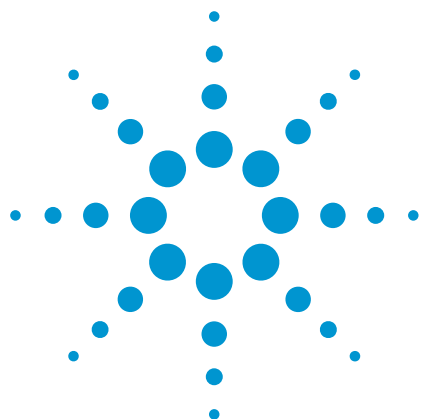




Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS による高純度 Nd_2O_3 中の微量希土類元素のルーチン分析

アプリケーションノート

地球化学、鉱業、材料科学

著者

Juane Song¹、Xiang-Cheng Zeng¹、Dong Yan¹、
Wei-ming Wu²

¹ Agilent Technologies, China

² Jiangxi University of Science and Technology,
Jiangxi, China



概要

希土類元素 (REEs) を利用した最先端テクノロジー製品は急速に進化し続けています。その結果、REE の利用は、ガラス研磨などの確立したアプリケーションから、高性能磁石、ハイクテク触媒、電子製品、ガラス、セラミックス、合金にまで広がっています。2 番目に豊富な REE のネオジウム (Nd) と鉄およびホウ素との合金 (NIB) は、自動車部品、コンピュータのデータ保存デバイス、核磁気共鳴イメージングスキャナ、スピーカー内に使用されているスーパー永久磁石の重要な材料です。Nd は、ガラス吹き工、溶接工の眼鏡や保護眼鏡にも使用されています。REE の使用がハイクテク製品で広がっているため、不純物の管理が重要です。例えば、精製済みの単一元素 REE 材料に他の REE が異物として混入していると最終生製品の機能性に影響が生じます。このため、REE 酸化物原料中の不純物は慎重に管理する必要があります。



Agilent Technologies

ICP-MS (結合プラズマ質量分析法) は、微量 REE を測定するために最も普及している原子スペクトル分析技術です。ICP-OES のような技術で生成される REE 特有の複雑な発光スペクトルと比べた場合、REE の質量スペクトルが比較的シンプルであることが普及の一要因となっています。しかし、REE は金属原子・酸素 (M-O) 結合が強く軽希土類の酸化物イオンが重希土類の同位体にオーバーラップするので、軽希土類中の重希土類の測定は ICP-MS では非常に困難なものになります。例えば、高純度 Nd_2O_3 中の微量 REE の分析では、 $^{145}\text{Nd}^{16}\text{OH}_2^+$ および $^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ はジスプロシウム最適同位体 ($^{163}\text{Dy}^+$) に、 $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ と、 $^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ はたった一つしか同位体を持たないテルビウム ($^{159}\text{Tb}^+$) とホルミウム ($^{165}\text{Ho}^+$) にオーバーラップします。微量 REE は、キレートレジンを使用して REE マトリックスから分離できます。この技術は理想的ですが、時間がかかり、調査対象となる特定の分析物とマトリックスに合わせてカスタマイズすることが必要です。明らかに、さまざまな高純度 REE マトリックス中の微量 REE を直接分析できるメソッドが必要とされています。

本アプリケーションノートの実験では、高純度 Nd_2O_3 サンプル中の微量 REE を直接分析するために、Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を使用しました。MS/MS リアクションモードでは Nd-由来の干渉はすべて効率的に除去され、8800 ICP-QQQ により高純度 REE-マトリックス材料中の REE 不純物 (13 元素) をすべて微量濃度まで測定できるようになります。

