報 文

REGULAR PAPERS

二価イオンスペクトルを用いる 二次イオン質量分析法による希土類元素の定量

Use of Doubly Charged Ion Peaks in the Determination
of Rare Earths by Secondary Ion Mass Spectrometry.

上 義 則^{*}・石 塚 紀 夫^{*}・柘 植 明^{*}・山 寺 秀 雄^{**}
Yoshinori Uwamino, Toshio Ishizuka, Akira Tsuge, and Hideo Yamatera

(昭和59年 5 月21日受理)

Rare earth elements in the fluoride were determined by secondary ion mass spectrometry. The determination was done using the peaks due to doubly charged ions without spectral interference. Lanthanum in the sample was employed as an internal standard. The detection limits for the elements ranged from 0.0039 to 0.056 wt. %. Lanthanum in synthetic and xenotime samples was determined by the standard addition method, and other elements in the samples were determined from the concentration of lanthanum and the relative ion intensities of the elements to lanthanum. For most elements of more than 1 wt. %, the analytical results were in agreement with the theoretical values and with the results obtained by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

1. 緒 言

二次イオン質量分析法(SIMS)による定量分析は、標準試料を利用する検量線による方法^{1,2)}、局所熱平衡プラズマ(LTE)モデルに基づく補正計算を行う方法³⁻⁵⁾の二つの方法によって行われてきている。LTEモデルに基づく方法ではSIMSにおける多様なイオン

化の過程を捕そくしきれず、満足すべき結果は得られていない。一方検量線による方法では、分析対象試料によく適合した標準試料が得られない場合には、検量線法からは精度の高い定量値は期待できず、MISR(matrix ion species ratio)法⁶⁾によって補正計算を行う必要がある。

著者らは先にSIMSにより、検量線法による希土類

^{*}名古屋工業技術試験所(名古屋市北区平手町1-1)

Government Industrial Research Institute, Nagoya (1-1 Hirate, Kita, Nagoya 462, Japan)

^{**}名古屋大学理学部化学科(名古屋市千種区不老町1)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University (1 Furo, Chikusa, Nagoya 464, Japan)

酸化物試料の定量分析を行い、希土類元素の一価イオンピーク強度の測定から、軽希土類元素（イットリウム、ランタン～サマリウム）が比較的精度よく定量できることを報告した。²⁾ これは希土類元素の互いの化学的性質が著しく似ているために、分析対象試料によく適合した標準試料が簡単に得られるためである。しかしこの一価イオンピークを測定する方法では、軽希土類元素では問題ないが、質量数 155 以上の重希土類元素（¹⁵⁵Gd～¹⁷⁵Lu）のピークに対しては、軽希土類元素の分子イオンピーク（MO⁺、MO₂⁺等）による著しいスペクトル妨害のため、希土類混合物中の重希土類元素の定量をすることは難しい。著者らは希土類フッ化物試料を測定した場合に、希土類元素の二価イオンピーク強度が比較的高く、これらのピークでは分子イオンピークによるスペクトル妨害はほとんど問題にならないことを見い出して報告した。²⁾ この方法によれば全ての希土類元素について測定が可能である。また希土類フッ化物はフッ化水素酸添加により定量的な沈殿が得られるので、試料の作成も容易である。

本論文では、希土類フッ化物試料を用いて、希土類元素二価イオンのピーク強度の測定を行い、検量線法によってイットリウムを含む希土類15元素の定量を行った結果を報告する。

2. 実験

2.1. 装置

実験は日立製 IMA-2 型 イオンマイクロアナライザを用いて行った。Table I に実験に用いた装置条件を示す。ピーク強度はイオンマイクロアナライザのレコーダ出力信号を、Teledyne-Philbrick 社製 4709 型 V/

Table I. Experimental Conditions

Primary ion	
Source	Ar
Running pressure	4×10 ⁻⁵ mmHg
Energy	7 keV
Spot size on sample surface	about 0.6 mm in diameter
Vacuum condition	
Sample chamber	2×10 ⁻⁷ mmHg
Mass spectrometer parameters	
Accelerating voltage	3 kV
β slit width	0.5 mm
Collector slit width	0.25 mm

F コンバータを介して Cambera 社製 3100 型マルチチャンネルアナライザにデジタル入力させ、得られたスペクトルのピークの面積を信号強度とした。

実際試料については、SIMS による測定結果と対比するため、日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-1000 型誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析装置により測定を行った。

