Analytical Applications of the High Sensitive Polarograph (Part 2) Determination of Cadmium in High-purity Indium Metal

Hiroyosi Uehara

Mitsui Mining & Smelting Co.,
Central Research Laboratories.

1. 緒 言

インジウムがエーテルにより非常によく抽出されることは古くより知られているが¹⁾²⁾³⁾, この抽出法を応用してインジウム地金中のカドミウムを定量することを試みた。

この方法により従来より簡易に 1 ppm 程度迄のカドミウムの定量が行えるようになった。

2. 試薬および装置

カドミウム標準溶液：カドミウム地金(99.99%) 1.000g を硝酸約 10ml を用いて溶解し、1~2 分間煮沸し放冷後 1l としこの溶液を 10 倍および 100 倍にうすめ 100 μ g/ml および 10 μ g/ml の溶液をそれぞれ調製する。

臭化水素酸：関東化学特級（比重1.48）

ヨウ化カリウム：関東化学特級

イソプロピルエーテル：和光純薬 1 級

なお使用したポーラログラフは高感度ポーラログラフ（柳本製）および交直両用ポーラログラフ（柳本製）で、電解セルは通常の型のものを用い対極は水銀プールとした。

液温は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で滴下極は 1 M ヨウ化カリウム溶液で $t = 2.5\text{sec}$, $m = 1.57\text{mg/sec}$. である。

また抽出の際の振とう時間は 1 分間とした。

3. 実 験

3.1 抽出によるカドミウムとインジウムとの分離

3.1.1 臭化水素酸の濃度およびイソプロピルエーテルの使用量によるインジウ

高感度ポーラログラフの応用 (第2報)

高純度インジウム地金中の カドミウムの定量

上 原 博 義

三井金属鉱業株式会社
中 央 研 究 所

抽出率の変化

インジウムは臭化水素酸酸性でエーテル層に抽出されることはすでに知られているが、抽出に使用するイソプロピルエーテルの量および抽出のさいの臭化水素酸の濃度の影響についてしらべた。すなわち、インジウム 1g を臭化水素酸約 9ml に溶解したのち液量を約 20ml とする。その際臭化水素酸の濃度を 4, 5, 6 および 7 M と変え、また 1 回の抽出に使用するイソプロピルエーテルの量を 10ml としその使用回数を 1, 2, および 3 回とした場合のインジウムの抽出量（実際には抽出残量）についてしらべた結果を Fig.1 に示した。

この際カドミウムの定量に影響をおよぼさないインジウムの存在量は約 0.1%（約 1mg）でありこれをインジウムの許容量とした。

したがってインジウム 1g を使用した場合は Fig.1 よりわかるごとくその許容量以下となる条件は 5 M の臭化水素酸ではイソプロピルエーテル 30ml, 6 および 7 M の臭化水素酸ではイソプロピルエーテル 20 または 30ml である。

3.12 抽出操作によるカドミウムのロスについて

3.1.1 の実験結果よりインジウムは臭化水素酸-イソプロピルエーテルにより非常によく抽出されることがわかったが、この際の抽出によるカドミウムのロスについてしらべた。すなわち、臭化水素酸の濃度とカドミウムの量およびインジウムの量を変えて実験を行つた結果を Table 1 に示した。

Table 1 より抽出によるカドミウムのロスは

Fig. 1 HBr の各濃度に於ける In の抽出率 (残留率)

Table 1 臭化水素酸の濃度およびインジウムの影響

HBr (M)	Cd (μ g)	In (g)	測定量 (μ g)	誤差 (%)
5	100	0	106	+ 6
"	200	"	194	- 3
"	300	"	295	-1.7
"	100	1.0	105	+ 5
"	200	"	208	+ 4
"	300	"	299	-0.3
6	100	0	97	- 3
"	200	"	194	- 3
"	300	"	297	- 1
"	100	1.0	109	+ 9
"	200	"	205	+2.5
"	300	"	289	-3.7

ほとんどなく、インジウムの影響も見られない。また臭化水素酸は 5 M でも 6 M でも大差ない様である。

3.1.3 共存する他元素の挙動

インジウム地金中に含まれているカドミウム以外の不純物は主として鉄、鉛、銅、タリウム

錫、ニッケルであるがこのうち鉄とタリウムはインジウムと共にイソプロピルエーテルにより抽出される。

3.2 基礎液について

主成分のインジウムは抽出によりカドミウムと分離することが出来るが、なおカドミウムの 100 倍程度も存在しているので両者が分離出来るような基礎液を選ぶ必要がありここでは一般に知られている 1 M ヨウ化カリウムを基礎液として使用した⁴⁵⁾。この溶液におけるカドミウムの半波電位は $-0.75V$ (vs S.C.E.) である。

3.2.1 臭化水素酸および硫酸の影響

インジウムを抽出除去した溶液は主としてカドミウムを含む 5 M の臭化水素酸である。

これに直ちにヨウ化カリウムを加えても臭化水素酸の妨害によりカドミウムの波形は得られない。従つて臭化水素酸を除去する目的で硫酸 (1 + 1) を加えて蒸発乾固を行つた。この際直流ポーラログラフでは硫酸の残量が増加するに従つてカドミウムの波形が悪くなる。交流ポ

