岩手県環境保健研究センター
［対象媒体：水質］

コバルト

Cobalt

【対象物質の構造】

Cobalt　CAS 番号：　7440-48-4　Co

【物理化学的性状】

物質名	原子量	融点 (°C)[1]	沸点 (°C)[1]	比重 (g/cm^3)[1]	蒸気圧 (mmHg)[2]	溶解性[1]
コバルト	58.93	1493	2870	8.92 (20°C)	approx.0	insoluble

1) Hazardous Substances Data Bank (HSDB)
2) The Canadian Centre for Occupational Health and Safety (CCOHS) CCINFO

【毒性、用途等】

〔毒性〕[1]

健康影響	急性毒性	経口：	LD_{Lo}：1500 mg/kg[3]（ラット）
			LD_{50}：6170 mg/kg[3]（ラット）
			LD_{Lo}：750 mg/kg[3]（ウサギ）
		静脈内注射：	LD_{Lo}：100 mg/kg[3]（ラット）
			LD_{Lo}：100 mg/kg[3]（ウサギ）
		腹腔内注射：	LD_{Lo}：250 mg/kg[3]（ラット）
			LD_{Lo}：100 mg/kg[3]（マウス）
		その他：	LD_{Lo}：25 mg/kg[3]（ラット）
	発がん性[2]	ヒトに対して発がん性を示す可能性がある	

〔用途〕[4]

永久磁石鋼・青色顔料・釉薬・特殊鋼配合原料
PRTR 法：第 1 種指定化学物質

出典：
1) 神奈川県化学物質安全情報提供システム(kis-net)
2) IARC 評価による

3) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム (CHRIP)
4) 化学工業日報社

§1 分 析 法

(1) 分析法の概要

水質試料に硝酸を加え加熱処理をした後、pH を調整し、キレート樹脂に通してコバルトを捕集するとともにマトリックス成分を除去する。捕集したコバルトは硝酸で溶出し、ゲルマニウムを内標準として ICP-MS により定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

コバルト標準液	：関東化学製　原子吸光分析用　1000 mg/L
ゲルマニウム標準液	：関東化学製　原子吸光分析用　1000 mg/L
硝酸(60%)	：関東化学製　Ultrapure、または同等品
酢酸アンモニウム	：和光純薬工業製　鉄測定用　50w/v%
アンモニア水	：関東化学製　UltraPure、または同等品
アセトン	：和光純薬工業製　ダイオキシン類分析用、または同等品
精製水	：ミリポア製 Milli-Q Element により調製された超純水
キレート樹脂カートリッジ	：日立ハイテクフィールディング製 NOBIAS CHELATE-PA-1 コマ型 300 mg（注 1）

【試薬の調製】

3 mol/L 硝酸	：硝酸 225 mL を精製水で 1 L に希釈する。
0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液	：50 w/v 酢酸アンモニウム緩衝液（鉄測定用）77 mL を精製水で 1 L に希釈する。
0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液	：0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を精製水で希釈する。

【標準液の調製】

コバルト標準液 (1000 mg/L) を試験液と同程度の酸濃度に調製した硝酸で適

宜希釈し、0.00200～0.200 µg /L の検量線用標準液とする。ゲルマニウム標準液 (1000 mg/L) についても同様に希釈して 20.0 µg /L の内標準液とする（注 2）。

【器具】
　メスシリンダー、メスフラスコ、トールビーカー、テフロン製高圧分解容器（注 3）、マイクロウェーブ試料前処理装置（マイルストーンゼネラル社製 ETHOS 900）、pH メータ、吸引マニホールド（GL サイエンス製）、吸引ポンプ

