同位体希釈質量分析法による耐熱合金中の 微量ホウ素の定量

Determination of Traces of Boron in Heat-Resisting Alloy Standards by Isotope Dilution Mass Spectrometry

田 村 修 三 ^{*}
SHUZO TAMURA

(1973年12月15日受理)

Traces (0.6~130ppm) of boron in heat-resisting alloy standards of JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) and of NBS (National Bureau of Standards, U. S.) were determined by isotope dilution mass spectrometry which involved addition of 95% enriched boron-10 as the spike and isolation of boron from acid solution of samples by methyl borate distillation. The tantalum ribbon single filament technique was used for isotopic analysis of boron.

Except for one JAERI standard, the results obtained by isotope dilution gave a relative standard deviation of less than 3%. Determination of boron in boron-added water samples, fly ash standard NBS 1633 and geochemical rock standards JG-1 and JB-1 was also carried out for comparison.

1. は じ め に

高温ガス炉用材料のニッケル基および鉄基耐熱合金について、現在、本研究所核燃料・炉材料等分析委員会が9種類の標準試料 JAERI R 1~R 9を中心に共同分析がすすめられている。筆者はこれらの標準試料と National Bureau of Standards, USA のワスパロイ系合金標準試料 NBS SRM 349 に含まれる 0.6~130 ppm の微量ホウ素を同位体希釈質量分析法で定量することを検討した。

この方法によるホウ素の定量についてはいくつかの報告がある。¹⁻⁴⁾ 筆者らもすでに分光分析用標準試料 JAERI U 1 (U_3O_8) に含まれる 0.3~2.4 ppm のホウ素を定量したが⁵⁾ 当時の質量分析計では同位体比測定誤差が約1%以上あった。その後、イオン化フィラメント電源に高安定度 ($\pm 0.01\%$) の回路を使用し、またフィラメント電流の制御や試料量などの測定条件を検討して、例えばウランについて $^{235}U/^{238}U$ 同位

体比を $\pm 0.1\%$ 程度の相対誤差で測定できる状況になった。⁶⁾

NBS における標準試料表示値の決定が同位体希釈質量分析によって行なわれたのは^{7,8)} 高純度標準物質および“Clean Lab.”の整備とともに、最近の同位体比測定技術の全般的な進歩によるところが大きい。

本検討では、試薬精製やブランク値の改善など解決すべき問題があるが、微量ホウ素の分析精度として一応良好な結果が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 試薬および装置

ホウ素スパイク溶液：NBS SRM 952 (ホウ酸、化学純度 $99.97 \pm 0.02\%$, $^{10}B/^{11}B = 18.80 \pm 0.02$)⁹⁾ を再蒸留水に溶かし、 $36.50 \mu g B/g$ の溶液をつくり、天然同位体比のホウ素標準溶液による濃度較正をせずに用いた。6カ月以内に調製したスパイク溶液を用い、ポリエチレンびんに保存した。

* 日本原子力研究所東海研究所分析センター (茨城県那珂郡東海村)
Japan Atomic Energy Research Institute (Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan)

ホウ素標準溶液(同位体比測定用) : NBS SRM 951 (ホウ酸, 化学純度 $100.00 \pm 0.01\%$, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 0.2473 \pm 0.0002$)⁹⁾ を再蒸留水に溶かし, 1.00_0 mg/g の溶液をつくり, 同位体比測定の標準に用いた。

再蒸留水：銅製蒸留器による一次蒸留水をシリカ製蒸留器で再蒸留し、2週間以内に用いた。

硫酸（1+1）：フッ化水素酸を添加した特級試薬硫酸を白金皿にとり、硫酸白煙の出るまで加熱し、放冷後ふたたび上記の操作を行ない処理した硫酸を再蒸留水で希釈して調製し、ポリプロピレンびんに保存した。