2.2. 試料

希土類フッ化物試料は、信越化学製 99.99 % 各希土類酸化物を 1M 硝酸に溶解した 1 % 貯蔵溶液を混合して調整し、フッ化水素酸を加えて得られたフッ化物沈殿を遠心分離し、130℃ で 2 時間加熱乾燥して得た。実際試料としては、それぞれ産地の異なるゼノタイム鉱石試料 3 種類を、JIS 法 (硫酸分解法)³⁾ に従って得られた希土類酸化物を硝酸に溶解して、上述の方法でフッ化物を得た。

試料の希土類フッ化物は絶縁物であり、測定の際にアルゴンイオンを照射すると試料が正に帯電するため、二次イオン強度の著しい変動を生じた。試料に導電性をもたせて帯電を防ぐため、希土類フッ化物試料をこれとほぼ同量の National Carbon 製 SP-1 分光分析用グラファイト粉末とめのう乳鉢中で混合し、日立製赤外用マイクロ錠剤成型器を用いて直径 2.5 mm、厚さおよそ 1 mm のペレットにして測定試料とした。

実際試料の ICP 発光分析法による測定は、試料の硫酸分解後の溶液について行った。

3. 結果ならびに考察

3.1. 希土類フッ化物試料の SIMS スペクトル

イットリウム 1.2 %、他のランタンからルテチウムまでの希土類元素濃度がいずれも 5.0～5.3 % の希土類混合フッ化物と、同一組成の希土類混合酸化物とを調成し、それぞれの希土類元素の一価イオン、二価イオンの質量スペクトルを測定した。得られたスペクトルを Fig. 1 に示す。酸化物試料では二価イオンによるピークは非常に弱いですが、フッ化物試料では二価イオンによるピークが相当強く現われることがわかる。また質量数 155 (Gd) 以上の一価イオンのピークには、軽希土類元素の分子イオン (MO⁺、MF⁺、MO₂⁺等) によるピークのスペクトル妨害が現れていることがわかる。しかし二価イオンピークにおいては、二価の分子イオンのピークが認められないことが、個々の希土類

Fig. 1. Secondary ion mass spectra of rare earth oxides and fluorides mixtures.

フッ化物試料のスペクトルにおいて確認された。従って Fig. 1 に示した 希土類元素二価イオンピークは、すべて二価の原子イオンに由来するものである。

各希土類元素のピーク強度の測定には、同位体存在度が大きく他の元素によるピークと重ならないピークを選んだ。すなわち 測定に用いたピークは $^{89}\text{Y}^{2+}$, $^{139}\text{La}^{2+}$, $^{140}\text{Ce}^{2+}$, $^{141}\text{Pr}^{2+}$, $^{146}\text{Nd}^{2+}$, $^{149}\text{Sm}^{2+}$, $^{153}\text{Eu}^{2+}$, $^{155}\text{Gd}^{2+}$, $^{159}\text{Tb}^{2+}$, $^{163}\text{Dy}^{2+}$, $^{165}\text{Ho}^{2+}$, $^{166}\text{Er}^{2+}$, $^{169}\text{Tm}^{2+}$, $^{174}\text{Yb}^{2+}$, $^{175}\text{Lu}^{2+}$ の各ピークである。

なおそれぞれの希土類フッ化物単体の試料において、希土類元素二価イオンピークの一価イオンピークに対する強度比を測定した。各希土類フッ化物におい

て、二価イオンピークの一価イオンピークに対する強度比は、0.005~0.029の範囲にあった。すなわち二価イオンピーク強度は一価イオンピークのそれに比しておよそ2桁小さい。

3.2. 検出限界

各希土類フッ化物の希土類二価イオンの検出限界を求めるため、フッ化イットリウム中もしくはフッ化ランタン中に0.61~0.75%の各希土類元素を含む試料を用い、各希土類二価イオンのピーク強度を測定した。Table II に得られた結果を示す。検出限界はバックグラウンドのばらつきの2倍に等しい信号を示す元素の

