

© 1991 ISIJ

論 文

グロー放電質量分析法による金属 La, Pr, Nd, Gd 及び Tb 中希土類元素の定量

広瀬 文雄*・伊藤 真二*・大河内春乃*²

Determination of Rare-earth Elements in Metallic La, Pr, Nd, Gd and Tb by Glow Discharge Mass Spectrometry

Fumio HIROSE, Shinji ITOH and Haruno OKOCHI

Synopsis:

Trace analysis of rare-earth elements (REEs) in metallic REE matrices (La, Pr, Nd, Gd and Tb) by the glow discharge mass spectrometry was investigated. Optimum operational parameters of the glow discharge which affected directly ion beam intensity were examined. Preburning was performed to remove surface contamination before analysis. Preburn time was about 10 min under discharge conditions. Spectral interferences due to polyatomic species such as oxide, hydride and argide were examined. Then, alternative isotopes are used for analysis except for monoisotopic elements. Low ppba detection limits were obtained. The relative standard deviations of five repetitive measurements were 0.8%~5.0% for 100 ppm level and 40% for less than 1 ppm.

Key words: glow discharge mass spectrometry; metallic REE matrices; direct analysis of solid sample; determination of trace REEs, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Fe and Hf.

1. 緒 言

希土類元素 (REE) は種々の特性を有し、磁性材料、光学材料、電子材料などの先端材料分野で広く利用されている。従来の混合 REE としての利用と共に単離した金属あるいは酸化物の需要が増加し、溶媒抽出法やイオン交換法などの分離精製法が導入され、新機能の発現を目指して高純度化の研究が進められ、それに伴い REEs 中の REEs を含む微量不純物の定量法の確立が要望され、著者らも高分解能エッセル分光器による誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析で Y, La, Gd, Yb 中の REEs の定量法を確立した¹⁾。一方、高感度分析としては質量分析 (MS) が適している。ICP-MS による岩石・地質試料^{2)~10)} 分析、スパークイオン源 (SS)-MS による岩石¹¹⁾、ウラン酸化物¹²⁾、ゲルマニウム塩化物¹³⁾ 分析、二次イオン (SI)-MS による地質試料^{14)~16)}、REEs ふっ化物¹⁷⁾、軽 REEs 混合物¹⁸⁾ 分析、熱イオン化 (TI)-MS によるガラス¹⁹⁾、プラセオジウム酸化物¹⁹⁾、いん石²⁰⁾ 分析等の報告が見られる。

近年、グロー放電 (GD)-MS が注目されている。安定したイオンビームが得られ、異なるマトリックスにおいての元素間の感度差が 1 桁以内であると報告され²¹⁾、超微量成分の信頼性のある標準試料が整備されていない材料分析には特に有用な分析方法である。GD-MS の研究報告としては鉄鋼^{22)~27)}、ジルコニウム合金²⁸⁾²⁹⁾、アルミニウム合金³⁰⁾ 分析等が見られるが、REEs 定量に関しては酸化物分析³¹⁾ が試みられているのみである。GD-MS では四重極質量分析計の場合、質量分解能が低く²⁵⁾、種々のスペクトル妨害が見られる。一方、二重収束質量分析計は質量分解能が 4 000~6 000 と高く、多くのスペクトル干渉を克服できる。

そこで高感度で固体試料直接分析が可能で、かつ高分解能な同位体測定ができるという特徴を最大限に利用して金属 REEs 試料 (La, Pr, Nd, Gd, Tb) 中の REEs を含む微量不純物元素の定量法の確立を目的として検討を行った。

GD-MS では正確な定量値を得るためにあらかじめ標準試料を用いて相対感度係数 (RSF) を求め、マトリッ

平成 2 年 4 月本会講演大会にて一部発表 平成 2 年 7 月 17 日受付 (Received July 17, 1990)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*2 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

クス元素に対する測定元素のイオン強度比 (Ion Beam Ratio; 以下, IBR と略記) を濃度換算する必要がある。鉄鋼^{22)~26)}, ジルコニウム合金²⁸⁾²⁹⁾, アルミニウム合金³⁰⁾等の報告では RSF は 3 以内である。しかし, 標準試料の入手が困難な場合, 例えば高純度金属, セラミックス, 半導体試料等の分析においては上記の結果を踏まえて IBR 値を定量値とする報告が多く見られる^{32)~34)}。そこで, 本研究においても同様の観点で検討を行った。定量元素は Sc, Y を含む REEs 16 元素およびその他不純物として Mg, Al, Si, P, S, Ca, Fe および Hf とした。

2. 実験方法

2.1 装置および試料

グロー放電質量分析計は二重集束型 VG Microtrace 社製 VG 9000 型, 検出器はファラデーカップおよびデイリーフォトマルチプライヤー・イオン計数器を併用した。放電セルは Ta 製放電ガス導入プレート, 石英製シリンダー ($\phi 36 \text{ mm} \times 15 \text{ mmL}$) およびイオン出口スリットを有する Ta 製円板型陽極から構成されている。陰極 (試料) は Ta 製チャックおよび PTFE コーンにより保持され, PTFE コーンは陰極を絶縁している。加速電圧は 7.8 kV であり, 放電ガスには超高純度 Ar ガス (99.9995%) を使用した。

