

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. - 6

[技術情報室]

原子炉制御棒 B_4C 中のホウ素同位体質量分析

熱加水分解 (pyrohydrolysis) — 質量分析法

The determination of the isotopic abundance of boron

in Control Rod B_4C by use of the Mass Spectrometer

Pyrohydrolysis — Mass Spectrometric Analysis Method

1977年6月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

1977年6月

原子炉制御棒 B_4C 中のホウ素同位体質量分析

Pyrohydrolysis—Mass Spectrometric Analysis法

実施責任者 中 村 久 ※
 報告者 和 田 幸 男 ※
 鎌 田 正 行 ※
 和 田 勉 ※
 高 橋 信 二 ※
 坪 谷 降 夫 ※※

期 間 1976年4月1日～1977年4月1日

目 的 Pyrohydrolysis—Mass Spectrometric Analysis法による、 B_4C 中のホウ素同位体分析を目的とする。

要 旨 B_4C (炭化ホウ素) 中のホウ素の同位体組成分析は近年、炉制御あるいは中性子束の指標として重要になってきた。

本報は熱加水分解 (Pyrohydrolysis) —質量分析法を改良し、同位体分析を行なった。従来、石英炉管の内壁が腐食することが、熱加水分解中によく見られた。この腐食は試料相互の汚染の原因になることが、実験によってわかった。この腐食を防ぐため、石英炉管中に白金筒を入れ、またアダプターをホウ酸の回収側に取付けた。

この故、炉管の腐食がなくなり、また析出したホウ酸の回収が容易になった。このホウ酸は従来アルカリ溶液中に回収されていたが、本報は結晶として取出し、適量の炭酸ナトリウム粉末を加えた後少量の蒸留水で溶かし、質量分析試料とした。このことにより、試料濃度が十分でしかも過剰のアルカリによる妨害もなく、安定な質量スペクトルが得られた。分析精度は従来繰返し精度が1%以上あったが、0.2—0.5%程度で測定できるようになった。

更に、塗布されたフィラメントをフィラメント前処理装置で脱ガスを行うことにより、分析時間が従来の約1/3になった。

※ 現在 技術部分析課

※※ 現在 核燃料開発本部・計画課

目 次

1. 要 旨	1
2. 装 置	2
3. 分 析 方 法	7
4. 検 討 実 験	8
4-1. 試料塗布の条件.....	8
4-2. 試料塗布したフィラメントの前処理	8
4-3. 石英反応管の改良	9
4-4. B ₄ C 中のホウ素の回収率	13
4-5. 分 析 精 度	13
4-6. 酸素同位体の補正	19
5. 考 察	21
6. 参 考 文 献	22

1. 要 旨

制御棒などに使用されている、 B_4C 中のホウ素の同位体質量分析のための前処理としては、アルカリとの融法^{1, 2)}と熱加水分解 (Pyrohydrolysis) 法^{3, 4)}とがある。

本報は熱加水分解法を採用したが、従来の生成するホウ酸を弱アルカリ液中に回収する方法を改めて、蒸留水中に吸収させ、蒸発乾固してホウ酸 (H_3BO_3) の結晶として取出した。このホウ酸に適量の炭酸ナトリウムを加え、少量の蒸留水で溶解したものを質量分析用試料とした。また、熱加水分解用石英反応管も改良し、炉管中に白金筒を入れ、試料の飛散等による炉管内壁の腐食を防いだ。

これらの改良により、炉管内壁の腐食による試料の相互汚染がなくなり、また回収した H_3BO_3 に適量の Na_2CO_3 を加えることにより、過剰なアルカリによる妨害がほとんどなくなり、安定な質量スペクトルが得られた。このことから、従来質量スペクトルの繰返し精度が 1% 以上あったものが、0.2~0.5% で測定できるようになった。

更に、試料塗布したフィラメントをフィラメント前処理装置であらかじめ脱ガスを行うことにより、分析に要する時間が 1/3 以下になり、約 1~1.5 時間で分析できるようになった。