実験

装置は標準仕様の Agilent 8800 ICP-QQQ (G3663A#100) を用いました。標準仕様の ICP-QQQ は Ni インターフェースコーン、X レンズ、MicroMist ガラス同軸ネブライザ、ペルチェ冷却付石英ダブルパススコット型スプレーチャンバ、2.5 mm インジェクタの石英トーチで構成されています。また、標準構成の 8800 ICP-QQQ は、追加のアルゴンガス流量を用いてサンプルエアロゾルを正確かつ高い再現性で希釈することによって、プラズマに導入される全サンプルロードを低減する、高マトリックス導入 (HMI) エアロゾル希釈テクノロジーを備えています。MassHunter ソフトウェアでプリセットプラズマ条件 (HMI-Low) を選択し、500 ppm Nd_2O_3 マトリックスを含むサンプルのルーチン (長期) 分析に対応した堅牢なプラズマを実現しました。Nd-由来の多原子イオン干渉の除去効率を比較するために、5種類の異なるコリジョン/リアクションセル (CRC) モード (ノーガス、He、 O_2 マスシフト、 NH_3 オンマス、 NH_3 マスシフト) を検討しました。表 1 に、この実験で使用したチューニング条件をまとめています。

表 1. Agilent 8800 ICP-QQQ チューニングパラメータ (He 中 10 % NH_3)

パラメータ		ノーガス	He	O ₂ マス シフト	NH ₃ オンマス	NH ₃ マス シフト
スキャンモード		SQ			MS/MS	
RF 出力	W	1550				
サンプリング位置	mm	8				
キャリアガス	L/min	0.6				
希釈ガス	L/min	0.5				
オクタポールバイ アス	V	-8	-18	-4	-18	
オクタポール RF	V	190		150	190	
セル進入	V	-30	-40	-50	-120	
セル出射	V	-50	-60	-70	-120	
偏向	V	10	0	4	-5	
プレートバイアス	V	-50	-40	-70	-120	
KED	V	5	3	-7	-15	
He	mL/min	-	5	-	1	
O ₂	mL/min	-	-	0.3	-	
NH ₃	mL/min	-	-	-	8	3

Agilent REE 混合標準試料 (部品番号 8500-6944) から 5 種類の校正標準 [0、0.1、0.5、2.0、5.0 $\mu\text{g/kg}$ (ppb)] を調整しました。ロジウム (Rh) およびレニウム (Re) を内部標準 (ISTD) として使用しました。高純度 (99.999%) Nd_2O_3 (Baotou Research Institute of Rare Earths, China) を半導体グレードの HNO_3 内でゆっくりと溶解し、 Nd_2O_3 として 500 ppm 溶液にした後、ICP-QQQ で不純物 REE 13 元素を分析しました。

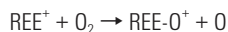
結果と考察

Nd_2O_3 サンプル中微量 REE 13 元素の測定は、すべて、ノーガス、He、 O_2 のセルモードを使用して行いました。結果を表 2 にまとめています。Pr および Sm は明らかに不純物として存在していましたが、予想通り軽希土類 (La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd) のバックグラウンド相当濃度 (BEC) はすべてのモードで同等でした。これはこれらの元素が Nd に起因する干渉を受けないためと考えられます。対照的に、重希土類の BEC はノーガスモードよりも He モードで低く重希土類は Nd-由来の多原子イオン干渉を受けていることが示唆されました。

