

報 文

高速液体クロマトグラフィー/電熱気化/誘導結合プラズマ
質量分析法による高純度希土類化合物中の微量希土類元素
の高感度定量呉 海 洲^{*1}, 渡辺 訓行^{*2}, 塚原 涼一^{*3}, 伊藤 隆雄^{*3},
合志 陽一^{*4}, 尾張 真則^{*5}Highly sensitive determination of trace rare-earth elements in
ultra pure rare-earth compounds by combining ICP-MS with
HPLC and electrothermal vaporizationHaizhou Wu^{*1}, Noriyuki WATANABE^{*2}, Ryoichi TSUKAHARA, Takao ITOH^{*3},
Yohichi GOHSHI^{*4} and Masanori OWARI^{*5}^{*1} Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8558^{*2} Department of Applied Chemistry, School of Engineering, the University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656^{*3} Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 3-18-5, Nakakokubun, Ichikawa-shi, Chiba 272-8588^{*4} National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0053^{*5} Environmental Science Center, the University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received 2 August 1999, Accepted 5 November 1999)

It is very difficult to accurately quantify trace rare-earth elements (REE) in ultra-pure rare-earth compounds by a single analysis method, such as ICP-AES, ICP-MS or electrothermal vaporization (ETV)/ICP-MS. We have developed a highly sensitive and efficient method by coupling the advantages of HPLC, ETV and ICP-MS. HPLC eliminated problems caused by matrix and severe overlapping of oxides and hydroxides peaks coming from the main component observed in ICP-MS. ETV greatly reduced the interference from additives contained in the eluent of HPLC, and provided an efficient introduction method for ICP-MS. The detection limits of other REE in pure Gd₂O₃ were 0.07 ~ 2 ng/g Gd. The method is applicable to analyses for 7 ~ 8 N pure metal and compounds.

Keywords : rare-earth; HPLC; electrothermal vaporization; ICP-MS; coupling technique.

1 緒 言

希土類元素の個別定量と相互分離法の研究は、宇宙・地球化学の分野で古くから進められてきた。一方、新素材産業においても高純度希土類化合物の利用が進み、その分析が不可欠となっている。しかし、特に高純度希土類元素材料中の低濃度希土類元素の分析に関しては、実用上十分に確立されているとはいえない¹⁾。今後も高純度希土類元

^{*1} 東京大学生産技術研究所: 106-8558 東京都港区六本木 7-22-1^{*2} 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻: 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1^{*3} 住友金属鉱山(株)中央研究所: 272-8588 千葉県市川市中国分 3-18-5^{*4} 環境庁国立環境研究所: 305-0053 茨城県つくば市小野川 16-2^{*5} 東京大学環境安全センター: 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

素の応用分野は更に広がると予想されるため、高純度希土類元素の分析法を発展させることは重要であると考えられる。

機器分析の進歩により個々の分析手法の感度は著しく向上しているが、一般に複雑な試料に対しては一つの方法で分析することは難しく、幾つかの手法の長所を組み合わせることが解決につながることが多い。今後の研究方向の一つとしては、目的に応じた新しい組み合わせにより、有効な分析法を開発することも重要である。分析科学の進歩につれて、希土類元素の分析法として原子吸光分析 (AAS)、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES)、ICP 質量分析 (ICP-MS)、中性子放射化分析 (NAA)、蛍光 X 線分析 (XRF) などが利用されるようになってきたが²⁾、高純度希土類中の不純物の分析は以上の単一の方法のみでは解決できない。ICP-MS は高感度、多元素定量に用いられるため、希土類元素の分析方法として良く使われている²⁾³⁾。しかし、希土類元素には多数の同位体が存在するため、異種元素の同位体の酸化物、水酸化物等によるピークの重なりが起こる³⁾⁴⁾。特に高純度希土類元素中の不純物を分析するときには、これらの妨害が著しい。更に、主成分による非スペクトル干渉も甚だしいため、分離が必要である。