2. 装 置

1) 質量分析計

本報で使用した質量分析計は、米国NUCLIDE 社製、型名：12-90-SU 型である。

表1に12-90-SU 型、質量分析計の仕様と、図1に分析計の概要図を示す。

Table 1 Nuclide 12-90-SU Mass Spectrometer

Type	Nier type. Single-Focusig
Ion Source	Surface-ionization Source
Source Slit	Variable
Collector Slit	"
Resolving Power	Max : 2000
Accelerating Voltage	Max : 15KV. Variable
Collector	16 Stages. Secondary-electron Multiplier and Faraday cage
	Maximum Gain : 5×10^7
Vaccum Lock	Ion Source is inleted from top of the ioniyation chamber

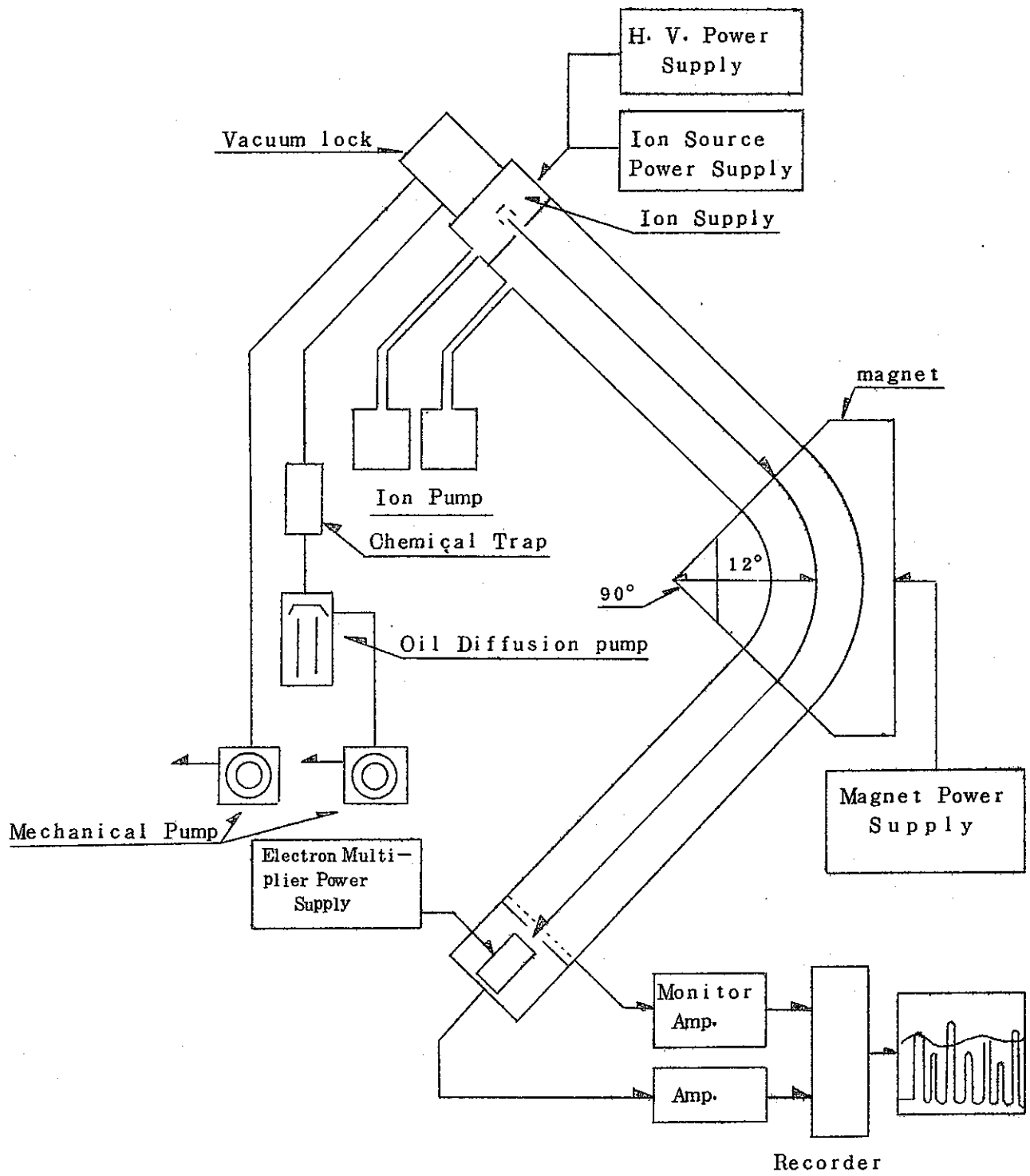


圖 1 Nuclid 12-90-SU 型質量分析計概要圖

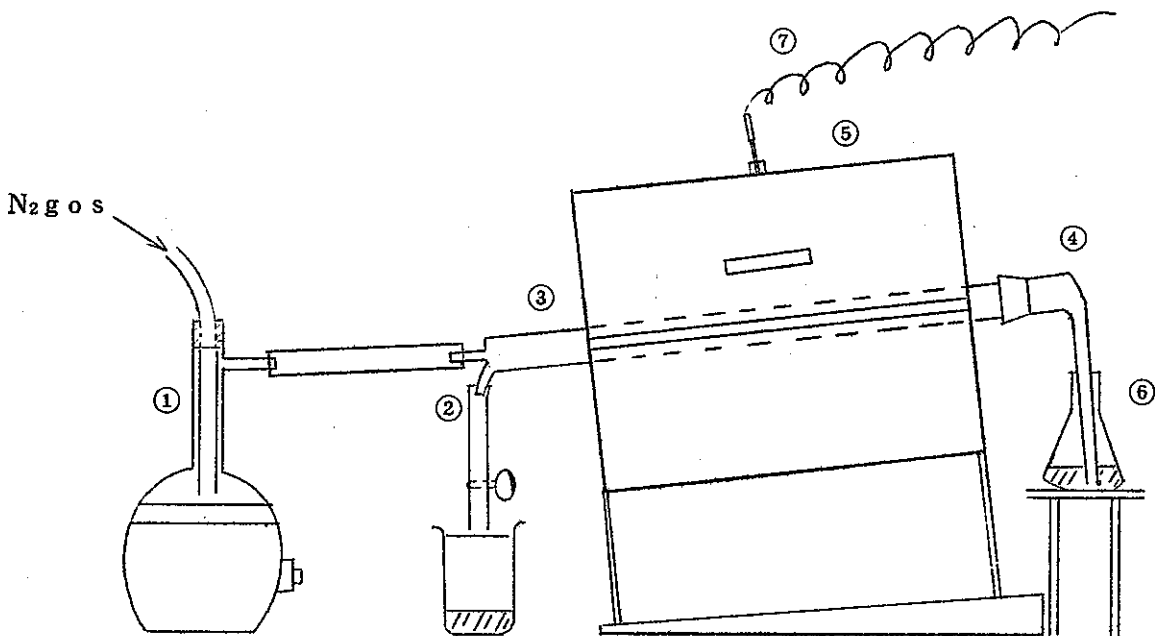
真空系は図1に示すように、2台の油回転ポンプ(150ℓ/min)で、ソース系および分析管系を 10^{-4} Torrまで排気し、油拡散ポンプ(15ℓ/sec)でソース系を 10^{-5} Torrまで排気した後、イオンポンプ(100ℓ/sec, 200ℓ/sec)で全体を $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Torrまで排気する。

イオンソース部はイオン化室上部より導入される方式で、油回転ポンプ、油拡散ポンプおよびイオンポンプで大気圧から $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Torrまで排気することができる。

