

キーワード

花崗岩や砂岩など干渉の多い地質物質中の希土類元素の定量

概要

高分解能光学系と強力なソフトウェアツール (CSI) を組み合わせた高分解能 ICP-OES による、典型的な干渉波長の多い地質試料マトリックスと希土類元素由来のスペクトル干渉の解決

高分解能 ICP-OES による花崗岩および砂岩中の希土類元素の分析

はじめに

ICP 発光分光分析 (ICP-OES) による地質物質中の希土類元素 (REE) の定量は、最も困難な分析の 1 つです。分解したサンプル中には、アルミナやシリカ、硫黄、高融点金属などが多量に含まれていることが多く、特に微量の希土類を検出する場合やサンプルの希釈を避けなければならない場合には、プラズマの堅牢性が非常に重要になります。マトリックス元素と希土類元素の両方から生じる膨大な数の輝線がさらに複雑さを増しており、高いスペクトル分解能でなければそのような輝線を分離することはできません。

このアプリケーションノートでは、花崗岩 (GSR-1) と砂岩 (GSR-4) の 2 種類の地質標準試料について、耐フッ酸キットを使用した高分解能 ICP-OES である PlasmaQuant 9100 Elite により、希土類成分 (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Yb) を分析する方法を解説します。

PlasmaQuant 9100 Elite の高分解能光学系の特長である分解能により、花崗岩と砂岩の両方でほとんどの希土類元素について干渉のない分析が可能になりました。セリウム、エルビウム、鉄、ネオジム、ジスプロシウム、エルビウム、ランタン、サマリウムの高感度発光線に影響をおよぼす近接線は、CSI ソフトウェアツールで補正を行いました。花崗岩 (GSR-1) と砂岩 (GSR-2) について、認証値と優れた一致が得られ、繰り返し再現性 (RSD) も良好でした。またマトリクス別の検出限界値も示します。

サンプルと測定条件

サンプルと試薬

- 花崗岩 (GSR-1) および砂岩 (GSR-4) の地質標準物質
- 過酸化ナトリウム
- 脱イオン水
- 硝酸
- 希土類元素の単元素標準溶液

検量線用標準溶液

マトリックスマッチングした検量線溶液を作成しました。過酸化ナトリウムの分解ブランクを使用して、測定サンプル中の予想濃度範囲に従って、希土類単元素標準溶液 (1000 mg/L, Sigma Aldrich) を用いて調製しました。検量線濃度を表 1 に示します。

サンプル前処理

融解法 (0.1 g サンプル + 0.6 g Na_2O_2) によりサンプルを融解しました。融解したサンプルに 2 mL 硝酸を加え、50 mL に定容しました。溶液中のサンプルの濃度はおよそ 12 g/L になります。この溶液をそのまま PlasmaQuant 9100 Elite にて測定しました。

表 1: 標準溶液の濃度

元素	単位	Cal.0	Cal.1	Cal.2	Cal.3	Cal.4
Ce	mg/L	0	0.040	0.100	0.250	0.500
Dy	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
Er	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
Eu	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
Gd	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
Ho	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
La	mg/L	0	0.020	0.050	0.125	0.250
Lu	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
Nd	mg/L	0	0.040	0.100	0.250	0.500
Pr	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
Sm	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05
Yb	mg/L	0	0.004	0.010	0.025	0.05