分離法として、イオン交換や溶媒抽出等があるが、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は迅速、高性能などの特徴を持っているので、希土類元素の分離法として良く応用されている¹⁾。しかし、分離した希土類元素を含む溶出液の体積は微小体積の注入量に比べてかなり大きくなるので、希土類元素の溶液が希釈され、ICP-MS に導入する場合には相対的に分析感度が低くなる。また、分離時に使われる溶離液は高濃度の有機塩を含むので、マトリックス干渉が起こり、直接 ICP-MS に導入して分析することが困難である。これらの分離法の欠点を解決するためには、有機塩の除去と溶液を濃縮することが望ましい。

近年、電熱原子吸光法 (ETAAS) の原理を利用して、ICP-MS の試料導入法の一つとしての電熱気化法 (ETV) が開発され、酸 (溶媒) や共存金属塩による干渉を避けることができるようになった。更に導入効率の向上により、感度の大幅な向上も達成されている。ETV では水からの酸化物、水酸化物イオンの生成を減少させることが可能で、それらの生成率はネブライザーによる溶液導入法の約 1/10 に減少するが⁵⁾、高純度試料の分析にとってはまだ不十分である。また、主成分によるマトリックス干渉も解決できないので、ETV と ICP-MS の組み合わせだけでは、高純度希土類元素中の不純物の分析は困難である。しかし、ETV は電気加熱段階で有機物を蒸発、除去できる可能性があり、ICP-MS の高感度性を組み合わせると、上記の HPLC 分離の欠点を回避できる可能性がある。

本研究では高純度希土類化合物として Gd_2O_3 を用い、

希土類元素の有効な分離法である HPLC と高感度性を有する ETV/ICP-MS の組み合わせにより、高純度希土類元素中の不純物の分析方法を検討した。

2 実 験

2.1 装 置

希土類元素の分離には HPLC 装置 (日本ウォーターズ製, Waters 600) を用いた。試料溶液注入には 200 μ l の注入ループを用いた。分離は 4.6 mm $\times$ 25 mm ODS プレカラム, 4.6 mm $\times$ 250 mm 分離用 ODS カラム (ジーエルサイエンス製, ODS-3 Sorbent, 5 μ m 粒径) を用いて行った。HPLC で分離した溶出液の希土類元素のポストカラム検出には、ポンプ (日本精密科学製, Mini Chemi Pump SP-T-2502) を用いてアルセナゾ III 溶液を反応コイル (内径 0.5 mm $\times$ 長さ 300 mm のステンレスチューブ) に送液し混合した。

分離した希土類元素を定量的に分取するために、サンプル分取容器 (島津製作所製, 容量 2.0 ml) を用いた。

希土類元素の定量には ICP-MS 装置 (セイコーインスツルメンツ製, SPQ6500) を用いた。試料の導入には ETV 装置 (セイコーインスツルメンツ製, AT-300) を用いて、電気加熱気化を採用した。なお、試料の分析結果を比較するために、クロスフロー型ネブライザーを用いる溶液試料導入法による分析も行った。

2.2 試薬、標準溶液及びテスト試料

HPLC の溶離液には、1-オクタンスルホン酸塩 (OS, 東京化成製) と α -ヒドロキシイソブチル酸 (HIBA, 東京化成製) の必要量を蒸留水に溶解し、2 M の NH_4OH を用いて pH を 4.00 に調節した次の 2 種類濃度の溶離液を用いた。溶離液 A は 0.01 M の OS と 0.1 M の HIBA を含む溶液であり、溶離液 B は 0.01 M の OS と 0.5 M の HIBA を含む溶液である。ポストカラム検出用のアルセナゾ III 溶液は、分析用純度アルセナゾ III (関東化学製) の必要量を蒸留水に溶解して調製した。

標準原液は、高純度希土類金属酸化物 (信越化学製, いずれも 99.99% 以上) の必要量を少量の硝酸に溶解し、更に 1 M の硝酸で希釈した溶液を標準原液 (1.0 mg/ml) とした。

