

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS の MS/MS モードを用いた 高純度希土類酸化物存在下での 希土類元素 (REE) の直接分析

アプリケーションノート

材料

著書

杉山尚樹*, Glenn Woods†

Agilent Technologies

* Tokyo, Japan

† Manchester, UK



概要

希土類元素 (以下 REE) は、様々な製品の材料として利用されます。プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ジスプロシウム (Dy) は高性能磁石として、イッテルビウム (Yb)、エルビウム (Er)、ホルミウム (Ho) はレーザーの材料として、ランタン (La)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ユウロピウム (Eu)、Yb は蛍光体として蛍光灯やレーザー画面、プラズマ画面に利用されます。また、REE は排ガス吸収の触媒や高精度ガラスにも用いられます。このように、REE は高技術産業において重要な役目を果たしています。しかし、他の REE がコンタミネーションとして存在すると、最終製品の機能性に影響してしまうため、希土類酸化物中の不純物を慎重に管理する必要があります。



Agilent Technologies

ICP-MS は、発光分析と比べてシングルスペクトラムを容易に検出できるため、REE の微量分析において最もよく利用されます。REE はメタル-酸素 (M-O) 結合が特に強く、また ICP-MS スペクトラムでは低質量 REE の酸化物イオンが中・高質量 REE に干渉するため、低質量 REE 存在下での高質量 REE の微量分析は困難とされています。例えば、高純度の Sm_2O_3 と $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ は Dy ($^{163}\text{Dy}^+$) に干渉し、 $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ は Ho ($^{165}\text{Ho}^+$) に干渉します。REE マトリクスと微量 REE の分離では、キレートレジンをを用いたオフラインもしくはオンラインマトリクス除去方法が知られていますが、この方法では時間を要し、分離するマトリクスに応じてメソッドを変える必要があります。そのため、容易に実現でき、様々な高純度 REE マトリクス存在下でも REE の直接分析が可能な手法が望まれます。

本アプリケーションノートでは、Agilent 8800 シリーズトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を用いて、高純度 REE マトリクス存在下の REE の微量分析を行いました。従来の四重極 ICP-MS と異なり、8800 には四重極フィルタ (Q2) の他に ORS^3 の前にマスフィルタ (Q1) が搭載されています。タンデム MS モード (MS/MS モード) では、Q1 は 1 amu マスフィルタとして、測定対象質量イオンのみをセルに通し、他の元素を除去します。プラズマとマトリクスイオンは Q1 で遮断されるため、 ORS^3 での反応はより正確に管理され、複雑な高マトリクス存在下サンプルでも精密な測定が可能になります。

実験

装置条件

全ての測定は Agilent 8800 ICP-QQQ の標準装備である Ni 製コーン、イオンレンズ、マイクロミストネブライザ、ペリチエスプレーチャンバ、2.5 mm インジェクタを用いて行いました。

セルガスモードの検証

8800 には、ダイレクトに目的元素を測定する「オンマスモード」と間接的に測定する「マスシフトモード」があります。オンマスモードは、測定対象元素が、選択されたリアクションガスに対して非反応である場合に用いられ、元素はそのままの質量数にて測定されます。

一方、マスシフトモードは、選択されたリアクションガスに測定対象元素が反応し、形成された新たな反応物イオンを別の質量数で測定するモードを言います。両モードとも REE の測定は可能であるので、単一のメソッド内でこの 2 つのモードを実行すれば、迅速に結果を出すことができます。また、MS/MS モードを用いて測定対象元素以外の元素や干渉し得るマトリクスイオンを Q1 であらかじめ除外すると、シングル四重極 ICP-MS のスペクトラよりも容易に解析できるのが 8800 の大きな特長です。上記の理由により、マスシフトモードはより正確で広く適用でき、新しいサンプルにおいても別のメソッドを作成する必要がありません。

O_2 をセルガスに用いたマスシフトモードと、アンモニアガス (He 中 10 % NH_3) をセルガスに用いたオンマスモードで 8800 の性能を検証しました。全セルガスモードにて、8800 のプラズマ条件はプリセットメソッド「一般分析」を利用し、 $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 0.8\%$ の条件下 (ノーガスモード時) で行いました。セルのチューニング条件を表 1 に示します。