塩酸および硝酸：特級試薬を精製せずにハウ素ブランク値を求めてから使用した。

再蒸留メタノール：試薬 1 級メタノールに試薬特級水酸化ナトリウム（錠剤状）を加え、シリカ製蒸留装置で 2 回蒸留し、ポリプロピレンびんに保存して用いた。

0.1%炭酸ナトリウム溶液：Merck 社“Suprapur”
炭酸ナトリウムを再蒸留水に溶かして用いた。

1%グリセリン溶液：試薬特級グリセリンを再蒸留水に溶かして用いた。

シリカ製蒸留装置：約100ml のフラスコ部分、50ml
漏斗付きすり合せ栓を備えた全シリカ製蒸留装置を用

いた (Fig. 1)。試料の酸溶解にもこのフラスコに漏斗付きすり合せ栓をつけて使用した。

その他：白金器具はフッ化水素酸（1+99）、塩酸（1+9）に浸漬し、再蒸留水でよく洗ってから乾燥して、使用直前にブンゼンバーナーで赤熱してから使用した。マイクロビペット用チップ、その他のポリエチレン製容器もエタノール浸漬後、フッ化水素酸（1+99）、塩酸（1+9）などでよく洗浄してから使用した。

質量分析計：イオン半径 305 mm, 偏向角60°のCEC 21-702B型質量分析計を用いた。加速電圧7kV, モーター駆動制御および手動による磁場走査で、ファラデーカップ・振動容量型電位計・ペン記録計の検出系により測定した。

2.2 定量操作

2.2.1 スパイク添加および試料溶解

100 ml シリカ製ビーカーに試料数グラムをとり、アセトン、再蒸留メタノールでそれぞれ 2 回洗浄して 80℃ で乾燥後、シリカゲルを入れたデシケーター中で放冷保存した。この洗浄済み試料の 0.2 ~ 2 g (1 ~ 30 μ gB) をはかりとり、あらかじめ 30 ml 白金ルツボに秤取したハウ素スパイク溶液 (理想混合比 $C_{ik} = (A_{ik} \times B_{ik})^{1/2} \approx 2$) とともに 100 ml シリカ製蒸留フラスコに加えた。器壁に付着した試料片およびスパイク溶液を再蒸留水 40 ~ 50 ml でフラスコ底部に洗いおとし、塩酸 3 ml、硫酸 (1 + 1) 20 ml を加えた。漏斗付きすり合せ栓をフラスコにつけて、500W 赤外線ランプ下 20 cm (近傍温度 150℃) で加熱し、試料を溶解した (所要時間: 数時間 ~ 数百十時間)。ほとんど溶解したところで硝酸 3 ml を加え、さらに加熱して完全に溶解させた。試料溶解後、液量が約 15 ml になるまで加熱蒸発させ、冷却後、再蒸留メタノール 50 ml をフラスコに加えた。

2.2.2 ホウ酸メチル蒸留および質量分析用試料の調製

メタノールを加えた蒸留フラスコに側管・冷却管を手早くとりつけ、すり合せ部分をスプリングで締めてから、 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した湯浴中に蒸留フラスコを浸してホウ酸メチル蒸留を行なった。留出液はあらかじめ 1% グリセリン溶液 0.5ml、0.1% 炭酸ナトリウム溶液 0.1ml および再蒸留水 20ml を入れた 100ml 白金皿に受けた。メタノール留出の終了後、白金皿に

Fig. 1. Methyl borate distillation apparatus (silica).
Scales are shown in mm.