溶離液を含まない標準溶液は、標準原液を適宜分取し 0.1 M の硝酸で希釈して調製した。溶離液を含む標準溶液は標準原液の必要量を分取し、低温で加熱して乾固し、溶離液 A あるいは溶離液 B で希釈した。

主成分 ($Gd = 1.0$ mg/ml) を含む標準溶液は、 Gd 標準原液と溶離液を含まない標準溶液の必要量を分取し、低温で加熱して乾固し、溶離液 A で希釈した。

回収率試験用溶液は 2 種類を用いた。一方は必要量の

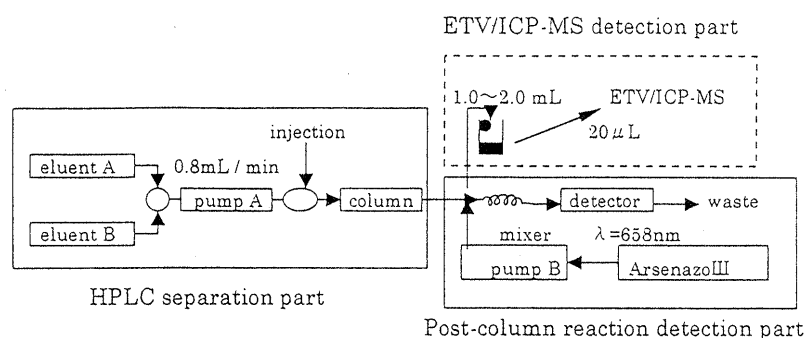


Fig. 1 Schematic diagram of HPLC/ETV/ICP-MS system

Gd₂O₃を少量の硝酸に溶解し、低温で加熱して乾固し、溶離液 A で希釈した（ほかの希土類元素を添加しない）溶液であり、もう一方は必要量の Gd₂O₃ とほかの希土類元素の溶液を少量の硝酸に溶解し、低温で加熱して乾固し、溶離液 A で希釈した（ほかの希土類元素を添加した）溶液である。

テスト試料（Gd₂O₃-test）溶液は、必要量の Gd₂O₃ を少量の硝酸に溶解し、低温で加熱して乾固し、Gd の最終濃度が 1.0 mg/ml となるように溶離液 A で希釈した溶液である。

2・3 実験

実験模式図（Fig. 1）は三つの部分（HPLC 分離部、ポストカラム検出部、ETV/ICP-MS 測定部）から構成される。分析対象溶液を、溶離液 A と溶離液 B を用いて HPLC で分離する。アルセナゾ III を発色試薬として HPLC からの溶出液と混合した後、オンラインでポストカラム検出する。各希土類元素の溶出順序と時間を確定した上で、その時間に HPLC の溶出液を 1.0~2.0 ml 採取し、このうち 20 µl を ETV/ICP-MS に注入して測定する。

3 結果と考察

3・1 HPLC 分離とサンプルの採取

HPLC による希土類元素の分離には溶離液として OS を含む HIBA が良く使用されるが、本研究でも基本的にはこの方法を採用した。一般的に、この方法は Y と Dy の分離は不十分ではあるが、ほかの希土類元素の分離は良好である⁶⁾。高純度 Y や Dy の分離においては、著者らの方法⁷⁾を用いて分離ができる。本研究のポイントは分離した溶液を定量的に分取して ETV/ICP-MS に導入することである。このため再現性の良い分離と、分離した成分を 100% 採取することが必要である。高純度 Gd₂O₃ の分析には主成分（Gd = 1.0 mg/ml）を含む標準溶液を 100 µl（100 µg Gd の注入量）、HPLC の分離カラムに注入した。分離は OS, HIBA を含む溶離液 A と B を用いて、0.1 M HIBA（0.01

