

原 著

# ICP-MSによる希土類元素測定の手渉補正

秋山 和子, 蟻川 芳子

日本女子大学理学部 物質・生物機能科学専攻

(2005年10月27日受理)

**要 旨** 石炭試料の前処理法としてマイクロ波酸湿式分解法による溶体化, 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による希土類元素の多元素同時分析法の確立を目指した。石炭中に含まれる Ba と質量数の小さいランタノイド元素が, 酸化物イオンおよび水酸化物イオンを生成するため, 質量数の比較的大きいランタノイド元素の測定にスペクトル干渉を与える。測定質量数としてスペクトル干渉の小さい質量数を選択し, また Tb, Tm, Ho, Lu, Eu の 5 元素には干渉補正式を用いて補正を行い, 質量スペクトル干渉を補正した。希土類元素うち 5 元素の含有量について保証値を与えている標準物質 (NIST1632c) を用いて, 分析法の妥当性と応用性を確認した。

**キーワード** : 誘導結合プラズマ質量分析, 希土類元素, 石炭, スペクトル干渉

## 1. 結 言

地球温暖化と並んで化学物質の生産・使用・廃棄・排出に関する諸問題は, 人の健康および生態系へ有害な影響を及ぼすことから法規制が導入されている。

わが国では1996年に大気汚染防止法が改正され, 「環境中の存在量は低いが残留性が高く, 人の健康に慢性的影響を及ぼす懸念のある微量物質」を中心とする有害大気汚染物質対策が進められ始めた。これには, 米国の US Clean Air Act, ドイツの TA Luft, オランダの Netherlands Emission Regulations などの欧米諸国の重金属類を含む有害大気汚染物質に関する環境法規制などが反映されている<sup>1-3)</sup>。

このような規制の対象となる微量物質の固定発生源のひとつには, 石炭火力発電所が挙げられる。このため, 石炭燃焼プロセスにおける微量物質・元素については, それらの挙動・排出形態・環境への負荷など, 多方面から研究が行われている。

本研究では, 上記のような研究を進める上で, 基礎的なデータとなる石炭の詳細な化学組成を得ることを目的とし, 石炭中の微量元素の存在量を迅速に, かつ簡便に

得るための分析法の確立を目指した。石炭試料をマイクロ波酸湿式分解にて溶体化し, 誘導結合プラズマ質量分析にて含有量を測定した<sup>4)</sup>。本報では, 石炭科学・地球科学の点からも興味のもたれている希土類元素について報告する。希土類元素は, Sc と Y の 2 元素のほか La から Lu までの 15 元素からなるランタノイドの合計 17 元素をあらわす。放射性元素である Pm を除く, 希土類 16 元素を分析対象元素とした。

ICP-MS は, 1980 年はじめに発表されて以来, 目覚ましい改良と進歩を遂げ, 現在では様々な業界の高感度分析法として幅広く普及されている。しかしながら, 現在, 公定分析法として認められている元素はカドミウムや六価クロム, 鉛の分析においてのみであり, 今後微量の環境試料中に含まれるさまざまな元素の定量分析への応用が期待されている<sup>5)</sup>。

## 2. 実 験

### 2. 1 試 薬

希土類元素混合標準溶液 : 和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液 (単元素) を, 5 % 硝酸にて希釈・混合した。

超純水 : 日本ミリポア製の Elix3 純水装置システム, Milli-Q 超純水装置システム (Academic-A10) で精製した水を用いた。

Contribution No. : CB 05-1

試薬：和光純薬製の電子工業用硝酸（70％）および試薬特級過酸化水素（30％）を用いた。

## 2.2 試料

マイクロ波酸湿式分解・ICP-MSによる一連の分析法の妥当性を確認するために、米国標準技術局（The National Institute of Standard and Technology, NIST）の認証標準物質の石炭（NIST1632c）を石炭標準試料として用いた。NIST1632cには、Sc, Yの2元素のほか、ランタノイド中のCe, Sm, Euの3元素の含有量について保証が与えられている。ランタノイド中の元素が、極めてよく似た性質を示すことから、Ce, Sm, Euの3元素の保証値と一連の分析値を比較し、よい一致が得られれば、保証値の与えられていないランタノイド中の元素にも一連の分析法が応用できると考える。

## 2.3 装置

ICP-MSは横河アナリティカルシステムズ製のAgilent 7500シリーズを使用した。試料の分解には、アーンストハンセン商会製のMCS-950を用いた。ICP-MSおよびMCS-950の装置条件をTable 1に示した。

