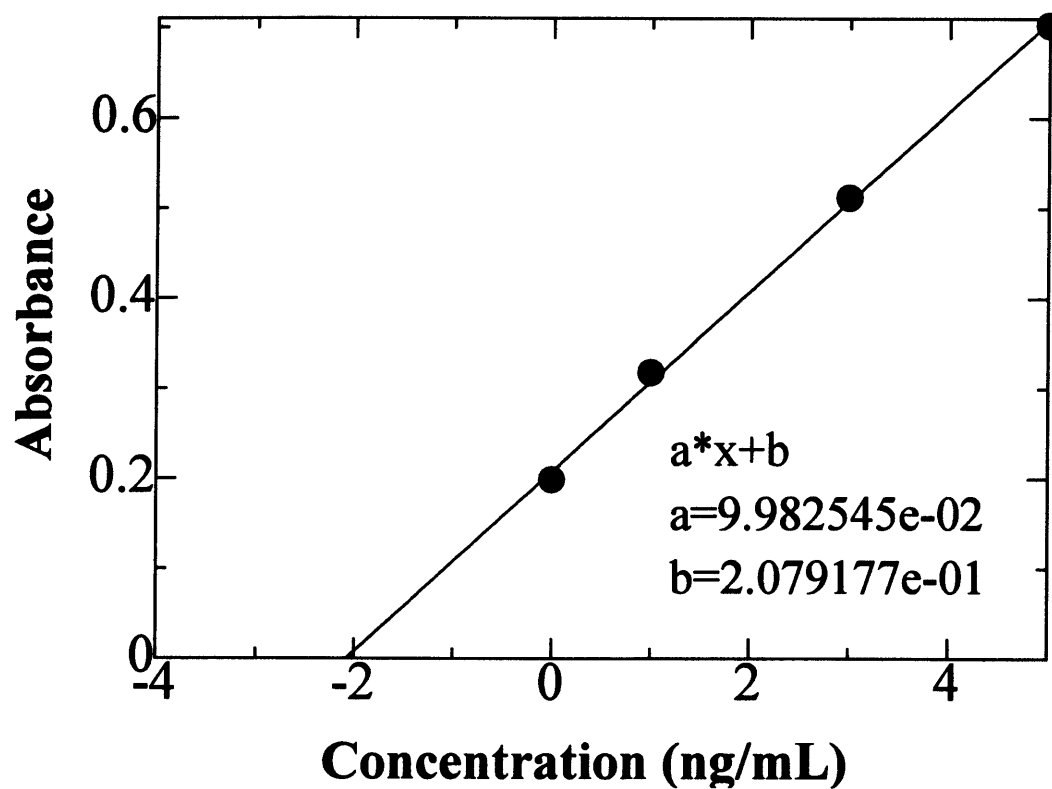
Element	% (dry mass basis)
C	2.1
Si	20.3
S	0.2

## **Application**

***Table8. Determination of Indium in industrial wastewater.***

Spiked (ng/mL)	Found (ng/mL)	Recovery (%)
—	$2.01 \pm 0.11$	
1	$3.05 \pm 0.20$	104
3	$5.02 \pm 0.23$	100
5	$7.02 \pm 0.06$	100

n =4.