2) 熱加水分解(Pyrohydrolysis)装置

図2に B_4C 粉末中のホウ素をホウ酸に転換するための熱加水分解装置の概略図を示す。

図2 熱加水分解装置概略図



- ① : 石英フラスコ
- ② : 水ぬき栓
- ③ : 石英反応管
- ④ : アダプター
- ⑤ : 電気炉
- ⑥ : ポリエチレン
三角フラスコ
- ⑦ : 熱電対

この装置は電気炉，石英反応管，温度測定用熱電対，と蒸気発生用の石英フラスコおよびマントルヒータで構成されている。

電 気 炉 : 協和化学，100V，1.5KW

マントルヒータ : 竹田理化学工業，100V

熱電対用ボルトメータ : 横川電機，TYPE2671

石 英 反 応 管 : 小林理化学製

3) フィラメント前処理装置

この装置は試料塗布されたフィラメントを質量分析計に装荷する前に，あらかじめ脱ガスする装置である。

本装置は主に次の部品によって構成され，到達真空度は 10^{-9} Torrで，試料塗布したフィラメントをベルジャー内に装荷後，大気圧から 10^{-7} Torrまで約30分で排気することができる。

スパッタイオンポンプ : PST-1, 20ℓ/sec

チタン蒸発ゲッタポンプ : PGT-3, 3000ℓ/sec

ソーブションポンプ

吸 収 剤 : モレキュラーシーブス

冷 却 剤 : 液体窒素

油回転ポンプ : PVD-180, 135ℓ/min

D. C フィラメント電源

出力電流 : 0~5 A, 可変

出力電圧 : 0~3 V, 可変

この装置は日本真空技術KKで製作され，装置の概略図を図3に示す。

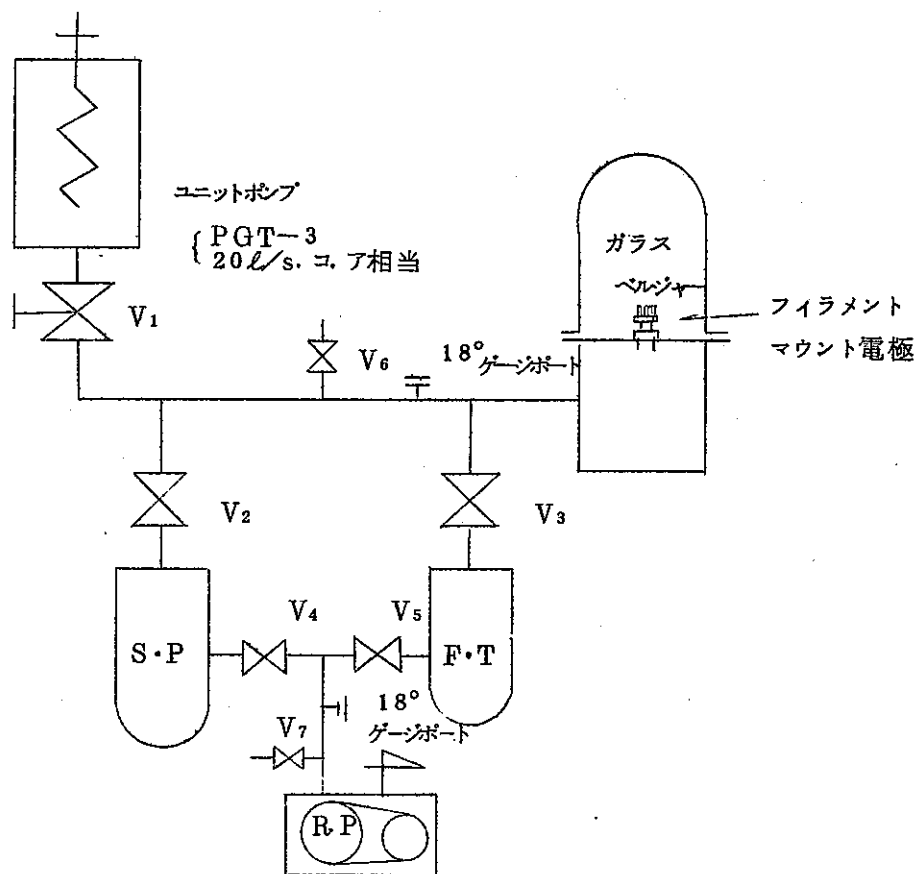


図3 フィラメント前処理装置

3. 分 析 方 法

B₄C ペレットをメノウ乳バチで約200メッシュ以下に粉碎する。この約0.1gを採取し、白金ボート中で助燃剤であるU₃O₈粉末1gと良く混合した後、その上を約1gのU₃O₈でおおう。これを白金筒の入っている石英反応管の中央に入れ、アダプターを取付けた後、反応管を電気炉中に装着する。

次にマントルヒータのスイッチおよび電気炉のスイッチを入れ、石英フラスコ中の蒸留水が沸騰し、電気炉の温度が500℃以上になったら、水ぬき用ビニール管に栓をしてからN₂ガスを流し始める。

ポリエチレン製三角フラスコには約50mlの蒸留水を入れ、アダプタの先からN₂ガスが液中に入るようにして、生成するホウ酸を回収する。約2時間、900℃~1000℃で熱加水分解する。熱加水分解が終わったならば、反応管からアダプタをはずし、アダプタの内壁に付着したホウ酸の結晶を三角フラスコ中の吸収液で溶解し、石英ビーカに移す。これをヒータで加熱し、ほとんど水分がなくなったならば石英ビーカを乾燥器に移し、約80℃で1時間乾燥する。