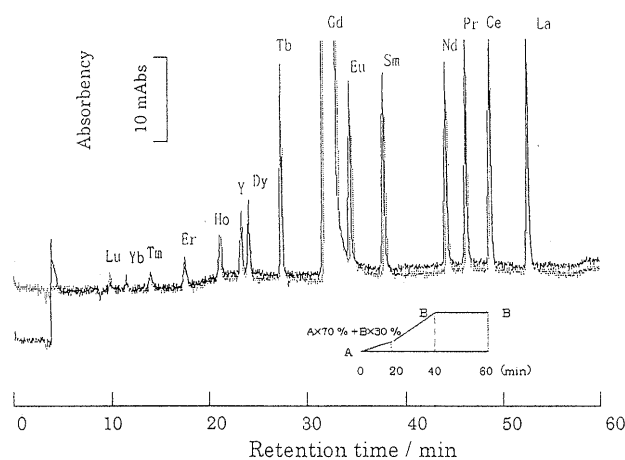


Fig. 2 Reproducibility of HPLC separation

M OS) → 70% × 0.1 M HIBA (0.01 M OS) + 30% × 0.5 M HIBA (0.01 M OS) の勾配溶離を 20 分、次に 0.5 M HIBA (0.01 M OS) までも 20 分、0.5 M HIBA (0.01 M OS) 溶液を 20 分行った（Fig. 2）。分離の再現性を考察するため、以上の同一条件で 2 回分離試験を行った結果、Fig. 2 のように 2 本のクロマトグラム中の各元素の保持時間はほぼ同じであった。各元素の保持時間には最大 0.2 分の差があった。

Fig. 2 のクロマトグラムのうち Tb のところを Fig. 3 に拡大したが、Tb のピーク幅（ベースラインにおける）は 0.5 分であった。ほかの元素のピーク幅は 0.5~0.7 分であった。したがって、分取時間を溶出ピークを中心として前後合わせて約 1.25 分とすれば（1.0 ml の分取量）、保持時間の再現性を考慮しても分離した成分 100% を採取できる。Y と Dy については相互の分離が不十分なので、溶出液を約 2.5 分間あわせて分取した（2.0 ml の分取量）。

3・2 ETV で有機塩の除去

HPLC で分離して分取した溶液を直接 ICP-MS に導入すると、有機塩からの妨害がある。ETV は蒸発、灰化段階

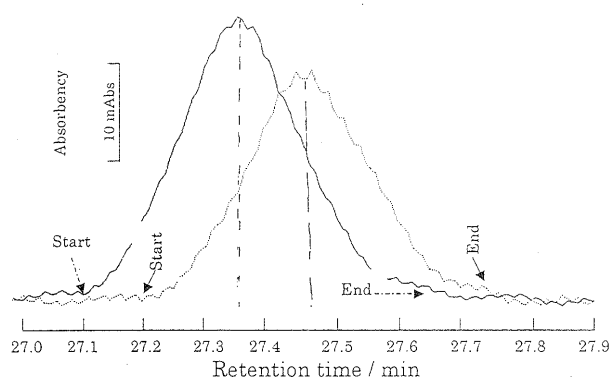
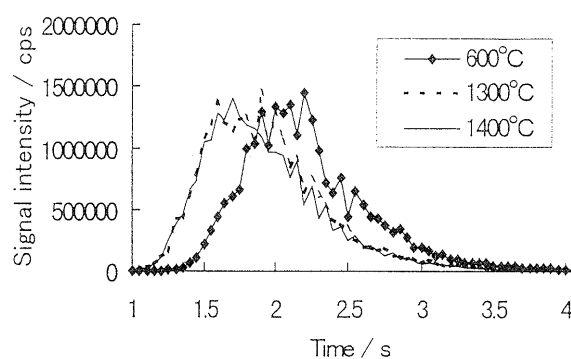