## 2.4 定量操作

石炭試料0.1gを精秤し、テフロン製分解容器にいれ、70％硝酸5ml、30％過酸化水素2mlを加えた後、マイクロ波酸湿式分解を行った。分解処理後の溶液を、ろ過し、超純水で50mlに定容し、測定溶液とした。測定は、オンラインで試料溶液に1ppm内部標準元素混合溶液を添加し、同一試料にて6サンプル行い、平均値および標準偏差を算出した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 検出限界

Table 2にはICP-MS測定における検出限界と定量下限を示した。検出限界濃度は、5％HNO<sub>3</sub>の信号強度の標準偏差（SD）を $\sigma$ としたとき、 $3\sigma$ に相当する大きさ

Table 1. Instrumental data for simultaneous determination

Microwave irradiation oven	
	by HANSEN & CO., LTD.
Instrument	MCS-950
Power	2450 MHz・950 W
Pressure	0~200 psig
Temperature	0~200 °C
Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy	
	by Yokogawa Analytical Systems
Instrument	Agilent 7500
RF power	1300 W
RF matching	1.6 V
Ar carrier gas	1.2 L・min <sup>-1</sup>

Table 2. Limit of detection and lower limit of determination

REEs	L.D. <sup>a)</sup> ( $3\sigma$ ) (ng ml <sup>-1</sup> )	L.L.D. <sup>b)</sup> ( $10\sigma$ ) (ng ml <sup>-1</sup> )
<sup>45</sup> Sc	0.013	0.041
<sup>89</sup> Y	0.001	0.004
<sup>139</sup> La	0.006	0.018
<sup>140</sup> Ce	0.002	0.006
<sup>141</sup> Pr	0.0002	0.0007
<sup>143</sup> Nd	0.002	0.007
<sup>147</sup> Sm	0.005	0.015
<sup>151</sup> Eu	0.004	0.014
<sup>157</sup> Gd	0.007	0.021
<sup>159</sup> Tb	0.001	0.003
<sup>163</sup> Dy	0.004	0.014
<sup>165</sup> Ho	0.004	0.012
<sup>167</sup> Er	0.001	0.004
<sup>169</sup> Tm	0.004	0.012
<sup>173</sup> Yb	0.008	0.024
<sup>175</sup> Lu	0.002	0.006

L.D.<sup>a)</sup> : Limit of detection

L.L.D.<sup>b)</sup> : Lower limit of detection

の信号強度を与える元素濃度と定め、また $10\sigma$ に相当する大きさの信号強度を与える濃度を定量下限濃度とした。これは、検出限界付近での精度の高い定量は困難なため、定量下限濃度を用いて、信頼できる分析濃度の下限値とし、繰り返し測定の相対標準偏差が10％程度で定量できることを確認した。

### 3.2 内部標準元素の選択

ICP-MSにおいては、試料中の元素を効率よくイオン化することができる。アルゴン ICP では励起温度 6000~7000K、電子温度 8000~9000Kを保ち、ほとんどの元素をイオン化できるため、高感度の分析が可能である。しかしながら、測定中のアルゴン ICP は、試料溶液中のマトリックスにより若干の揺らぎを示す可能性がある。これによる元素のイオン化や測定への影響を軽減するため、内部標準法にて測定を行った。分析目的元素を含む試料溶液に一定濃度の内部標準元素を添加し、ICP-MS測定を行う。検量線は、濃度と得られた信号強度比（分析目的元素／内部標準元素）を用いて作成する。

内部標準元素の条件としては、以下のような条件が挙げられる。

- ①試料溶液中および分析環境中での存在度が低いこと
- ②アルゴン ICP 中でのイオン化効率が高く、分析目的元素と近い性質（測定質量・イオン化エネルギー）を示すこと