次に、得られたホウ酸の結晶を約0.05gを秤量し、これと適量のNa₂CO₃を秤量してこれらを混合し、数mlの蒸留水で溶解したものを質量分析用試料とする。

この試料をタンタルリボンフィラメント上に、赤外線ランプで加熱しながら徐々に約10μl塗布する。赤外線ランプで良く乾燥後、フィラメントを質量分析用フィラメント前処理装置のガラスベルジャー内に設置する。ベルジャー内の真空度が10⁻⁷Torr以下になったらフィラメントに電流を流し始め、フィラメントの脱ガスを行う。フィラメント上の白い試料が黒く変色したら、前処理操作を終了する。

このフィラメントを質量分析計のイオンソース部に設置し、イオンソース部の真空度が10⁻⁷Torr以下になったら、B-10、B-11(測定イオン: Na₂BO₂⁺, m/e=88, 89)の質量スペクトルを21回繰返し測定する。

4. 検 討 実 験

4-1 試料塗布の条件

通常、フィラメント上に塗布する方法としては、数ボルトの電圧で、数アンペアの電流をフィラメントに流しながら試料溶液を蒸発乾固して行い。

ホウ酸の場合は0.5アンペア程度の電流で徐々に蒸発乾固させないと、安定な質量スペクトルが得られないか又は、全く測定できないことがあった。これはフィラメント温度が高くなりすぎ、溶液中では $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で存在するホウ酸が酸化ホウ素まで水を失い、測定イオンである Na_2BO_2^+ のイオンが生成しなかつたためと思われる。この故、酸化ホウ素にならないように加熱しなければならぬ。

ホウ酸は熱すれば順次水を失い、メタホウ酸 HBO_2 (100℃)、四ホウ酸 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (140℃、40時間で生成、ガラス状物質)を経て、300℃で酸化ホウ素(B_2O_3)にとると言われている。その故、300℃以下のフィラメント温度で試料塗布をしなければならぬ。

本報はフィラメントに電流を流しながら試料塗布する方法を改め、赤外ランプで加熱しながら試料塗布した。

加熱温度は約70~80℃であった。このことにより、加熱しすぎ、四ホウ酸以上に水を失い、測定できなくなることはなくなり、また試料塗布の時間も短くなった。

4-2 試料塗布したフィラメントの前処理

タンタルフィラメント上に塗布された試料中には、かなりの水分が含まれている。また Na_2BO_2^+ イオンを測定できるまでには、ホウ酸結晶中の水も解離する。そのため、測定イオンが生じるまでには、約3~4時間の脱ガスが必要となる。このことから、質量分析計の分析処理件数を高めるために、上記の脱ガス操作を図3で示す質量分析用フィラメント前処理装置で行なった。