O_2 マスシフトモード

13 種類の全微量 REE は O_2 と効率的に反応し、REE-酸化物イオン

を次の式に示すように形成します。



この反応経路は、8800 と ICP-QQQ の MS/MS 機能との組み合わせによる「マスシフト」モードを使用することによって REE のスペクトル干渉を回避できます。O₂ マスシフトモードでは、13 種類すべての REE は、オリジナルの元素質量より 16 amu 多い (M+16) で REE-O⁺ 反応プロダクトイオンとして検出できます。このモードは、従来の四重極 ICP-MS (ICP-QMS) の CRC で使用できますが、実際には反応化学は実際のサンプルのルーチン分析に対して十分な一貫性を備えていません。ICP-QMS では、プラズマ内で生成されるすべてのイオンがリアクションセルに進入できるため、他の分析対象イオンおよびセルで生成された反応プロダクトイオンは分析対象のイオンとオーバーラップする場合があります。例えば、O₂ マスシフトモードを使用して ¹⁶³Dy¹⁶O⁺ として測定される Dy の場合、¹⁴⁶Nd⁺ は O₂ セルガスとも反応し ¹⁴⁶Nd¹⁶O₂H⁺ を形成し、¹⁶³Dy¹⁶O⁺ プロダクトイオンと m/z 179 でオーバーラップします。さらに m/z 179 に天然同位体があるハフニウム (Hf) が、ターゲット (Dy) のプロダクトイオンとオーバーラップすることもあります。オーバーラップする NdOH⁺ プロダクトイオンの形成を回避するには、前駆体である ¹⁴⁶Nd⁺ および分析対象のプロダクトイオン質量数に存在する Hf⁺ のような天然同位体を持つイオンはリアクションセルに進入する前に、除去されていなければなりません。つまり、ICP-QQQ の MS/MS モードでのみ実現できます。MS/MS モードでは、1 つ目の四重極 (Q1) は単一の amu 質量フィルタとして動作するため、ターゲットの m/z を持つイオンのみがリアクションセル内に進入しセルガスと反応することができます。他のすべての質量は Q1 によって除去されるため、セルを通過できないし、それらがセル内で反応してプロダクトイオンに干渉することもありません。

NdO⁺ から強い干渉を受ける Tb、Dy、Ho 元素の分析における大幅な改善に加え、O₂ マスシフトモードでは他の重希土類 (Er、Tm、Yb、Lu) の BEC も改善したことから、ノーガスモードではこれらの元素が Nd-由来の多原子イオン干渉を受けていることが示唆されました。可能性のあるオーバーラップには、¹⁵⁰NdOH₃⁺ と ¹⁶⁹Tm⁺、¹⁴²NdN₂⁺/¹⁴²NdCO⁺/¹⁴⁴NdCN⁺ と ¹⁷⁰Er⁺、¹⁴²NdO₂⁺ と ¹⁷⁴Yb⁺、¹⁴³NdO₂⁺/¹⁴⁴NdONH⁺/¹⁵⁰NdC₂H⁺ と ¹⁷⁵Lu⁺ があります。Er、Tm、Yb、Lu に対する Nd-由来の干渉は非常に大きなわけではありませんが (Nd₂O₃ マトリックス中に 0.2 µg/kg 未満)、O₂ マスシフトモードが前述の多原子干渉を除去できる有効なアプローチであることを示しており、ノーガスモードおよび He モードと比べるとおよそ 5~10 倍低い BEC を実現しています。

表 2. 500 ppm Nd₂O₃ 中の REE 13 元素の BEC (単位: ppb)

元素	同位体	ノーガス	He	O ₂ マスシフト	NH ₃ オンマス	NH ₃ マスシフト
La	139	0.143	0.127	0.143	-	-
Ce	140	0.018	0.012	0.011	-	-
Pr	141	1.376	1.202	1.056	-	-
Sm	152	1.061	0.950	0.999	-	-
Eu	153	0.032	0.026	0.028	-	-
Gd	155	0.035	0.046	0.033	-	-
Tb	159	442.6	74.6	1.258	-	0.022
Dy	163	250.3	196	1.161	0.040	-
Ho	165	20.43	16.2	0.101	0.004	-
Er	170	0.065	0.020	0.013	-	-
Tm	169	0.084	0.031	0.003	-	-
Yb	174	0.251	0.120	0.058	-	-
Lu	175	0.014	0.006	0.004	-	-

NH₃ オンマスモードによる Dy と Ho の測定

既報 [1] で示された通り、REE に干渉する多原子イオンの多くと NH₃ セルガスが反応することが分かっています。しかし、NH₃ は特定の REE イオン (La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Lu) とは短時間で反応するため感度は < 1 cps/ppb に低減します。一方で、NH₃ と緩やかに反応するまたは少しも反応しない残りの REE (Pr、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb) の場合は、NH₃ セルガスを用いたオンマス測定は Nd-由来のオーバーラップを回避するための有用な手法となり得ます。表 2 の結果より、NH₃ オンマスモードでは、O₂ マスシフトモードよりも BEC が 20 倍向上し、Nd₂O₃ マトリックス中の Dy および Ho の測定において優れた結果を得ることが分かります。