試料は日本イットリウム(株)製の金属 La, Pr, Nd, Gd および Tb であり, 高速カッターで棒状に切り出し, 測定直前に細目の金ヤスリを用いて $\phi 2 \text{ mm} \times 15 \text{ mmL}$ のピン状に仕上げ, 供試料とした。

2.2 実験操作

供試料を放電セル内に導入し, 約 10 min の予備放電により表面の汚染を除去した。この予備放電の終了は目視による放電状態の観察, すなわち, 明瞭な陰極暗部の形成の確認並びに Faraday 検出器によるマトリックスイオンビーム強度の測定で強度の 1 桁以上の急激な増加を監視することにより判断した。グロー放電の放電電圧は 400~1000 V, 放電電流は 1.0~2.0 mA で定電流モードで操作した。定電流モードではガス圧力と放電電圧は反比例の関係にあり, ガス圧力の増加により電圧は減少する。そこで, 電圧の設定はガス圧力の調整により行った。イオン電流の測定はマトリックス元素はファラデーカップを用い, 各測定点での積分時間は 160 ms とした。その他の元素についてはデイリーフォトマルチプライヤー・イオン計数器を用い, 積分時間は 200 ms とした。積分回数は両検出器とも 1 回である。質量分解能 (5% Valley; $M/\Delta M$) は 6000 以上になるようにイオンビームの調整を行った。マトリックスとしての La,

Pr, Nd, Gd および Tb の測定した同位体の質量数はそれぞれ 139, 141, 146, 158 および 159 とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 放電パラメーターの検討

試料として La を用い, 放電電圧とマトリックスイオンビーム強度並びにマトリックスイオンビーム強度に対する各元素の IBR との関係調べ, Fig. 1 に示した。マトリックスである ^{139}La のイオンビーム強度は 500~800 V の範囲ではほぼ一定となり, Fe, Si の IBR は電圧の変化, すなわちガス圧力の変化に伴い変動するのに対して Pr および Gd の IBR は測定範囲内 (400~1000 V) では一定であった。また, Fig. 2 には放電電流との関係を示した。マトリックスのイオンビーム強度は電流の増加に伴い上昇し, 測定範囲内 (1.0~2.0 mA) で約 1 桁程度の差が見られた。装置上の制約から電流値は 2 mA とし, La の場合, 放電電圧は 600 V とした。同様な検討を他の 4 試料 (Pr, Nd, Gd, Tb) についても行ったが La の場合と同様に Al, Si, Ca, Fe 等の不純物元素の IBR は放電パラメーターにより大きく変化した。このことは JAKUBOUSKI らの鉄鋼分析で得られた結果²⁶⁾と同様であるが, 本研究で金属 REEs マトリックス中の不純物 REEs の IBR は一定であったということはマ

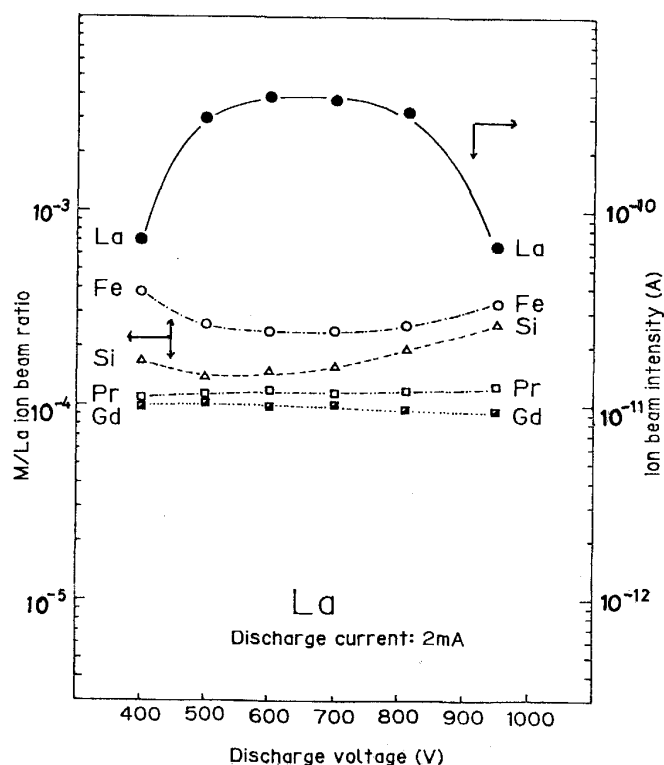


Fig. 1. Effect of discharge voltage on the matrix ion beam intensity and IBRs of impurity ions.

