

ICP-MS による玄武岩中の希土類元素のルーチン分析

ヘリウムコリジョンモードの Agilent 7850 ICP-MS による玄武岩サンプルマトリックスでの正確、高精度で安定した分析結果



著者

Vinay Jain¹, Barun Ghosh¹,
Radhey S. Dhuria¹, Vivek
Dhyani¹, and S. P. Prizomwala²

1. Agilent Technologies, Inc.,
India
2. Institute of Seismological
Research, Gandhinagar,
India

概要

希土類元素 (REE) は、先端材料、エレクトロニクス、再生可能エネルギー技術、地球化学研究など、さまざまな産業アプリケーションで重要な役割を果たしています。¹ 玄武岩などの地質マトリックスに含まれる REE の正確なルーチン分析は、マグマ過程、資源アセスメント、環境モニタリングを理解するために不可欠です。ICP-MS は、玄武岩中の微量な REE の分析に適しています。ただし、このサンプルには分析上の大きな課題があります。その理由は、マトリックスが複雑で主要元素が高濃度で含まれており、バリウム (Ba) や REE の酸化物や水酸化物などの多原子干渉により、精度が低下するリスクがあるためです。^{1~3} また玄武岩には高濃度のアルミナ、シリカ、耐火性金属が含まれるため、マトリックス由来のシグナル抑制によりプラズマのロバスト性が低下する可能性もあります。

地質サンプル中の REE の測定には、 α -ヒドロキシイソ酪酸 (HIBA) 分離後のマルチコレクタ (MC-) ICP-MS 検出など、さまざまな手法が使用されてきました。⁴ 機器中性子放射化分析法 (INAA) は多くのランタニド (およびトリウムやウラニウムなどの長寿命アクチニド) で優れた感度を発揮しますが、照射時間が長く、核リアクタの使用が必要という制約があります。⁵ 熱イオン化質量分析法 (TIMS) は高精度な同位体測定が可能です。複雑なサンプル前処理が必要なため、多元素のルーチン分析には適していません。⁶ レーザーアブレーション ICP-MS (LA-ICP-MS) は地質サンプルの直接的な空間分布測定が可能です。標準の慎重なマトリクスマッチングが必要で、アブレーション挙動の変化に敏感です。⁷ 高分解能 ICP-MS (HR-ICP-MS) はスペクトル分解能が優れていますが、コストが高く、スループットが低く、操作が複雑なため、広範な使用が困難です。これらの手法は特殊なアプリケーションには有用ですが、多くの場合、岩石マトリクス中のランタニドやアクチニドを迅速に干渉なくルーチン分析したいラボにとっては不十分です。

ICP-MS は感度が高く、直線ダイナミックレンジが広く、多元素分析能力が優れているため、REE のルーチン分析によく使用されてきました。今回の研究では、Agilent 7850 ICP-MS と Agilent SPS 4 オートサンブラを使用して REE 測定を実施し、Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアで制御しました。プリセットメソッドにより、16 種類のランタニド元素とアクチニド元素を、1 回の分析で正確、精密に、高いサンプルスループットを維持しながら測定できました。7850 にはオクタポールリアクションシステム (ORS⁴) セル技術と最適化されたヘリウム (He) コリジョンモードが搭載されているため、運動エネルギー弁別 (KED) を用いて多原子イオン干渉を効果的に除去できます。7850 ではデフォルトの He KED チューニング条件を用いて一般的な干渉を除去できるため、複雑なマトリクスを確実に分析できます。^{8,9}

多原子イオンが最適なヘリウム流量で ORS⁴ セルを通過するときに、衝突断面積が大きいほど、頻繁な衝突で失われる運動エネルギーが大きくなります。これらの低エネルギー多原子イオンは、セルから出るとすぐに KED バリアによって除外されます。いっぽう分析対象物イオンは十分なエネルギーを保持しているため四重極を通過し、エレクトロンマルチプライア検出器によって検出されます。このプロセスにより、シングルガスモードで多元素を正確に分析できます。