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】
　環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）の「試料の採取及び検体の調製等」に従う。ポリエチレンあるいはポリプロピレン製の容器に試料を採取し（注 4）、速やかに前処理を行なう。直ちに試験ができない場合は、試料 100 mL に対して硝酸を 1 mL 添加し、密栓して冷暗所に保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】（注 5）
　試料水 40.0 mL（注 6）を高圧分解容器に正確に量り取り、硝酸 8 mL を加え、マイクロウェーブ試料前処理装置で加熱する（注 7)。放冷後、0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を 10 mL 加え、アンモニア水で pH を 5～6 に調整する（注 8)。キレート樹脂カートリッジを吸引マニホールドにセットし、アセトン 10 mL 、3 mol/L 硝酸 25 mL、精製水 20 mL で洗浄し、0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 10 mL でコンディショニングする。このカートリッジに pH 調整済みの試料水を 10 mL/min で通してコバルトを捕集し、精製水 20 mL で洗浄した後、直ちに 3 mol/L 硝酸 5 mL で溶出する（注 9)。この溶出液を、精製水で 40 mL に定容し試験液とする（注 10)。

【空試験液の調製】
　試料水と同量の精製水を用い、**【試料の前処理及び試験液の調製】**の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】
〔ICP-MS 条件〕（注 11）

使用機種	：Agilent7700x
高周波出力	：1550 W
サンプリング位置	：8.0 mm
使用ガス	：Ar

キャリヤーガス流量　　　：1 L/min
メイクアップガス流量　　：0 L/min
コリジョンガス　　　　　：He　4 mL/min
コバルト測定質量数　　　：59
ゲルマニウム測定質量数　：72
積分時間　　　　　　　　：1 sec（繰返し 3 回）

〔検量線〕

コバルト標準溶液を ICP-MS に導入し、オンライン（注 12）で導入するゲルマニウム内標準 (^{72}Ge) とコバルト (^{59}Co) との質量強度比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液を ICP-MS に導入し、得られた ^{72}Ge と ^{59}Co の質量強度比に相当する濃度を検量線から求める。

〔濃度の算出〕

試料中の濃度 C (ng/mL) は、次式により算出する。

$$C\ (\mathrm{ng/mL}) = R \times Q / V$$

R：検量線から求めた内標準物質に対する対象物質の濃度比
Q：試料中に添加した内標準物質の量 (ng)
V：試料量 (mL)

〔**装置検出下限値（IDL）**〕（注 13）

本分析に用いた ICP-MS の IDL を表 1 に示す。

表 1　IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/mL)
コバルト	0.00049	40.0	40	0.00049

〔**測定方法の検出下限値（MDL）及び定量下限値（MQL）**〕（注 14）

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す。

表 2　MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL (ng/mL)	MQL (ng/mL)
コバルト	40.0	40	0.00072	0.0019

注　解

（注 1）キレート樹脂カートリッジは製品(ロット等)によって、回収率やブランク値が異なる場合があるので、事前に確認する。
また、コバルトの溶出が確認された場合は、十分な洗浄操作を行うことによって、その影響ができるだけ低減化されていることを確認する必要がある。

（注 2）ゲルマニウムは環境水中にも僅かながら存在する可能性があることから、試料間のバラツキの影響を小さくするため、カウント数（CPS）数万程度が得られる濃度（本法では 2.0 ng/mL とした）に調製する。
また、試料によって、ゲルマニウムを多く含む可能性がある場合、あらかじめ複数の内標準（^{45}Sc、^{71}Ga）を使用する。

（注 3）器具類は、予め十分洗浄（5%の硝酸溶液に 48 時間以上浸漬後、精製水で 3 回以上すすぎ洗いし、必要に応じて熱濃硝酸等で内部を洗浄）し、汚染が無いことを確認してから使用する。なお、ガラス製の器具からコバルトが溶出することもあるので、テフロン製、PP 製、PE 製などの器具を使用することが好ましい。

（注 4）採水には予め硝酸と精製水で洗浄（5%の硝酸溶液に 48 時間以上浸漬後、精製水で 3 回以上すすぎ洗い）した容器を使用する。

（注 5）試験液に、Fe 及び Sn がそれぞれ 5000 ng/mL、50 ng/mL 以上含まれる場合、コバルトの測定に干渉を及ぼすため、補正が必要となる。

（注 6）試料量を変更した場合、硝酸及び 0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液の添加量も併せて変更する。