前処理操作は以下のように行う。

まず試料塗布したフィラメントマウントをベルジャー内のフィラメント支持台にさし込む。この支持台は電極になっており、ここからフィラメントに電流が流れる。

次にガラスベルジャーでフタをした後、油回転ポンプで約 10^{-1} Torrまで排気する。更にソーブションポンプで約 10^{-3} Torrまで排気した後、チタン蒸発ゲッターポンプおよびスパッタイオンポンプで 10^{-7} Torr以下まで排気する。

通常、大気圧から 10^{-7} Torrまで排気する時間は、油回転ポンプで約5分、ソーブションポンプで15~20分、チタン蒸発ゲッターポンプとスパッタイオンポンプで5~10分で合計約30分間要する。

10^{-7} Torr 以下に排気されたら、徐々にフィラメントに電流を流す。0.4 A 程度電流を流すと、タンタルフィラメントがわずかに赤くなる。急に電流を上げると、タンタルフィラメント上の塗布された試料内の水、あるいはホウ酸結晶中の水が急に析出して、真空度が悪くなり、試料がフィラメント上からはがれる事があるので注意が必要である。更に電流を上げると、試料が融解しはじめる。

完全に試料が融解した後数秒間、0.8 ~ 1 A 程度電流を流して脱ガス操作を終了する。

フィラメント上の試料は遊離した炭素が析出して黒くなっているが、吸湿性が強い。その故ベルジャー内から搬出されたフィラメントマウントは直ちに、質量分析計イオンソース部に入れるか又は、デシケータ中に保管する必要がある。

脱ガス前処理されたフィラメントを、イオンソース部に入れ、数分後フィラメント電流を上げても、真空度は 10^{-7} Torr 以内に保つことができるので、直ちに測定を開始することができる。

この結果、フィラメントを脱ガス処理しない場合は、1日に1フィラメントしか測定できなかったが、脱ガス処理した場合は、2~3フィラメント測定できるようになった。

4-3 石英反応管の改良

石英反応管は熱加水分解中に試料の飛散等により、炉管内壁が白くまたはアメ状に腐食されることがあった。

このように腐食した炉管を使用して熱加水分解すると、ホウ素の同位体存在度が変化することが、次の実験によって見いだされた。

白金ボート中に、助燃剤である U_3O_8 2 g を入れ熱加水分解したとき、白金ボートのみで熱加水分解したときの吸収液 100 ml 中 2 ml を各々採取した。

これらに NBS-952 の溶液 (1.64 mgB/ml) の 200 μ l を加え良く混合した後、ヒータで加熱して、石英ビーカー中で約 200 μ l に濃縮した。これらの試料を質量分析し、その結果を表 2 に示す。表 2 から、ブランク-B の試料がブランク-A よりかなり B-10 の存在度が低くなっていることがわかる。これはブランク-B の試料を得たとき、石英反応管内壁がはげしく腐食していた。この故、炉管内壁に浸入していたホウ素 (B-10 の同位体存在度が 95% よりかなり低い) がブランク-A のときより多量に析出したためと思われる。

Table 2 NBS標準試料の分析結果と在来法による空試験結果

	Ratio (B-10/B-11)	原子比 (%)	
		B-10	B-11
NBS 952 表示値	18.80	94.949	5.051
NBS 952 分析値*	18.75	94.937	5.063
白金 試料-A	17.84	94.692	5.308
白金 試料-B	16.47	94.232	5.767