ORS⁴ を He KED モードで操作すると、次のようなメリットがあります。

- 一般的なスペクトル干渉を効果的に制御
- さまざまなサンプルタイプの多元素分析が可能
- 未知のサンプルマトリクスを簡単に処理
- IntelliQuant により、サンプルのスクリーニングと半定量分析を高速で実行。IntelliQuant により、総マトリクス固形分 (TMS) 含有量などのマトリクス評価と予期しない元素の同定を迅速に実行できます。¹⁰

今回の研究では、玄武岩のマトリクス認証標準物質 (CRM) である MBL-1、CGL-007 (Central Geological Laboratory、モンゴル) 中の 16 種類の元素を、He KED モードの 7850 ICP-MS を用いてルーチン分析するための包括的な分析ワークフローを紹介します。¹¹ 分析対象物には、14 種類のランタニド (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) と 2 種類のアクチニド (Th と U) が含まれています。結果は、複雑な地質マトリクスで 7850 ICP-MS メソッドを用いることで、従来のいくつかの分析手法の制約を克服し、信頼できる性能を確保しながら、正確、精密、かつ安定的に測定できることを示しています。

実験方法

装置

玄武岩サンプルのすべての測定に Agilent 7850 ICP-MS と ORS⁴ セル、および Agilent SPS 4 オートサンブラを使用しました (同じ 7850 ICP-MS セットアップガイドにある Institute of Seismological Research の Geochemistry and Geochronology 施設にも設置されています)。

サンプル前処理中にフッ化アンモニウム (NH₄F) を使用したため、7850 ICP-MS にオプションの PFA キットと白金製サンプリング/スキマコーンを装着しました。16 元素はすべて、1 つの He KED コリジョンセルモード条件を用いて測定しました。He KED により、ほとんどのバックグラウンド干渉とマトリクススペースの多原子干渉 (ArO、ArCl、BaO など) を効果的に制御できます。

装置は ICP-MassHunter ソフトウェアで制御しました。操作パラメータを表 1 に示します。強調表示されているパラメータは、General Purpose プリセットメソッドを選択して事前定義しました。またレンズ電圧は、ソフトウェアのオートチューン機能により最適な性能に自動的にチューニングされました。

表 1. Agilent 7850 ICP-MS の操作パラメータ

ICP-MS のパラメータ	値
プラズマモード	汎用
RF パワー (W)	1550
スプレーチャンバ温度 (°C)	2.0
サンプリング深さ (mm)	10.0
ネブライザガス流量 (L/min)	1.07
レンズチューン	オートチューン
ヘリウム流量 (mL/分)	4.3
KED (V)	3

標準溶液

標準溶液は、アジレント標準溶液（10.0 µg/mL のターゲット元素を含む多元素標準溶液 2A および 1 など）から調製しました。標準液は 5% の HNO₃ (v/v) で調製しました。すべての元素は 0.01 ~ 40.0 µg/L で検量線を作成しました。ロジウム (Rh) の 1.00 mg/L の内部標準 (ISTD) 溶液は、T 型コネクタを使用してオンラインでサンプルと混合しました。

サンプル前処理

マイクロ波分解を使用して、MBL-1 玄武岩 CRM の 12 個の複製物を個別に前処理しました。約 0.10 ± 0.0001 g の CRM サンプルを正確に計量し、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) マイクロ波分解ベッセルに入れました。各サンプルを、2 mL の NH₄F 飽和溶液、6 mL の HNO₃、0.1 mL の HCl で事前分解してから、表 2 のパラメータを使用してマイクロ波分解 (Milestone、イタリア) しました。これらの酸の量と割合は、メソッド作成中に最適化しました。室温まで冷却し、分解溶液を 10 mL のオートサンプリングチューブに移し、脱イオン水を使用して必要な量に調製しました。すべての複製物とメソッドブランクは、同じ手順で前処理しました (図 1)。分析シーケンス全体のドリフトをモニタリングするため、2 種類の品質管理 (QC) チェック溶液を低濃度 (0.10 µg/L) と高濃度 (1.0 µg/L) で作成しました。