NH₃ マスシフトモードによる Tb の測定

NH₃ と効率的に反応する REE (La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Lu) の場合、ターゲット REE 元素を反応プロダクトイオンとして測定するマスシフトモードとして、NH₃ セルガスを使用できます。この実験では、Tb に着目して NH₃ マスシフトモードを調査しました。Tb に最適なアンモニアクラスタプロダクトイオンを探すために、10 ppb Tb 溶液を導入し、プロダクトイオンスキャンを実行しました。Q1 は m/z 159 に設定し、ターゲットであるプリカーサイオン (¹⁵⁹Tb) の質量のイオンのみがセルに進入できるようにしました。Q2 では、¹⁵⁹Tb の NH₃ の反応によりセル内で形成されるすべてのプロダクトイオン測定できるように必要な質量レンジ全体でスキャンを行いました。結果を図 1 に示します。図 1 のスキャン結果から、4 種類: TbNH⁺ (Q1 + 15 amu で)、TbNH(NH₃)⁺ (Q1 + 32 amu で)、Tb(NH₃)₄⁺ (Q1 + 68 amu で)、Tb(NH₃)₅⁺ (Q1 + 85 amu で) の 4 の生成率の高いクラスタイオンが明らかになりました。この 4 つのクラスタイオンそれぞれについて、Nd マトリックス内の Tb の BEC の調査が行われ、500 ppm Nd₂O₃ 溶液中の Tb で TbNH⁺ (m/z 174) が最小の BEC の 22 ppt を示すことが分かりました。この BEC は、O₂ マスシフトモー