（注 7）マイクロウェーブ試料前処理装置を用いて試料水中の有機物などの懸濁物質を分解する。処理条件を表 3 に示すが、条件は試料の状態により適宜変更してもよい。

表３　マイクロウェーブ処理条件（試料：40 mL　硝酸：8 mL）

ｽﾃｯﾌﾟ	出力(W)	温度(°C)	時間(min)
1	250	80	5
2	400	80	5
3	600	80	5
4	400	80	10

（注 8）キレート樹脂カートリッジ (NOBIAS CHELATE-PA-1) の pH による保持特性を図 1 に示す。

精製水、海水とも、pH 4〜6 でコバルト（試料 40 mL に 2.00 ng/mL 標準液を 1 mL 添加）の回収率はほぼ 100%となる。

海水中のマトリックス成分である Na、K 及び Ca 等は、キレート樹脂に保持されず 99.9%以上流出する。

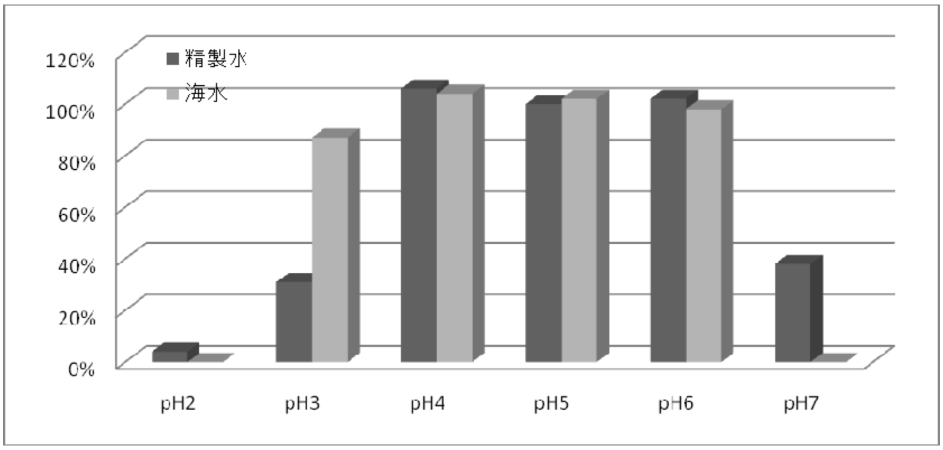


図１　キレートカートリッジのコバルト保持特性

（注　9）溶出は 2 回 (3 mL+2 mL) に分けて行い、溶出速度は 5 mL/min 以下とする。

（注 10）定容量を変更する場合は、試料水にコバルト標準液の一定量を加えて添加回収試験を行い、マトリックス成分の影響が無いことを確認する。また、試料によって、ゲルマニウムを多く含む可能性がある場合、あらかじめ複数の内標準 (^{45}Sc、^{71}Ga) を使用する。

（注 11）ICP-MS の測定条件は、十分な感度が得られる範囲内において変更できる。

（注 12）オンラインチューブ径は、試料導入用チューブの 10 分の 1 のものを用いる。なお、オンラインで内標準を導入しない場合は、試料を定容する前に、ゲルマニウムを 2.00 ng/mL になるように添加する。

（注 13）IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）に従って、表 4 のとおり算出した。ただし、ICP-MS 分析におけるノイズ (N) を検量線ブランク溶液のカウント数の標準偏差とし、S/N 10 に相当する濃度 (0.00200 ng/mL) の標準液を繰返し測定した。