Table II. Detection Limits of Rare Earth Elements in YF_3 or LaF_3 Matrix

Elements	Detection limit (wt. %)
$^{139}\text{La}^{2+}$	0.0067
$^{140}\text{Ce}^{2+}$	0.0080
$^{141}\text{Pr}^{2+}$	0.0039
$^{146}\text{Nd}^{2+}$	0.042
$^{149}\text{Sm}^{2+}$	0.021
$^{153}\text{Eu}^{2+}$	0.015
$^{155}\text{Gd}^{2+}$	0.075
$^{159}\text{Tb}^{2+}$	0.020
$^{163}\text{Dy}^{2+}$	0.047
$^{165}\text{Ho}^{2+}$	0.031
$^{166}\text{Er}^{2+}$	0.056
$^{169}\text{Tm}^{2+}$	0.031*
$^{174}\text{Yb}^{2+}$	0.049*
$^{175}\text{Lu}^{2+}$	0.042*
$^{89}\text{Y}^{2+}$	0.0060*

* value obtained in LaF_3 .

濃度と定義した。得られた検出限界は0.0039~0.056%の範囲にあった。この値は酸化アルミニウム中希土類酸化物の希土類一価イオンの測定による検出限界⁷⁾に比しておよそ3桁悪い。これは前節に記したように、希土類二価イオンのピーク強度は一価イオンのそれに比しておよそ2桁小さいこと、先の測定とは試料のマトリックスが異なること、装置の一次イオン源がフィラメント型から中空陰極型に変わって一次イオン電流が小さくなったこと、二価イオンの分析のためにスリットを絞り分解能を上げて測定したこと等に起因すると考えられる。

3.3. 相対イオン強度

既報²⁾に示したように軽希土類酸化物の定量分析では、内部標準元素としてランタンを利用したときに最も精度よい分析が可能であったので、今回もランタンを内部標準元素とした。ランタンを内部標準元素として他の元素の定量を行うためには、各希土類元素二価イオンピークのランタン二価イオンピークに対する相対イオン強度ならびに試料中のランタンの濃度がわかっている必要がある。試料中のランタン濃度は標準添加法で求めればよい。そこでイットリウム1.22%, ランタン4.96%, 他の希土類元素をいずれも4.98~5.28%の範囲で含む混合希土類フッ化物試料を作成し、ランタンに対する相対イオン強度を求めた。その結果を

Table IIIに示す。Table IIIに示した値は、1%のランタンに対して1%の他の希土類元素の測定ピークが示す相対イオン強度である。

Table III. Relative Intensities of Rare Earth Doubly Charged Ions to $^{139}\text{La}^{2+}$ for the Same Concentration (1%) of the Elements.

Element	Relative intensity
$^{140}\text{Ce}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.856
$^{141}\text{Pr}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.946
$^{146}\text{Nd}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.147
$^{149}\text{Sm}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.137
$^{153}\text{Eu}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.597
$^{155}\text{Gd}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.082
$^{159}\text{Tb}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.371
$^{163}\text{Dy}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.084
$^{165}\text{Ho}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.241
$^{166}\text{Er}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.071
$^{169}\text{Tm}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.153
$^{174}\text{Yb}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.067
$^{175}\text{Lu}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.070
$^{89}\text{Y}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$	0.989

Fig. 2. Analytical curves for cerium and holmium determination.

(○) $^{140}\text{Ce}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$, (●) $^{165}\text{Ho}^{2+}/^{139}\text{La}^{2+}$

3.4. 検量線

3.2 節に示したように希土類二価イオンの検出限界はあまり高くなく、本方法は微量の希土類元素の成分分析には適しておらず、パーセントオーダーの分析に適している。そこで各希土類元素のパーセントオーダーの検量線を作成した。一例としてセリウム、ホルミウムの検量線を Fig. 2 に示す。希土類フッ化物混合試料はいずれもランタンを 3.55%，セリウムを 0～35.5%，ホルミウムを 0～37.2% の範囲で含む。ランタンに対するピーク強度比を測定したところ、セリウ

ム、ホルミウムとも直線性の良好な検量線が得られた。その他の元素の検量線についても直線性は良好であった。

3.5. 合成試料の分析

前節の結果からパーセントオーダーの個々の希土類元素の定量分析が可能であることがわかったので、いくつかの合成試料について定量を行った。それぞれの合成試料にさらに 3.5% のランタンを添加した試料を別途用意し、標準添加法でランタンの濃度を求めた。