表 2. マイクロ波分解プログラム

ステップ	時間 (分)		出力 (W)	温度 (°C)
	分解	保持		
1	10	5	1800	160
2	5	10		190
3	5	20		230
冷却				室温

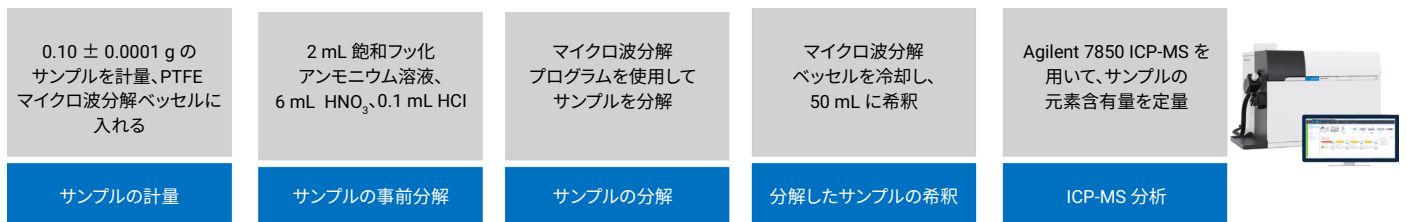


図 1. Agilent 7850 ICP-MS による MBL-1 (CGL-007) 玄武岩マトリックスサンプルの分析用の分析ワークフロー

結果と考察

検出下限

検量線グラフ (検量線ブランクの濃度の標準偏差 x 3, n=10) から機器検出下限 (IDL) を計算しました。希釈調整した DL は希釈係数 500x を考慮しました。表 3 で報告されている DL は、MBL-1 玄武岩 CRM (CGL-007) の分析証明書で指定されている認証参照値 (CRV) を十分に下回っています。この IDL 値は、CRM 中の 16 種類の分析対象物の測定に対する 7850 ICP-MS の適合性を示しています。

内部標準の安定性

Rh を ISTD として使用しました。Rh は Li や Sc などの他の ISTD 元素と異なり、玄武岩 CRM 中に存在しなかったためです。分解した CRM サンプル、メソッドブランク、QC チェックを含む分析シーケンスを 3 時間にわたり繰り返し (70 回) 分析しました。図 2 のとおり、ISTD 回収率の測定値はすべて、(赤い点線で示される) ±20% の範囲内でした。回収試験では、(低い CeO/Ce が示すとおり) 7850 ICP-MS システムのロバストプラズマがサンプルマトリックスを効果的に分解したため、長時間の分析で優れた安定性を確保できることがわかりました。また、シーケンス中にインタフェースへのマトリックス堆積はあまり発生しませんでした。

表 3. Agilent 7850 ICP-MS を用いたランタニドとアクチニドの検量線の係数 (R)、IDL、希釈調整した IDL

元素	R	IDL ($\mu\text{g/L}$)	IDL \times 500 ($\mu\text{g/L}$)	玄武岩マトリックス CRM MBL-1 (CGL-007) の CRV, mg/kg		
				認証値 (CV)	95 % 濃度での信頼区間 ($\pm\Delta A$)	データセット数 (N)
139 La	0.9999	0.00027	0.1358	55.99	0.94	34
140 Ce	0.9999	0.00066	0.3289	103	2.0	35
141 Pr	0.9999	0.00009	0.0463	11.9	0.24	28
146 Nd	1.0000	0.00001	0.0050	46.62	1.02	35
147 Sm	0.9999	0.00057	0.2843	8.72	0.15	28
153 Eu	0.9999	0.00015	0.0733	2.62	0.06	28
157 Gd	0.9999	0.00062	0.3107	7.17	0.14	26
159 Tb	0.9999	0.00001	0.0050	0.95	0.03	28
163 Dy	0.9999	0.00001	0.0050	4.67	0.1	28
165 Ho	0.9999	0.00001	0.0050	0.78	0.02	27
166 Er	0.9998	0.00001	0.0050	1.84	0.05	27
169 Tm	0.9999	0.00001	0.0050	0.23	0.006	24
172 Yb	0.9999	0.00001	0.0050	1.34	0.02	28
175 Lu	0.9999	0.00017	0.0861	0.19	0.01	26
232 Th	0.9999	0.00001	0.0050	6.95	0.24	29
238 U	0.9999	0.00000	0.0000	1.64	0.09	26