Table 3. The result of Model experiments #1

mass	Model Experiment #1*			
	without I.S.E $\mu\text{g kg}^{-1}$	R.S.D %	with I.S.E $\mu\text{g kg}^{-1}$	R.S.D %
<sup>45</sup> Sc	20.10	1.59	20.13	1.40
<sup>89</sup> Y	20.13	1.76	20.02	1.41
<sup>139</sup> La	20.51	1.14	20.30	0.96
<sup>140</sup> Ce	20.46	1.66	20.21	0.43
<sup>141</sup> Pr	21.47	2.38	20.27	0.99
<sup>144</sup> Nd	20.66	1.21	20.40	1.05
<sup>150</sup> Sm	20.54	3.27	20.32	1.69
<sup>153</sup> Eu	20.28	1.95	20.20	1.17
<sup>157</sup> Gd	20.31	1.32	20.05	0.81
<sup>159</sup> Tb	21.52	3.87	21.05	1.28
<sup>163</sup> Dy	20.17	3.38	20.10	1.82
<sup>165</sup> Ho	21.18	2.77	20.97	1.73
<sup>167</sup> Er	19.99	2.72	20.04	0.42
<sup>169</sup> Tm	21.44	6.55	21.12	6.08
<sup>173</sup> Yb	19.95	3.32	19.95	3.45
<sup>175</sup> Lu	21.00	2.75	20.72	1.45

I.S.E: Internal Standard Elements

(Nb for Sc and Y, In for La~Eu, Re for Gd~Lu)

\* The quantitative analysis without/with  
the internal standard elements for  $20\mu\text{g kg}^{-1}$ 

## ③試料溶液中に安定に存在し、単一核種であること

本研究での分析目的元素は、測定質量が広範囲にわたるため Sc と Y には <sup>93</sup>Nb、軽希土類元素の La~Eu には <sup>115</sup>In、中・重希土類元素の Gd~Lu には <sup>185</sup>Re を内部標準元素として用いた。上記 3 元素を用いた内部標準法での効果を調べるため、モデル実験 1 を行った。20ppb 希土類元素混合溶液を濃度未知試料として、絶対検量線法と内部標準法により定量を行った結果を Table 3 に示す。いずれの希土類元素においても、内部標準法での測定のほうが、検量線の相関係数は 1 に近く、また、定量結果もより計算値に近い値が得られたことから、内部標準法の効果が示された。

## 3.3 分子イオンによる干渉とその補正

ICP-MS では、プラズマ中で生成したイオンを真空中に引き込み、質量分析計でイオンの質量  $m$  をイオンの価数  $z$  で除した値  $m/z$  におけるイオン量を測定する。本研究では、プラズマ条件を、 $z = 2$  となる割合は 1 % 未満となるよう調整しているため、 $m/z \approx m$  とみなすことができる。ICP-MS の問題点のひとつにあげられるスペクトル干渉は、質量による分析のため、元素が異なっているにもかかわらず、同じ質量であれば信号が示されることによって生じる。

スペクトル干渉の原因となる分子イオンの例としては、以下の 3 つをあげることができる。

①アルゴン起因の分子イオン (ArO, ArOH, ArH, ArN, ArCl, ArC, ArAr など)

②試料の液性起因の分子イオン (ClO, NO など)

③試料中の主成分元素起因の分子イオン (CaO, CaOH, NaO など)

このように分子イオンには何種類かの形態がある。なかでも、②・③による影響は大きく、本研究では、②に関わる分解用試薬由来のスペクトル干渉を軽減するため、硝酸、過酸化水素のみをマイクロ波酸湿式分解法に用いて試料を溶液化し、ICP-MS にて石炭中の希土類元素の測定を試みた<sup>6-10)</sup>。

また、微量濃度の測定においては、③に示した試料中に % オーダーで存在する主成分元素に起因する分子イオンだけでなく、ppb オーダーの存在量であっても、分析目的元素と同等の信号強度を示す元素であれば、その分子イオンの影響を考慮する必要がある。

分析目的元素のランタノイドは、互いに近い質量を持ち、また同位体も複数存在することから、ランタノイド間の分子イオン干渉を軽減することで、より正確な分析を行うことができると考える。本研究に用いた硝酸・過酸化水素に由来するイオンは、超純水を用いた場合と同様であるため、③の分子イオンは試料中の水 (H<sub>2</sub>O) に由来する酸化水素イオンと水酸化イオンの影響が大部分を占める。

Table 4. Spectroscopic interfaces on the measurement mass

Interfered REE	Interferences	
	M <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	M <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>139</sup> La	<sup>123</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>122</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
	<sup>123</sup> Sb <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>122</sup> Sn <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>140</sup> Ce	<sup>124</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>123</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>141</sup> Pr	<sup>125</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>124</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>143</sup> Nd	—	<sup>126</sup> Te <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>147</sup> Sm	—	<sup>130</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>151</sup> Eu	<sup>135</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>134</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>157</sup> Gd	<sup>141</sup> Pr <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	—
<sup>159</sup> Tb	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>142</sup> Ce <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
	—	<sup>142</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>163</sup> Dy	<sup>147</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>146</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>165</sup> Ho	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>148</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>167</sup> Er	<sup>151</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>150</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>169</sup> Tm	<sup>153</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>152</sup> Eu <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>173</sup> Yb	<sup>157</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>175</sup> Lu	<sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>158</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
	—	<sup>158</sup> Tb <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>

