ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法による 底質試料中のコバルトの定量

小倉 光夫, 河本 清高*

神奈川県環境科学センター (〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮1-3-39)

*バリアンテクノロジーズジャパンリミテッド

(〒108-0023 東京都港区芝浦4-16-36 住友芝浦ビル)

[平成16年 9 月10日受理]

Determination of Cobalt in Environmental Sediments by ICP/AES and ICP/MS

Mitsuo OGURA and Kiyotaka KOHMOTO *

Kanagawa Environmental Research Center

(1-3-39 Shinomiya, Hiratsuka, Kanagawa 254-0014)

* Varian Technologies Japan Ltd.

(4-16-36 Sumitomo Shibaura Bldg., Shibaura, Minato, Tokyo 108-0023)

[Received September 10, 2004]

Summary

A precise and simple method was developed for the determination of cobalt in environmental sediments. The sample was digested with HF/HNO₃/HClO₄, then cobalt was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP/AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). Determination of cobalt by ICP/AES was done at the 230.786nm emission line using In (325.906nm) as internal standard element and ⁵⁹Co was done using ¹⁰³Rh as internal standard element by ICP/MS.

Analytical results by ICP/AES and ICP/MS of 12 certified reference materials (CRMs: soil, sediment, rock and coal fly ash) showed good agreement with the certified or recommended values. However the results of two CRMs gave slightly lower values than the reference or recommended value probably because of incomplete decomposition. Analytical results by ICP/AES and ICP/MS agreed each other in all of the 14 CRMs.

The precision for the determination of cobalt by ICP/AES and ICP/MS (relative standard deviation at 5 determinations) was 1.4~3.7 % when two CRMs were analyzed.

The concentration of cobalt in river sediments in Kanagawa prefecture were detected in the range from 24~30 µg/g (average 27 µg/g).

Key words: determination of cobalt, ICP/AES, ICP/MS, environmental sediment

1. はじめに

平成11年に公布された PRTR 法 (化学物質排出把握管

理促進法) では354種の化学物質が第1種指定化学物質となり、コバルト (Co) もその指定を受けた。Co はビタミン B₁₂ の骨格元素で悪性貧血の治療の有効な薬として

知られているが、一方 IARC（国際がん研究機関）の発ガン性評価では2Bに分類されてその疑いが指摘されているほか、心筋障害や甲状腺障害を引き起こすと言われている。Co 及びその化合物は磁性合金、高速度鋼、耐摩耗性耐腐食性合金、触媒、顔料、化学合成の原料、インク、ガラスの着色剤など幅広い用途を持っている。

Coの定量法として吸光光度法¹⁾、フレイム原子吸光法¹⁾、電気加熱原子吸光法²⁻⁷⁾、ICP 発光分光分析法^{7,8)}及びICP 質量分析法^{7,9-12)}などが報告されている。これらの中で、電気加熱原子吸光法は高感度で、高濃度のマトリックスを含む試料への適用性に優れているが、最適測定条件の設定に種々の検討が必要である。また、吸光光度法は操作が煩雑で検量線の直線域が狭く、フレイム原子吸光法は測定感度が不十分である。

そこで、高感度で検量線の直線域の広い ICP 発光分光分析法 (ICP/AES 法) 及び ICP 質量分析法 (ICP/MS 法) による底質等固体環境試料中の Co 分析の、簡便で正確な分析法の確立を目的に検討を行った。

2. 実験

2. 1 試薬

コバルト標準溶液は、関東化学製の原子吸光分析用標準溶液 (1,000mg/ℓ) を用い、硝酸濃度が0.25mol/ℓとなるように希釈して調製した。インジウム溶液 (100mg/ℓ) は和光純薬製原子吸光分析用標準溶液 (1,000mg/ℓ) を

用い、またロジウム溶液 (2.5mg/ℓ) は関東化学製の原子吸光分析用標準溶液 (1,000mg/ℓ) を用い、それぞれ硝酸濃度が0.25mol/ℓとなるように添加し、希釈した。ロジウム溶液は用時100μg/ℓ (0.25mol/ℓ硝酸溶液) となるように希釈した。