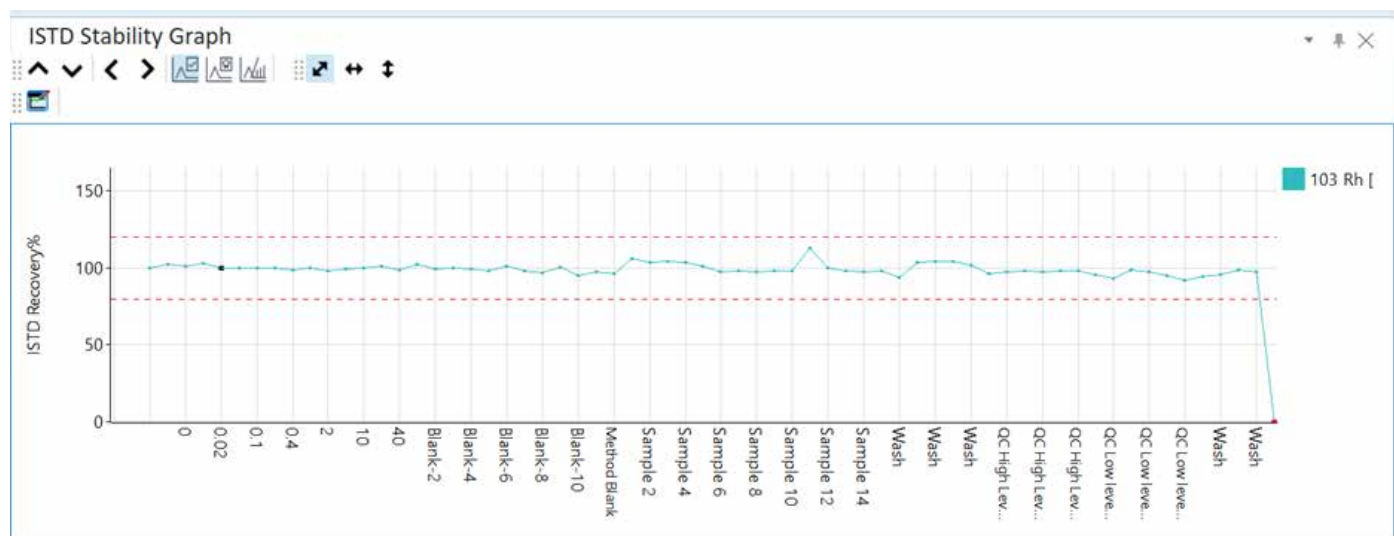


図 2. Agilent 7850 ICP-MS を使用して 3 時間 (70 回の分析) にわたって測定した ISTD の回収率。スペースが限られているため、すべてのサンプル名は表示されていません。

玄武岩の高精度分析

シーケンス中に玄武岩 CRM を 14 回分析し、成分ごとに平均濃度および回収率を計算しました (表 4)。ランタニドとアクチニドの認証元素がすべて 100 \pm 10 % 以内で回収され、7850 ICP-MS メソッドの優れた精度が実証されました。

品質管理チェック

分析シーケンス中に、2 種類の QC チェック用液 (0.10 ~ 1.0 $\mu\text{g/L}$) をそれぞれ 6 回測定しました。3 時間の分析後の測定間のドリフト (% 差) は、すべての元素で 4 % 未満であり、7850 ICP-MS の安定性と堅牢性が実証されました (表 5)。