測定においては、試料中の軽希土類・中希土類元素 **M** が酸化物イオン  $M^{16}O^+$  や水酸化物イオン  $M^{16}O^1H^+$  を生成し、中・重希土類元素の信号強度に影響を与えることが確認されている<sup>11-13)</sup>。

質量分析で得られる信号強度は、各質量における同位体の存在率に比例する。一般的に、ICP-MS 測定における測定質量は、安定した信号強度を得るため、存在度の高い同位体の質量が選択される。しかしながら、選択質量における分子イオン干渉が大きい場合、干渉がより小さいと考えられる質量を選択することで正確な測定を行うことができる。

決定した測定質量を Table 4 に示す。

また、同位体が存在しない、もしくは他に安定した信号強度を得られる質量が選択できない場合には、酸化物イオン  $M^{16}O^+$ 、水酸化物イオン  $M^{16}O^1H^+$  の生成率およびそれらの元となる元素の信号強度を用いた干渉補正式による補正を行った。干渉補正式は次に示すとおりである。

$$IM = IM' - I_m' \times \alpha - I_m' \times \beta$$

測定質量を **M** として、質量 **M** における見かけの信号強度  $IM'$  から、分子イオン干渉を差し引くことで、質量 **M** における分析目的元素の真の信号強度  $IM$  が得られる。分子イオン干渉は、分子イオンの元となる元素の信号強度とそれぞれのイオン生成率の積で得ることができる。

干渉を与えると考えられる元素（質量  $m'$ ）の単元素溶液を ICP-MS にて測定し、分子イオン生成率を求めた。質量  $m'$  に得られる信号強度  $I_m'$  と質量  $m'+16$  に得られる信号強度  $I_{m'+16}$  の比を酸化物イオン  $M^{16}O^+$  生成率  $\alpha$  とし、同様に質量  $m'+17$  に得られる信号強度  $I_{m'+17}$  の比を水酸化物イオン  $M^{16}O^1H^+$  生成率  $\beta$  とした。

Pr, Tb, Tm, Ho, Lu の 5 元素について干渉補正式を

Table 5. Polyatomic ions and the ratio of those generation on the measurement mass

Interfered		Interferences	
REE	Ia %	MO <sup>+</sup> (α %)	MOH <sup>+</sup> (β %)
<sup>141</sup> Pr	100	<sup>125</sup> Te (0.019)	<sup>124</sup> Te (0.004)
<sup>159</sup> Tb	100	<sup>143</sup> Nd (0.538)	<sup>142</sup> Ce (0.262)
<sup>165</sup> Ho	100	<sup>149</sup> Sm (0.85)	<sup>148</sup> Nd (0.112)
<sup>169</sup> Tm	100	<sup>153</sup> Eu (0.69)	<sup>152</sup> Sm (0.091)
<sup>175</sup> Lu	97.4	<sup>159</sup> Tb (0.305)	<sup>158</sup> Gd (0.121)
			<sup>158</sup> Dy (0.096)
<sup>151</sup> Eu	47.8	<sup>135</sup> Ba (1.69)	<sup>134</sup> Ba (0.62)

Ia : The ratio of isotope abundance

α : The ratio of oxide generation

β : The ratio of hydroxide generation

用いた補正を行った。これら 5 元素の測定に影響を与える分子イオン、およびその生成率を Table 5 に示す。

Pr の測定に影響を与える Te の存在度は低く、またそれぞれの分子イオン生成率も 0.05% 以下と低いことから同濃度における Pr の信号強度に及ぼす Te の分子イオン干渉は無視できるといえる。

また、Eu の測定に影響を与える Ba の含有量は、Eu の 300 から 400 倍である。さらに Table 5 に示すように Ba は Ce と並んで酸化物イオンおよび水酸化物イオンの生成率が高い元素である。このため、Eu の測定には、測定質量の変更に加え、干渉補正式による補正も行った<sup>14)</sup>。

それぞれの分子イオンの干渉補正効果を確認するため、モデル実験 2 を行った。20ppb 希土類元素混合溶液を濃度未知試料とし、内部標準法にて ICP-MS にて定量した