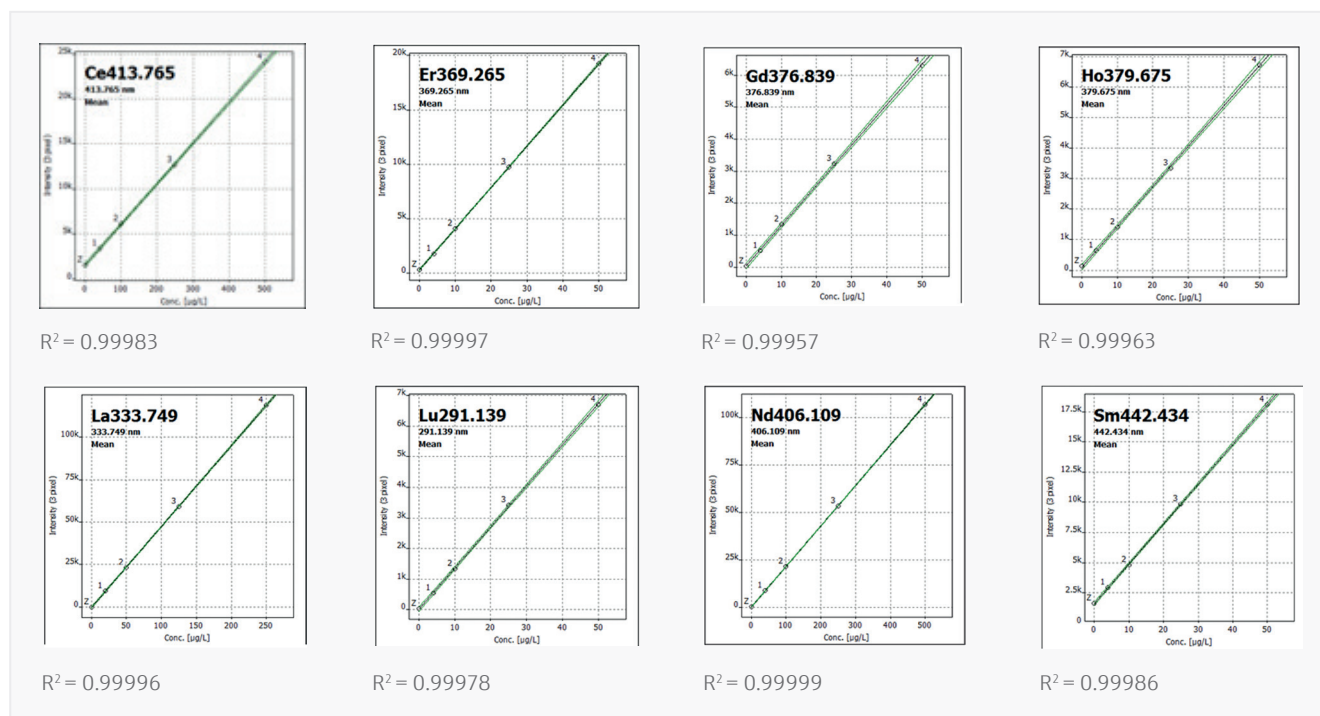


図 1-8: 検量線

装置

分析には、耐フッ酸キットと ASPQ 3300 オートサンプラーを備えた PlasmaQuant 9100 Elite を使用しました。メソッドの設定および試料導入システムの設定詳細を表 2 に示します。

表 2: 測定条件の試料導入システム

項目	設定
パワー	1,250 W
プラズマガス	12 L/min
補助ガス	0.5 L/min
ネブライザーガス	0.6 L/min
ネブライザー ¹	PFA パラレルパスネブライザー, 1.0 mL/min
スプレーチャンバー ¹	PTFE サイクロンスプレーチャンバー, 50 mL
アウターチューブ/インナーチューブ ¹	サイアロン/アルミナ
インジェクター ¹	アルミナ, 内径 2 mm
ポンプチューブ	PVC
サンプルポンプ流量	1.0 mL/min
遅延時間/ 洗浄時間	45 秒/ 20 秒
オートサンプラー	使用

¹ サンプルにフッ酸 (HF) が含まれていない為、高塩濃度用キットも使用可能

メソッドパラメーター

表 3: 測定条件

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	積分時間 [s]	測定パラメーター			
					ピクセル数	ベースライン補正	多項式次数	補正
Ce	413.765	axial	ピーク	3	3	ABC ¹	auto	-
Dy	353.170	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI ²
Er	369.265	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI ³
Eu	412.970	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	-
Gd	376.839	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	-
Ho	379.675	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	-
La	333.749	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI ^{2,4}
Lu	291.139	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	-
Nd	406.109	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	-
Pr	532.276	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	-
Sm	442.434	axial	ピーク	3	3	static	auto	CSI ^{2,5}
Yb	211.667	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	-