硝酸、過塩素酸及びフッ化水素酸は関東化学製超高純度試薬 (Ultrapur) を、その他の試薬は特級規格品を用いた。水はヤマト科学製 Auto Still WG222及び Autopure WR600G (18.2M Ω・cm) で精製したものをを用いた。

2. 2 装置と測定条件

ICP 発光分光分析装置は、バリアン製 VISTA-MPX を、ICP 質量分析装置は横河アナリティカルシステムズ製 HP4500を用いた。測定条件を Table 1 に示した。

2. 3 試料

環境標準試料は105～110℃ で3時間乾燥し、デシケータ中で放冷後量り取った。実環境試料として、底質を用いた。底質は採取後、小石や異物を取り除いた後、ろ紙上に広げて時々かき混ぜながら約18時間風乾して水分を除去した。これを105～110℃ で3時間乾燥後、めのう製乳鉢で細かく粉碎し、デシケータ中で放冷後量り取った。

2. 4 試料の分解

(a) フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸分解法 試料1.00gを

Table 1 Operating conditions for ICP/AES and ICP/MS instruments

ICP/AES Varian Vista-MPX	
RF power	1.2 Kw
Plasma gas	15.0 ℓ/min.
Auxiliary gas	1.5 ℓ/min.
Nebulizer gas	0.75ℓ/min.
Observation height	10 mm above work coil
Sample uptake rate	1 ml/min.
Integration	30 second
Repetition	3 times
Analytical lines	Co 230.786nm In 325.609nm
ICP/MS Yokogawa Analytical Systems HP4500	
RF power	1.5 Kw
Plasma gas	15.0 ℓ/min.
Auxiliary gas	1.5 ℓ/min.
Nebulizer gas	1.3 ℓ/min.
Sampling depth	5mm
Sample uptake rate	0.35ml/min.
Measurement point	3 points/peak
Integration time	1.0 sec/point
Repetition	3 times
Mass number	Co 59 Rh 103

テフロンビーカーに量り取り、水少量と硝酸10mℓを加えて砂浴上(約120℃)で加熱分解後硝酸10mℓと過塩素酸2 mℓを加えて加熱を続け、徐々に温度を上げ、白煙を発生させた。次いでふっ化水素酸10mℓを加えて加熱分解し、白煙を発生させた。更にふっ化水素酸10mℓを加えて加熱し、ほとんど蒸発乾固した。これに2.5mol/ℓ硝酸10mℓと水約20mℓを加えて1時間加熱溶解し、放冷後ガラス製メスフラスコに移し水で100mℓ定容とした。

(b) 硝酸/塩酸分解法 試料2.00gをビーカーに量り取り、底質調査方法¹³⁾に準じて分解し、2.5mol/ℓ硝酸10mℓと水約20mℓを加えて1時間加熱溶解し、放冷後メスフラスコに移し水で100mℓ定容とした。本法は、実環境底質試料の分解に用いた。

2. 5 定量操作

2.4 (a) 及び (b) で調製した試験溶液について、ICP/AES 法及び ICP/MS 法でコバルトを定量した。ICP/AES 法では、溶液10mℓを分取し、100mg/ℓ In (インジウム) 溶液 1 mℓを添加し、内標準添加検量線法で定量した。一方 ICP/MS 法では、溶液を10倍希釈 (0.25mol/ℓ硝酸溶液) 後、100 µg/ℓ Rh (ロジウム) 溶液をオンラインで試料溶液と共に導入し、⁵⁹Co/¹⁰³Rh 比から内標準添加検量線法で定量した。

