

ICP-MS による環境水中のコバルトの分析*

菊池 彰**・嶋 弘一**・佐々木和明**

キーワード ①コバルト ②ICP-MS ③分析法 ④環境水

要 旨

コバルト(Co)は、リチウムイオン二次電池等に使用されており、発がん性を示す可能性もあることから第一種指定化学物質に定められている。しかし、微量分析法が確立されていないため、河川や海水中濃度の情報を得ることができず、環境リスク評価に必要なばく露情報等が不足している物質である。

そこで、ICP-MS による環境水中の Co の分析法の確立を行った。本法の分析法検出下限値(MDL)は0.00072ng/ml、定量下限値(MQL)は0.0019ng/mlであった。環境水中の Co 濃度は MQL よりも数倍以上高く、環境調査への適用は可能であると考えられた。

1. はじめに

コバルト(Co)およびその化合物は、リチウムイオン二次電池や合金材料に用いられ、炭酸コバルト、酸化コバルト等のコバルト化合物は、磁性材料や触媒、陶磁器、ガラスの原料などに使用されている。

Co は、国際がん研究機関(IARC)により2Bに評価され、人に発がん性を示す可能性がある物質とされている。

日本では、Co およびその化合物が、特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律において第一種指定化学物質に定められ、過年度において全国調査¹⁾されたが、検出下限値(10ng/mL)が高く、すべての試料で不検出であった。そのため、化学物質の環境リスク評価を実施する上で、ばく露情報が不足している物質である。

本研究では、環境水中の Co 濃度を把握する目

的で、キレート樹脂による精製とコリジョン型 ICP-MS を組み合わせた Co の微量分析法を検討した。その結果、ng/L レベルの Co を精確に分析できる方法を開発したので報告する。

また、本法を用いて、岩手県内の環境水を測定した結果を併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 分析法の概要

水質試料40mLに硝酸8mLを加えてマイクロウェーブ分解装置で分解後、キレート樹脂による固相抽出法でマトリックスの分離、除去および Co の濃縮を行い、溶出液をコリジョン型 ICP-MS で測定した。Co の分析フローを図1に示す。

2.2 試 薬

コバルト標準液およびゲルマニウム標準液は原子吸光分析用1000mg/L(関東化学)を使用した。硝酸は UltraPure および電子工業用試薬(関東化

*Determination of Cobalt in environmental water by ICP-MS

**Akira KIKUCHI, Koichi SHIMA and Kazuaki SASAKI (岩手県環境保健研究センター) Iwate Prefectural Institute of Public Health and Environmental Scienc

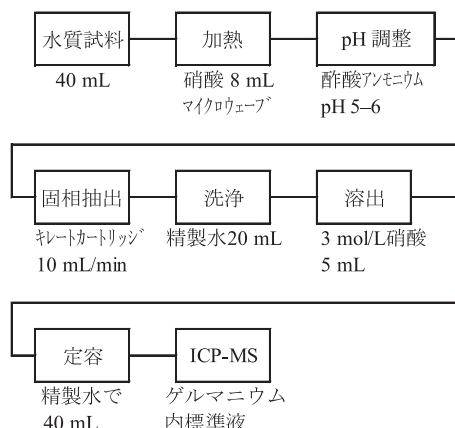


図 1 Co の分析フロー

表 1 ICP-MS 測定条件

使用機種	Agilent7700x
RF パワー	1550W
コリジョンガス	ヘリウム
キャリアガス	1 L/min
メイクアップガス	0 L/min
Co 測定質量数	59
Ge 測定質量数	72
積分時間	1 sec (繰返し 3 回)

学)を使用した。酢酸アンモニウムは工業製鉄測定用50w/v%(和光純薬)を使用した。アンモニア水はUltraPure(関東化学)を使用した。アセトンはダイオキシン類分析用を使用した。精製水は、ミリポア製 Milli-Q Element により調製した。

2.3 機 器

Agilent 社製 ICP-MS7700X を使用した。測定条件を表 1 に示す。

2.4 測定条件の検討

ICP-MS チューニング、内標準元素およびコリジョンガスの検討を行った。

2.5 固相抽出法によるクリーンアップの検討

固相抽出には、NOBIAS CHELATE PA-1(日立ハイテックフィールドディング社)を用い、コンディショニング条件および pH による Co 保持特性について検討した。キレート樹脂カートリッジは、アセトン10ml, 3mol/L 硝酸25ml, 精製水10ml で洗浄し、0.1mol/L 酢酸アンモニウム溶液でコンディショニングした。