***Fig.14. Standard addition method***

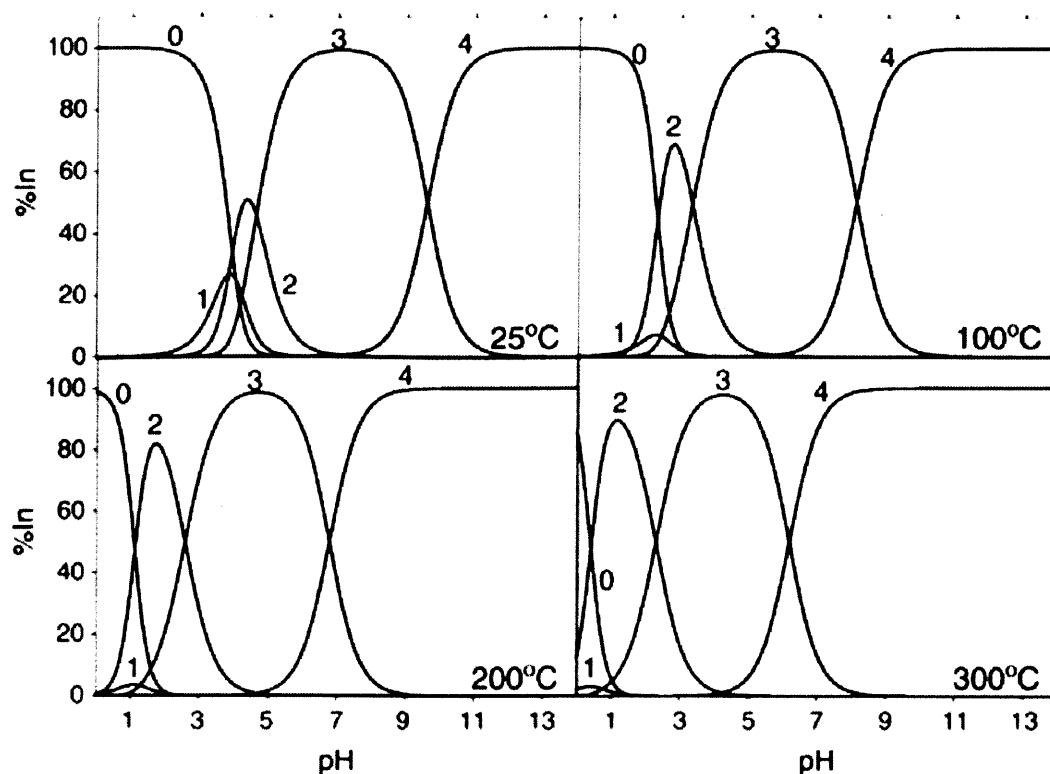
Added amount of In ; 1, 3, 5 ng/mL

Fe ;  $9.0 \times 10^{-5}$  M    pH ; 3

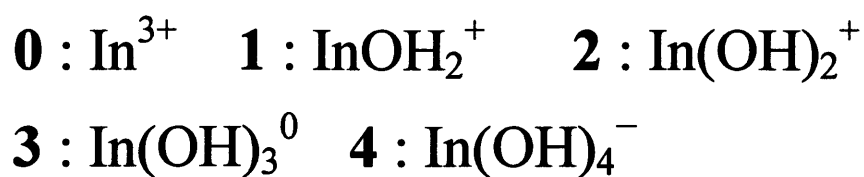
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ;  $9.0 \times 10^{-4}$  M

***Table9. Mass fraction of industrial wastewater.***

Element	Concentration
FePO <sub>4</sub>	62.2%
CH <sub>3</sub> COH	3.32%
HNO <sub>3</sub>	2.98%
In	288 mg/L
Al	182 mg/L
Sn	23 mg/L



***Fig 15. Distribution of mononuclear In-hydroxide species as a function of temperature and pH at SWVP and infinite dilution.***



## 第4章 結論

- ・リン酸鉄を共沈剤として用いた簡便かつ安価なインジウムの共沈／定量法を確立した。
- ・検出限界は 0.044 ng/mL で、ICP - AES よりさらに高感度であった。インジウムが 5 ng/mL のとき再現性は R. S. D で 4.4 %であった。
- ・標準物質中のインジウムを定量したところ、参照値の範囲内で定量することができた。
- ・本法を産業廃水中および環境水中のインジウムの定量に応用したところ、満足のいく結果が得られた。
- ・本法を応用することにより、工場廃水のオンライン工程管理が可能であると考えられる。