再蒸留水 30 ml を加えて蒸発乾固した。残分を再蒸留水 1～2 滴に溶かし、質量分析用試料とした。

2.2.3 ホウ素同位体比の測定 (質量分析)

あらかじめ、 1×10^{-6} Torr 以下の真空中に保ったフィラメント焼出し装置で 4.5A で約 2 時間空焼きしたタantalリボンのフィラメント ($0.03 \times 0.75 \times 14$ mm) に、5～15 μ g B を含む試料液をマイクロピペット (5 μ l) で塗布し、空気中で 1.8A の電流を通じ、水分が蒸発し、さらにタール状になるまで加熱してから、質量分析計イオン源に挿入した。

排気してイオン源真空度が 1×10^{-6} Torr 以下になったのち、フィラメントの加熱を始めた。フィラメント電流 1.0A までは、イオン源真空度が 5×10^{-6} Torr を越えない範囲で、比較的短時間に電流を上げた。1.0～1.8A までは 3 分ごと 0.1A の割合で電流を上げていき、その時検出される $^{23}\text{Na}^+$ イオン強度が最大になるようにイオン源レンズ電位を調整した。

約 1.8A で Na_2BO_2^+ イオンを検出 ($\sim 3 \times 10^{-13}$ A) したのちは、6 分ごと 0.1A 以下の割合でイオン強度の変動をみながら電流増加を行なった。そして、 Na_2BO_2^+ イオン電流が 3×10^{-13} A 程度になったのちは、安定なイオン電流が得られるようにフィラメント電流を微調節 (± 0.05 A 以下) して、2～3 点のイオン電流値でデータをとった。すなわち、大きい方のピークの読みが 30 mV, 100 mV, 300 mV (初段抵抗 $1 \times 10^{11} \Omega$) の各レンジにあるとき、同位体比 $^{23}\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+ / ^{23}\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+$ (88/89) をそれぞれのレンジで 8～10 組測定した。マススペクトルは磁場電流制御用抵抗器の調節により、 $m/e=88, 89$ のピークの中央部を交互に 30 秒ずつ記録させる方式 (discrete step) で走査した。

各レンジでの同位体比平均値が相対標準偏差 0.2～0.5 % の範囲で一致したときのみ、低いフィラメント電流値で測定された同位体比 R (88/89) を採用した。そして ^{17}O による $m/e=89$ への寄与 ($^{23}\text{Na}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$) を $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.000395$ (NBS 値)⁹⁾ としてホウ素同位体比 $R(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})=R(88/89)/[1-0.00079 \times R(88/89)]$ を求め、(1) 式により同位体希釈法の計算を行なった。

$$x(\text{g}) = y(\text{g}) \cdot \frac{b_k}{a_k} \cdot \frac{M_x}{M_y} \cdot \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \quad (1)$$

ここで、 $x(\text{g})$ 、 $y(\text{g})$ はそれぞれ試料およびスパイク中のホウ素重量 (g)、 a_k 、 b_k は試料、スパイク中のホウ素同位体 ^{11}B の原子分率、 M_x 、 M_y は試料、スパイク中のホウ素の原子量、そして A_{ik} 、 B_{ik} 、 C_{ik} は試料、スパイク、混合物中のホウ素同位体比 $R(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ である。

なお、試薬・定量操作によるブランク値を求めてホウ素検出値 $x(\text{g})$ から差引き、ホウ素含有量 (ppm B) を算出した。

3. 検討および考察

3.1 ホウ酸メチル蒸留および質量分析用試料の調製

ホウ素低含有の試料 JAERI R 6 (0.6 ppm B) 0.2 g を用い、約 2 及び 10 μ g のホウ素を添加し、酸による試料溶解およびホウ酸メチル蒸留の操作を通じてのホウ素の回収率を同位体希釈法で求めた。Table 1 に示すように、ホウ素が定量的に回収されることが確かめられた。

Table 1. Recovery of boron (methyl borate distillation).

Boron added (μ g) *	Boron found (μ g) **	Recovery (%)
2.14	2.18	102
10.70	10.71	100

* 0.2 g of the JAERI R6 sample (0.6 ppm B) was used
** Determined by isotope dilution.

Average boron blank value, $0.23 \pm 0.05 \mu\text{gB}$, was subtracted.