3. 結果と考察

3. 1 ICP-AES 法測定条件の検討

ICP-AES 法による Co 分析では、最も感度の高い波長

238.892nmでは鉄238.863nmのスペクトル干渉が大きく使えないことが判った。そこで Co 0.2mg/ℓ標準溶液に通常底質中に存在すると考えられる主成分元素等 (Si, Al, Fe, Na, K, Ca, Mg, Mn, Ti, P, V, Cr, Ni) を100mg/ℓとなるように添加し、Co 228.616nm^v, 230.786nm の2波長についてスペクトル干渉の有無を調べた。その結果、228.616nm に対して Ti 228.622nm¹⁰⁾が、230.786nm に対し Ni 230.778nm¹⁰⁾が干渉することが判明した。その干渉の度合は、前者で100mg/ℓ Ti では0.16mg/ℓ Co 相当量で、環境底質中の Ti 濃度は平均約0.4%程度¹⁵⁾と考えると、6.3 µgCo/g に相当すると推計された。一方、後者では100mg/ℓ Ni では0.13mg/ℓ Co 相当量で、環境底質中の Ni 濃度は平均30 µg/g 程度¹⁶⁾と考えると、0.039 µgCo/g に相当すると推計された。後述のように底質中の Co 濃度が10~35 µg/g の場合には、Co228.616nm による定量では Ti の干渉は無視できず、不適切と考えられた。一方、230.786nm での定量では、Ni による干渉は実際上問題ないことが明らかになった。

また物理干渉を補正するため、In (325.609nm) を内標準元素とすることとした¹⁷⁾。

3. 2 ICP/MS 法測定条件の検討

3. 2. 1 ICP/MS 法測定に及ぼす酸濃度の影響

Co10 µg/ℓ 標準溶液について硝酸または過塩素酸の濃度をそれぞれ0.05から1.0, 0.005から0.1mol/ℓに変えて ICP/MS 装置に導入し、Co イオン強度の変化を調べた (Fig. 1)。その結果いずれの酸でもその濃度が増すとイ

Fig. 1 Effect of acid concentration on the ion intensity of Co and intensity ratio of Co/Rh for ICP/MS

- perchloric acid :intensity
- nitric acid :intensity
- perchloric acid :intensity ratio
- nitric acid :intensity ratio

オン強度は低下し、特に過塩素酸ではその低下は著しく、 0.1mol/l では 0.005mol/l に比べ26%の減少を示した。硝酸でも 1.0mol/l では 0.05mol/l に比べ11%の減少となった。この結果から、ICP/MSに導入する際は、溶液の酸濃度はできるだけ低くまた一定にすべきであるが、2.4で述べた蒸発乾固後硝酸による加熱溶解の際に残留物の溶解が不十分となる懸念がある。また定量時、溶液のマトリックス濃度を 1000mg/l 以下にするため10倍に希釈するが、その溶液の安定性を確保するためにはある程度の酸濃度が必要である。そこで、酸濃度等の差異を補正するため、内標準元素の添加効果を調べた。内標準元素として ^{59}Co と質量数の近い ^{45}Sc 、 ^{71}Ga 、 ^{89}Y 等が考えられたが、それらはいずれも底質中などには数十 $\mu\text{g/g}$ オーダーで存在するので ^{103}Rh を用いることとした。 $100\mu\text{g/l}$ Rh 溶液をオンラインでCo溶液と共に導入し、Co/Rhの強度比を調べたところ、Fig.1に示すように一定の強度比が得られることが明らかになった。この結果から、ICP/MSへの導入時の酸濃度を 0.25mol/l 硝酸溶液とした。

3. 2. 2 質量スペクトル干渉

^{59}Co に干渉すると考えられるのは $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{OH}$ 、 $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$ の多原子イオン¹⁹⁾及び ^{118}Sn の2価イオンである。そこで、それらによる干渉の程度を検討した。