## 第 5 章 参考文献

- [1] H.Onishi : “Photometric Determination of Traces of Metals”, 4 th Ed., Part IIA, p.665 (1986) , (John Wiley).
- [2] F. W. E. Strelow, et al.: Talanta, 21, 1183 (1974).
- [3] W. F. Hillebrand, et al.: “Applied Inorganic Analysis”, 2nd Ed., p.481 (1953), (John Wiley)].
- [4] 上野景平 : “キレート滴定法”, 改訂第 14 版, p.318 (1972), (南江堂).
- [5] 鈴木正己 : “機器分析実技シリーズ 原子吸光分析法”, (1984), (共立出版).
- [6] T. M. Florence et al.: J. Electroanal. Chem., 56, 301 (1974).
- [7] 伊豆津公佑 : “トレースアナリシス”, 化学増刊 78, p.23 (1978), (化学同人)
- [8] A. J. Bard, ed. : “Electroanalytical Chemistry”, Vol.8,p.121 (1975), (Marcel Dekker).
- [9] JIS K 0119 (1986); JIS G 1256(1982).
- [10] E. P. Bertin : “Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis”, (1987), (Plenum Press).
- [11] R. Tertian, F. Claiss : “Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis”, (1982), (John Wiley).
- [12] 大野勝美ら: “X 線分析”, (共立出版).
- [13] 内山郁, 渡辺融, 紀本静雄 : “X 線マイクロアナライザ”, (1972), (日刊工業新聞社).
- [14] 福島啓義: “電子線マイクロアナリシス”, (1987), (日刊工業新聞社).
- [15] 日本アイソトープ協会編: “放射化分析による環境調査”, (1979), (日本アイソトープ協会).
- [16] 日本分析化学会編: “機器分析実技シリーズ 放射化分析法・PIXE 分析法”, (1986), (共

立出版).

- [17] 日下護ら: “化学総説”, No.29, p.43 (1980), (学会出版センター).
- [18] A.Benninghoven, et al.: “Secondary Ion Mass Spectrometry”, (1987), (John Wiley).
- [19] M.J.Southon, et al.: Springer Ser. Chem. Phys.,44 (SIMSV), 201 (1986)
- [20] Haraguchi et al. , Bull. Chem. Soc. Jpn.,72, 1163(1999)].
- [21] Taylor, B.N., "Guide for the Use of the International System of Units (SI)," NIST Special Publication 811, 1995 Ed., (April 1995).
- [22] Schiller, S.B. and Eberhardt, K.R., Combining Data from Independent Chemical Analysis Methods, Spectrochimical Acta, 46B (12), pp 1607-1613, (1991).
- [23] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed. ISO, Geneva, Switzerland, (1993): see also Taylor, B.N. and Kuyatt, C.E., "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST Technical Note, 1297, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., (1994).
- [24] T. Ashino and K. Takada : Determination of trace amounts of selenium and tellurium in nickel-base heat-resisting superalloys, steels and several metals by electrothermal atomic absorption spectrometry after reductive coprecipitation with palladium using ascorbic acid, Anal. Chim. Acta, 312, 157-163(1995)

## 第6章 文献目録

1. 『海底汚泥から生成した固化焼結体による重金属の吸着除去』  
千松勇・勝又英之・金子聡・鈴木透・太田清久  
第24回分析化学中部夏期セミナー 講演要旨集 p. 22
2. 『海底汚泥から生成した固化焼結体による重金属の吸着除去』  
千松勇・勝又英之・金子聡・鈴木透・太田清久  
第5回高山フォーラム 講演要旨集 p. 53
3. 『リン酸鉄(Ⅲ)共沈法によるインジウムの定量法の開発』  
千松勇・勝又英之・金子聡・鈴木透・太田清久  
第25回分析化学中部夏季セミナー 講演要旨集 p. 22
4. 『リン酸鉄(Ⅲ)共沈法によるインジウムの定量法の開発』  
千松勇・勝又英之・金子聡・鈴木透・太田清久  
第55回日本分析化学会年会 講演要旨集 p. 112

## 第7章 謝辞

本研究を行うにあたり、太田清久教授、金子聡助教授、勝又英之助手、中田敏技官、本学環境保全センターの鈴木透助手の諸先生方には多大な御協力、御指導いただき、心から御礼申し上げます。

様々な助言をしてくださった Md.Nurul Amin さん、Ahmed Dabwan さん、Mohammad Ariful Rahman さん、Ferzana Ferdousb さん、共に三年間頑張ってきた坂口裕紀くん、中尾英誉くん、研究室生活を支えてくださった佐田真希さん、杉井麻友子さん、杉本詩織さん、中浜克幸くん、Li Ning さん、研究室を盛り上げてくださった岡田季子さん、河本結香さん、種村麗さん、野田知子さん、林健介くん、久田翔太くん、福本拓海くん、松本智大くん、吉田直浩くんに感謝申し上げます。

学生生活を支えてくださった多くの方、今まで支えてくれた両親に深く感謝申し上げます。ありがとうございました。