表 1. Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS ORS³ セルのチューニング条件

セルモード	ノーガス	O ₂	NH ₃
スキャンモード	MS/MS	MS/MS	MS/MS
オクタポールバイアス (V)	-8	-5	-18
オクタポール RF (V)	180	180	180
KED (V)	5	-8	-8
セルガス	N/A	O ₂	NH ₃ /He
セルガス流量 (mL/min)	N/A	0.35	9.0
セル入射電圧 (V)	-80	-90	-110
セル出射電圧 (V)	-80	-90	-110
偏光レンズ電圧 (V)	20	10	-3
プレートバイアス電圧 (V)	-80	-90	-110

O₂ ガスを用いたマスシフトモード

セルガスに O₂ を用いた場合の REE の反応効率を検証し、その結果と反応エンタルピーを図 1 に示します。図にある通り、Eu と Yb 以外の REE で酸化物イオンが効率よく形成されました (M⁺ から MO⁺ への形成率はほぼ 100 % でした)。Eu と Yb の酸化物形成反応は吸熱反応であり、10~20 % と低効率ですが、それでも 2 元素とも酸化物として 1 ppt 以下の DL を算出することができました。このように、測定対象の REE の方が REE 酸化物マトリクスより O₂ ガスとの反応率が高い場合、このガスモードを用いて元から存在する酸化物干渉を避けることができます。

NH₃ ガスを用いたオンマスモード

NH₃ は高反応なガスであるため、測定対象 REE と REE 酸化物マトリクス共に反応しますが、反応率は異なります。測定対象イオンより REE 酸化物マトリクスの方が効率よく NH₃ ガスと反応すれば、測定対象 REE をそのままの質量数で測定し、マトリクスのオーバーラップを避けることができます。

以上の実験により、REE は 2 つのグループに分けられることがわかりました。一つは Eu、Ho、Tm、Yb など NH₃ ガスと反応しない REE です。これらの元素は NH₃ セルガスモードで、そのままの質量数で高感度に測定できます。

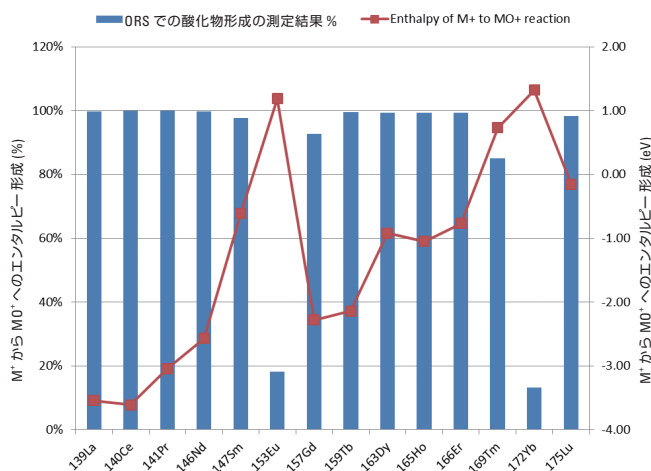


図 1. REE の酸化物形成率と酸化反応のエンタルピー。MO⁺ の形成率は MO⁺/(M⁺ + MO⁺) から算出しました

もう一つのグループは、主に La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Lu で、表 1 に示した条件で NH₃ ガスと効率よく反応する REE です。これらの元素は、NH₃ ガスモードでは感度が低下してしまうため、REE 酸化物マトリクス除去後でも、1 ppt 以下の DL 達成が難しくなります。図 2 に 3 つのセルガスモード (ノーガス、O₂ ガス、NH₃ ガス) での全元素の感度を示します。

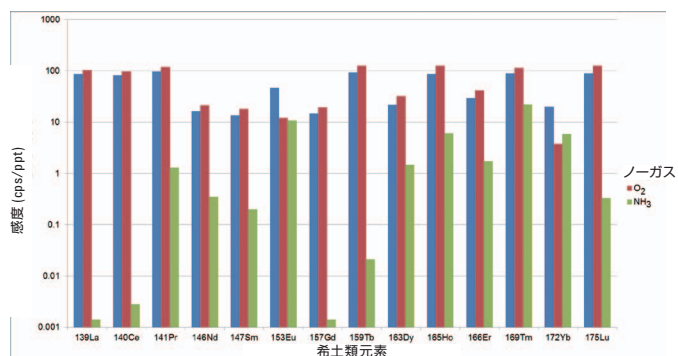


図 2. ノーガス、O₂ マスシフトモード、NH₃ オンマスモードでの REE の感度。O₂ マスシフトモードでは、測定対象元素を新たに形成された生成物イオンとして測定します (Q1 に元の質量数を設定し、Q2 でそれに 16 を足しました)