1 自動ベースライン補正 (ABC)

2 ネオジウムによるスペクトル干渉の補正

3 鉄によるスペクトル干渉の補正

4 エルビウムによるスペクトル干渉の補正

5 セリウムによるスペクトル干渉の補正

結果と考察

表 4 に、認証標準物質 GSR-1 および GSR-4 の分析で得られた結果と認証値をまとめました。酸分解ではなく、過酸化ナトリウムによる熔融分解を行うことで、分析サンプルに含まれるすべての希土類元素を完全に検出することができました。PlasmaQuant 9100 Elite の高いプラズマ安定性と高性能トーチ設計により、マトリックスを多く含む分解サンプルを、正確に分析することができました。また RSD 値も 5% 以下でした。装置の分解能が高いため (Dy 353.170 の半値幅 ≤ 5.5 pm)、深刻な干渉もスペクトル分離することができました。その結果、スペクトル補正 (CSI ソフトウェアツールによる数学的アルゴリズム補正) なしで大部分の希土類元素を分析することができました。今回の実験では、ジスプロシウム、エルビウム、ランタン、サマリウム の 4 元素のみが、CSI ソフトウェアツールによる補正が必要でした。この分析法の優れた精度と正確さは、希土類元素の地質学的サンプルのルーチン分析に適していることを示しています。

表 4: 花崗岩 (GSR-1) と砂岩 (GSR-4) の2種類の地質標準物質の分析結果の概要

元素	GSR-1			GSR-4			DL ¹ [μg/L]
	測定値 [mg/kg]	RSD ² [%]	認証値 [mg/kg]	測定値 ³ [mg/kg]	RSD [%]	認証値 [mg/kg]	
Ce	112 ± 2.3	0.09	108 ± 7	52.6 ± 2.2	0.92	48 ± 4	0.85
Dy	10.6 ± 0.97	2.7	10.2 ± 0.4	4.18 ± 0.96	1.8	4.1 ± 0.4	0.32
Er	7.0 ± 0.099	0.87	6.5 ± 0.3	2.15 ± 0.10	0.48	2 ± 0.3	0.15
Eu	0.705 ± 0.56	3.0	0.85 ± 0.07	1.00 ± 0.52	1.6	1.02 ± 0.08	0.04
Gd	10.3 ± 0.37	1.7	9.3 ± 0.7	4.76 ± 0.36	3.0	4.5 ± 0.4	0.36
Ho	2.22 ± 0.38	5.0	2.05 ± 0.17	0.841 ± 0.37	2.3	0.75 ± 0.12	0.11
La	53.4 ± 0.53	1.9	54 ± 4	21.9 ± 0.52	0.73	21 ± 2	0.14
Lu	1.11 ± 0.30	4.7	1.15 ± 0.09	0.257 ± 0.29	5.9	0.3 ± 0.03	0.19
Nd	48.6 ± 0.67	0.72	47 ± 4	23.8 ± 0.67	0.49	21 ± 2	0.34
Pr	12.2 ± 1.3	2.1	12.7 ± 0.8	5.65 ± 1.2	1.3	5.4 ± 0.6	1.55
Sm	9.23 ± 0.20	1.4	9.7 ± 0.8	4.70 ± 0.20	5.3	4.7 ± 0.3	0.65
Yb	7.67 ± 0.36	1.3	7.4 ± 0.5	2.15 ± 0.38	1.6	1.9 ± 0.2	0.34