Table IV. Analytical Results of Synthetic Samples

sample element		1		2		3	
		conc. (%)	s.d.	conc. (%)	s.d.	conc. (%)	s.d.
La	T	6.59		2.41		3.40	
	A	6.51	0.64	2.49	0.46	3.41	0.51
Ce	T	12.5		5.33		3.84	
	A	12.3	0.4	5.29	0.18	3.81	0.13
Pr	T	4.56		1.28		2.99	
	A	4.68	0.19	1.32	0.07	2.96	0.09
Nd	T	15.3		3.08		8.03	
	A	15.2	1.3	3.05	0.21	7.71	0.32
Sm	T	9.57		0.65		7.69	
	A	9.05	0.50	0.76	0.07	7.72	0.45
Eu	T	6.26		0.44		3.13	
	A	6.29	0.31	0.44	0.03	3.21	0.61
Gd	T	8.22		3.74		8.88	
	A	9.19	0.76	3.38	0.27	8.91	0.48
Tb	T	0.96		10.5		2.80	
	A	1.33	0.10	10.4	0.5	3.02	0.21
Dy	T	1.26		7.55		8.44	
	A	1.73	0.26	7.24	0.48	8.44	0.57
Ho	T	0.45		6.24		3.64	
	A	0.65	0.09	6.26	0.40	3.94	0.30
Er	T	1.42		8.43		7.61	
	A	1.87	0.27	8.26	0.56	7.58	0.56
Tm	T	0.60		5.31		3.44	
	A	0.93	0.12	5.44	0.33	3.71	0.33
Yb	T	0.90		7.22		6.17	
	A	1.50	0.26	6.90	0.57	6.29	0.49
Lu	T	0.53		11.6		3.17	
	A	1.31	0.26	9.9	1.1	3.75	0.35
Y	T	2.56		0.06		0.06	
	A	2.54	0.19	0.10	0.03	0.10	0.02

T: theoretical value,

A: analytical result

その際ランタンピーク強度の変動は、プラセオジムのピーク強度で補正した。他の元素の濃度は、このランタンの定量値と Table III に示した相対イオン強度から求めた。得られた分析結果を Table IV に示す。いずれも異なる 5 ケの試料を 5 回ずつ計 25 回測定した結果の平均値と標準偏差を示した。

ランタンの定量値は理論値と良好な一致を示した。その他の元素についても、およそ 1% 以上の濃度のものでは一部を除いて分析結果はいずれも理論値と比較的良好な一致を示している。試料中 1% に満たない濃

度の元素、とりわけ重希土類元素についてはいずれも定量結果は理論値に比して大きかった。これはバックグラウンドの補正が十分でなかったためと考えられる。1% を超える濃度の試料でも、試料 1 のジスプロシウム、エルビウムの定量結果はよくないが、これらは同位体存在度の小さい元素であり、やはりバックグラウンドの影響が除ききれず、これぐらいの濃度では分析は難しいのであろう。ルテチウムについてはいずれの試料でも定量結果と理論値との一致はよくないが、これは $^{89}\text{Y}^+$ ピークのテーリングが影響しているも

Table V. Analytical Results of Xenotime Samples

sample element		A		B		C	
		conc. (%)	s.d.	conc. (%)	s.d.	conc. (%)	s.d.
La	SIMS	1.21	0.22	0.39	0.06	1.82	0.47
	ICP	1.22		0.39		2.01	
Ce	SIMS	2.52	0.08	0.99	0.05	3.69	0.12
	ICP	2.55		0.98		4.17	
Pr	SIMS	0.33	0.03	0.17	0.02	0.48	0.06
	ICP	0.29		0.15		0.41	
Nd	SIMS	1.29	0.13	0.70	0.09	1.53	0.08
	ICP	1.33		0.71		1.76	
Sm	SIMS	0.71	0.08	0.69	0.08	0.69	0.05
	ICP	0.66		0.61		0.70	
Eu	SIMS	0.05	0.02	0.33	0.01	0.05	0.01
	ICP	0.08		0.54		0.09	
Gd	SIMS	1.51	0.13	1.43	0.11	1.45	0.11
	ICP	1.55		1.57		1.65	
Tb	SIMS	0.46	0.04	0.42	0.04	0.45	0.04
	ICP	0.43		0.42		0.46	
Dy	SIMS	3.12	0.21	2.67	0.20	3.05	0.20
	ICP	3.37		2.97		3.58	
Ho	SIMS	0.80	0.05	0.65	0.06	0.79	0.06
	ICP	0.82		0.66		0.87	
Er	SIMS	2.11	0.22	1.69	0.13	2.08	0.20
	ICP	2.33		1.93		2.39	
Tm	SIMS	0.46	0.05	0.38	0.05	0.44	0.04
	ICP	0.33		0.30		0.35	
Yb	SIMS	2.26	0.22	1.93	0.16	2.00	0.12
	ICP	2.00		1.92		2.01	
Lu	SIMS	1.00	0.22	0.78	0.12	1.03	0.15
	ICP	0.26		0.25		0.26	
Y	SIMS	23.1	1.0	14.3	1.0	22.6	1.0
	ICP	22.2		13.8		23.0	