$\text{Ca}100\text{mg/l}$ 溶液をICP/MSに導入し、 59amu におけるCo相当量を測定したところ、 $0.008\mu\text{g/l}$ に相当する ^{59}Co のイオン強度が観察された。また、 $\text{Mg } 3\text{ mg}$ を含む溶液に①過塩素酸 1 ml 、②塩酸 5 ml と過塩素酸 1 ml を添加し、それぞれ砂浴上で加熱し、過塩素酸の白煙がほとんど発生しなくなるまで濃縮後 0.25mol/l 硝酸 15ml に溶解し、ICP/MSに導入して 59amu におけるCo相当量を測定したところ、①では $0.08\mu\text{g/l}$ に、②では $0.13\mu\text{g/l}$ に、それぞれ相当する ^{59}Co のイオン強度が観察された。その干渉の度合は、環境底質中のMg濃度が平均約 1.6% 程度¹⁵⁾と考えると、後者では $0.01\mu\text{gCo/g}$ に相当すると推計された。

さらに、 $\text{Sn } 1\text{ mg/l}$ の溶液をICP/MSに導入し、同様に調べたところ $0.05\mu\text{g/l}$ 相当のイオン強度を示した。

これらによる干渉の程度は、 1 g の試料を分解し、 100ml とする2.4(a)の操作及び2.5を行う場合に推定される溶液中のコバルト濃度 $10\sim 35\mu\text{g/l}$ と比べ、いずれも無視できることが明らかになった。

3. 3 標準試料のコバルト分析結果

種々の媒体から調製された14種の環境標準試料について2.4(a)、2.5で定量したCo分析結果をTable 2に示した。ICP/AES法及びICP/MS法による各標準試料のCo分析値は、NIST2710及びJSO-2試料以外ではいずれも保証値、推薦値等と良く一致した結果が得られた。ま

た、両分析法の分析値も互いに良く一致した。

しかし、鉛 5532、ヒ素 626、水銀 $32.6\mu\text{g/g}$ 等を含む高度に重金属類に汚染された土壌試料であるNIST2710 (Montana Soil, Highly Elevated Trace Element Concentrations)では、両分析法とも参考値($10\mu\text{g/g}$)と比べ低値となった。これは試料の分解またはCoの溶解が不十分であったことが一因と考えられた。なお、本試料はICP/AES法による定量では、 $\text{In}325.609\text{nm}$ による補正では高濃度(1.01%)に含まれているMnによる干渉を受けたため、 $\text{In}303.936\text{nm}$ を用いた。

また、JSO-2でも両分析法とも低値となった。本試料は関東ローム層から採取した黒ボク土に31元素の標準試薬を人工的に添加して調製された標準試料で、CoはCoO(43.6%)と Co_3O_4 (56.4%)の混合物であり、フッ化水素酸を含む無機酸分解では完全に溶解しないのでアルカリ融解法が必要とされており²⁰⁾、本法では分解が不十分であったものと考えられた。

なお、これら2試料でもICP/AES法とICP/MS法の分析値は一致していた。

5回の全操作に亘る繰り返し分析精度は、NIST2709ではICP/AES法で3.7%、ICP/MS法で2.1%、MESS-2ではそれぞれ2.1%、1.4%で、いずれも5%未満と良好であった。

3. 4 河川底質試料のコバルト分析

神奈川県内から採取した河川底質試料について、2.4(a)及び(b)法で分解し、2.5法で定量したCo分析結果をTable 3に示した。底質中のCo濃度は、 $\text{HF/HNO}_3/\text{HClO}_4$ 分解法では $24\sim 30\mu\text{g/g}$ で平均 $27\mu\text{g/g}$ 、 HNO_3/HCl 分解法で $10\sim 23\mu\text{g/g}$ で平均 $17\mu\text{g/g}$ であった。後者によった場合の分析値は全量分析値と考えられる前者に比べ $38\sim 79\%$ (平均61%)に相当し、試料によってけい酸塩骨格中に含まれるCo濃度に差が見られた。