表 4 IDL の算出結果

対象物質名	コバルト
試料量 (mL)	40.0
最終液量 (mL)	40
注入液濃度 (ng/mL)	0.00200
結果 1 (ng/mL)	0.00194
結果 2 (ng/mL)	0.00238
結果 3 (ng/mL)	0.00213
結果 4 (ng/mL)	0.00235
結果 5 (ng/mL)	0.00222
結果 6 (ng/mL)	0.00212
結果 7 (ng/mL)	0.00233
結果 8 (ng/mL)	0.00220
結果 9 (ng/mL)	0.00210
結果 10 (ng/mL)	0.00220
平均値 (ng/mL)	0.002197
標準偏差	0.000134
IDL (ng/mL)*1	0.00049
IDL 試料換算値 (ng/mL)	0.00049
IQL (ng/mL)*2	0.00134
S/N 比	13
CV (%)	6.1

*1: IDL= t (n-1, 0.05) × σ_{n-1} ×2

*2: IQL= σ_{n-1} ×10

（注 14）MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）に従って、表 5 のとおり算出した。なお、環境試料中のコバルト濃度が IDL の 5 倍以上であったことから、精製水で試料を適宜希釈して繰返し測定を行った。

表 5　MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	コバルト
試料	海水（精製水で希釈）
試料量 (mL)	40.0
標準添加量 (ng)	0
最終液量 (mL)	40
注入液濃度 (ng/mL)	－
操作ブランク平均 (ng/mL) *1	0.00115
結果 1 (ng/mL)	0.00293
結果 2 (ng/mL)	0.00300
結果 3 (ng/mL)	0.00293
結果 4 (ng/mL)	0.00282
結果 5 (ng/mL)	0.00250
結果 6 (ng/mL)	0.00294
結果 7 (ng/mL)	0.00264
平均値 (ng/mL)	0.002823
標準偏差 (ng/mL)	0.000185
MDL *2 (ng/mL)	0.00072
MQL *3 (ng/mL)	0.0019
CV (%)	6.6
要求感度 (ng/mL)	0.0032

*1: 試料マトリクスがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n=10)