Fig. 3 Expanded part of Tb in Fig. 2

Table 1 Operating condition for ETV/ICP-MS system

ICP-MS	
RF power	0.80 ~ 1.4 kW
Reflected power	< 5 W
Plasma gas flow rate	12 l/min
Auxiliary gas flow rate	1.2 l/min
Sampling depth	12 mm
ETV	
Ar gas flow rate	0.8 l/min
H ₂ gas flow rate	0.05 l/min
Drying temperature	25°C ~ 130°C for 60 s 130°C for 40 s
Ashing temperature	130 ~ 1300°C (or 600, 1000, 1200, 1400°C etc.) for 20 s 1300°C (or 600, 1000, 1200, 1400°C etc.) for 50 s
Vaporization temperature	2500 ~ 2700°C for 5 s
Cleaning	2700°C for 3 s
Injection volume	20 µl

で有機物質を蒸発、灰化して除くことが可能であり、また水や酸などに起因する副次イオンの生成を著しく減少させる⁵⁾。更に試料の導入はガス状態で、感度も高くなる。ETVでの希土類元素の分析では一般にHNO₃などの無機酸溶媒を用いるので、灰化温度は高くなくてもHNO₃などの無機酸を蒸発、灰化できるが、有機塩の場合は高い灰化温度が必要である。2種類のLa標準溶液（溶離液を含む標準溶液と溶離液を含まない標準溶液）20 µlをETVに注入して、Table 1に示す条件で、灰化温度を変え、ICP-MSに導入してイオンの信号強度を測定した。0.1 M HNO₃溶媒中のLa標準溶液のイオンの信号強度は600 ~ 1400°C範囲ではほぼ同じであったが（Fig. 4）、0.5 M HIBA溶離液を含むLa標準溶液のイオンの信号強度は1200°C以下では低く、1300°C以上で高く一定になった（Fig. 5）。0.5 M HIBA溶離液のイオンの信号強度の積分値は灰化温度1100°Cからだんだん高くなり、1300°C以上でこの2種類の標準溶液のイオン強度の積分値はほぼ一定になった（Fig. 6）。この温度以上で溶離液による妨害を除去できる

Fig. 4 Effect of ashing temperature on signal intensity of La in 0.1 M HNO₃

La: 10 ng/ml; Injection volume of ETV/ICP-MS: 20 µl

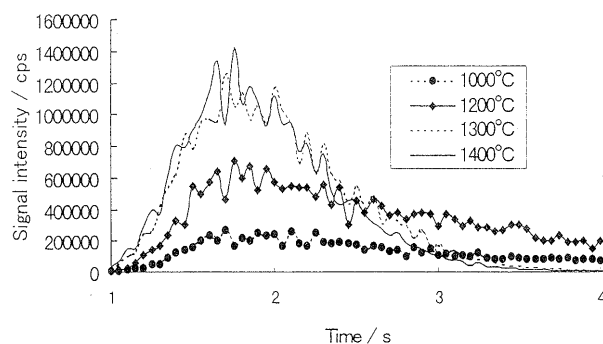
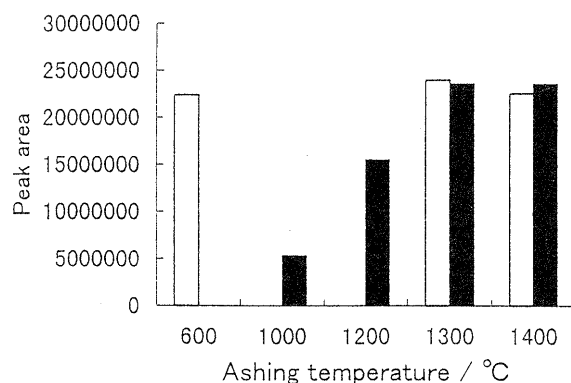


Fig. 5 Effect of ashing temperature on signal intensity of La in 0.5 M HIBA

La: 10 ng/ml; Injection volume of ETV/ICP-MS: 20 µl

Fig. 6 Changes in effect of the ashing temperature on peak area of La in 0.1 M HNO₃ and 0.5 M HIBA□: 10 ng/ml La in 0.1 M HNO₃, injection volume of ETV/ICP-MS, 20 µl; ■: 10 ng/ml La in 0.5 M HIBA, injection volume of ETV/ICP-MS, 20 µl