留出受液中にアルカリが過剰にあると Na_2BO_2^+ イオンが検出されるフィラメント温度が高くなり、かつイオン電流が不安定になって同位体比測定を困難にする。したがってアルカリ量をなるべく少なくするために、すでに Périé ら²⁾ が用いているグリセリン添加を行なった。また、添加するアルカリ塩としては水酸化ナトリウムより炭酸ナトリウムを用いたほうが安定なイオン電流と時間的変動の少ない同位体比が得られることが知られている⁹⁾。Périé らは鉄鋼中ホウ素 (2.6～120 ppm B) を同位体希釈法で定量するとき、92%濃縮 ^{10}B 約 10 μ g を試料 1～2 g に添加し、85% H_3PO_4 10 ml に溶解後、メタノール 50 ml を用いて蒸留分離を

行ない、N/100水酸化ナトリウム（1%グリセリン）溶液 5ml を加えた蒸留水（3回蒸留）25 ml を留出受液としている。我々は Périéらの述べている量の約10分の1のアルカリおよびグリセリンの添加でもホウ素が留出受液の蒸発乾固時に逸出しないことを確め（Table 2）、試料+スパイク中のホウ素含量15~60 μ g B に対し、Na $\approx$ 50 μ g, グリセリン $\approx$ 5mg の割合になるようにした。

3.2 ホウ素同位体比の測定（質量分析）

表面電離質量分析によるホウ素同位体比測定し関しては多くの研究があり、最近ではとくに Catanzaro ら,⁹⁾ de Bièvre ら¹⁰⁾ の報告がくわしい。前者はタンタルシングルフィラメント法（試料量 $\sim$ 10 μ g B）を、後

者はレニウムトリプルフィラメント法（試料量 $\approx$ 2 $\times$ 100 μ g B）を用い、ホウ素同位体標準物質（ホウ酸）の同位体比表示値の決定を相対誤差 $\pm$ 0.1%以下の精度および正確度で行なっている。

我々はトリプルフィラメント法についても検討したが、フィラメント焼出しなどの手間がより少ないこと、フィラメント電流が制御しやすいこと、試料のイオン源への挿入から測定終了までの所要時間の短いことなどの点から、シングルフィラメント法を採用した。5~15 μ g B, 10~30 μ g Na (Na/B (原子比)=0.5~2), および0.5~1mg グリセリンをタンタルリボンのフィラメント (0.03 $\times$ 0.75 $\times$ 14mm) に塗付し、Fig. 2 に示す一定の割合でフィラメント電流を増加し、2.0 $\pm$ 0.2 A

Table 2. Loss of boron during evaporation of distillate.

Reagents added to distillate*	Boron added (μ g)	Boron found after evaporation (μ g)**
(H ₂ SO ₄ (1 + 1) 0.1 ml)	2.14	1.55
	10.7	3.51
(0.1%Na ₂ CO ₃ 0.1m l)	2.35	2.62
(1%glycerol 0.5m l)	10.7	10.9

* 50ml of redistilled water was added.

** Determined by isotope dilution. Boron blank included.

Fig. 2. Analytical pattern for mass spectrometry of boron.

同位体希釈質量分析法による耐熱合金中の微量ホウ素の定量

Table 3. Observed isotopic ratios of boron in NBS SRM 951.

	$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_c^*$, Av. and st. dev. (No. of measurements)		
Anal. No.	10mV/30mV	30mV/100mV	100mV/300mV
1794	$0.2472 \pm 0.00078(8)$	$0.2477 \pm 0.00037(12)$	$0.2473 \pm 0.00051(11)$
1843	$0.2473 \pm 0.00031(8)$	$0.2471 \pm 0.00031(8)$	$0.2471 \pm 0.00053(10)$
1855	$0.2479 \pm 0.00057(10)$	$0.2474 \pm 0.00024(10)$	— **
Av. of av. and st. dev.	$0.2474_7 \pm 0.00038(3)$	$0.2474_0 \pm 0.00030(3)$	$0.2472_0 \pm 0.0001(2)$
Grand av. and st. dev.	$0.2473_8 \pm 0.00029(8)$		

* Corrected for $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.000395$.