表 4. 玄武岩 CRM の、重量と希釈係数 (mg/L) の補正後の認証値の回収率

元素	CRM 濃度	平均測定濃度 (n=14)	回収率 (%)	%RSD
139 La	55.99	53.09	95	0.67
140 Ce	103.00	101.77	99	0.71
141 Pr	11.90	11.48	96	1.28
146 Nd	46.62	43.92	94	0.88
147 Sm	8.72	8.19	94	1.24
153 Eu	2.62	2.56	98	1.17
157 Gd	7.17	7.00	98	1.61
159 Tb	0.95	0.88	93	2.39
163 Dy	4.67	4.41	94	2.20
165 Ho	0.78	0.74	95	1.82
166 Er	1.84	1.79	97	2.57
169 Tm	0.23	0.22	95	3.52
172 Yb	1.34	1.26	94	2.83
175 Lu	0.19	0.17	91	4.54
232 Th	6.95	6.36	91	2.63
238 U	1.64	1.66	101	3.37

表 5. Agilent 7850 ICP-MS による 3 時間の分析前後に測定された QC チェック溶液

QC レベル 1 : 低濃度 0.10 µg/L										
元素	分析 1	分析 2	分析 3	分析 4	分析 5	分析 6	平均 (n=6)	SD	%RSD	%ドリフト
139 La	0.105	0.103	0.105	0.103	0.103	0.104	0.104	0.001	0.084	104
140 Ce	0.104	0.103	0.102	0.105	0.102	0.099	0.102	0.002	0.194	102
141 Pr	0.101	0.103	0.100	0.101	0.099	0.101	0.101	0.001	0.144	101
146 Nd	0.099	0.104	0.095	0.099	0.099	0.097	0.099	0.003	0.317	99
147 Sm	0.100	0.102	0.101	0.096	0.100	0.102	0.100	0.003	0.252	100
153 Eu	0.102	0.102	0.101	0.101	0.099	0.102	0.101	0.001	0.130	101
157 Gd	0.095	0.104	0.096	0.104	0.098	0.101	0.101	0.003	0.337	101
159 Tb	0.340	0.101	0.101	0.100	0.099	0.099	0.100	0.001	0.078	100
163 Dy	0.101	0.097	0.098	0.097	0.098	0.099	0.098	0.001	0.066	98
165 Ho	0.101	0.098	0.099	0.099	0.101	0.101	0.099	0.001	0.137	99
166 Er	0.100	0.100	0.098	0.100	0.099	0.103	0.100	0.002	0.177	100
169 Tm	0.100	0.101	0.100	0.099	0.100	0.101	0.100	0.001	0.117	100
172 Yb	0.100	0.102	0.100	0.098	0.101	0.097	0.100	0.002	0.217	99
175 Lu	0.100	0.099	0.099	0.096	0.099	0.098	0.098	0.001	0.121	98
232 Th	0.101	0.101	0.103	0.102	0.100	0.101	0.101	0.001	0.136	101
238 U	0.099	0.100	0.101	0.100	0.099	0.098	0.100	0.001	0.117	100

表 5 の続き。Agilent 7850 ICP-MS による 3 時間の分析前後に測定された QC チェック溶液

QC レベル 2 : 高濃度 1.0 µg/L										
元素	分析 1	分析 2	分析 3	分析 4	分析 5	分析 6	平均 (n=6)	SD	%RSD	%ドリフト
139 La	1.020	1.020	1.019	1.018	1.024	1.024	1.021	0.003	0.260	102
140 Ce	1.002	1.007	1.007	0.999	1.010	1.014	1.006	0.005	0.535	101
141 Pr	0.987	0.991	0.996	0.992	0.990	1.003	0.993	0.006	0.568	99
146 Nd	0.976	0.975	0.974	0.985	0.979	0.991	0.980	0.007	0.676	98
147 Sm	0.980	0.976	1.001	0.986	0.974	0.984	0.983	0.010	0.957	98
153 Eu	0.980	0.986	0.991	0.996	0.997	0.986	0.989	0.007	0.651	99
157 Gd	1.001	0.980	0.978	0.980	0.996	0.974	0.985	0.011	1.080	98
159 Tb	0.984	0.987	0.989	0.990	0.986	0.996	0.989	0.004	0.413	99
163 Dy	0.966	0.973	0.985	0.967	0.993	0.981	0.978	0.010	1.048	98
165 Ho	0.979	0.994	0.988	0.994	0.994	0.990	0.990	0.006	0.586	99
166 Er	0.992	0.995	0.995	0.997	0.993	0.997	0.995	0.002	0.221	99
169 Tm	0.986	0.994	0.996	0.995	0.999	0.989	0.993	0.005	0.472	99
172 Yb	0.986	0.987	0.992	1.001	0.989	0.977	0.989	0.008	0.778	99
175 Lu	0.985	0.986	0.989	0.992	0.996	0.984	0.989	0.005	0.467	99
232 Th	0.994	0.996	0.999	1.002	0.995	0.994	0.997	0.003	0.325	100
238 U	0.980	0.986	0.991	0.991	0.989	0.990	0.988	0.004	0.443	99