ことが分かった。また、灰化温度と気化温度の差が大きいと、気化温度に達成するまでの時間差が生ずるので、低い灰化温度時（600°Cなど）のイオンの信号曲線ピークには時間遅れが見られた（Fig. 4, 5）。この有機塩分解特性を

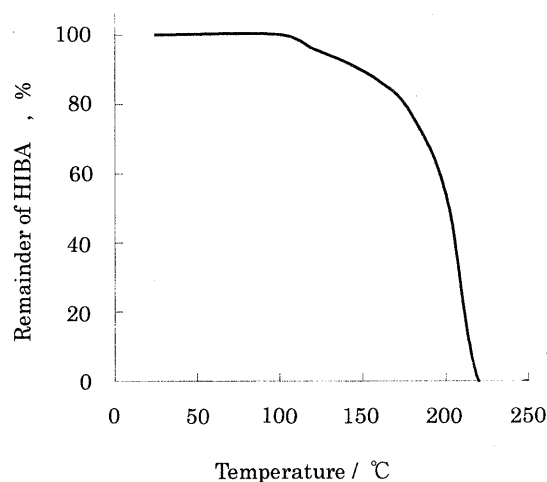


Fig. 7 The relationship between the weight reduction and the temperature upon heating for HIBA by a thermobalance
Sample: 0.2 g; Heating rate: 10°C/min; N₂: 0.7 l/min

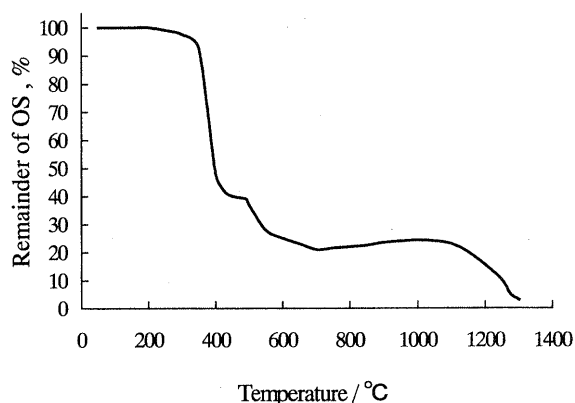


Fig. 8 The relationship between the weight reduction and the temperature upon heating for OS by a thermobalance
Sample: 0.2 g; Heating rate: 10°C/min; N₂: 0.7 l/min

考察するために、溶離液中に使われている有機塩 HIBA と OS を熱重量分析 (TG) した。HIBA は有機酸なので、100°C くらいの低い温度で分解し始め、約 220°C で完全に分解することが分かった (Fig. 7)。Fig. 8 から見ると OS の分解は三段階で起こる。最初の 300~500°C で OS 分子中の C₈H₁₇ が分解し、その後に -SO₃Na が分解し始め、700°C くらいで硫化物に転化した。最後に 1100°C からこの硫化物も分解し始め、1300°C 以上でこの硫化物がほぼ全部分解したと考えられる。第一段階の分解の比率約 55% (OS) は分子中の C₈H₁₇ の比率 52% (C₈H₁₇/OS) とほぼ同じで、第二階段の分解後の残留率約 20% (OS) は分子中 NaSi_{1/2} の比率 18% (NaSi_{1/2}/OS) とほぼ同じであった。以上の結果により溶離液中の HIBA は低温で分解するが、OS の分解は温度を高くしなければならないことが分かった。ETV による灰化温度は OS の分解温度で決め