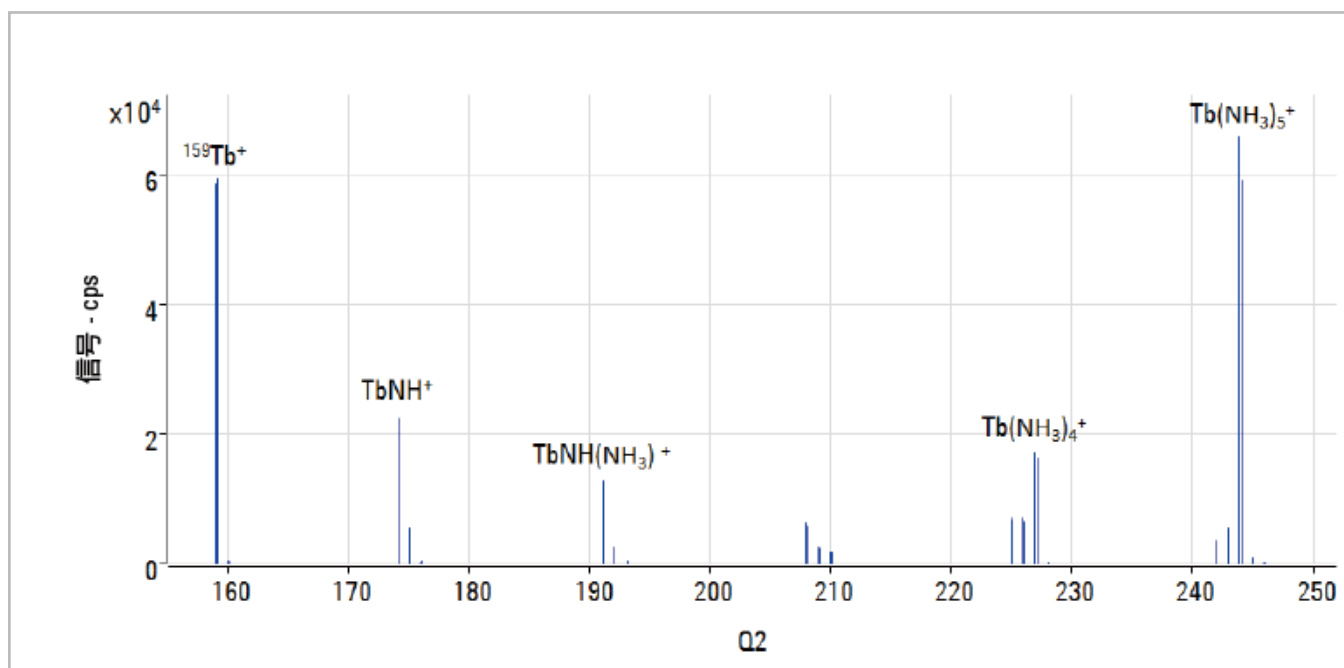


図 1. NH_3 モードでの ^{159}Tb のプロダクトイオンキャン

ドで達成した BEC よりも 50 倍低く、 NdO^+ オーバーラップを効果的に回避できることが明らかになりました。

添加回収率と長期安定性

メソッドを検証するために、添加回収試験を行いました。試験は 500 ppm Nd_2O_3 溶液に REE 混合標準液を 0.5 ppb になるように添加した溶液を用いました。 NH_3 オンマスモードでは Dy および Ho を、 NH_3 マスシフトモードでは Tb を、 O_2 マスシフトモードでは残りの REE を分析しました。図 2 に示された結果は、すべての元素の回収率は良好であったことを示し、メソッドの感度および有効性を証明しました。

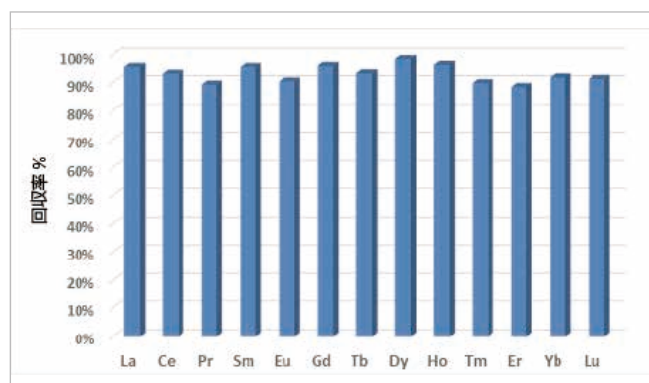


図 2. 500 ppm Nd_2O_3 サンプル溶液への 0.5 ppb REE の添加回収率

2 時間以上にわたる長期間の安定性も、同一の添加サンプルを使用して測定しました。各 REE 信号の安定性は図 3 に示され、試験期間の平均信号および各信号の RSD は表 3 にまとめられています。データは優れた安定性 (<5% RSD) を示し、Agilent 8800 ICP-QQQ を使用した高純度 REE 材料のルーチン分析メソッドの適応性を立証しています。