Table 6. The result of Model experiments #2

Model Experiments #2			
Determined Value $\mu g\ kg^{-1}$			
mass	uncorrected	mass	corrected
<sup>144</sup> Nd	20.40	<sup>143</sup> Nd	20.222 <sup>a)</sup>
<sup>150</sup> Sm	20.32	<sup>147</sup> Sm	20.14 <sup>a)</sup>
<sup>153</sup> Eu	20.20	<sup>151</sup> Eu	19.98 <sup>a)</sup>
<sup>157</sup> Gd	20.05	<sup>155</sup> Gd	19.995 <sup>a)</sup>
<sup>159</sup> Tb	21.05	<sup>159</sup> Tb	20.05 <sup>b)</sup>
<sup>165</sup> Ho	20.97	<sup>165</sup> Ho	20.03 <sup>b)</sup>
<sup>169</sup> Tm	21.12	<sup>169</sup> Tm	20.16 <sup>b)</sup>
<sup>175</sup> Lu	20.72	<sup>175</sup> Lu	20.22 <sup>b)</sup>

a): corrected by changing the measured mass number

b): corrected by mathematical correction method

\* The quantitative analysis without/with the spectroscopic interference correction for 20  $\mu g\ kg^{-1}$  REEs mixed solution as a sample.

Table 7. The result of Model experiments #3

Model Experiment #3		Model Experiment #3	
REEs	Determined Value $\mu g\ kg^{-1}$	REEs	Determined Value $\mu g\ kg^{-1}$
<sup>45</sup> Sc	20.35	<sup>155</sup> Gd	19.96
<sup>89</sup> Y	20.38	<sup>159</sup> Tb	20.06
<sup>139</sup> La	20.08	<sup>163</sup> Dy	20.30
<sup>140</sup> Ce	19.96	<sup>165</sup> Ho	20.59
<sup>141</sup> Pr	20.45	<sup>167</sup> Er	20.25
<sup>143</sup> Nd	19.87	<sup>169</sup> Tm	20.45
<sup>147</sup> Sm	19.85	<sup>173</sup> Yb	19.98
<sup>151</sup> Eu	19.94	<sup>175</sup> Lu	20.03

\* The analysis for two samples; 100mg of NIST1632c coal as a sample A and 100mg of NIST1632c coal added by 20  $\mu g\ kg^{-1}$  REEs mixed solution as a sample B.

The determined values mean the differences of the results from sample A and sample B.



結果を Table 6 に示す。また、石炭中の様々なマトリックスの存在下での干渉補正の有効性を確かめるため、添加回収実験をモデル実験 3 として行った。モデル試料は、石炭標準試料 100 mg を 2 サンプル用意し、一方にのみ希土類元素混合溶液を添加したものを用いた。一連の分析を行い、2 サンプルの信号強度比の差をとり、補正を行った。この値を定量値として、添加量 20 ppb に対する回収結果を Table 7 に示す。

### 3. 4 石炭標準試料の測定

石炭中希土類 16 元素の含有量を得るため、石炭標準試料 100 mg をマイクロ波酸湿式分解法にて溶液化し、ICP-MS による測定後、干渉補正を行った値を定量値として Table 8 に示す。いずれの定量値も保証値とよい一致がみられ、石炭中の希土類元素の含有量測定において、分解・測定・干渉補正の一連の定量操作が妥当であること

Table 8. Analytical results of 5 elements in NIST1632c

REEs	Certified Value mg kg <sup>-1</sup>	Determined Value mg kg <sup>-1</sup>	Recovery %
<sup>45</sup> Sc	2.905 ± 0.036	2.915	100.3%
<sup>89</sup> Y	4 ± 0	3.995	99.9%
<sup>140</sup> Ce	11.9 ± 0.2	11.406	95.9%
<sup>147</sup> Sm	1.078 ± 0.028	0.996	92.4%
<sup>151</sup> Eu	0.128 ± 0.0033	0.132	100.3%

Table 9. Analytical results of REEs in NIST1632c

REEs	Determined Value* (μg kg <sup>-1</sup> )	
	Interference Correction	Standard Addition
<sup>45</sup> Sc	2.915	2.883
<sup>89</sup> Y	3.997	3.846
<sup>139</sup> La	5.776	5.820
<sup>140</sup> Ce	11.406	11.965
<sup>141</sup> Pr	1.397	1.372
<sup>143</sup> Nd	5.185	5.080
<sup>147</sup> Sm	0.996	1.025
<sup>151</sup> Eu	0.132	0.136
<sup>157</sup> Gd	0.953	1.012
<sup>159</sup> Tb	0.135	0.141
<sup>163</sup> Dy	0.815	0.857
<sup>165</sup> Ho	0.137	0.148
<sup>167</sup> Er	0.454	0.471
<sup>169</sup> Tm	0.082	0.085
<sup>173</sup> Yb	0.392	0.372
<sup>175</sup> Lu	0.079	0.080

\* Each determination value is an average of six replicate analysis.