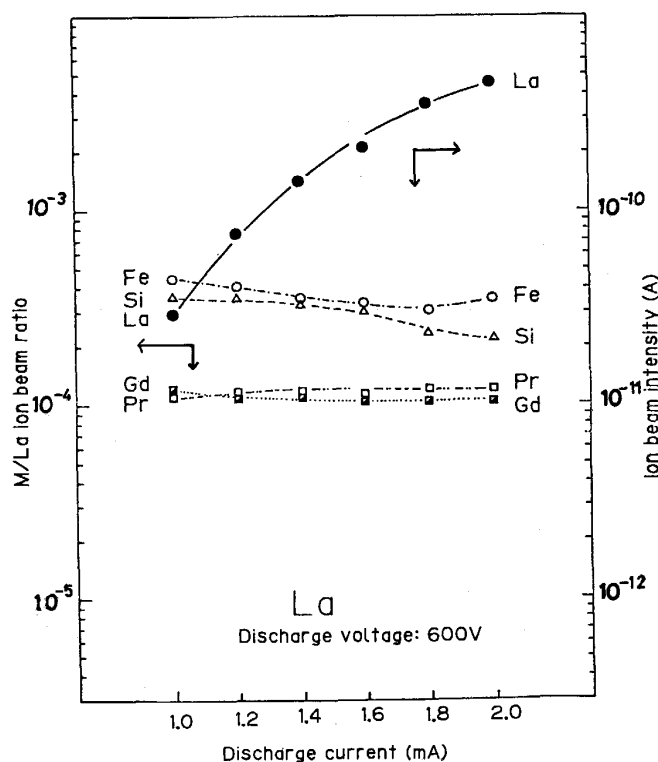


Fig. 2. Effect of discharge current on the matrix ion beam intensity and IBRs of impurity ions.

トリックスと不純物 REEs の Ar スパッタリングに対する挙動とイオン化電圧が類似していることに起因するものと考えられる。これらの検討結果から Pr, Nd, Gd および Tb の放電電圧はそれぞれ 500 V, 500 V, 450 V および 550 V とした。

また、試料の幾何学的位置の影響を検討するため、試料とイオン出口スリットとの距離とイオンビーム強度との関係を調べた。試料として Tb を用い、低質量分解能 (約 1500) で放電パラメーターは 550 V, 2 mA で測定した。その結果を Fig. 3 に示す。マトリックスイオンビーム強度の変動は測定範囲内 (5~10 mm) において $2.1 \times 10^{-10} \text{ A}$ ~ $3.1 \times 10^{-10} \text{ A}$ であった。最大イオンビーム強度が得られた 8 mm とした。

3.2 金属 La の分析

3.2.1 スペクトル干渉

Ce について質量数 140 は最大の同位体存在比 (88.48%) であるが、 $^{139}\text{La}^{1}\text{H}$ の重なりが予測される。そこで ^{140}Ce および Nd の同重体 ^{142}Nd (27.09%) がある ^{142}Ce (11.07%) を測定した。m/z143 で測定した ^{143}Nd (12.14%) のイオンビーム強度から同位体存在比の比 (27.09/12.14) を用いて計算した ^{142}Nd のイオンビーム強度は $3.425 \times 10^{-15} \text{ A}$ ($n=5$) であった。一方、m/z 142 で測定したイオンビーム強度は 3.748×10^{-15}

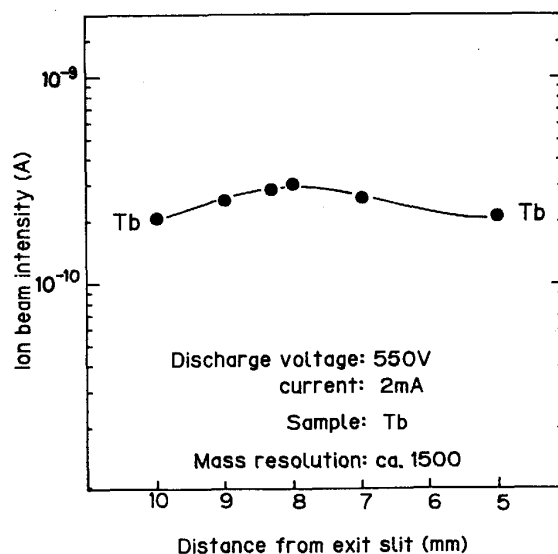


Fig. 3. Effect of the distance between the anode and cathode (sample) on the matrix ion beam intensity.

A であり、この残差から計算すると ^{142}Ce のイオンビーム強度は $0.363 \times 10^{-15} \text{ A}$ であった。同位体存在比の比 (88.48/11.07) から計算するとこの値の約 8 倍が ^{140}Ce と計算されるが、m/z 140 の実測イオンビーム強度は $5.641 \times 10^{-15} \text{ A}$ であり、 $^{139}\text{La}^{1}\text{H}$ の大きな干渉が確認された。そこで、Ce の定量には ^{142}Ce を測定し、 ^{142}Nd の補正を行った。

Sm について最大の同位体存在比である ^{152}Sm (26.63%) には低質量側にはピークの重なりが見られ、質量から計算したところ $^{138}\text{La}^{14}\text{N}$ と推定され、分離不可能であった。そこで、同重体のない ^{147}Sm (15.07%) を測定した。

Eu について ^{153}Eu (52.23%) には低質量側に $^{139}\text{La}^{14}\text{N}$ と考えられる大きなピークが見られたので、 ^{151}Eu (47.77%) を測定した。