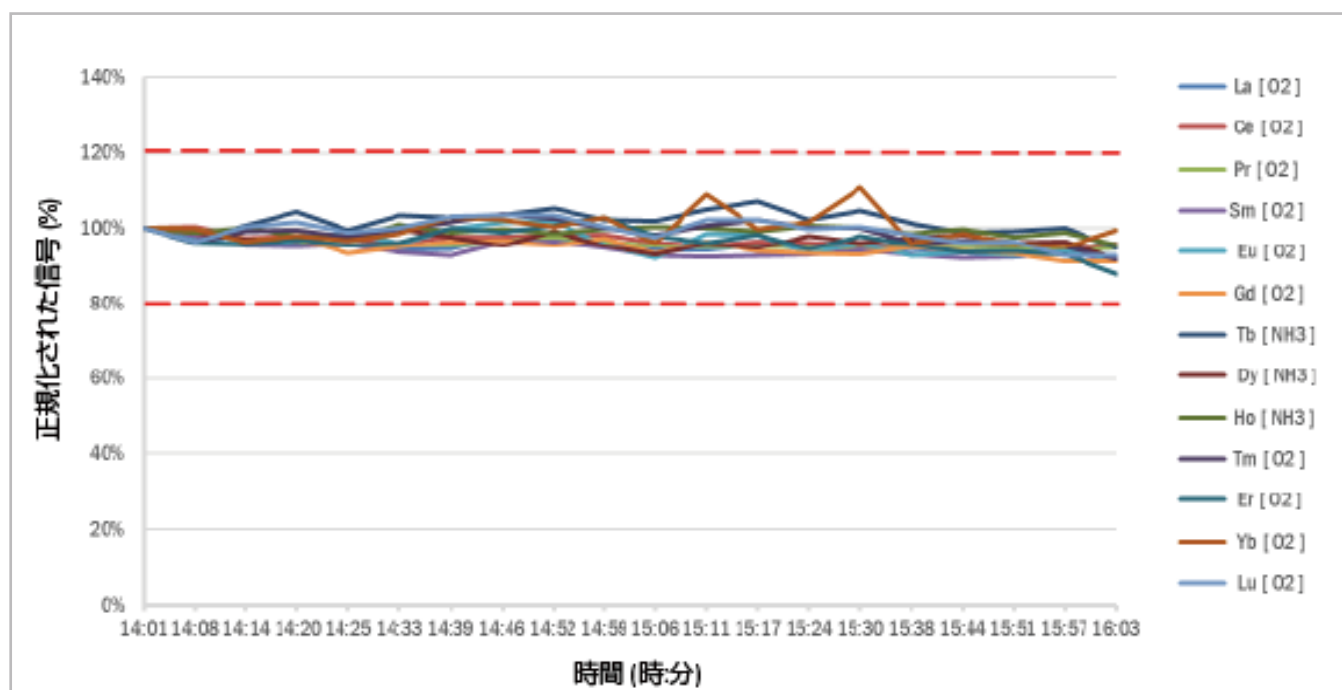


図 3. 500 ppm Nd₂O₃ 溶液中に 0.5 ppb で添加された微量 REE 13 元素の長期間 (2 時間) 安定性

表 3. 500 ppm Nd₂O₃ 溶液中に 0.5 ppb で添加された 微量 REE 13 元素の長期間 (2 時間) の %RSD

元素	質量ペア Q1 -> Q2	リアクション ガス	CPS		濃度 (ppb)	
			平均	RSD%	平均	RSD%
La	139->155	O ₂	33443	2.0	0.625	1.1
Ce	140->156	O ₂	24217	1.7	0.480	1.4
Pr	141->157	O ₂	93453	1.7	1.512	1.2
Sm	152->168	O ₂	24081	2.4	1.483	1.2
Eu	153->169	O ₂	2171	3.3	0.485	3.2
Gd	155->171	O ₂	4268	2.6	0.517	1.9
Tb	159->174	NH ₃	1549	3.0	0.495	2.4
Dy	163->163	NH ₃	939	2.3	0.530	3.1
Ho	165->165	NH ₃	3508	1.3	0.484	2.3
Er	170->186	O ₂	3735	3.4	0.463	3.7
Tm	169->185	O ₂	18649	2.9	0.452	3.8
Yb	174->190	O ₂	548	4.1	0.529	5.2
Lu	175->191	O ₂	20623	3.2	0.470	4.0

結論

MS/MS 機能を搭載した Agilent 8800 ICP-QQQ を使用して、高純度 Nd₂O₃ サンプル溶液中の REE 不純物 13 元素を測定し、次に示す通り良好な結果を得ることができました。酸素マスシフトモードでは、Nd₂O₃ マトリックスからすべての多原子干渉を効果的に除去できました。NH₃ オンマスモードでは Dy および Ho の BEC が、NH₃ マスシフトモードでは Tb の BEC がさらに向上していました。NH₃ リアクションモードを使用した場合、O₂ マスシフトモードよりも、NdO⁺、NdOH⁺、NdOH₂⁺ からそれぞれ Dy、Tb、Ho へのオーバーラップの大きさはおよそ 2 桁分低減し、500 ppm Nd₂O₃ マトリックス中の微量 (ppt) の Dy、Tb、Ho を測定できました。

8800 ICP-QQQ は、アジレントの HMI および MS/MS リアクションセルモードとの組み合わせにより、500 ppm Nd₂O₃ サンプル中のすべての微量 REE の 2 時間以上安定した存在を実現し、高純度 Nd₂O₃ の直接分析メソッドの有効性を立証しました。

参考文献

1. 杉山尚樹、Glenn Woods、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、アジレント資料番号 5991-0892JAJP (2012)。

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損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2015

Published January 13, 2015
Publication number: 5991-5400JAJP



Agilent Technologies