

ランタン酸化物中の微量不純物の分析

奥田 晃士

ユーザーベネフィット

- ◆ 希土類（ランタン）製品99.99%程度の純度保証が可能です。
- ◆ 高価で高純度なマトリックスマッチング試料を用意する必要がありません。

■はじめに

希土類製品の品質を管理するための希土類中の不純物元素の測定にはICP発光分光分析装置が用いられていますが、希土類元素には発光線が数多く存在し不純物元素の発光線に干渉するので測定は容易ではありません。特に、汎用モデルのICP発光分光分析装置は分解能が不十分なため、微量な不純物元素の検出・定量は困難です。干渉の影響を軽減し、微量な不純物元素を正確に定量するには高分解を有する装置が必要になります。

本稿では、高分解能モデルのシーケンシャルタイプICP発光分光分析装置ICPS-8100で、希土類（ランタン）製品中の主要な不純物元素（アルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、ケイ素）を標準添加法で測定し、検出下限を調べた結果を報告します。

■試料

- ・ 市販の高純度ランタン酸化物（粉末）
- ・ 市販のアルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、ケイ素の各単元素標準液

■試料前処理

粉末状のランタン酸化物を5.00 g秤量し、純水20 mL、硝酸10 mLを加えて溶解させた後、純水で50 mLに定容し、ランタン10%溶液を調製しました。

■測定試料

上記のランタン10%溶液5 mLと各単元素標準液を混合、純水で希釈し、添加試料と未添加試料を調製しました。添加濃度は表3に示します。

■測定法

今回のランタンのように共存元素が多量に存在することが既知の試料を測定する場合は、物理干渉やイオン化干渉の影響を補正するためマトリックスマッチングさせた検量線試料を用意し、検量線法で測定を行うことが一般的です。マトリックスマッチングさせた検量線試料の調製には測定対象試料よりも高純度なマトリックスマッチング試料を用意する必要があります。しかし、高純度希土類製品の品質管理の場合、より高純度なマトリックスマッチング試料の入手は容易ではありません。そのため、本稿での測定法には標準添加法を選択しました。標準添加法ではベースライン位置の設定が重要であり、ベースライン位置に分光干渉があると、微量元素の定量値が低く見積もられる危険性がありますが、ICPS-8100では測定波長と干渉波長のピークを分離でき、プロファイルから正確にベースライン位置を判断可能なため、標準添加法での正確な定量を実現します。

■装置と分析条件

分析には、シーケンシャルタイプICP発光分光分析装置ICPS-8100を用いました。ICPS-8100は、シーケンシャル分光器を2台搭載し、高分解能（0.0045 nm）・高速を両立したICP発光分光分析装置です。表1に装置構成を示します。

今回、ランタンの干渉を受けない高感度な波長を選択し、さらに、感度に影響する高周波出力（kW）とキャリアガス流量（L/min）の2条件を元素・波長ごとに最適化しました。表2に分析条件を示します。

表1 装置構成

電源	
周波数	: 27 MHz
分光器	
マウント	: Czerny-Turner
焦点距離	: 1 m
分光器種	: 第1分光器 第2分光器
回折格子溝数	: 4960 4320/1800 本/mm
逆線分散	: 0.15 0.17/0.44 nm/mm
波長領域	: 160-372 250-426/426-850 nm
スリット幅	: 入口20 μm, 出口30 μm

試料導入系

トーチ	: 標準トーチ
ネブライザー	: ネブライザー, 10UES
チャンバー	: サイクロンチャンバー, HE

表2 分析条件

クーラントガス流量	: 14 L/min
プラズマガス流量	: 1.2 L/min
光源観測方向	: 横方向
観測高さ	: 11 mm

元素	Al	Ca	Fe	Mg	Si
測定波長 [nm]	167.079	396.847	238.204	279.553	251.612
高周波出力 [kW]	1.6	1.0	1.2	1.2	0.8
キャリアガス流量 [L/min]	0.50	0.80	0.75	0.80	0.95

■分析結果

測定元素ごとに、添加試料（オレンジ）・未添加試料（黒）のプロファイル、添加濃度を表3に示します。ICPS-8100での検出限界を算出するため、バックグラウンドの強度と比較して十分に区別ができるよう添加濃度を設定しました。鉄やマグネシウムでは、測定波長ピーク付近に存在するランタン由来と思われるピークをきちんと分離でき、さらにベースライン位置を適切に設定できることが、プロファイルから確認できます。

検出限界は未添加試料の標準偏差に検量線の傾きを乗じて算出しました。表4にランタン酸化物中に換算した検出限界を示します。測定元素全てでランタン酸化物中の検出限界が1 ppm以下でした。

■まとめ

島津シーケンシャルタイプICP発光分光分析装置ICPS-8100を使用し、希土類中の不純物分析を行いました。ICPS-8100は高分解能での分析が可能のため、希土類の発光波長による干渉の影響を受けない波長での測定ができ、ベースライン位置の設定が適切にできるため、標準添加法で正確な測定が可能です。そのため、高価で高純度なマトリックスマッチング試料を用意する必要がありません。

ICPS-8100で分析を行うことで、表4に示すように、希土類製品99.99 %程度の純度を保証するのに十分な検出限界が得られました。

表3 分析結果

元素	Al	Ca	Fe
測定波長[nm]	167.079	396.847	238.204
プロファイル 橙色：添加試料 黒色：未添加試料			
添加濃度*1[ppm]	30	2	30
元素	Mg	Si	
測定波長[nm]	279.553	251.612	
プロファイル 橙色：添加試料 黒色：未添加試料			
添加濃度*1[ppm]	1	100	

*1 添加濃度は、ランタン酸化物中に換算した値

表4 ランタン酸化物中検出限界

元素	Al	Ca	Fe	Mg	Si
検出限界*2[ppm]	0.1	0.012	0.06	0.003	0.8

*2 検出限界= 3 × 未添加試料の標準偏差 × 検量線の傾き × 希釈率 (100)

ICPSは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00368-JP 初版発行：2022年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691