Table 2 Detection limits obtained by ETV/ICP-MS and HPLC/ETV/ICP-MS

Element	Detection limits of [ETV/ICP-MS] ^{a)} / pg ml ⁻¹	Detection limits of [HPLC/ETV/ICP-MS] ^{b)} / ng g ⁻¹ Gd
La	0.1	1
Ce	0.1	1
Pr	0.1	1
Nd	0.2	2
Sm	0.03	0.3
Eu	0.04	0.4
Tb	0.007	0.07
Dy	0.08	1.6
Y	0.1	2
Ho	0.02	0.2
Er	0.04	0.4
Tm	0.02	0.2
Yb	0.06	0.6
Lu	0.03	0.3

a) The detection limits estimated by using 0.1 M HNO₃ as blank solution ($n = 10, 3\sigma$), injection volume for ETV/ICP-MS = 20 μ l; b) The detection limits for Gd₂O₃ (injection volume for HPLC = 100 μ l) sample per-unit amount (1 g), which were calculated from the detection limits of ETV/ICP-MS.

られる。

3.3 検出下限と回収率

0.1 M HNO₃ 溶液を空試験液として ETV/ICP-MS に 20 μ l を注入した。10 回繰り返し測定の結果で検出下限 (3 σ) を検討した。Table 2 のように 20 μ l 注入量の検出下限は 0.007~0.2 pg/ml であった。この検出下限から、主成分 Gd 100 μ g を HPLC に注入して分析するとき、溶出液分取量を Y, Dy に対しては共通で 2.0 ml, ほかの元素に対しては 1.0 ml とすると、主成分 Gd に対しての検出下限は 0.07~2 ng/g Gd である (Table 2 の右側)。

本法の正確さを考察するために、回収率試験用溶液を用いて、回収率試験を行った。希土類元素を添加した溶液 (Gd = 1 mg/ml, ほかの希土類元素 = 1 ng/ml) と希土類元素を添加しなかった溶液 (Gd = 1 mg/ml) を別々に 100 μ l HPLC に注入して、既知の溶出時間により、Y と Dy の溶出液を共通で 2.0 ml, 他の希土類溶出液を 1.0 ml 分取して、20 μ l を ETV/ICP-MS に注入してイオンの信号強度を測定した。回収率は溶離液を含まない標準溶液の検量線から計算し、74~141% であった (Table 3)。La, Nd, Y 以外の元素は 80~120% の範囲に納まったが、これら 3 元素の回収率は期待値とはかなり違っていた。この主な原因は、① 環境から溶離液や分取容器などへの汚れ、② 分離した溶液を 2 ml 分取容器に分取するときの分取ロスであると考えられる。

Table 3 Recovery of REEs obtained from HPLC/ETV/ICP-MS system

(Gd = 100 μg injection)

Element	REEs added/ pg	Detection value after REEs added/pg	Detection value before REEs added/pg	Recovery, %
La	100	197	56	141
Ce	100	134	21	113
Pr	100	122	7	116
Nd	100	83	9	74
Sm	100	187	67	119
Eu	100	110	5	105
Tb	100	102	13	89
Dy	100	191	97	95
Y	100	100	22	79
Ho	100	90	2	88
Er	100	112	3	109
Tm	100	113	3	110
Yb	100	137	19	118
Lu	100	103	6	97

Table 4 Analytical results of high-purity Gd_2O_3

Sample	$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-test}/\mu\text{g g}^{-1}\text{ Gd}$		Eluent/ pg ml^{-1}	
			A	B
Element	HPLC/ETV/ICP-MS	Nebulization ICP-MS	ETV/ICP-MS	
La	0.90	0.10	1726	166
Ce	0.22	0.09	5	16
Pr	0.17	0.10	2	5
Nd	0.11	0.10	8	19
Sm	0.58	0.11	666	253
Eu	0.14	0.13	2	5
Tb	0.47		1	
Dy	0.81	0.66	12	9
Y	0.22	0.34	29	112
Ho	0.10	0.09	3	4
Er	0.11	0.10	5	4
Tm	0.12		1	1
Yb	0.27		2	
Lu	0.19		1	