上記で述べたように、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Lu は NH₃ ガスと効率よく反応するため、感度は低下してしまいます。しかし、これらの酸化物イオンも NH₃ ガスと効率よく反応すれば、このガスモードで酸化物由来のマトリクスを抑えることができます。

NH₃/He セルガスの流量を変化させた時の ¹⁵⁶GdO⁺ と、¹⁵⁶GdO⁺ と同じ質量数を持つ ¹⁷²Yb⁺ の信号をモニターしました。図 3 に 1 ppm Gd 溶液中の Yb のバックグラウンド相当濃度 (BEC) を示します。この結果から、ガス流量が 9.0 mL/min において、BEC が 3 桁改善することが分かりました。

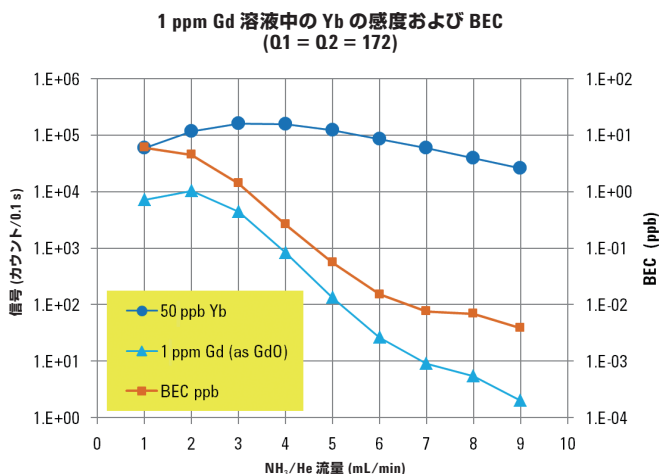


図 3. *m/z* 172 での GdO と Yb の感度、NH₃/He の流量と Yb の BEC の関係を示したグラフ

結果

高純度希土類酸化物

サンプル溶液は、高純度 REE 酸化物である Sm₂O₃ と Gd₂O₃ を、半導体グレードの硝酸で溶解させ、REE として 1 ppm になるように希釈して調製しました。他の REE 元素も、上記の 3 つのセルガスモードで測定されました。NH₃ ガスモードでは、十分な感度が得られなかったため、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Lu は測定されませんでした。

図 4a に 1 ppm Sm 溶液中の各 REE の BEC を示します。ノーガスモードでは、Sm の同位体由来の多原子イオン SmO⁺、SmOH⁺、SmOH⁺ の干渉のため ¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb の BEC が高く算出されました。O₂ マスシフトモードを用いると、3 元素で約 2 桁 BEC が改善されましたが、オンマスモードでは全元素で 1 ppt 以下の BEC が得られたことから、オンマスモードで Sm 由来の多原子イオン干渉が有効に除去できることが実証されました。

図 4b に 1 ppm Gd 溶液中の各 REE の BEC を示します。¹⁵⁹Tb、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu の BEC は、Gd 由来の多原子イオンの干渉のため、高く算出されました。¹⁵⁸GdH⁺ は ¹⁵⁹Tb と、¹⁵⁶GdO⁺ は ¹⁷²Yb と、¹⁵⁸GdOH⁺ は ¹⁷⁵Lu と干渉します。感度低下のため、Tb と Lu は NH₃ オンマスモードでは測定できないので、O₂ マスシフトモードの方がより適しています。

8800 を用いれば、様々なリアクションモードや元素測定条件でも、容易にマルチチューンメソッドを作成、実行することができます。測定中はセルガスと測定モードが自動実行されるので、最適な条件で測定が行われます。O₂ マスシフトモードでは、Tb と Lu の BEC は約 1 ppt となりました。Yb⁺ の測定には O₂ マスシフトモードは効果的ではなく、図 4b に示されてる通り、NH₃ オンマスモードで Gd 存在下の Yb の BEC が 1 ppt 以下と、飛躍的に改善されました。