のと思われる。これはより高分解能のアナライザを備えた装置を利用することによって解決されるであろう。試料3以外のガドリニウムでも誤差が大きい、この原因はよくわからない。

3.6. 実際試料の分析

およそ1%以上の濃度の希土類元素については、多くの元素で定量分析が行えることが合成試料の分析の結果わかったので、次に同様の方法で実際試料について分析を行った。それぞれ産地の異なるゼノタイム三種を硫酸分解した溶液試料、およびランタンを標準添加法で分析するため0.4%のランタンを加えた標準添加法用分析試料を、いずれもフッ化物としてSIMS測定試料とした。それぞれの分析結果をTable Vに示す。標準偏差はそれぞれ異なる5ケの試料を5回ずつ計25回の測定から得た。また比較のため、硫酸分解した溶液をICP発光分析法により各希土類元素の定量を行った結果もTable Vに合わせて示す。

ランタンの分析値はA, Bの試料ではICP発光分析値と良好な一致を示している。Cの試料では10%程度の不一致が見られた。ユーロピウムを除いて、軽希土類元素ではSIMS, ICP発光分析両法による分析結果は、1%以下の低濃度のものも含めて比較的良好に一致した。全ての元素においてCの試料で両法による分析結果のずれが目立つが、これはランタンの分析結果の誤差も影響していると考えられる。ユーロピウムは全ての試料で両法の分析値にはかなり隔たりが見られた。この原因はよくわからない。他の元素ではトリウムとルテチウムで両法による分析結果の不一致が目立つが、これらの元素では濃度がいずれも0.5%以下と低く、バックグラウンド補正の誤差が大きいと思われる。とりわけルテチウムにおいては、主成分のイットリウムによる $^{89}\text{Y}^+$ ピークのテーリングが影響していることに起因すると思われる。

4. 結 論

SIMSにより希土類フッ化物試料の希土類元素二価イオンのピーク強度の測定を行い、検量線法によってイットリウムを含む希土類15元素の定量を行った。この方法では分子イオンピークによるスペクトル妨害を受けることなく、混合希土類化合物中のパーセントオーダー以上の濃度の個々の希土類元素の良好な定量分析が可能であった。しかし、ルテチウムに対してイットリウム一価イオンピークのテーリングの影響がみられた。この妨害は、より高分解能のアナライザを備えた装置を用いることにより解決できよう。ここに報告した方法は、全希土類元素を同時に定量できる簡便な分析法である。

文 献

- 1) K. Tsunoyama, Y. Ohashi, and T. Suzuki, *Anal. Chem.*, **48**, 832 (1976).
- 2) 上養義則・石塚紀夫・中嶋邦雄・砂原広志, 質量分析, **25**, 153 (1977).
- 3) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, *Anal. Chem.*, **45**, 1421 (1977).
- 4) D. E. Newbury, "Quantitative Surface Analysis of Materials," ASTM Spec. Tech. Publ., 643 (1978), p. 127.
- 5) 田村一二三・只野寿太郎・岡野 寛, 質量分析, **30**, 239 (1982).
- 6) J. D. Ganjel, D. P. Leta, and G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, **50**, 285 (1978).
- 7) T. Ishizuka, *Anal. Chem.*, **46**, 1487 (1974).
- 8) JIS M8404 (1976).

Keywords

SIMS
Determination of rare earths
Doubly charged ions
Rare earth fluorides
Xenotime