Gd について質量数 152, 154 は同位体存在比がそれぞれ 0.20%, 2.15% と少なく、またそれぞれ Sm の同重体 ^{152}Sm (26.63%), ^{154}Sm (22.53%) があるので測定に使用しなかった。また、 ^{155}Gd (14.73%) は $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$ の重なりが考えられる。そこで ^{157}Gd (15.68%) および Dy の同重体 ^{158}Dy (0.09%) はあるが最大の同位体存在比である ^{158}Gd (24.87%) を測定した。この m/z 157 および 158 にはいずれも低質量側にピークが見られた。質量から計算すると m/z 157 は PTFE コーンに起因する $^{138}\text{La}^{19}\text{F}$ あるいは $^{139}\text{La}^{18}\text{O}$, m/z 158 は $^{139}\text{La}^{19}\text{F}$ であると推定される。ふっ化物イオンおよび酸化物イオンの分離に必要な質量分解能は

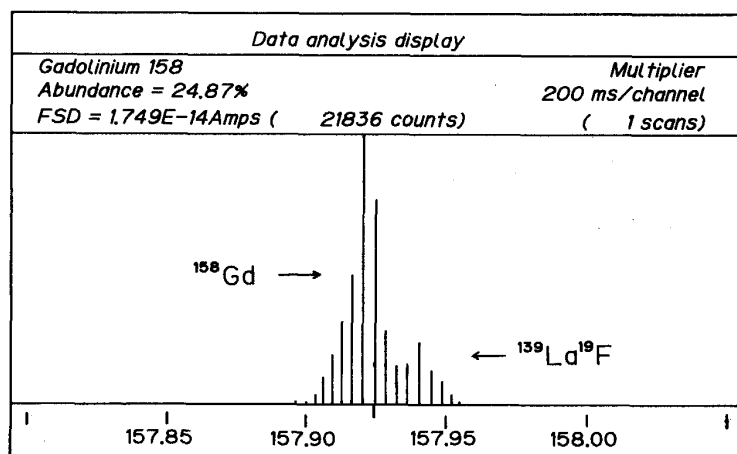


Fig. 4. The spectrum around the region of m/z 158.

8 000 以上であり、完全な分離は困難である。Fig. 4 に示すように本実験の La 試料の場合、Gd のイオンビーム強度が比較的大きいので影響は少ないが微量域では妨害スペクトルのピークが大きく、ピーク波形の分離に誤差を生じるため、精度は若干悪くなると考えられる。

Yb について Hf の同重体 ^{174}Hf (0.199%) があるが最大の同位体存在比である ^{174}Yb (31.84%) および ^{172}Yb (21.82%) を測定したところ、m/z 174 では低質量側にピークが見られた。このピークは $^{138}\text{La}^{36}\text{Ar}$ と考えられるがピーク分離に必要な分解能は 2 500 程度であり、本実験条件では測定に問題はなかった。また、m/z 172 には大きなピークが見られ、定量できなかった。これは質量から計算して $^{139}\text{La}^{14}\text{N}^{19}\text{F}$ と推定される。

Lu について Yb と同様に ^{175}Lu (97.40%) には $^{139}\text{La}^{36}\text{Ar}$ と考えられるピークが見られたが、十分に分離されており、測定に問題はなかった。

その他、Nd, Dy, Er および Hf については同重体あるいは分子イオンの影響の少ない質量数を選択した。

3.2.2 検出限界および定量結果

金属 La の分析における検出限界 (DL) および定量結果を Table 1 に示す。DL は測定回数 5 回での各測定元素ピークのバックグラウンド (BG) 強度の標準偏差の 3 倍 (3σ) に相当する IBR として計算した。定量結果は各元素の IBR で表した。Ca の DL が高いのは測定に用いた ^{44}Ca の同位体存在比 (2.06%) が小さいためと考えられる。また、 ^{158}Gd についてはマトリックスである La と PTFE コーンに起因する F の LaF イオンの影響で BG が高くなったためと考えられ、La 中の微量 Gd 定量には ^{157}Gd の測定が適当であると判断する。2 種類以上の同位体の測定を行った Fe, Nd, Gd, Dy はいずれも良く一致し、信頼性の高い分析結果であった。

Table 1. Analytical results of lanthanum.

Element	m/z	Analytical value (ppma)*			Detection limit (ppba)*2
		Mean	σ	RSD (%)	
Mg	24	13.4	0.18	1.4	1.2
Al	27	18.7	0.83	4.4	1.4
Si	28	75.4	1.99	2.6	3.5
P	31	0.1	0	0	0.4
S	32	3.5	0.39	11.1	0.8
Ca	44	406.8	17.2	4.3	66.1
Sc	45	0.1	0	0	0.5
Fe	56	266.5	8.70	3.3	3.2
	57	263.0	13.2	5.0	9.7
Y	89	13.3	0.52	3.9	1.2
Pr	141	146.7	2.40	1.7	7.8
Ce	142	3.6	0.64	17.7	9.2
Nd	143	19.7	0.68	3.4	6.1
	146	19.1	0.49	2.6	5.5
Sm	147	0.3	0.07	2.4	3.6
Eu	151	0.1	0.04	37.2	0.5
Gd	157	108.7	4.15	3.8	7.8
	158	110.6	4.21	3.8	67.6
Tb	159	0.7	0.05	7.4	1.2
Dy	161	0.7	0.04	6.2	2.3
	162	0.7	0.08	12.3	1.1
Er	166	0.1	0.04	37.2	0.7
Yb	174	0.3	0.08	27.2	3.5
Lu	175	0.2	0.05	20.3	0.5
Hf	180	0.1	0	0	1.3

n=5

* Ion beam ratio to matrix element (La)