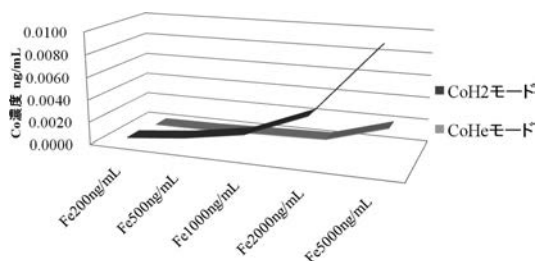


図 2 Fe による Co 分析への干渉

3. 結果と考察

3.1 測定条件の検討

3.1.1 ICP-MS チューニングおよび内標準元素の検討

ICP-MS チューニングには Co の代わりに Mn を使用し、ブランク値の低減を図った。内標準元素は Ge を使用した。また、試料が Ge を多く含むことが予想される場合は、複数の内標準(^{45}Sc , ^{71}Ga)を使用した。

3.1.2 検 量 線

検量線は、0.00200ng/ml~0.400ng/ml の範囲で良好な直線性($r^2=0.995$ 以上)が得られた。

3.1.3 標準液のマススペクトル

内標準元素の 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を使用した。対象物質の Co は $m/z=59$ のみを測定したが、とくに妨害は受けなかった。

3.1.4 Co 測定における干渉の確認

Co の測定では、コリジョンガスを使用しないと Fe, Ni, Sn が測定イオンに干渉し、精確な測定ができなかった。そこで、コリジョンガスとしてヘリウムと水素を用い、干渉の低減効果を検討した。その結果、図 2 および図 3 に示すように Fe と Ni では、ヘリウムが水素に比べてマトリックスに起因するスペクトル干渉を低減できた。一方、Sn では 2 価イオンの生成による干渉のため逆の結果となった(図 4)。しかし、50ng/ml までの影響は小さかった。

なお、Fe と Sn がそれぞれ5000ng/ml, 50ng/ml 以上含まれる場合、コリジョンガスとしてヘリウムを使用しても Co の測定値に影響が出た。通常の水環境では、そのような高濃度は無いと考えられるが、疑わしい場合は、一斉分析等を実施し、直接または間接的(Fe と Sn は、それぞれ ^{58}Ni , ^{114}Cd に干渉)に分析し、その影響を補正するこ

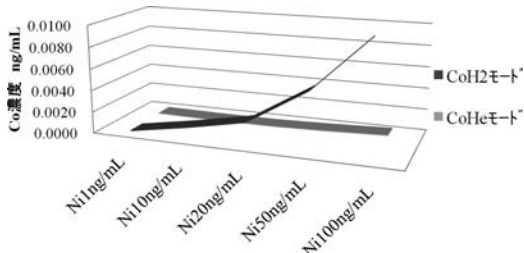


図3 NiによるCo分析への干渉

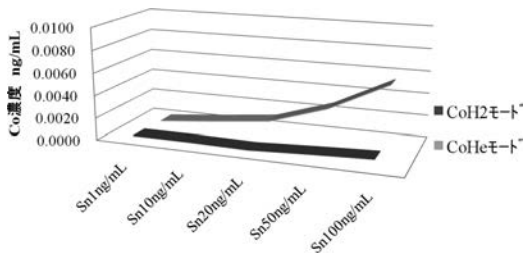


図4 SnによるCo分析への干渉

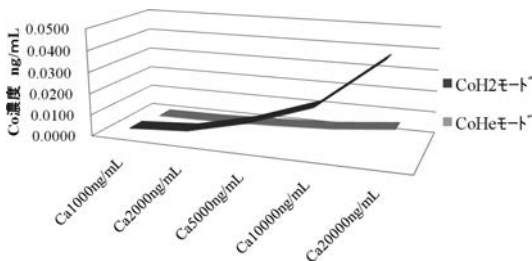


図5 CaによるCo分析への干渉

ととした。

一方、図5に示すように測定試料中のCa濃度が5000ng/mlを超える場合、Caの酸化物イオン等の干渉によりヘリウムをコリジョンガスとして使用してもCoの測定値に影響が出た。

3.1.5 固相抽出法によるクリーンアップの検討

海水中のCa濃度は通常400000ng/ml程度であるため、海水などのCaを高濃度に含む試料を測定する場合は、Caを除去する必要がある事が確認された。そこで、イミノ二酢酸系のキレートを用いた固相抽出法によるクリーンアップ法を検討した。

イミノ二酢酸系のキレートによるCaの除去効果について、市販のミネラルウォーターを用いて確認した。方法は、Ca濃度80000ng/mlのミネラルウォーターを1%硝酸溶液とした後、精製水