1 QCマトリックスブランク (12 g/L 過酸化ナトリウム) のSDの3σから求めたマトリックス固有の検出限界

2 1サンプルあたり3回の繰り返し測定から得られたRSD値

3 DIN 32645およびDIN 38402に準拠した信頼区間

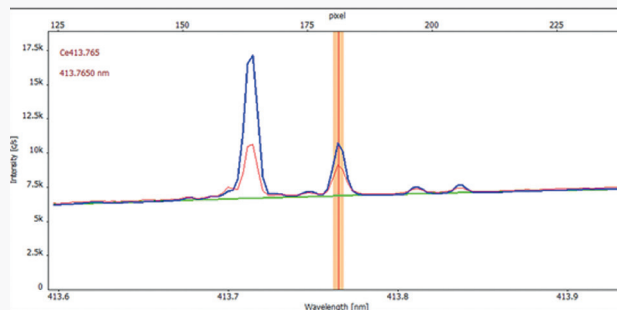


図 9: Ce 413.765 nm

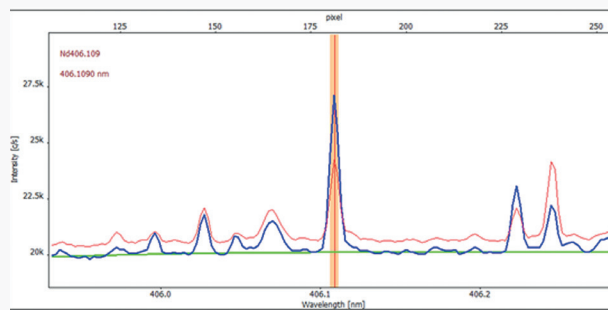


図 10: Nd 406.109 nm

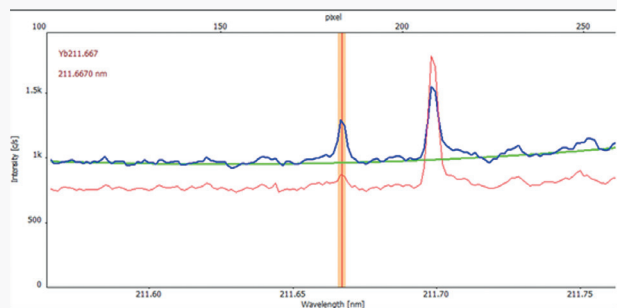


図 11: Yb 211.667 nm

図 9-11: 花崗岩 (GSR-1, 青) と砂岩 (GSR-4, 赤) の高分解能スペクトルデータ(自動ベースライン補正(緑))

まとめ

希土類元素 (REE) の分析には、全ての希土類元素に完全に対応できる能力、高マトリックスのサンプルの分析、スペクトル干渉の可能性が高いなど、いくつかの課題があります。ここでは、過酸化ナトリウム融剤による融解法と高分解能 ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite を使用した分析法を紹介しました。

融解法は、難溶解性の地質学サンプルを残渣なく分解できるため、軽希土類から重希土類元素まで、全ての分析対象元素を容易に分析することができます。調製したサンプルには、融剤とサンプルマトリックス両方が含まれるため、精確で高精度の分析を行うには、安定性の高いプラズマ性能とサンプル導入システムが必要です。PlasmaQuant 9100 Elite は、プラズマ安定性の高い高周波ジェネレーターが特長です。垂直方向に取り付けられた完全分解可能な V シャトルトーチは、希釈を行わずに高マトリックス含有サンプル (約 12 g/L の融解サンプル) を分析することが可能でした。マトリックス固有の検出限界も ng/L から低 $\mu\text{g/L}$ の範囲を達成しました。

他の希土類元素や鉄など希土類に付随する元素による深刻な分光干渉が、地質学サンプルの正確な分析を困難にしています。PlasmaQuant 9100 Elite は、高分解能光学系と CSI ソフトウェアツールの 2 つの強力な特長を備えています。前者は、数学的な干渉補正を使用することなく近接線と分析線を分離し、後者は数学的補正法を適用し完全に分離できない干渉から分離することで、干渉のない結果を得ることが可能になりました。



図: PlasmaQuant 9100 Elite

この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。