** Not measured.

Table 4. Observed isotopic ratios of boron in NBS SRM 952.

	$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_c^*$, Av. and st. dev. (No. of measurements)		
Anal. No.	100mV/10mV	300mV/10mV	300mV/30mV
1786	$18.84 \pm 0.074(8)$	$18.75 \pm 0.032(12)$	$18.78 \pm 0.059(12)$
1788	$18.73 \pm 0.047(10)$	$18.81 \pm 0.055(8)$	$18.74 \pm 0.033(10)$
1789	$18.83 \pm 0.053(10)$	— **	$18.74 \pm 0.044(12)$
1802	$18.74 \pm 0.068(10)$	— **	$18.81 \pm 0.043(12)$
1811	$18.87 \pm 0.041(22)$	$18.85 \pm 0.054(9)$	— **
1812	$18.82 \pm 0.017(10)$	$18.82 \pm 0.079(8)$	— **
1815	$18.85 \pm 0.020(8)$	$18.84 \pm 0.036(13)$	$18.84 \pm 0.026(16)$
Av. of av. and st. dev.	$18.81_1 \pm 0.055(7)$	$18.81_4 \pm 0.039(5)$	$18.78_2 \pm 0.044(5)$
Grand av. and st. dev.	$18.80_4 \pm 0.047(17)$		

* Corrected for $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.000395$

** Not measured.

(950±100℃)で測定したホウ素同位体標準試料 NBS 951および952についての結果をそれぞれ Table 3 および Table 4 に示した。

相対標準偏差は NBS 値の約 2～3 倍大きい、平均値 ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) としては表示値とバイアスの小さい良い一致をそれぞれ示している。また、本検討による同位体比測定値が時間経過およびイオン強度の増加のもとでもあまり顕著に変動しないことを Fig. 3 に例示

した。ただし、アルカリ量が多すぎたり、不純物の多い場合には、同位体比が時間経過およびイオン強度の増減とともに変化することが 2, 3 の例で認められたことがあったので、2.2.3 に述べたように各レンジで一応同位体比を測定し、異常な変動がないことを確かめることにした。

一般にホウ素の天然同位体比は、鉱物起源などにより $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}=0.235\sim 0.250$ の範囲 (日本産鉱物) で変

Fig.3. Variation of observed isotopic ratios ($\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2/\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2$) for NBS SRM 952 with time and ion current intensity.

Table 5. Observed isotopic ratios of boron for heat-resisting alloy standards.

Description	$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_c^*$	
	Av. and st. dev. (No. of measurements)	
JAERI R1	0.2488 ± 0.00043 (10)	
R2	0.2479 ± 0.00050 (8)	
R3	— **	
R4	0.2481 ± 0.00054 (8)	
R5	0.2499 ± 0.00121 (8)	
R6	— **	
R7	0.2471 ± 0.00075 (8)	
R8	0.2454 ± 0.00134 (8)	
R9	0.2463 ± 0.00104 (9)	
NBS 349	— **	
Av. of av. and st. dev	0.2476 ± 0.00152 (N=7)	

*Corrected for $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.000395$.

**Not measured.

動することが知られている¹¹⁾。そこで、スパイク無添加で 0.3~1 g (10~35 μg B) の耐熱合金をとり、2.2.1~2.2.3の操作にしたがい、ホウ素同位体比を測

定した (Table 5)。JAERI R6 はホウ素が低含有量であり、また NBS 349 は試料が不足していたので測定していないが、同位体希釈法の A_{ik} 値としてはこれらの平均値 $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}=0.2476 \pm 0.0015$ を用いた。 A_{ik} が 0.235~0.250 の範囲で変動すると仮定すると、平均原子量 M_x への影響は最大 ± 0.05%, $x(\text{g})$ への影響は R 6 の場合で最大 ± 0.088%, NBS 349 の場合には最大 0.44% と計算された。(Table 6 の数値を使用)。