*2: MDL = t (n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2

*3: MQL = σ_{n-1} × 10

§2　解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図 2 に示す。

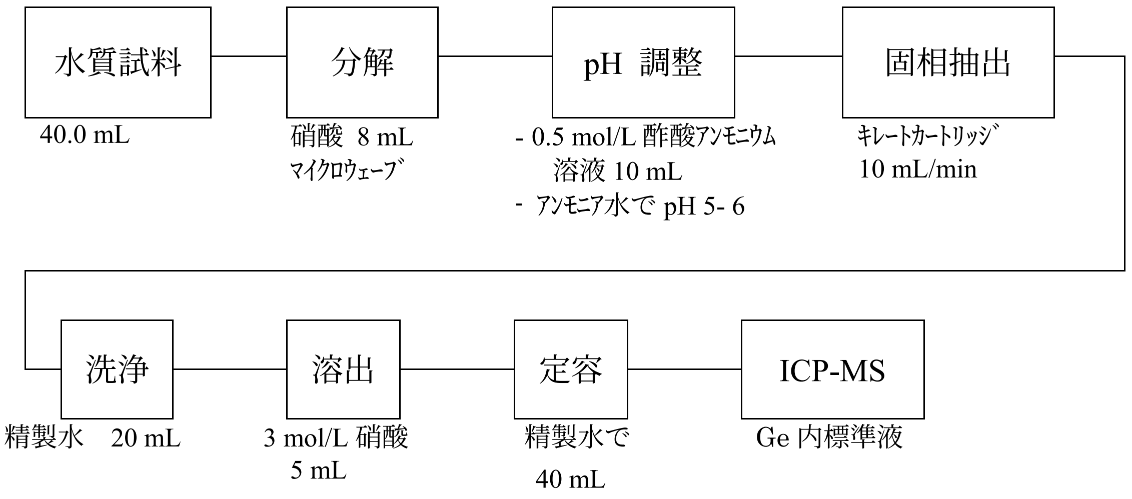


図 2　分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 3 に、データを表 6 に示す。

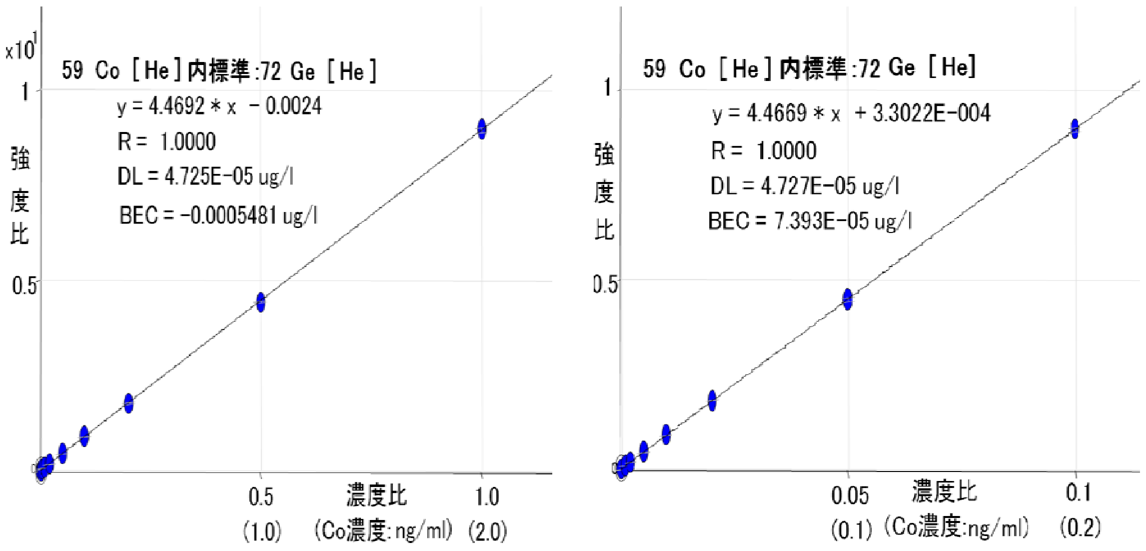


図 3　検量線

（Co 濃度範囲：0.00200～2.00 ng/mL（左図）：0.00200～0.200 ng/mL（右図））

表 6　検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL)	^{59}Co 強度 (CPS)	^{72}Ge 強度 (CPS)	強度比 (^{59}Co/^{72}Ge)
0	1.367E+01	1.122E+04	1.218E-03
0.00200	1.232E+02	1.195E+04	1.031E-02
0.00400	2.193E+02	1.189E+04	1.846E-02
0.0100	5.081E+02	1.166E+04	4.358E-02
0.0200	1.019E+03	1.137E+04	8.966E-02
0.0400	2.055E+03	1.144E+04	1.797E-01
0.100	5.081E+03	1.144E+04	4.443E-01
0.200	1.006E+04	1.124E+04	8.950E-01
0.400	2.029E+04	1.141E+04	1.778E+00
1.00	5.060E+04	1.141E+04	4.436E+00
2.00	1.014E+05	1.132E+04	8.952E+00

内標準物質濃度：Ge；2.0 ng/mL

〔標準物質のマススペクトル〕

検量線作成時の標準液のマススペクトルを図 4 に示す。内標準物質 Ge は、同位体 *m/z* = 70, 72, 73, 74, 76（存在比 20.38：27.31：7.76：36.72：7.83）のうち 72 を使用、対象物質 Co は *m/z* = 59 のみである。