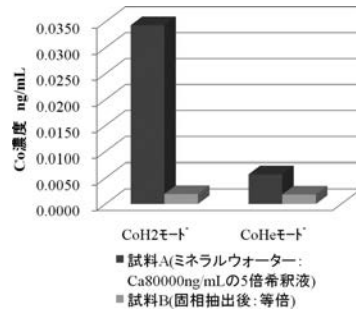


図6 イミノ二酢酸系キレート樹脂によるCaの干渉除去

(1%硝酸溶液)で5倍希釈した試料Aと、1%硝酸溶液としたミネラルウォーター40mLを前処理後キレート処理し等倍とした試料Bをコリジョン型ICP-MSでCo濃度を測定し比較した。

その結果、試料Aにおいては、コリジョンガスとしてヘリウムを使用しても正の妨害を受け0.0057ng/mlのCoが検出された。一方、キレート処理した試料Bでは、0.0018ng/ml(MQL以下)となった(図6)。

しかし、キレート樹脂カートリッジから、微量のCoの溶出が確認された。そこで、コンディショニング条件の検討を行った。洗浄液の硝酸濃度は、本多らの方法²⁾を参考にし3mol/L硝酸とした。その結果、3mol/L硝酸25mLを流してコンディショニングすることにより、ロットによって回収率やブランク値に多少の差があったが、最終的に検出されるCo濃度がMDL以下となった。

次に、キレート樹脂カートリッジのpHによるCo保持特性について検討した。その結果、吸着時の試料水のpHを4～6とすることで、海水および精製水共にほぼ100%の回収率が得られた(図7)。

3.1.6 操作ブランクの低減

本法は、微量分析法の検討であることから、操作ブランク値を極力低減する必要がある。そこで、低減対策として、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(ICP-MSで測定しMDL未満)を確認してから使用した。また、ガラス製の器具からCoが溶出することがあるため、ガラス製器具は使用せず、テフロン製、PP製、PE

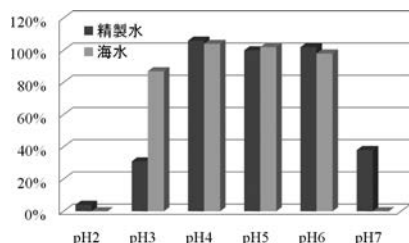


図7 キレート樹脂カートリッジのCo保持特性

製などの器具を使用した。以上のブランク対策により、操作ブランクが最終的にMQLよりも低くなり、MDLの値(0.0009~0.0013ng/ml)まで低減することができた。

3.2 分析法検出下限(MDL)と定量下限(MQL)

Co濃度0.012ng/mlの海水100mlに精製水500ml(1%硝酸溶液)を加えた試料を用いてMDLを求めた(「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って算出)。CoのMDLおよびMQLを表2に示すが、環境試料中のコバルト濃度は0.011~0.064ng/mLであり、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た。

3.3 妥当性評価

本法の精確さを確認するため、添加回収実験と環境標準試料(CRM)分析を行った。添加回収実験では、海水および河川水に実際の試料の濃度レベルのCoを添加した。その結果を表3に示すが、回収率は河川水で90%、海水で100%であった。相対標準偏差(RSD)は河川水1.3%海水1.2%で、環境試料分析法として十分な確度と精度を持つことが確認された。

CRMによる妥当性評価では、海水および河川水のCRM(NASS-6およびSLRS-5、供給機関：NRCC)を用いた。それらを「2. 実験方法」に従って前処理し、4倍濃縮してCoの測定に供した。結果を表4に示すが、参照値とよく一致した。

3.4 保存性試験結果

有機物等への吸着等の可能性も考えられることから、保存性試験によりCoの濃度変化を確認した。その結果を表5に示す。検体採取後、直ちに硝酸を1%になるように添加することで、1週間程度の保存が可能であることを確認した。な

表2 CoのMDLおよびMQL

	Co (ng/mL)
MDL	0.00072
MQL	0.0019

表3 添加回収実験結果

試料	試料量 (mL)	添加量* (ng)	検体数	検出濃度 (ng/mL)	回収率 (%)
河川水	40	0	3	0.18±0.01	—
	40	8.00	3	0.36±0.01	90
海水	40	0	3	0.012±0.001	—
	40	4.00	3	0.11±0.01	100

*：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

表4 海水および河川水 CRM の分析結果

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

表5 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	—
	分析法*2		112	113	—
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	0.4	—	—	100

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

*2：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

お、保存容器は、PP製のものを使用した。

3.5 環境水試料への適用

測定法検討結果から、コリジヨンガスは、干渉を低減するためヘリウムとし、キレート樹脂カートリッジは、Caを除去するためイミノ二酢酸系のキレートとした。キレート樹脂吸着時の試料水のpHは、Co保持特性から4~6とした。