*2 Concentration (ppba) giving 3σ of blank values

3.3 金属 Pr の分析

3.3.1 スペクトル干渉

Gd について ^{160}Gd (21.90%) は $^{141}\text{Pr}^{19}\text{F}$ および Dy の同重体 ^{160}Dy (2.29%) の影響が予想されるので、 ^{156}Gd (20.47%) および ^{158}Gd (24.87%) を測定した。

Tb については ^{159}Tb (100%) の低質量側に小さなピークが見られた。このピークの同定を行った。m/z 157 の実測イオンビーム強度は $2.37 \times 10^{-12} \text{ A}$ で、Gd 定量に用いた m/z 156 の実測イオンビーム強度の約 4 000 倍であり、Gd の同位体存在比の比 (15.68/20.47) から計算してこの m/z 157 のピークは $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ であると判断される。m/z 159 に見られる低質量側のピークのイオンビーム強度は $5.12 \times 10^{-15} \text{ A}$ であり、 ^{18}O と ^{16}O の同位体存在比の比 (0.204/99.795) から計算して

$^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}$ であると判断される。これらのピークを完全に分離することは困難であるが、金属 La 分析における Gd の場合と同様に本実験で用いた Pr 試料中の ^{159}Tb のビームイオン強度は $2.09 \times 10^{-14} \text{ A}$ と比較的大きいので影響は少ないと思われるが、微量域では精度が若干悪くなると考えられる。

その他、La, Ce, Nd, Sm, Dy, Er, Yb および Hf については同重体あるいは分子イオンの影響の少ない質量数を選択した。

3.3.2 検出限界および定量結果

金属 Pr の分析における DL および定量結果を Table 2 に示した。金属 La の場合と同様な理由で Ca の DL が高かった。 ^{140}Ce は ^{141}Pr に隣接するので BG が高くなっていることにより DL が高く、Pr 中の微量 Ce 定量は困難であると思われる。また、 ^{143}Nd も Ce と同様であると考えられ、Pr 中の微量 Nd 定量の場合には ^{146}Nd の測定が適当であると判断される。Nd, Sm, Gd, Dy についてそれぞれ複数の同位体測定の結果は良好な一致を見ている。

3.4 金属 Nd の分析

3.4.1 スペクトル干渉

Gd について ^{158}Gd (24.87%), ^{160}Gd (21.90%) はそれぞれ $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$, $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ の影響が考えられたので、同重体の影響のない ^{155}Gd (14.73%) および ^{157}Gd (15.68%) を測定した。

Dy については質量数 158, 160, 161, 162, 164 は

それぞれ ^{142}Nd (27.09%), ^{144}Nd (23.83%), ^{145}Nd (8.29%), ^{146}Nd (17.26%), ^{148}Nd (5.74%) の酸化物イオンの妨害が予想され、また、 ^{156}Dy (0.052%) は同位体存在比が少なく、Gd の同重体 ^{156}Gd (20.47%) があるので唯一 ^{163}Dy を測定したが、 $^{144}\text{Nd}^{19}\text{F}$ と推定されるピークの重なりが見られた。妨害スペクトルのピークが大きく、ピークの波形の分離による誤差が生じるので精度は若干悪かった。

Tb については $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ の妨害が見られ、定量不可能であった。

^{165}Ho , ^{169}Tm はそれぞれ $^{146}\text{Nd}^{19}\text{F}$, $^{150}\text{Nd}^{19}\text{F}$ の影響があり、Dy の場合と同様な理由で精度は若干悪かった。

Er について ^{166}Er (33.41%) は最大の同位体存在比であるが、 $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$ の妨害があり、 ^{167}Er (22.94%) および ^{168}Er (27.07%) を測定した。m/z 167 には $^{148}\text{Nd}^{19}\text{F}$ のピークの重なりが見られた。

その他、La, Ce, Sm, Yb, Lu および Hf については同重体あるいは分子イオンの影響の少ない質量数を選択した。

3.4.2 検出限界および定量結果

金属 Nd の分析における DL および定量結果を Table 3 に示す。Pr はマトリックスである Nd の最大の同位体存在比である ^{142}Nd (27.09%) に隣接しているため、BG が高くなり、DL が高かった。 ^{157}Gd は $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$ に隣接しているため DL がやや高かった。Nd 中の微量 Gd 定量の場合には ^{155}Gd の測定が良いと思われる。複数の同位体測定を行った Gd, Er の定量結果はそれぞれ

Table 2. Analytical results of praseodymium.

