表面電離法によるホウ素同位体比の測定

Determination of Boron Isotope Ratio by the Surface Ionization Method

野 村 雅 夫*・岡 本 真 実*・垣 花 秀 武*

MASAO NOMURA, MAKOTO OKAMOTO AND HIDETAKE KAKIHANA

(1973年12月14日受理)

The isotope ratio of boron was determined by the surface ionization method using a Varian MAT CH-5 mass spectrometer with sufficient accuracy. A statistical treatment of the data indicates that the value obtained by each measurement consisting of 5 blocks is precise and reproducible and its standard deviation is smaller than 0.1 %.

1. 序

固体試料を用いる表面電離法によるホウ素の同位体存在比の測定は、気体試料 (BF_3) を用いる電子衝撃法と比べて、その試料調製の容易なこと、試料量が少なくすむことなどの利点により、以前から比較的多く採用されている。しかしながら、これまでの報告によれば十分に満足できる精度の測定は少ない。特に、データの再現性や信頼度に対する検討の不十分な報告が多い。一方、ホウ素の同位体存在比についての信頼度の高い測定技術の確立が、地球化学的要請をはじめとして種々の分野で強く要求されている。これに応えるため、例えば源生・本田¹⁾は内部標準法を採用し、塩の種類を検討して、出来る限り少量の試料で高精度、高信頼性を得るような分析法を検討している。

本報文では、市販の汎用質量分析計を用いて表面電離法によるホウ素の同位体存在比の測定法を検討し、得られたデータについて精度、正確度に対する統計学的な判断を行ない、その結果市販の質量分析計を特に改良することもなくほぼ十分と思われる精度、正確度の分析法を見出した研究結果を述べる。

2. 測定方法および測定条件

2.1 質量分析計

使用した質量分析計はバリアンマット社製CH5型質量分析計であり、表面電離法によりホウ素の同位体存在比を測定した。この質量分析計の一般的特性については、すでにウランの同位体存在比の測定法に関する報文²⁾の中に詳しく述べてあるのでここでは省略するが、本研究で使用したフィラメントは特殊な工夫をほどこしたもので、Fig. 1 にその概要を示した。幅1.2 mm、長さ10 mm、厚さ0.03 mmのレニウムの薄板を長さ方向に二つに折り、中央部3 mmをボート形に開き試料添加部としたものである。なお、検出器はファラデーカップである。

2.2 試料および試料の付着

試料はすべてホウ酸を水溶液としたものである。その試料をフィラメントに付着するには、まずフィラメントに電流約1 Aを通しておき、そして0.4 Mの水酸化ナトリウム溶液をマイクロシリンジを用いてボート内に水分を徐々に取り除きながら4 ~ 4.5 μl 注入する。次に0.4 Mのホウ酸溶液を前記と同様に水分を除きながら3 μl 注入する。フィラメントに試料を注入し終わったら、電流をゆっくり上げて水酸化ナトリウムとホウ酸を溶融させる。

2.3 昇 温

*東京工業大学原子炉工学研究所 (東京都目黒区大岡山2の12の1)

Research Laboratory of Nuclear Reactor, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

Fig. 1. Single filament unit.

試料を付着させたフィラメントユニットをカートリッジに装着し、これを固体試料挿入装置によって真空を破ることなくイオンソースに入れる。このときイオンソース部の真空は 10^{-7} Torr 領域であり、加速電圧 3 kV を印加する。そしてフィラメント電流を 0.6 A にする。この後、0.2 A/1~3 分の速度でフィラメント電流を約 2 A まで上げる。2 A 付近からはのぞき窓よりフィラメントを見ながら注意深く 2.2~2.4 A まで上げる。このとき記録計上で Na_2BO_2^+ イオンの発生が見られる (0.01 V レンジ)。

なお、質量分析計が設置してある室の温度変化は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下にコントロールし、直流増幅器のプリアンプ部の温度変化をできる限り小さくする ($\ll 0.1^\circ\text{C}$)。

2.4 測定

ホウ素の同位体存在比の測定は、 Na_2BO_2^+ イオンの質量 88 と 89 を用いて測定する。測定レンジは通常 0.3~1 V または 1~3 V である。イオンピークの測定は、まず始めに質量 88, 89, 88, 89 の様にくり返し磁場走査して 5~6 対測定する。それが終わったら次にフォーカス、フィラメント温度等を再調整して前記と同様に 5~6 対測定する。そしてこれを 5~6 回繰り返す。フォーカス、フィラメント温度等の一定条件での