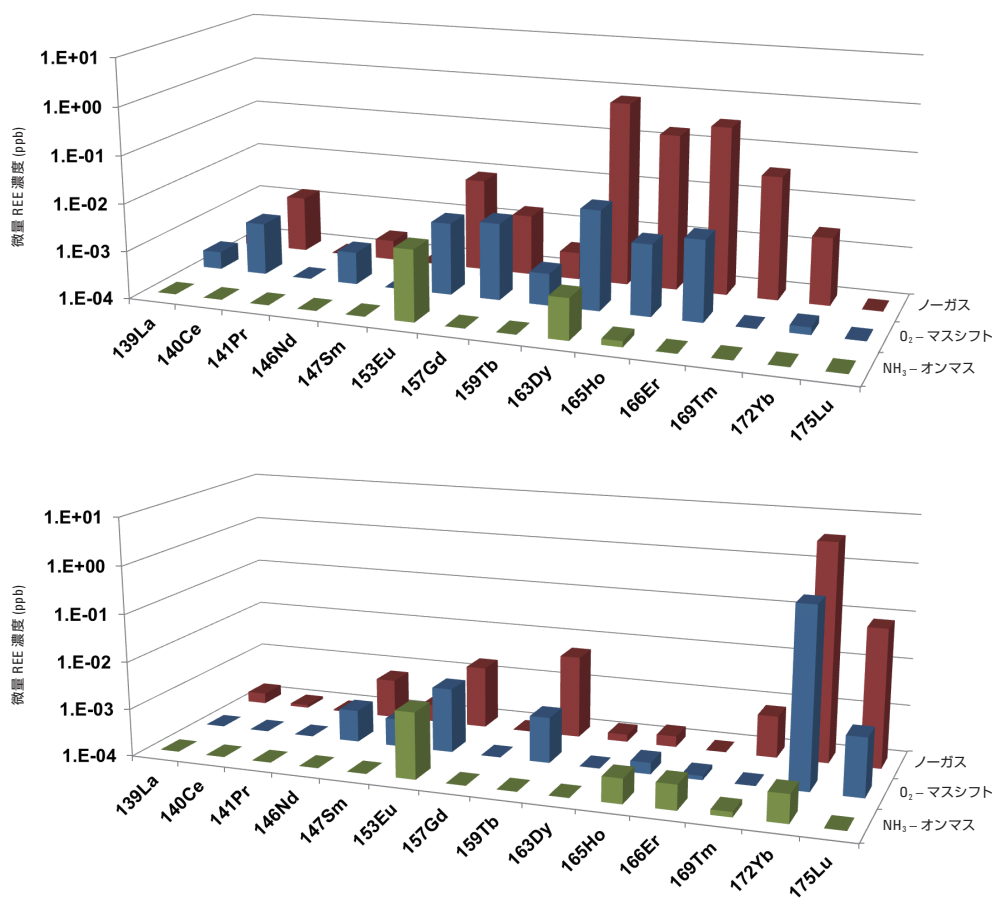


図 4. a) 3 モードで行った 1 ppm Sm 溶液中の REE の濃度測定結果。b) 3 モードで行った 1 ppm Gd 溶液中の REE の濃度測定結果。メモ：La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Lu は NH₃ オンマスモードで測定していません

考察

Agilent 8800 シリーズトリプル四重極 ICP-MS を用いて、O₂ ガスを用いたマスシフトリアクションモード、NH₃ ガスを用いたオンマスモードを含む単一のメソッドで、高純度 REE 不純物存在下の REE の測定が可能になりました。セルガスモードを用いて、水素化物、酸化物、水酸化物起因の REE マトリクスを効率よく除外することができました。

1 ppm Sm マトリクス溶液では、SmO⁺、SmOH⁺、SmOH₂⁺ が Dy、Ho、Er、Tm、Yb に干渉しますが、O₂ マスシフトリアクションモードを用いて 2 桁抑えることができました。DL は 0.1 ppt を達成しました。しかし、O₂ マスシフトモードは Yb⁺ に干渉する GdO⁺ の除去にはあまり効果的ではないことがわかりました。

NH₃ オンマスモードにて、Gd 起因の多原子イオンマトリクス存在下でも REE の BEC の改善が見られました。

また、NH₃ オンマスモードは、Yb⁺ に干渉する GdO⁺ の除去にも効果的で、1 ppm Gd 溶液中で Yb の BEC が約 1 ppt まで向上しました。しかし、La、Ce、Sm、Gd、Tb、Lu など、REE によっては NH₃ と反応する元素もあるので、このモードに適していない場合もあります。

この 2 つのセルガスモードを組み合わせることにより、1 ppm Sm または Gd 溶液中の微量 REE の測定が 1 ppt 以下まで可能になりました。これにより、微量 REE の高精度ルーチン測定が実現できます。この手法を用いて、高純度 REE 材料だけでなく、岩石など高濃度の REE が存在する天然試料中の元素測定も可能になります。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。

本書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2013
September 27, 2013
5991-0892JAJP