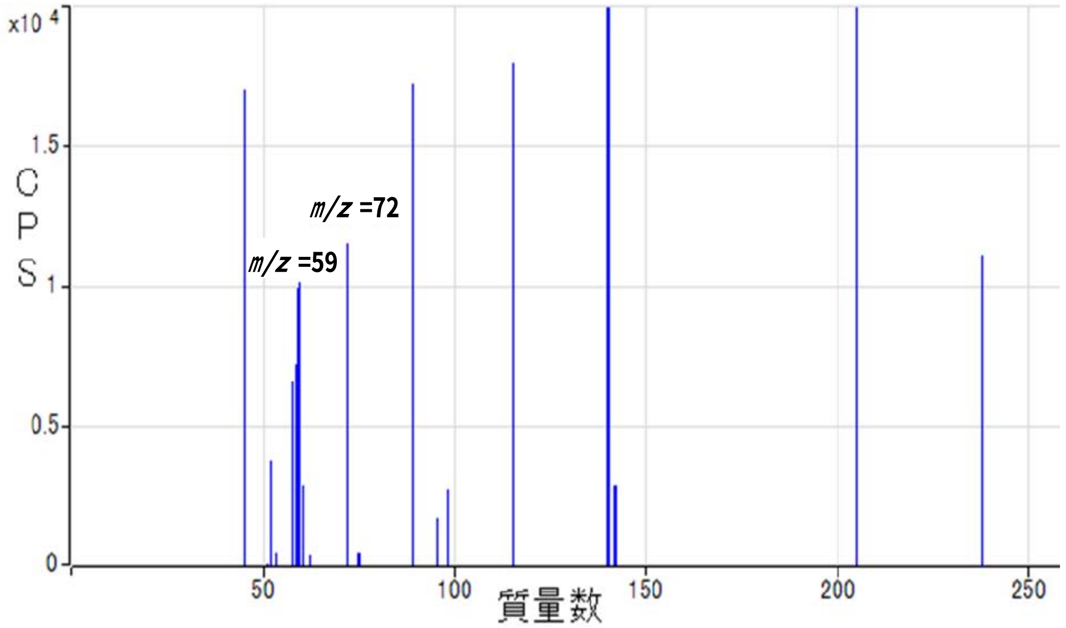


図 4　標準液のマススペクトル(He モード　特定の質量数で測定)
混合標準液 (Co, Ce, Ni, Pb 0.200 ng/mL、Cr, As, Se, Mo, Cd, Sb, U 0.100 ng/mL)
及び内標準液 (Sc, Ge 20.0 ng/mL、Y 2.00 ng/mL、In 3.00 ng/mL、Tl 5.00 ng/mL)

〔操作ブランク〕

精製水から作成した空試験液の繰返し測定結果を表 7 に示す。

操作ブランクの標準偏差は 0.00014 ng/mL、一方、環境試料の標準偏差は 0.00019 ng/mL であることから、環境試料から算出した MDL を採用するが、ブランク値の低減化が望ましい。なお、JIS「高周波プラズマ質量分析通則」に従い、操作ブランク値から測定方法の定量下限値 (MLOQ) を求めると 0.0019 ng/mL となり、環境試料から算出した MQL 0.0019 ng/mL と同じ数値が得られた。

表 7　操作ブランク試験結果

対象物質名	コバルト
試料	精製水
試料量 (mL)	40.0
最終液量 (mL)	40
結果 1 (ng/mL)	0.0011
結果 2 (ng/mL)	0.0013
結果 3 (ng/mL)	0.0012
結果 4 (ng/mL)	0.0012
結果 5 (ng/mL)	0.0009
結果 6 (ng/mL)	0.0011
結果 7 (ng/mL)	0.0010
結果 8 (ng/mL)	0.0012
結果 9 (ng/mL)	0.0013
結果 10 (ng/mL)	0.0013
平均値 (ng/mL)	0.00115
標準偏差 (ng/mL)	0.00014
MDL*1 (ng/mL)	0.00050
MQL*2 (ng/mL)	0.0014
CV (%)	12
MLOQ*3 (ng/mL)	0.0019