3・4 テスト試料

主成分 (Gd = 1.0 mg/ml) を含む標準溶液 (ほかの希土類元素 400 ng/ml) 100 μl を HPLC に注入して分離する。オンラインでポストカラム吸光度検出して、各希土類元素の溶出順序と時間を確定してから、テスト試料 ($\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-test}$) 溶液 100 μl を HPLC に注入して分離した。主成分 (Gd = 1.0 mg/ml) を含む標準溶液で確定した各元素の溶出順序と時間により溶出液を Y, Dy 共通で 2.0 ml, ほかは各 1.0 ml 採取して、20 μl を ETV/ICP-MS に注入して測定した。結果は溶離液を含まない標準溶液 20 μl を ETV/ICP-MS に注入して測定した値により計算した。主成分 Gd による妨害のため、ネブライザーを用いる溶液試料導入 ICP-MS 法で分析できなかった Lu, Yb, Tm, Tb を本法で分析できた。本法と比較するために、テスト試料 ($\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-test}$) 溶液用の Gd_2O_3 を硝酸に溶解し、ネブライザーを用いる溶液試料導入法により微量希土類元素

の測定を行った。La, Ce, Sm, Dy は両方法の差が大きくなったが、ほかの元素はほぼ一致した値が得られた (Table 4)。Table 4 の右側には溶離液中の希土類元素の含有量を ppt レベルで示してあるが、含有量は溶離液の種類や元素間でかなり違っている。試薬中の不純物による場合、HIBA 濃度の高い溶離液 B のほうが高濃度になるはずであるが、そうはなっていなかった。この主な原因は試薬中不純物ではなく、実験環境からの汚染と考えられる。高感度の分析にとって、清浄な実験環境が非常に重要である。

高純度希土類中不純物の分離分析を行うため、HPLC, ETV, ICP-MS の長所を利用した新しい分析方法を確立した。HPLC の溶離液に含まれる有機塩による妨害を、ETV を ICP-MS の試料導入法として使うことにより避けることができた。また、ICP-MS への試料導入効率が高いため、

HPLCで分離する際の溶液濃度の低下による感度不足の問題が解決した。この方法により、高純度希土類金属及び化合物中のすべての微量希土類元素の分析ができた。検出下限が低いため、純度7~8Nの高純度希土類試料の分析ができると考えられる。

本研究に協力していただいた工業技術院物質工学工業技術研究所計測化学部野々瀬菜穂子、倉橋正保両氏及び住友金属鉱山(株)中央研究所児玉竜二、寺尾俊昭両氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 小熊幸一, 清水恒雄, 黒田六郎: 分析化学 (*Bunseki*

Kagaku), **44**, 1 (1995).

- 2) W. Fey, K. H. Lieser: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **346**, 89 (1993).
- 3) M. A. Vaughan, G. Horlick: *Spectrochim. Acta*, **45B**, 1289 (1990).
- 4) P. Pulaki: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **350**, 194 (1994).
- 5) N. Shibata, N. Fudagawa, M. Kubota: *Anal. Chem.*, **63**, 636 (1991).
- 6) D. E. Stijfhoorn, H. Stry, H. Hjelmseth: *Spectrochim. Acta*, **48B**, 507 (1993).
- 7) H. Wu, N. Watanabe, Y. Gohshi, R. Kotama: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**, 424 (1999).

要 旨

高純度希土類中の微量不純物希土類元素の定量はICP-AES, ICP-MS及びETV/ICP-MSなどの既存の方法を単独で用いるだけでは困難である。本研究ではHPLC, ETV及びICP-MS各方法の特徴を利用して、高感度、高選択性を有する方法を開発した。この方法においては、HPLCは主成分と微量成分を分離することによりICP-MSにおける主成分の酸化物や水酸化物によるスペクトル干渉を除く働きをし、ETVはICP-MSへの高効率試料導入法として働くと同時に、溶離液に含まれる有機塩からの妨害を除く働きをしている。本法による高純度Gd₂O₃中の微量希土類元素の検出下限は0.07~2 ng/g Gdであり、純度7~8Nの高純度希土類試料の分析が可能になると考えられる。