

## 4.15 コバルト

### 4.15.1 水溶性コバルト

#### 4.15.1.a フレーム原子吸光法

##### (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.15.1.a-2017 又は W-Co.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、コバルトによる原子吸光を波長 240.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を求める。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用コバルト標準液(Co 0.5 µg/mL~5 µg/mL)<sup>(1)</sup>: コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: d)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正<sup>(2)</sup>機能を有するもの。
  - 1) 光源部: コバルト中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
  - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

##### (4) 試験操作

###### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g<sup>(3)</sup>を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、更に標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 2. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：240.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 240.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(Coとして 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からコバルト量を求め、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を算出する。

(5) 試験法フローシート 液状肥料中の水溶性コバルト試験法のフローシートを次に示す。

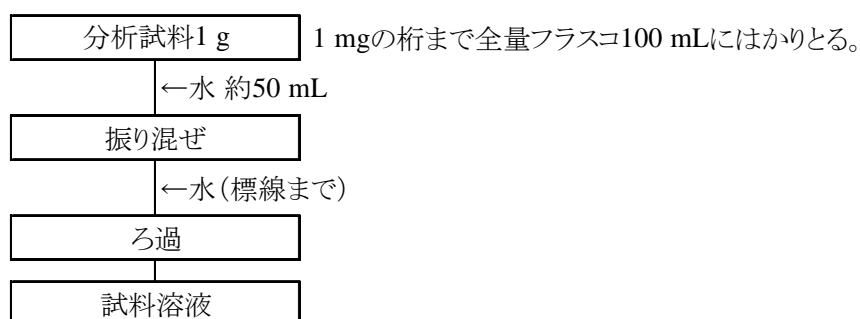


図1 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (抽出操作)

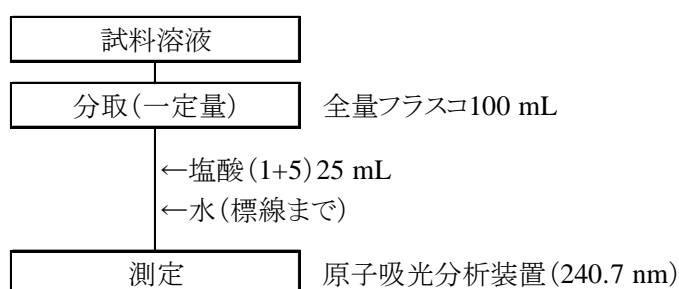


図2 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (測定操作)

## 4.15.1.b ICP 発光分光分析法

## (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.15.1.b-2017 又は W-Co.b-1 とする。

水を分析試料に加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、コバルトを波長 228.616 nm で測定して水溶性コバルト(W-Co)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

## (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) コバルト標準液(Co 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1 mg/mL)。
- d) コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)<sup>(1)</sup>: コバルト標準液(Co 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用コバルト標準液(Co 1 µg/mL~20 µg/mL)<sup>(1)</sup>: コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用コバルト標準液(Co 0.1 µg/mL~1 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 検量線用コバルト標準液(Co 10 µg/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: d)、e)及びf)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 10 mg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
  - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率)以上のアルゴンガス

## (4) 試験操作

## (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g<sup>(2)</sup>を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、更に標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして 0.01 % (質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

**備考 3.** (4.1)の操作は、4.2.4.aの(4.1.2)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

**a) ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：228.616 nm

**b) 検量線の作成**

- 1) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 228.616 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト濃度と指示値との検量線を作成する。

**c) 試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(Coとして 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からコバルト量を求め、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を算出する。

**備考 4.** ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.dの備考 7を参照のこと。

**備考 5.** 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.00105 % (質量分率)～0.0213 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y=0.0001+0.927x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.996 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.6 % 及び 98.4 % であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 水溶性コバルトの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 <sup>2)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup>
	日数( $T$ ) <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
液状複合肥料	7	0.0554	0.0010	1.7	0.0024	4.4
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0105	0.0003	3.3	0.0005	4.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 水溶性コバルト試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
調製試料(液状)1	11	0.524	0.006	1.2	0.009	1.7
調製試料(液状)2	11	1.08	0.01	0.7	0.02	1.9
調製試料(液状)3	10	2.15	0.005	0.2	0.03	1.2
調製試料(液状)4	10	0.108	0.0003	0.3	0.002	1.4
調製試料(液状)5	11	0.0521	0.0005	1.1	0.0014	2.6

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ( $n$ =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

### 参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~9 (2016)

- (5) **試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性コバルト試験法のフローシートを次に示す。

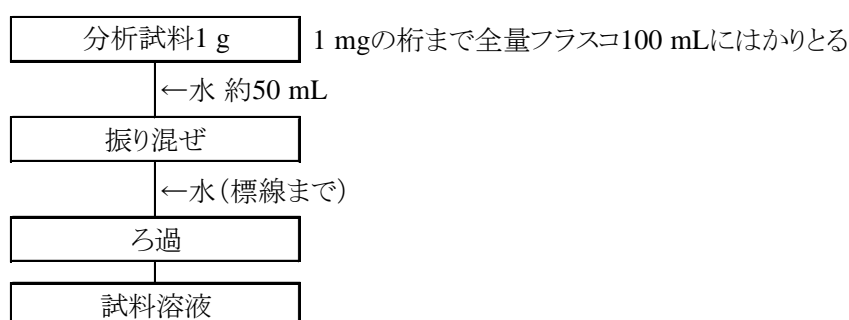


図1 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(抽出操作)

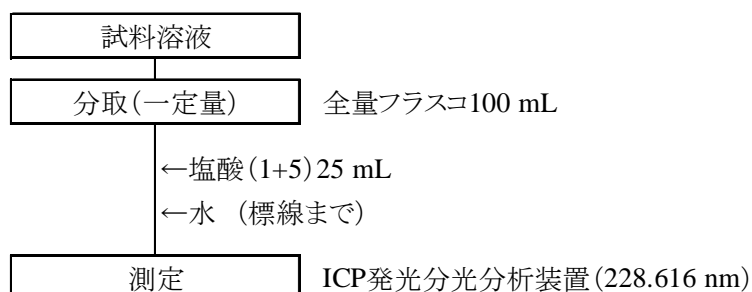


図2 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(測定操作)