*1: MDL = t (n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2

*2: MQL = σ_{n-1} × 10

*3: MLOQ（ﾌﾞﾗﾝｸｶｳﾝﾄ数の標準偏差の 14.1 倍に相当する濃度*4）

*4: 高周波プラズマ質量分析通則より

〔添加回収試験〕

標準物質の添加回収試験結果を表 8 に示す。

表 8　添加回収試験結果

試料	試料量 (mL)	添加量* (ng)	検体数	検出濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	CV (%)
河川水	40.0	0	3	0.18	―	―
	40.0	8.00	3	0.36	90	1.3
海水	40.0	0	3	0.012	―	―
	40.0	4.00	3	0.11	100	1.5

*: 河川水には、添加後の濃度が無添加試料の約 2 倍となるように、また、海水には約 10 倍となるように検量線用標準液を添加した。

〔保存性試験〕

保存性試験の結果を表 9 に示す。

表 9　保存性試験結果

試料	条件[*1]	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)		
			1 日後	7 日後	1 ヶ月後
河川水	硝酸無添加	0.16	103	85	―
	硝酸添加	0.17	108	120	―
海水[*2]	硝酸無添加	0.013	100	100	―
	硝酸添加	0.013	100	100	―
標準液	MDL × 10 濃度	0.01	―	―	100
	検量線最高濃度	0.2	―	―	100

*1: 試料 100 mL あたり硝酸 1 mL を添加し、PP 製容器に密栓して冷暗所 (4°C) に保存した。

*2: 海水については、マイクロウェーブ分解装置で硝酸分解後、固相抽出法により分析した結果である。

〔認証標準物質 (CRM) の分析〕

海水及び河川水の CRM（NASS-6 及び SLRS-5）について、マイクロウェーブ分解装置で硝酸分解後、固相抽出法により分析した結果を表 10 に示す。Co の分析結果は、参照値と良く一致した。

表 10　海水及び河川水 CRM の分析結果

CRM	n	検出値 (ng/mL)	参照値 (ng/mL)
NASS-6	3	0.014 ± 0.001	0.015
SLRS-5	3	0.051 ± 0.001	0.05

【評価】

本法の MDL は 0.00072 ng/mL、MQL は 0.0019 ng/mL であった。河川水及び海水を用いた添加回収試験の回収率は、それぞれ 90%及び 100%であった。操作ブランクが 0.0009～0.0013 ng/mL（平均 0.00115 ng/mL）検出されるが、環境試料中のコバルト濃度は MQL よりも高く、環境調査への適用は可能であると考えられる。

本分析法により、複数の環境試料の定量を行ったところ、コバルトが河川水で 0.17～0.21 ng/mL、海水で 0.012～0.047 ng/mL の濃度で検出された。

【参考文献】

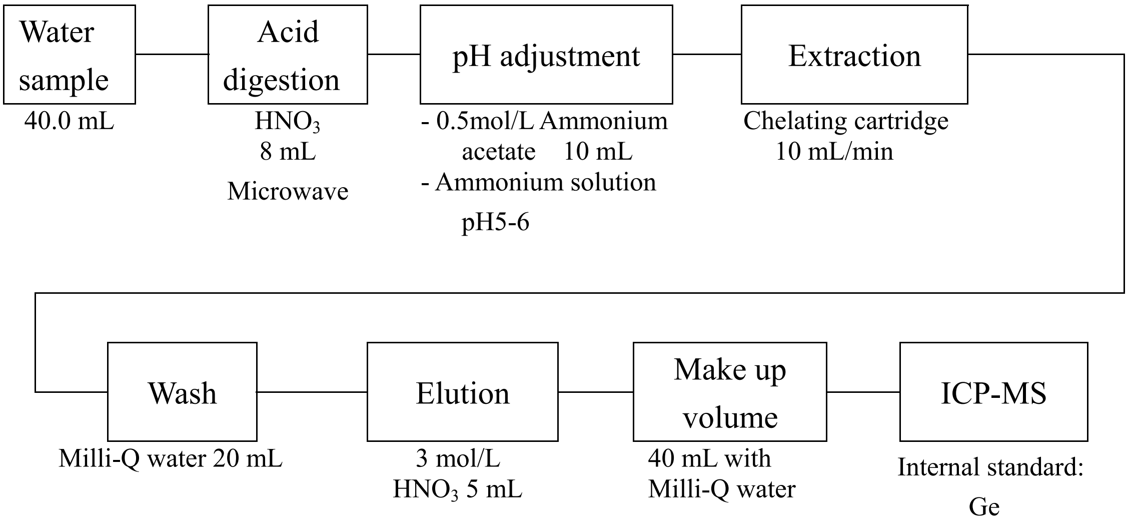
1）日本水道協会：上水試験法
2）日本規格協会：JIS K 0102 工場排水試験法
3）日本規格協会：JIS K 0133 高周波プラズマ質量分析通則
4）環境省環境安全課：化学物質と環境; 平成 18 年度化学物質分析法開発調査報告書