イオンピーク群をブロック (block) と呼ぶことにする。したがって 1 回の測定で 5~6 ブロックの測定を行ない、そのホウ素の同位体存在比の読み取りは 1 ブロックの平均値を 1 つのデータとする。したがって 1 回の測定で 5 個のデータが得られる。この 5 個のデータを平均し、その実験の分析値とする。なお、1 回の測定に要する時間は昇温時間を含めて約 60 分である。また試料交換は 2~3 分で行なうことができる。

2.5 機械的因子について

本研究ではホウ素の同位体存在比の絶対値を測定することを目的としているわけではないが、NBS より入手した標準試料 S R M 951 を用いて本測定に際しての機械的因子の影響を調べた。

3. 結果および考察

3.1 測定例

Fig. 2 に本測定法で得られた $\text{Na}_2^{10,11}\text{BO}_2^+$ の質量スペクトルの例を示す。また Fig. 3 には測定値の分布状態を示す。この図の横軸は測定時間に相当するが、図より明らかなように測定時間内で測定値の平均値からのずれはきわめて小さい。しかし各ブロック別にみると、いささかの差異が存在するようにみえる。しか

Fig.2. Mass spectrum of $\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+$ (88) and $\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+$ (89).

しながら、1回の測定における標準偏差が小さいこともわかる。

3.2 再現性の検定

Table 1には2.4で述べたブロック別の測定値ならびにそれぞれの平均値をあげた。これらの値は天然存在比の同一試料を約3カ月の間の任意の時期に測定したものであり、全部で12回の測定について示してある。この測定値より本測定法の再現性をスチューデントの t 分布を用いて検定することとした。スチューデントの t 変数は

$$t = \frac{\bar{M} - \mu}{S} \sqrt{n} \quad (1)$$

によって与えられる。ここで、 $\bar{M}$ は標本平均値、 μ は真値、 S は標本標準偏差、 n は標本数である。したがってこの場合 $\bar{M}$ はTable 1の(a)または(b)に示した値である。 t の値の範囲は危険率と自由度によって与えられ、危険率5% (95%信頼)、自由度4 (5-1)の場合は $-2.78 < t < 2.78$ である。この t の値をTable 2の第2欄の測定値について(1)式より危険率5%、 $\mu=4.039$ 、 $n=5$ として求めると、Table 2の第5欄のようになり、いずれもさきに示した $-2.78 < t < 2.78$ の間に入る。このことは測定の中に統計上特異な点がないことを示している。

一方、Table 1の(a)内にあげた各ブロックごとについて同様の検定を行なうと($\mu=4.039$, 自由度を(ピーク数-1)とする)、約30%のブロックでの t がそれぞれのブロックでの t の範囲をこえることがある。このことはときに系統誤差が存在していることを示すものといえるであろう。したがって、このことから単にピークの数からの標準偏差を求めることなく、フォーカス、温度等の条件を単位として測定をブロック別としてとりあつかい、そのブロック5個を一組として1回の測定としたわけである。

以上の判断を基として標準偏差による再現性の検討を行なった。標本標準偏差(S)は、母集団標準偏差(σ)としてどの程度の信頼性を示すかについて検討するために χ^2 分布を用いることとした。すなわち、

$$A = \frac{(n-1)S^2}{\sigma^2} \quad (2)$$

の A は自由度 $\phi=n-1$ の χ^2 分布となる。これから、信頼度95%と自由度59 ($12 \times 5 - 1$) および標本標

Fig.3. Distribution of boron isotope ratios for boric acid.

Table 1. Isotope ratios $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in boric acid.

No.	(a)	(b)
1	4.038, 4.042, 4.033, 4.030, 4.041	4.037
2	4.039, 4.041, 4.042, 4.047, 4.038	4.041
3	4.041, 4.035, 4.033, 4.044, 4.038	4.038
4	4.039, 4.044, 4.034, 4.035, 4.045	4.039
5	4.037, 4.039, 4.032, 4.037, 4.043	4.038
6	4.045, 4.045, 4.041, 4.037, 4.039	4.041
7	4.037, 4.036, 4.045, 4.043, 4.039	4.040
8	4.043, 4.038, 4.037, 4.042, 4.034	4.039
9	4.047, 4.037, 4.030, 4.038, 4.037	4.038
10	4.037, 4.035, 4.038, 4.032, 4.038	4.036
11	4.036, 4.040, 4.036, 4.040, 4.040	4.038
12	4.038, 4.039, 4.037, 4.034, 4.042	4.038

Mean : (a) 4.039 ± 0.0039 , (b) 4.039 ± 0.0016

(a) : The mean value for each block.