4. 実験結果

同位体希釈法の計算に用いたデータを Table 6 に、また同位体希釈定量値 (ppm B) と本研究の樋田らによるクルクミン光度法定量値¹²⁾を併せて Table 7 にそれぞれ示した。

なお、JAERI R1~R3 はインコネル X750 系、R 4 はインコネル 713 系、R 5 および R 6 はインコネル 600 系、R 7 および R 8 はインコイロイ 800 系、R 9 はハステロイ系、NBS 349 はワスパロイ系合金に属する。JAERI R 1~R 9 はディスク状試料であり、化学分析のために切削の過程が必要であるが、NBS 349 は 0.5×0.4×(2~3) mm ぐらいの細かいチップ状の試料である。

同位体希釈質量分析法による耐熱合金中の微量ホウ素の定量

Table. 6. Data for isotope dilution calculations.

Sample	Run No.	Sample taken (g)	Spike added (μgB)	C_{ik} Av. and st. dev. (n)*	Boron found (μg)**
Blank	1947	—	14.64	$14.70 \pm 0.022(10)$	0.28
	1960	—	13.98	$15.89 \pm 0.045(6)$	0.16
	2009	—	13.41	$14.77 \pm 0.090(9)$	0.24
	2105	—	14.91	$15.50 \pm 0.069(14)$	0.22
					(Av and st. dev.) $0.23 \pm 0.05(4)$
JAERI R1	2051	0.2359	22.10	$1.779 \pm 0.0036(10)$	16.63
	2052	0.3131	43.89	$2.457 \pm 0.0076(10)$	21.98
	2054	0.2289	44.95	$3.220 \pm 0.0040(10)$	15.95
JAERI R2	2040	0.2875	27.29	$3.197 \pm 0.0035(8)$	9.772
	2042	0.3030	29.17	$3.195 \pm 0.0078(8)$	10.45
	2044	0.3171	31.54	$3.401 \pm 0.0092(8)$	10.43
JAERI R3	2046	0.1806	48.92	$2.509 \pm 0.0012(10)$	23.86
	2047	0.2377	47.09	$1.990 \pm 0.0052(10)$	30.75
	2049	0.2785	55.06	$1.991 \pm 0.0039(11)$	35.93
JAERI R4	1995	0.2199	31.35	$1.764 \pm 0.0042(10)$	23.84
	1999	0.2295	31.66	$1.665 \pm 0.0029(11)$	25.91
	2014	0.1639	31.44	$2.163 \pm 0.0053(10)$	18.49
JAERI R5	2084	0.4240	39.93	$2.390 \pm 0.0050(8)$	20.70
	2083	0.3844	30.84	$2.127 \pm 0.0054(11)$	18.52
	2085	0.4011	53.68	$3.099 \pm 0.0081(8)$	20.01
JAERI R6	2135	2.0353	21.92	$9.104 \pm 0.068(8)$	1.62 ₄
	2136	2.0548	20.18	$8.834 \pm 0.028(8)$	1.58 ₅
	2139	2.1992	18.84	$8.312 \pm 0.039(8)$	1.65 ₈
JAERI R7	2090	1.0164	22.93	$2.262 \pm 0.0040(10)$	12.74
	2089	1.0149	26.98	$2.583 \pm 0.0043(8)$	12.68
	2094	1.0216	39.42	$3.453 \pm 0.0068(8)$	12.78
JAERI R8	2121	1.0023	25.23	$3.271 \pm 0.0198(8)$	8.77
	2122	1.0924	23.34	$3.396 \pm 0.0114(7)$	7.73
	2123	1.0560	18.27	$2.766 \pm 0.0081(8)$	7.87
JAERI R9	2071	1.0993	15.38	$3.954 \pm 0.0084(8)$	4.17 ₀
	2072	1.0151	13.69	$3.925 \pm 0.0080(9)$	3.74 ₈
	2093	1.0007	13.13	$3.818 \pm 0.0064(4)$	3.72 ₉
NBS 349	1963	0.1980	13.83	$2.012 \pm 0.0050(8)$	8.90 ₇
	1964	0.2077	14.19	$1.939 \pm 0.0030(8)$	9.57 ₅

* No. of ratios observed in one run. C_{ik} values were corrected for $^{17}\text{O}/^{18}\text{O} = 0.000395$.