Element	m/z	Analytical value (ppma)*			Detection limit (ppba)*2
		Mean	σ	RSD (%)	
Mg	24	113.1	5.38	4.8	2.9
Al	27	56.1	1.59	2.8	2.2
Si	28	63.8	0.90	1.4	1.5
P	31	1.8	0.07	3.9	0.5
S	32	148.8	3.54	2.4	3.9
Ca	44	433.1	9.21	2.1	128.1
Fe	56	83.7	2.65	3.2	2.2
Y	89	2.6	0.08	3.2	1.9
La	139	67.0	0.66	1.0	8.1
Ce	140	351.9	8.20	2.3	176.9
Nd	143	34.8	0.93	2.7	47.5
	146	34.5	0.32	0.9	6.5
Sm	147	3.0	0.43	14.3	7.0
	149	2.8	0.65	23.6	9.4
Gd	156	14.1	0.90	6.4	10.1
	158	14.7	0.37	2.5	10.1
Tb	159	52.1	1.09	2.1	1.4
Dy	161	1.1	0.34	30.8	6.3
	163	1.0	0.11	11.9	2.6
Ho	165	0.1	0	0	1.7
Er	166	0.9	0.14	15.7	1.4
Tm	169	0.1	0	0	1.0
Yb	172	0.3	0.05	21.1	3.7
Lu	175	0.4	0.04	11.8	1.0
Hf	180	0.1	0	0	1.2

n=5

* Ion beam ratio to matrix element (Pr)

*2 Concentration (ppba) giving 3 σ of blank values

Table 3. Analytical results of neodymium.

Element	m/z	Analytical value (ppma)*			Detection limit (ppba)*2
		Mean	σ	RSD (%)	
Mg	24	5.4	0.35	6.5	1.3
Al	27	76.3	0.64	0.8	1.3
Si	28	17.4	0.51	2.9	1.8
P	31	0.1	0.04	37.2	1.0
S	32	11.3	0.39	3.5	1.4
Ca	44	218.0	6.05	2.8	30.9
Sc	45	0.1	0.04	37.2	1.0
Fe	56	92.9	2.08	2.2	4.2
Y	89	57.1	1.41	2.5	2.5
La	139	3.6	0.30	8.3	0.5
Ce	140	15.1	0.23	1.5	2.1
Pr	141	223.6	1.91	0.8	187.8
Sm	152	0.3	0.09	26.3	4.7
Eu	153	0.1	0	0	1.3
Gd	155	6.3	0.32	5.1	4.7
	157	6.3	0.28	4.5	12.0
Dy	163	3.5	0.29	8.5	3.9
Ho	165	0.1	0.05	39.1	1.4
Er	167	5.1	0.27	5.2	4.0
	168	5.2	0.55	10.5	2.6
Tm	169	2.8	0.21	7.3	0.6
Yb	172	0.1	0.04	37.2	3.6
Lu	175	0.2	0.04	20.3	0.6
Hf	177	0.2	0.07	35.4	4.5

n=5

* Ion beam ratio to matrix element (Nd)

*2 Concentration (ppba) giving 3 σ of blank values

良く一致した。

3.5 金属 Gd の分析

3.5.1 スペクトル干渉

Tb の同位体は唯一、質量数 159 のみであるが、 $^{158}\text{Gd}^{1}\text{H}$ の重なりが見られ、定量不可能であった。

Yb について質量数 168, 170 は同位体存在比がそれぞれ、0.14%, 3.03% と低く、また、それぞれ Er の同重体 ^{168}Er (27.07%), ^{170}Er (14.88%) が存在するので測定に使用しなかった。 ^{172}Yb (21.82%) および ^{174}Yb (31.84%) を測定した結果、イオンビーム強度はそれぞれ、 $8.77 \times 10^{-14} \text{ A}$, $1.055 \times 10^{-13} \text{ A}$ でその強度比は 0.831 であった。 ^{172}Yb と ^{174}Yb の同位体存在比の比は 0.685 であり、大きな差が見られ、Yb のピークではないと判断した。この両ピークを ^{156}Gd (20.47%), ^{158}Gd (24.87%) の酸化物イオンと仮定すると両者の強度比は存在比の比 0.823 であると計算される。この値は実際の強度比 0.831 にかなり近い値であることから、ここピークはマトリックスである Gd の酸化物イオンであると判断した。この酸化物イオンと Yb を分離するのに必要な質量分解能は 8000 以上であり、大きなピークに埋もれて定量不可能であった。

Lu は質量数 175, 176 の同位体があるが、 ^{176}Lu は Yb の同重体 ^{176}Yb (12.73%), Hf の同位体 ^{176}Hf (5.20%) があり、さらに Yb で見られたような $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}$ の重なりが予測される。そこで ^{175}Lu (97.40%) のみを測定したが、ピークの重なりが見られた。このピークは $^{156}\text{Gd}^{19}\text{F}$ と考えられ、金属 Nd の分析における Dy, Ho, Tm と同様な理由から精度は若干悪かった。

その他、La, Ce, Nd, Sm, Lu, Dy, Er および Hf については同重体あるいは分子イオンの影響の少ない質量数を選択した。

3.5.2 検出限界および定量結果

金属 Gd の分析における DL および定量結果を Table 4 に示した。 ^{162}Dy は ^{160}Gd (21.90%) に近接しているため BG が高く、DL が高かった。Gd 中の微量 Dy 定量には ^{163}Dy の測定が適当であると考えられる。2 種類以上の同位体測定を行った Fe, Nd, Sm, Eu, Dy, および Er の定量結果はそれぞれ良い一致であった。