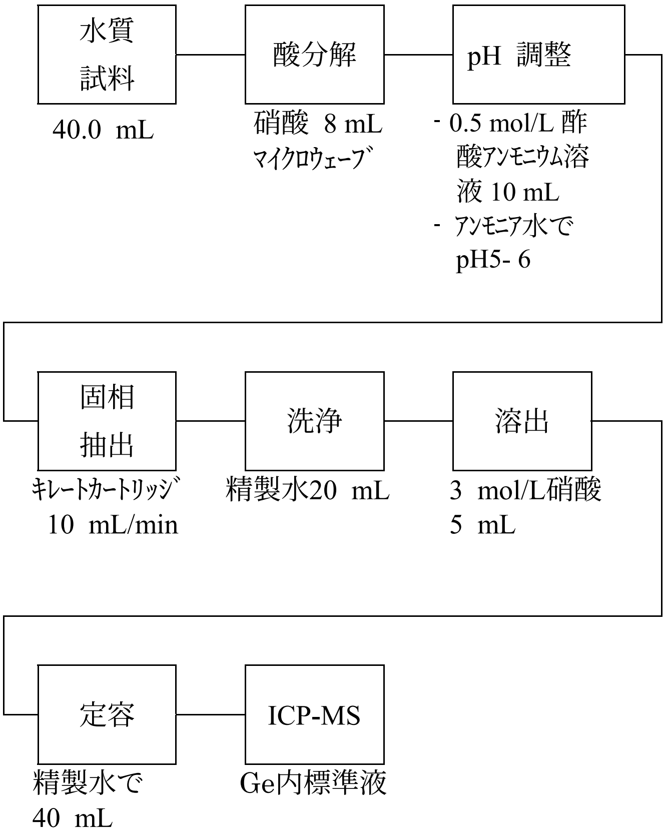
【担当者連絡先】

所属先名称　：　岩手県環境保健研究センター
所属先住所　：　〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田 1-36-1
TEL：019-656-5666　FAX：019-656-5667
担当者名　：　菊池　彰
E-mail　：　aki-kikuti@pref.iwate.jp

Cobalt

An analytical method has been developed for the determination of cobalt in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).
An acidic solution is made from 40.0 mL of a sample with 8 mL of HNO_3, and then is heated on a microwave sample preparation system. After cooling, 10 mL of 0.5 mol/L ammonium acetate is added to the solution, and then the pH of the solution is adjusted between 5 and 6 by adding an ammonium solution. The prepared solution is passed through a cartridge packed with chelating resin particles to trap cobalt ion. After washing the cartridge with 20 mL of purified water, cobalt ion is eluted with 5 mL of 3 mol/L HNO_3. The eluate is placed in a 40 mL volumetric flask and diluted to the mark with purified water. Finally the sample is determined by the internal standard method with an ICP-MS.
Quantification limit of this method (MQL) is 0.0019 ng/mL and recoveries for river water and seawater were 90% and 100%, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備　考
コバルト	【水質】 	分析原理： ICP-MS 検出下限値： 【水質】 (µg/L) 0.00072 分析条件： 機器 Agilent7700X