** $A_{ik} = 0.247_6$ and $B_{ik} = 18.80$ taken from Table 5 and Table 4, respectively.

田 村

Table 7. Determination of boron in heat-resisting alloy standards by isotope dilution mass spectrometry (ppm B).

Sample	This work		Distillation-curcumin method ^{a)}	
JAERI R1	69.5 ₂	Av. and st. dev 69.2 ₂ ±0.4	75	Av.
	69.4 ₇		66	68
	68.6 ₈		64	
JAERI R2	33.1 ₈	33.0 ₃ ±0.7 ₉	33	
	33.7 ₃		32	33
	32.1 ₇		33	
JAERI R3	130.8	129.1±1.4 ₇	125	
	128.4		109	119
	128.2		122	
JAERI R4	106.9	110.0±2.7 ₄		112 ^{d)}
	111.9			
	111.3			
JAERI R5	48.2 ₈	48.3 ₉ ±0.8 ₇	48	
	47.5 ₈		49	48
	49.3 ₁		46	
JAERI R6	0.68 ₃	0.66 ₅ ±0.01 ₆	< 1	< 1
	0.66 ₂		< 1	
	0.65 ₀			
JAERI R7	12.3 ₁	12.2 ₉ ±0.02 ₁	14	14
	12.2 ₇		13	
	12.2 ₈			
JAERI R8	8.52	7.54±0.87	7.1	7.0
	6.87		6.8	
	7.23			
JAERI R9	3.58	3.52±0.05 ₇	4	4
	3.47		5	
	3.50		3	
NBS 349	43.8 ₄	44.4 ₀ ±0.5 ₇ (R) ^{c)}	42	42.2
	44.9 ₇		42	
			42	
			44	
			42	
			41	

a) Analyzed by Y. Toita *et al.* (Ref. 12).

b) NBS certificate : 46

c) Range.

d) Revised value.

同位体希釈質量分析法による耐熱合金中の微量ホウ素の定量

本法の到達可能な繰り返し分析誤差としては、ホウ酸添加試料水、フライアッシュ (Fly ash, 微粉状) の標準試料 NBS 1633 (ホウ素表示値未定), および地質調査所岩石試料 JG-1 および JB-1 (約 100メッシュ)¹³⁾ 中のホウ素の定量値が参考になると考えられるので、これらについての測定結果を Table 8 に示す。水試料はグリセリン・アルカリ・スパイク添加後、そのまま蒸発乾固し、フライアッシュおよび岩石試料はスパイク添加後、炭酸ナトリウムと溶融し、硫酸酸性でメタノール蒸留して、耐熱合金試料の分析操作と

同様にしてホウ素を同位体希釈法で定量した。これらの試料はいずれも耐熱合金よりも試料溶解が比較的容易で、かつアルカリ性で行なわれ、ブランク値の再現性もよい場合の例であり、またそれぞれ均一な液体および微粉状の試料であるので、定量値は約±0.8%以内の相対標準偏差で得られた。

耐熱合金試料のなかで、R 1, R 3, R 7, NBS 349 の定量値は約±0.2~1%, R 2, R 4, R 5, R 6, R 9 が±3%以内の相対標準偏差で得られているが、R 8 のみは約±10%の大きな相対標準偏差を示した。

Table 8. Determination of boron in boron-added water samples, fly ash standard NBS 1633, and rock standards JG-1 and JB-1 by isotope dilution mass spectrometry.