本法を用いて、平成23年1月および9月に岩手県内の環境水(河川水・海水)14検体を分析した。

その結果を表6に示す。Coが河川水で0.18~0.21ng/ml、海水で0.011~0.064ng/mlの濃度で

表 6 岩手県内の環境水中の Co 分析結果

	Concentration ng/ml (n=3)
H23年 1 月測定	
海水 A	0.019
海水 B	0.020
海水 C	0.047
海水 D	0.013
河川水 A	0.18
河川水 B	0.21
河川水 C	0.21
H23年 9 月測定	
海水 A	0.017
海水 E	0.064
海水 F	0.049
海水 G	0.013
海水 H	0.014
海水 I	0.017
海水 J	0.011
ブランク	<0.0019

検出され、河川水が海水に比べて数倍～10倍程度高いことが確認された。そのため、陸水の影響を受け難い地点(海水 A, B, D および海水 G～J)の Co 濃度は、陸水の影響を受ける地点(海水 C, E, F)に比べ低い値を示した(図 8)。なお、海水 A と B および海水 C と F は近接した地点である。また、陸水の影響を受け難い地点の平均濃度値 0.016ng/ml であり、海水 CRM とほぼ同レベルであった。海水に関しては、震災の影響により同一地点での時期を変えてのサンプリングが困難であったが、海水 A のみ 2 回採水することができた。その結果は 0.019 と 0.017ng/ml と大きな差はなかった。

陸水に関しては、図 6 以外の湖沼や河川でも調査を行い、0.6ng/ml～数 ng/ml を検出した。調査数は少ないものの、陸水中の Co 濃度にはかなりの差が認められたことから、県内全域の汚染実態調査を実施する必要があると考えられた。

4. ま と め

環境水中の Co を硝酸分解後、キレート樹脂でクリーンアップして ICP-MS を用いて高感度に分析する手法を開発した。本法の Co 回収率は 90～100% であり、定量下限およびブランク値は実試料の分析に適用可能なレベルであった。海水および河川水 CRM の分析結果は、参照値とよく一致した。また、本法を用いて環境水を分析した結果、

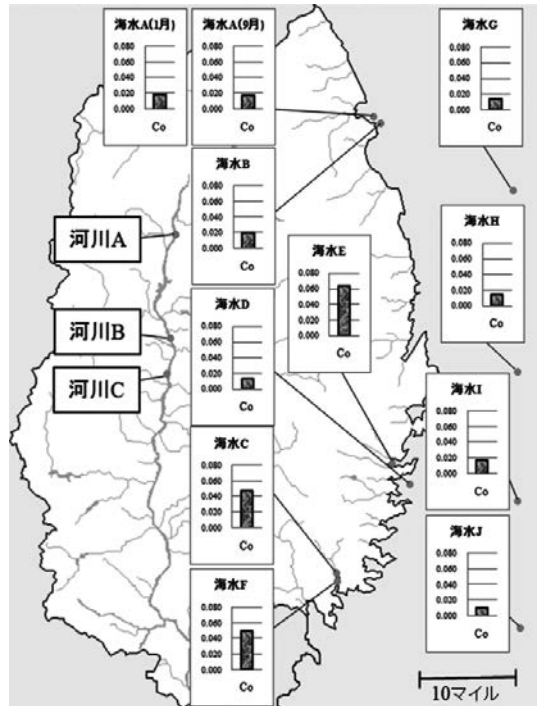


図 8 岩手県内海水中の Co 濃度 (ng/mL)

すべての検体について Co の定量が可能であった。

これらの結果から、本法は、環境水中の Co の分析法として有用であると判断された。

今後は、季節変動や気象条件を考慮した定期的なモニタリングデータの収集、環境水中における存在形態やその挙動の解明等が望まれる。

謝 辞

本法の開発にあたり、分析法開発のアドバイザーとして研究全般にわたり御指導いただきました北九州市立大学門上希和夫教授、ICP-MS 分析に係る御指導御助言をいただいた環境省環境調査研修所藤森英治教官他関係者の方々に深謝する。

また、本研究の一部は、環境省環境安全課の委託を受けて実施したものである。

— 参考文献 —

- 1) 昭和50年度環境省化学物質実態調査(1975原子吸光)
- 2) 本多将俊, 藤森英治, 白井淳, 宮林武司, 古庄義明: ICP 質量分析法による海水中水質環境基準レベルの亜鉛定量のための固相抽出操作法の検討, 第19回環境化学討論会要旨集, 120-121, 2010