3.6 金属 Tb の分析

3.6.1 スペクトル干渉

Yb について ^{173}Yb (16.13%) には $^{159}\text{Tb}^{14}\text{N}$ と考えられる大きなピークの重なりが見られたので、 ^{172}Yb (21.82%) のみを測定した。

Lu について ^{176}Lu (2.60%) には Yb の同重体 ^{176}Yb (12.73%) および Hf の同重体 ^{176}Hf (5.23%) があり、

また、 ^{175}Lu は $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$ と考えられる大きなピークの重なりが見られ、定量不可能であった。

その他、La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er および Hf については同重体あるいは分子イオンの影響の少ない質量数を選択した。

3.6.2 検出限界および定量結果

金属 Tb の分析における DL および定量結果を Table

Table 4. Analytical results of gadolinium.

Element	m/z	Analytical value (ppma)*			Detection limit (ppba)* ²
		Mean	σ	RSD (%)	
Mg	24	5.4	0.22	4.0	0.4
Al	27	276.6	7.47	2.7	6.8
Si	28	136.1	4.09	3.0	5.8
P	31	0.3	0.04	13.9	0.4
S	32	3.6	0.19	5.4	0.6
Ca	44	61.4	3.50	5.7	61.5
Sc	45	0.2	0.07	35.3	0.5
Fe	56	22.3	1.65	7.4	2.1
	57	22.0	0.63	2.8	3.6
Y	89	26.8	0.46	1.7	0.6
La	139	59.0	1.32	2.2	5.6
Ce	140	4.6	0.23	5.1	1.5
Pr	141	123.1	2.77	2.2	5.6
Nd	144	65.5	1.59	2.4	4.5
	146	63.7	2.17	3.4	7.6
Sm	147	2.4	0.24	10.2	4.6
	149	2.5	0.26	10.8	2.9
Eu	151	0.6	0.10	16.6	2.0
	153	0.5	0.08	16.1	9.9
Dy	162	10.5	0.57	5.4	29.2
	163	10.5	0.13	1.2	3.6
Ho	165	0.9	0.04	5.1	0.4
Er	166	4.0	0.13	3.2	0.7
	167	4.1	0.24	6.0	1.7
Tm	169	0.3	0	0	0.3
Lu	175	0.7	0.16	24.1	1.4
Hf	180	0.1	0	0	1.5

n=5

* Ion beam ratio to matrix element (Gd)

*² Concentration (ppba) giving 3 σ of blank values

Table 5. Analytical results of terbium.

Element	m/z	Analytical value (ppma)*			Detection limit (ppba)* ²
		Mean	σ	RSD (%)	
Mg	24	0.2	0.06	22.8	0.5
Al	27	6.2	0.29	4.6	0.8
Si	28	12.5	0.30	2.4	0.9
P	31	0.4	0	0	0.8
S	32	13.3	0.51	3.8	1.4
Ca	44	2.4	0.06	2.2	22.7
Sc	45	0.1	0	0	0.5
Fe	56	0.4	0.07	17.7	0.5
Y	89	26.5	0.46	1.7	1.2
La	139	5.6	0.81	14.5	0.7
Ce	140	6.7	0.22	3.3	1.1
Pr	141	69.0	0.93	1.4	3.9
Nd	143	4.1	0.19	4.7	1.2
	146	4.3	0.24	5.6	2.5
Sm	147	0.1	0	0	4.1
	149	0.1	0.04	37.2	0.8
Eu	151	0.1	0.04	37.2	1.0
	153	0.1	0	0	1.2
Gd	155	360.3	4.39	1.2	2.4
	157	365.9	10.0	2.7	129.0
Dy	161	34.2	1.09	3.2	158.1
	163	33.6	0.95	2.8	10.0
Ho	165	2.1	0.11	5.3	0.5
Er	166	5.7	0.41	7.1	0.5
Yb	172	0.7	0.10	14.3	2.4
Hf	180	0.2	0.07	35.3	4.7

n=5

* Ion beam ratio to matrix element (Tb)

*² Concentration (ppba) giving 3 σ of blank values

5 に示す。 ^{157}Gd および ^{161}Dy はマトリックスの ^{159}Tb に近接しているため DL が高かった。Tb 中の微量 Gd および Dy 定量にはそれぞれ ^{155}Gd および ^{163}Dy が適当であると思われる。複数の同位体測定を行った Nd, Sm, Eu, Gd, Dy はそれぞれ良い一致が見られた。

4. 結 言

グロー放電質量分析法により金属 La, Pr, Nd, Gd および Tb 中の微量 REEs およびその他不純物の分析を行った結果、次のような知見を得た。

(1) マトリックス元素のイオンビーム強度は放電電圧、すなわちガス圧力の変化に対して極大部分の存在が認められたが、放電電流の増加に対しては単調な増加を示した。

(2) 微量不純物 REEs の IBR は放電パラメーターの変化に対してほぼ一定であるが、その他の不純物元素の IBR は大きく変化した。

(3) スペクトル干渉の主たるものは H, O, N, F および放電ガス (Ar) がマトリックス元素と分子イオンを形成したものであった。しかし、Ar ガスに起因する Argides の妨害は 2500 程度の比較的低い質量分解能で除去できた。