一方、ICP/AES法とICP/MS法による分析値はいずれの試料でも一致した結果が得られた。

3. 5 ICP/AES法とICP/MS法の比較

定量限界は空試験値の 10σ から算出すると、本研究で用いた標準的な測定では、ICP/AES法で溶液中 $6.1\mu\text{g/l}$ 、試料中 $0.61\mu\text{g/g}$ 、ICP/MS法ではそれぞれ $0.016\mu\text{g/l}$ 、 $0.016\mu\text{g/g}$ であった。従って、感度的にはICP/MS法の方がICP/AES法に比べ約40倍高いが、前法では10倍程度の希釈が必要なこと及び3.3及び3.4の結果から環境固体試料中のCo濃度は概ね $10\sim 35\mu\text{g/g}$ であることから、両法とも実用性が高いと考えられた。

また、14環境標準試料の分析結果はいずれも誤差の範囲内で良く一致しており、繰り返しの分析精度もいずれも5%未満と良好であった。さらに、操作の簡便性の観

Table 2 Determination of cobalt in certified reference materials

Sample	Certified value or Recommended value*	(μg/g)	
		Analytical method	
		ICP/AES	ICP/MS
NIST ^a			
San Joaquin Soil (NIST2709)	13.4 ± 0.7	13.5 ± 0.5 (n=5)	13.8 ± 0.3 (n=5)
Montana Soil (NIST2710)	(10) ^d	9.06	9.25
Montana Soil (NIST2711)	(10) ^d	10.2	10.6
Buffalo River Sediment (NIST2704)	14.0 ± 0.6	14.1	14.2
NRC ^b			
BCSS-1 (sediment)	11.4 ± 2.1	11.6	11.4
MESS-2 (sediment)	13.8 ± 1.4	14.1 ± 0.3 (n=5)	14.0 ± 0.2 (n=5)
GSJ ^c			
JSd-3 (sediment)	12.7*	13.0	12.2
JLK-1 (sediment)	18*	18.2	18.2
JA-3 (rock)	21.1*	20.7	20.8
JB-3 (rock)	34.3*	35.6	36.5
JG-3 (rock)	11.7*	11.6	11.7
JCFA-1 (coal fly ash)	37.4*	35.8	38.1
JSO-1 (soil)	32 ± 1	32.7	32.2
JSO-2 (soil)	1071 ± 4	984	979

^a National Institute of Standard and Technology, U.S.A ^b National Research Council, Canada

^c Geological Survey of Japan, Japan ^d Value is information only, and is not certified

Table 3 Determination of cobalt in environmental sediments in Kanagawa prefecture

Sampling location of sediment		(μg/g)			
		Analytical method			
		ICP/AES		ICP/MS	
		HF/HNO ₃ /HClO ₄	HNO ₃ /HCl	HF/HNO ₃ /HClO ₄	HNO ₃ /HCl
Sakai River	Tsuruma Bridge	24.0	14.7	24.4	14.9
	Oomichi Bridge	29.0	22.5	28.8	22.7
Sagami River	Samukawa	27.1	21.1	26.9	21.5
Kaname River	Hanamizu Bridge	29.7	17.6	29.9	17.2
Sakawa River	Iizumi	27.2	14.9	27.1	15.0
Hayakawa River	Hayakawa Bridge	27.1	10.2	26.4	10.1

点からも実用上優劣はつけ難かった。

要 約

底質等環境試料中のコバルト (Co) の正確で、簡便な分析方法を検討した。固体試料1.00gをフッ化水素酸/硝酸/過塩素酸で分解し、ICP 発光分光分析法及びICP 質量分析法でCoを定量した。前法ではインジウム (In325.609nm) を内部標準元素としCo230.786nmで、後者ではロジウム (¹⁰³Rh) を内部標準元素として⁶⁰Coで、それぞれ定量した。

ICP 発光分光分析法及びICP 質量分析法によって、14種の環境標準試料(土壌、底質、岩石、飛灰)中のCoを分析したところ、分解が不十分と考えられた2試料でやや低値となった以外はいずれも保証値等と良く一致する結果が得られた。また、両分析法の分析値も互いに良く一致した。繰り返し分析精度は、1.4~3.7%であった。