	Sample taken(g)	Boron found(μ g)	Boron found(ppm)*	
Water	1.0268	17.08	16.61	Av. 16.64
Sample A	1.0073	16.80	16.66	
Sample B	1.1230	37.75	33.60	33.48
	1.0931	36.47	33.35	
Blank I **	—	0.020		
	—	0.024		
NBS 1633	0.1308	62.93	480.0	476.0
	0.1403	66.36	471.9	
JG-1 (Split-9)	0.2219	1.547	6.31	6.26
	0.1999	1.385	6.20	
JB-1 (Split-7)	0.2146	2.80 ₂	12.3 ₅	12.3 ₅
	0.2187	2.85 ₀	12.3 ₅	
Blank II ***	—	0.15		
	—	0.14		

* Blank values subtracted.

** 0.1ml of 0.1% Na₂CO₃, 0.5 ml of 1 % glycerol and 10 ml of redistilled water were taken in a 50 ml platinum dish, and the mixture was evaporated to dryness under an infrared lamp.

*** After fusion with 1.2 g of Na₂CO₃, 1.5ml of H₂SO₄ and 10 ml of redistilled water were added. Boron was separated by distillation with 50 ml of redistilled methanol. Reagents in Blank I were also used.

このR 8の C_{ik} の測定値 (Table 6) は他の C_{ik} に比べて精度が劣り、イオン強度のふらつきが認められた。この原因は合金の組成などによるものと思われるが、今後の検討課題である。

以上、本検討では組成が複雑で分析困難な耐熱合金中の微量ホウ素の定量に同位体希釈法を適用し、ひとつの試料を除き、比較的再現性の良い結果を得ることができた。同位体希釈法が従来のように高感度の分析法としてのみならず、高精度の分析法として評価できるものであり、標準試料表示値の決定に有効な方法であると考えられる。

本報告を行なうにあたり、本研究所小森卓二博士のご意見をいただいた。またホウ素同位体比測定の予備的検討を行なったときに大内 操、田村公子両氏のご協力を得た。さらにフライアッシュ標準試料は東京大学斉藤信房教授よりいただいた。ここで厚く謝意を表します。(1973年5月25日 日本質量分析学会第21回年会にて一部を発表)

文 献

- 1) D. C. Newton, J. Sanders, and A. C. Tyrrell, *Analyst*, **85**, 870(1960).
- 2) M. Périé and M. Chemla, *Compt. Rend.*, **254**, 1429 (1962); M. Périé, J. Demay and M. Chemla, *J. chim. phys.*, **60**, 1231(1964).
- 3) I. Shatokhin, IAEA Technical Note Ser. No. 62 (STI-DOC-10-62), IAEA Vienna (1968), p. 48.
- 4) J. Marsel and D. Milivojević, *Mikrochim. Acta*, **1971**, 353.
- 5) 田村修三・大内 操・小森卓二, 日化第18年会発表 (1965); **JAERI 1112**(1966).
- 6) 小森卓二・田村修三・郡司勝文・田村公子, 質量分析, **18**, 1270(1970).
- 7) L. J. Moore and L. A. Machlan, *Anal. Chem.*, **44**, 2291 (1972).
- 8) I. L. Barnes, E. L. Garner, J. W. Gramlich, L. J. Moore, T. J. Murphy, L. A. Machlan, W. R. Shields, M. Tatsumoto, and R. J. Knight, *Anal. Chem.*, **45**, 880(1973).
- 9) E. J. Catanzaro, C. E. Champion, E. L. Garner, G. Marinenko, K. M. Sappenfield, and W. R. Shields, *Nat. Bur. Stand. (U. S.), Spec. Publ.* 260-17(1970).
- 10) P. J. de Bièvre and G. H. Debus, *J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 15(1969).
- 11) 島 誠, 理化学研究所報告, **39**, 207(1963).
- 12) 樋田行雄・永井 斉・関根敬一・大西 寛, **JAERI-M 5094**(1973).
- 13) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda, *Geochem. J.*, **5**, 151(1971).