(b) : The average value of one mesurment.

Table 2. Values of t and χ^2 .

No.	$\bar{M}$ (b)	S	n	t	χ^2
1	4.037	0.0052	5	-0.86	6.76
2	4.041	0.0036	5	1.25	3.24
3	4.038	0.0045	5	-0.50	5.06
4	4.039	0.0051	5	0.00	6.50
5	4.038	0.0040	5	-0.56	4.00
6	4.041	0.0036	5	1.25	3.24
7	4.040	0.0039	5	0.58	3.80
8	4.039	0.0037	5	0.00	3.42
9	4.038	0.0061	5	-0.37	9.30
10	4.036	0.0026	5	-2.58	1.69
11	4.038	0.0023	5	-0.98	1.32
12	4.038	0.0030	5	-0.75	2.25

S : Sample standard deviation.

n : Number of blocks.

t : Student's t variable.

χ^2 : Chi-square distribution.

標準差0.0039とすると、 $0.0033 < \sigma < 0.0048$ が得られる。ここで確率0.95、自由度4のとき、つまり1回の測定における χ^2 の値は、 χ^2 分布の数値表より $0.48 < \chi^2 < 11.15$ の不等式を満足せねばならないことになる。そこで $\sigma=0.004$ として各測定における χ^2 の値を求めるとTable 2の第6欄の値となる。この値はすべて前記の不等式を満足しており、母集団標準偏差を約0.1%としてまちがいないことを示している。

以上を要約すると、本測定において得られる各ブロックの値にたとえ系統誤差が存在していたとしても、これらはすべて特異値ではなく、測定値をより真値に近いものとするためには1回の測定中に（多くの場合おのずとそうなるが）5つのわずかでも条件の異なるブロックを作り、各ブロックの平均値の平均値をもって測定値とすると、再現性 $\pm 0.1\%$ 以内に十分収まるということである。

Table 3. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios of NBS SRM-951 (boric acid).

Absolute abundance ratio		4.0437 $\pm$ 0.0033
This work	73-3-29	4.044 $\pm$ 0.003
	73-7-17	4.042 $\pm$ 0.003

Table 3に機械的因子に関する検討としてNBS標準試料SRM-951を測定した例を挙げた。この2つのデータは約4カ月の時間をかけて測定されたものであるが、両者ともNBSによって測定された絶対比4.0437 $\pm$ 0.0033とよく一致する。このことは、本測定法では少なくとも天然比に近い試料に関して機械的因子と呼ぶべきものは1に近く、NBSのSRM-951を標準試料とするかぎり測定値がかなりよい精度で絶対値に近い値を示すものといえよう。また、この2つの測定値

は本測定法が約4カ月の時間経過の間にも十分信頼しうる再現性のあることを示しているとみてよいであろう。

4. 結 論

市販の汎用質量分析計を用いてホウ素の同位体存在比を短時間、高精度、高再現性で測定する方法を検討した。その結果、比較的すぐれていると思われる測定法を確立した。すなわち、同一試料を12回全く任意時に約3カ月にわたって測定した測定値を統計的手法による検定を行ない、精度および再現性とも $\pm 0.1\%$ 以内に収めることができた。また、NBS標準試料SRM-951による機械的因子についても検討したが、本研究で確立した測定法によって得られた値はSRM-951の絶対比にほぼ一致することを確かめた。

本測定法はとくに分析計に関する改良工夫はなされておらず、また必要試料量もホウ素として10~15 μg 程度であり、測定時間も昇温開始時より1時間で十分であることを考えれば、かなり有効な分析法であると思われる。 Na_2BO_3^+ のイオンビームは一般に不安定であり、通常はいかに安定かつ再現性のよいイオンビームを得るかに大きな注意が払われているが、決して容易なことではない。しかし本測定法はかならずしも安定なイオンビームを得る必要はなく、しかもスペクトル解析はチャート上のピーク高を手法で計測する方法であるが、十分精度がよくかつ再現性のよいものであるといえる。

文 献

- 1) 源生礼亮・本田雅健, 質量分析, 19, 134 (1971).
- 2) 岡本真実・野村雅夫・相田昌男・垣花秀武, 質量分析, 20, 73(1972).