Fig. 2 硫酸の影響

a, b, c, d D.C. Polarogram, e, f, g, h A.C. Polarogram
(感度 $0.01\mu\text{A}/\text{mm}$) (A.C. 30mV , $200\sim$)

a, c: H_2SO_4 乾固 b, f: H_2SO_4 (1+1) 2ml

c, g: H_2SO_4 (1+1) 4ml d, h: H_2SO_4 (1+1) 6ml

1 ラログラフでは硫酸の量が相当多量になつても測定できなくなるようなことはないが、波高が次第に低くなる。

乾固した場合が波高は最も高いが同時に蓄電器電流も増加する。Fig. 2 にこの状態を示す。しかし硫酸の残量が多い程ヨウ化カリウムが分解される。

この結果加える硫酸の量はできるだけ少ない方がよい。従つてここでは硫酸 (1+1) の添加量は 3ml としできるだけ蒸発乾固を行つた。

3.2.2 共存する他元素の影響

基礎液に 1M ヨウ化カリウム溶液を用いた場合には鉄、銅、鉛、錫、タリウムおよびニッケルは勿論インジウムもその半波電位が、カドミウムのそれと 0.1V 以上離れているのでカドミウムの定量に妨害しないと考えられる。Table 2 にこれら不純物の影響を示した。

Table 2 よりこれらの共存元素の影響はほとんどないことがわかる。

4. 分析操作および分析結果

4.1 インジウム地金中のカドミウムの分析法

Table 2 不純物の影響

No.	不純物の量						添加量	定量値
	Fe (μg)	Cu (μg)	Pb (μg)	Sn (μg)	Tl (μg)	Ni (μg)	Cd (μg)	Cd
1	100	100	100	100	100	100	100	99.1
2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	100	84.6
3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	200	201.6
4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	200	199.0

試料 1g をビーカー (容量 100 ml) にはかりとり時計ザラでおおい臭化水素酸 9 ml を加えたのち徐熱して完全に溶解する。(この場合の試料溶液の臭化水素酸濃度は約 5M である。) この溶液を分液ロート (容量 100ml) に移し入れ、もとのビーカーは 5M 臭化水素酸約 10ml を用いて洗滌したのち、イソプロピルエーテル 10ml を加え 1 分間振とうする。

試料溶液はエーテル層と分離する。この際別に分液ロートを用意しておき分離される試料溶液はこれに受ける。これに再びイソプロピルエーテルを前回と同量加え、前回の操作を繰返して行う。この操作を合計 3 回行つた後使用した

エーテル層は全部を一緒にして分液ロートに移し入れ、これに 5 M 臭化水素酸を 5ml を加え 1 分間振とうしてエーテル層を洗滌した後分液する。

この操作を 2 回繰返して行い、この洗滌に使用した臭化水素酸は試料溶液に合する。これに硫酸 (1 + 1) 約 3ml を加え、加熱蒸発してほとんど乾固する。放冷後これに水約 10ml を加えて加温し、塩類を溶解したのち 50ml のメスフラスコに移し入れ、5 M ヨウ化カリウム溶液 10ml を加え、水を用いて正しく 50ml とする。

この溶液の一部を電解瓶に移し入れ窒素ガスを約 10 分間通じて溶存酸素を追い出したのち恒温槽中で -0.1 ~ -0.6V 間のポーログラムを求める。

4.2 分析結果

以上の分析方法によりカドミウムの定量を行った結果を Table 3 に示す。

Table 3 分 析 結 果

試 料	Cd %	備 考
Tadanac	0.011*	Tadanac の分析結果
99.95% In	0.011*	Cd 0.01%
Tadanac	0.00023	Tadanac の分析結果
99.999% In	0.00017	Cd 0.0002%
M 社製品 (A)	0.0082*	
M 社製品 (B)	0.0015.*	
M 社製品 (C)	0.0003	

*印は直流ポーログラフ使用。

文 献

- 1) I. Wada and R. Ishi : Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 34, 787 (1938)
- 2) S. Kitahara : Repts. Sci. Res. Inst. (Japan), 25, 165 (1949)
- 3) F.A. Pohl und W. Bonsels : Z. Anal. Chem. 108, (1957)
- 4) A.A. Vlcek : 無機復極剤半波電位表 (1956)
- 5) 松前 : 名古屋工業技術試験所報告. 3 巻, 12, 昭和 29 年

(Received May 25, 1959)

会 告

高感度ポーログラフ研究会 (東京)

前号会告でお知らせ致しました上記研究会について 6 月 22 日あらためて発足打合せ会が東京都神田学士会館で開かれ、委員会の研究部会として今後の具体的活動について協議されました。本研究会の参加者には委員会に加入していただき (会誌講読)、その活動内容は高感度ポーログラフ分析に関する研究、又はそれに関連した研究を行っている者によつて構成し、高感度ポーログラフ分析を中心とし、必要に応じて他の高感度分析法について討論する様な会にすることになりました。具体的な事業としてはさしあたり、集談会、ゼミナー、文献紹介等を行い、次第にそし活動を広めると共に、出来るだけ有効な研究会になる様、企画を進めていく予定になっています。研究会の記録は本誌に掲載されることになっています。

研究会の連絡場所としては東京工業試験所にお預いし、同所の青木文雄、竹盛次男の両氏に中心的な世話人として今後の会の運営について御世話願う予定になっています。

Dr. R. Pribil 講演会

チエコスロバキアの R. Pribil 博士が今秋来日されることになりました。現在その日時は未定ですが、一応ポーログラフ討論会の時に特別講演をお願いする予定にしております。御期待下さい。