結論

Agilent 7850 ICP-MS では、単一のヘリウム KED セルメソッドを使用して、玄武岩 CRM 中の 16 種類のランタニドとアクチニドをすべて問題なく定量できました。Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェア内の General Purpose プリセットメソッドと自動レンズチューニングルーチンを使用することで、分析ワークフローを効率化し、装置の設定時間を大幅に短縮して一貫した性能を確保できました。このような使いやすい機能により、装置の操作を簡素化し、高精度で干渉のない分析結果を維持できます。

3 時間の連続運転で内部標準の安定性を維持できたことは、ルーチンのハイスループット条件下での 7850 の堅牢性を示しています。このレベルの装置安定性は、生産性の維持に重要です。ドリフト、QC エラー、サンプルの再分析、装置のメンテナンスを減らせるためです。

7850 ICP-MS は、要件の厳しい地質マトリックスのハイスループットな多元素ルーチン分析を実施するラボにとって有用なメソッドです。

参考文献

1. Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS の MS/MS モードを用いた高純度希土類酸化物存在下での希土類元素 (REE) の直接分析, Agilent publication, [5991-0892JAJP](#)
2. Sakai, T.; Wilbur, S. Ultra-Trace ICP-MS Analysis of Metals in Mineral Reference Materials, Agilent publication, [5991-6406EN](#)
3. 水素セルガスによるヒ素とセレンに対する REE²⁺ のオーバーラップの分離, Agilent publication, [5994 4071JAJP](#)
4. Lee S.-G.; Ko, K.-S. Development of an analytical method for accurate and precise determination of rare earth element concentrations in geological materials using an MC-ICP-MS and group separation, *Front. Chem.*, **2023**, 10
5. Addali S. et al., Improving instrumental neutron activation analysis detection limit using Monte Carlo simulation for lanthanides determination in Algerian phosphate, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2024**
6. Snow, M. S. Akio Makishima: Thermal ionization mass spectrometry (TIMS): silicate digestion, separation, and measurement, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409, 1163–1164
7. Miliszkiewicz, N. et al., Current approaches to calibration of

- LA-ICP-MS analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, 30, 327
- Enhanced Helium Collision Mode with Agilent ORS⁴ Cell, Agilent publication, [5994-1171EN](#)
 - Agilent オクタポールリアクションシステムとヘリウムコリジョンモードを使用したICP-MSでのスペクトル干渉の一斉除去, Agilent publication, [5989-4905JAJP](#)
 - Agilent ICP-MS IntelliQuant 分析, Agilent publication, [5994-7441JAJP](#)
 - Catalogue: Reference Materials, Central Geological Laboratory, Ulaanbaatar, Mongolia, CGL-007, Basalt MBL-1, <https://www.scribd.com/document/462841275/CGL-pdf> (accessed January 2026)

このアプリケーションで使用された製品

アジレント製品

PFA 不活性キットと内径 2.5 mm のサファイア製インジェクタ [🔗](#)

白金製サンプリングコーン [🔗](#)

白金製スキマコーン [🔗](#)

多元素標準溶液 2A [🔗](#)

多元素標準溶液 1 [🔗](#)

ロジウム (Rh) 単元素標準液 [🔗](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-012371

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2026

Printed in Japan, February 12, 2026

5994-8963JAJP