(4) 複数の同位体測定を行うことにより信頼性の高い分析結果が得られた。また、DL から判断して超微量定量に最適な同位体を見いだした。

スペクトル干渉についてはガス不純物によるものが大きいので、今後、イオンソースの冷却システムによる残留ガスの低減あるいは超高純度ガスの使用などにより低減化が計れるものと思われる。また、各元素の RSF を求めることにより更に正確な定量が可能となるであろう。RSF を求めるためには正確な化学分析値を必要とするが、GD-MS による測定値と比較するためには GD-MS に匹敵する高感度化学分析法の確立を必要とする。ICP-AES¹⁾ は感度が不十分であり、ICP-MS による分析法の確立が望まれる。

終わりに本研究に当たって試料の提供をいただいた金属材料技術研究所反応制御研究部上平一茂氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, O. KUJIRAI and H. OKOCHI: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** (1990), p. 1
- 2) A. R. DATE and A. L. GRAY: *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), p. 115
- 3) W. DOHERTY and A. V. VOET: *Can. J. Spectrosc.*, **30**

- (1985), p. 135
- 4) A. R. DATE and D. HUTCHISON: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987), p. 269
- 5) F. E. LICHTER, A. L. MEIER and J. G. CROCK: *Anal. Chem.*, **59** (1987), p. 1150
- 6) H. P. LOMGERICH, B. J. ERYER, D. F. STRONG and C. J. KANTIPULY: *Spectrochim. Acta*, **42B** (1987), p. 75
- 7) T. HIRATA, H. SHIMIZU, T. AKAGI, H. SAWATARI and A. MASUDA: *Anal. Sci.*, **4** (1988), p. 637
- 8) W. DOHERTY: *Spectrochim. Acta*, **44B** (1989), p. 263
- 9) T. MOCHIZUKI, A. SAKASHITA, H. IWATA, Y. ISHIBASHI and N. GUNJI: *Anal. Sci.*, **5** (1989), p. 311
- 10) 岩崎 康: レアメタル研究会第 10 回ワークショップ資料 (未踏科学技術協会編) (1990), p. 25
- 11) J. LUCK and W. SZACKI: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **309** (1981), p. 281
- 12) K. L. RAMAKUMAR, B. P. DATTA, V. D. KAVIMANDAN, S. K. AGGARWAL, P. M. SHAH, V. A. RAMAN, V. L. SANT, P. A. RAMASUBRAMANIAN and H. C. JAIN: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **318** (1984), p. 12
- 13) S. K. AGGARWAL, F. ADAMS and E. ADRIAENSSENS: 同上, p. 402
- 14) D. N. MACRAE: *Am Mineral*, **72** (1987), p. 1263
- 15) D. N. MACRAE and R. M. RUSSELL: *Chem. Geol.*, **64** (1987), p. 307
- 16) J. I. MUIR, M. G. BANCROFT and D. N. MACRAE: 同上, p. 269
- 17) 上養義則, 石塚紀夫, 柘植 明, 山寺秀雄: 質量分析, **32** (1984), p. 277
- 18) 上養義則, 石塚紀夫, 中嶋邦雄, 砂原広志: 名古屋工業技術試験所報告, **27** (1978), p. 75
- 19) K. G. HEUMANN and J. TRETENBACH: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **310** (1982), p. 146
- 20) N. NAKAMURA, K. YAMAMOTO, S. NODA, Y. NISHIKAWA, H. KOMI, H. NAGAMOTO, T. NAKAYAMA and K. MISAWA: *Anal. Chem.*, **61** (1989), p. 755
- 21) J. HUNEKE: 私信, Charles Evans and Associates, Redwood City, CA
- 22) 千葉光一, 小野明紘, 佐伯正夫: 第 47 回分析化学討論会講演要旨集 (1986), p. 307
- 23) 柴田敬太郎, 千葉光一, 小野明紘, 佐伯正夫: 日本分析化学会第 36 年会講演要旨集 (1987), p. 625
- 24) P. M. CHARALAMBOUS: *Steel Res.*, **58** (1987), p. 197
- 25) W. W. HARRISON: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), p. 867
- 26) N. JAKUBOWSKI, D. STUEWER: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335** (1989), p. 680
- 27) 高張友夫, 千葉光一, 小野明紘, 柴田敬太郎, 菊地 修: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 603
- 28) K. ROBINSON and E. F. H. HALL: *J. Met.* (1988) Apr., p. 14
- 29) 島村 匡, 高島教一郎: 第 22 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1987), p. 63
- 30) 田中正隆, 西勝英雄: 第 47 回分析化学討論会講演要旨集 (1986), p. 309
- 31) 久島 誠, 加賀谷隆子, 宮田 武, 島村 匡: 日本分析化学会第 37 年会講演要旨集 (1988), p. 1079
- 32) 上村幸和, 馬田洋一, 清水泰子: 同上, p. 1078
- 33) 加賀谷隆子, 島村 匡: 第 50 回分析化学討論会講演要旨集 (1988), p. 377
- 34) 十代清子, 田中正隆, 西勝英雄: 同上, p. 395