神奈川県内の河川底質中のCo濃度は24~30 µg/g(平均27 µg/g)であった。

文 献

- 1) JIS K 0102-1988 60.
- 2) 鶴澤 惇, 三田真司, 岩本葉子, 吉村 担, 奥谷忠雄: 1. 2-シクロヘキサジジオキシム担持活性炭濃縮/メタル炉原子吸光法による天然水中の微量コバルトの定量, 分析化学, **39**, 493-496 (1990)
- 3) 川井秀芳, 片山嘉男, 二宮康雄, 奥田 潤: 直接導入-黒鉛炉原子吸光法によるポリエチレンテレフタレートフィルム中の微量金属の定量, 分析化学, **43**, 1193-1196 (1994)
- 4) 長谷川信一, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 長谷川良佑: 黒鉛炉原子吸光法によるジルコニウムおよびモリブデン中の微量 Pb, Mn および Co の定量, 日本金属学会誌, **58**, 23-29 (1994)
- 5) 平田静子, 北川直幸, 宮地和夫: オキシンを固定化したキレート樹脂による海水中的コバルトの定量, 中国工業技術研究所報告, **44**, 33-37 (1995)
- 6) 伊藤純一, 小俣雅嗣, 近藤嘉宏: キレート樹脂を用いる銅, ニッケル, コバルト及びカドミウムのマイクロメンブランフィルター捕集濃縮とその直接灰化原子吸光法, 分析化学, **45**, 859-863 (1996)
- 7) 南 尚嗣, 広富紀江, 井上貞信, 厚谷郁夫: 黒鉛炉原子吸光分析法による岩石試料中の微量コバルトの定量と誘導結合プラズマ発光分析法及びマイクロ波誘導結合プラズマ質量分析法との比較, 分析化学, **45**, 333-340 (1996)
- 8) Schramel, P.: Determination of some additional trace elements in certified standard reference materials (soils, sludges, sediment) by ICP-emission spectrometry. *Fresenius Z Anal. Chem.*, **333**, 203-210 (1989)
- 9) Balaram, V.: Characterization of trace elements in environmental samples by ICP-M. *Atomic Spectroscopy*, **14**, 174-179 (1993)
- 10) 藤森英治, 稲垣和三, 原口紘彦: プラズマ分光法による生体試料の多元素定量分析, 分析化学, **48**, 57-67 (1999)
- 11) 衛 蓉, 池田克弥, 竹内章浩, 定免 慶, 山中克仁, 猿渡英之, 原口紘彦: 誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法による湖底堆積物試料の多元素定量分析, 分析化学, **48**, 365-375 (1999)
- 12) 関本紋乃, 堀江健作, 松本友和, 原口紘彦: 誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法による堆積物と粘土試料の多元素定量分析, 分析化学, **51**, 1075-1084 (2002)
- 13) 環境省: 底質調査方法 水質保全局長通達(昭和63年環水管第127号) (1988)
- 14) Winge, R.K., Fassel, V.A., Peterson, V.J. and Floyd, M.A.: Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy an atlas of spectral information, pp267, pp353-354, elsevier (1985)
- 15) 小倉光夫, 橋本直子: ICP 発光分析法による底質中の主成分元素逐次分析, 神奈川県環境科学センター研究報告, **17**, 1-4 (1994)
- 16) 小倉光夫, 越名浩史, 石井洋, 松延武: 神奈川県内の底質汚濁の現況と主成分分析法による汚濁要因の評価, 神奈川県環境科学センター研究報告, **14**, 1-11 (1992)
- 17) 小倉光夫, 河本清高: 湿式酸分解/ICP 発光分析法による環境試料中のほう素の定量, 環境化学, **13**, 165-170 (2003)
- 18) 小倉光夫: 誘導結合プラズマ質量分析法による環境試料中のガリウムとインジウムの定量, 環境化学, **11**, 205-210 (2001)
- 19) ISO17294-2 Water quality-Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) Part 2: Determination of 62 elements (2003)
- 20) 寺島 滋, 今井 登, 富永 衛, 平田静子, 谷口政碩: 地質調査所土壌標準試料 JSO-2の調製, 分析化学, **49**, 319-324 (2000)