が示された。続いて、本分析法が他の希土類元素へも応用できるかを確かめるため、希土類 16 元素について定量分析を行った。定量値と、一連の分解操作後、標準添加法にて定量した結果を Table 9 に併記する。希土類 16 元素の定量値は、標準添加法での定量値と多少の差異はあるもののよい一致が見られたことから、本法は希土類 16 元素の同時定量にも適していることが示された。

標準添加法は、分子イオンや同重体による干渉、装置のメモリなどによる測定誤差を軽減するために用いられる方法であるが、分析に必要な試料量が多いこと、分析にかかる時間や操作が多いことが問題点としてあげられる。これに対し、本法は、干渉補正を行うことで、分析に必要な試料量を 100 mg に抑えることができ、操作手順も簡便である。

### 4. 結 言

ICP-MS による希土類元素測定における干渉補正を、石炭試料に応用し、干渉補正を行うことで、石炭中の希土類 16 元素の多元素同時分析を行うことができた。推奨する分析法は、石炭 100 mg をマイクロ波酸湿式分解により溶液化し、ICP-MS にて内部標準法で測定し、Tb, Tm, Ho, Lu, Eu には干渉補正式を用いた補正を行う方法である。

### 参 考 文 献

- 1) 守富 寛: 北海道石炭研究会講演会要旨集, **72**, 12 (2002).
- 2) 成瀬一郎: ケミカルエンジニアリング, **45**, 186 (2000).
- 3) 横山隆壽: ケミカルエンジニアリング, **3**, 202 (2000).
- 4) 竹田久美子, 蟻川芳子: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **54**, 939 (2005).
- 5) 昭46環告59および昭49環告64
- 6) Shaole Wu, Xinbang Feng, Adolph Witteier: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, 797 (1997).
- 7) J Wang, T Nakazato, K Sakanishi, O Yamada, H Tao, I Saito: *Analytica Chimica Acta*, **115**, 514 (2004).
- 8) Yan-Hun Xu, Akira Iwashita, Tsunenori Nakajima, Hiroyuki Yamashita, Hirokazu Takanashi, Akira Ohki: *Talanta*, **66**, 58 (2005).
- 9) Dirk Merten, George Büchel: *Microchimica Acta*, **148**, 163 (2004).
- 10) J.G. Sen Gupta, N.B. Bertrand: *Talanta*, **42**, 1595 (1995).
- 11) Ju. Ivanova, S. Korhammer, R. Djingova, H. Heidenreich, B. Markert: *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, 3 (2001).
- 12) Wilfredo Diegor, Henry Longerich, Teofilo Abrajano, Ingo Horn: *Analytica Chimica Acta*, **431**, 195 (2001).
- 13) Akiko Hokura, Hirataka Matsuura, Fumie Katsuki, Hiroki Haraguchi: *Analytical Sciences*, **16**, 1161 (2000).
- 14) Narendra M. Raut, Li-Shing Huang, King-Chuen Lin, Suresh K. Aggarwal: *Analytica Chimica Acta*, **530**, 91 (2005).

# Interferences Correction of Simultaneous Determination of Rare Earth Elements by ICP-MS

Kazuko Akiyama and Yoshiko Arikawa

Division of Material and Biological Function Sciences,  
Graduate School of Science, Japan Women's University

(Received October 27, 2005)

**Abstract:** Measurement of Rare Earth Elements (REEs) by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) shows several spectroscopic overlaps due to  $M^+$ ,  $M^{16}O^+$  and  $M^{16}O^1H^+$  ions formation. Especially the spectroscopic interferences caused by the isotopes of the lighter rare earth elements and Ba and their molecular ions are observed on the measurement of Eu and the elements from Nd to Lu. In this study mathematical methods based on the isotope abundances of different interfering elements and the formation yield of molecular species determined experimentally were examined to correct the effects of various spectroscopic interferences on the determination of Tb, Tm, Ho, Lu and Eu.

These methods were well applied to the determination of trace amounts of REEs in coal samples.

**Key words:** ICP-MS, Rare Earth Elements, coal, spectroscopic interferences