白金試料-A : U_3O_8 のみを熱加水分解した回収液に NBS-952 を添加した試料

白金試料-B : 白金ポートのみ, このとき炉管内壁がかなり腐食した。回収液に

NBS-952 を添加した試料

* NBS-952 はホウ酸の形であるので前処理は不要。

このような相互汚染の原因となる炉管内壁の腐食を防ぐために, 図4に示すような白金筒を作成した。

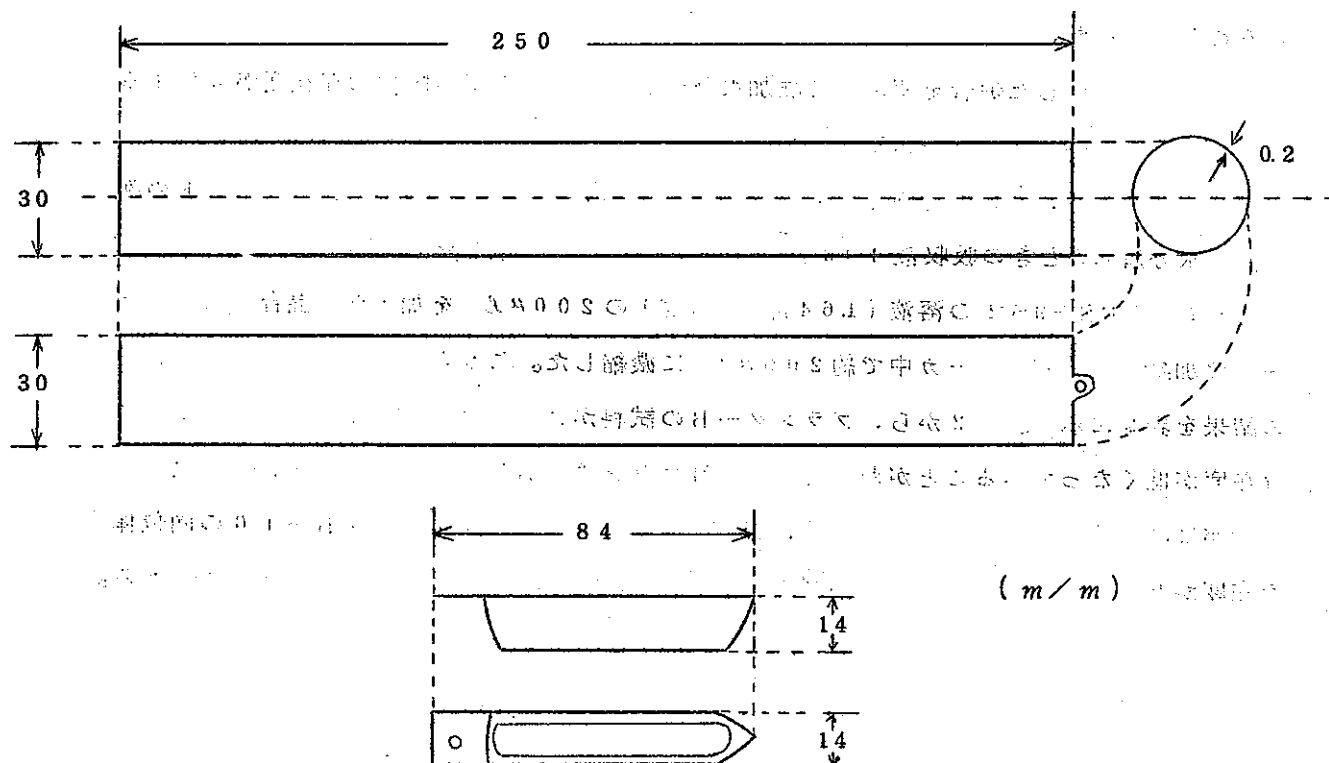


Fig 4 Platinum tube and Platinum boat

この白金筒を新しい石英反応管中に入れ、高濃縮 B_4O 試料(B-10:90.0%)を数回熱加水分解した。この炉管を水洗後、白金ボート中に2gの U_3O_8 粉末のみを入れ、熱加水分解空試験したときの吸収液を得た。この吸収液と、腐食した炉管を使用して空試験したときの吸収液中のホウ素を、発光分光計で定量分析した。その結果を表3に示す。

Table 3 Blank Test

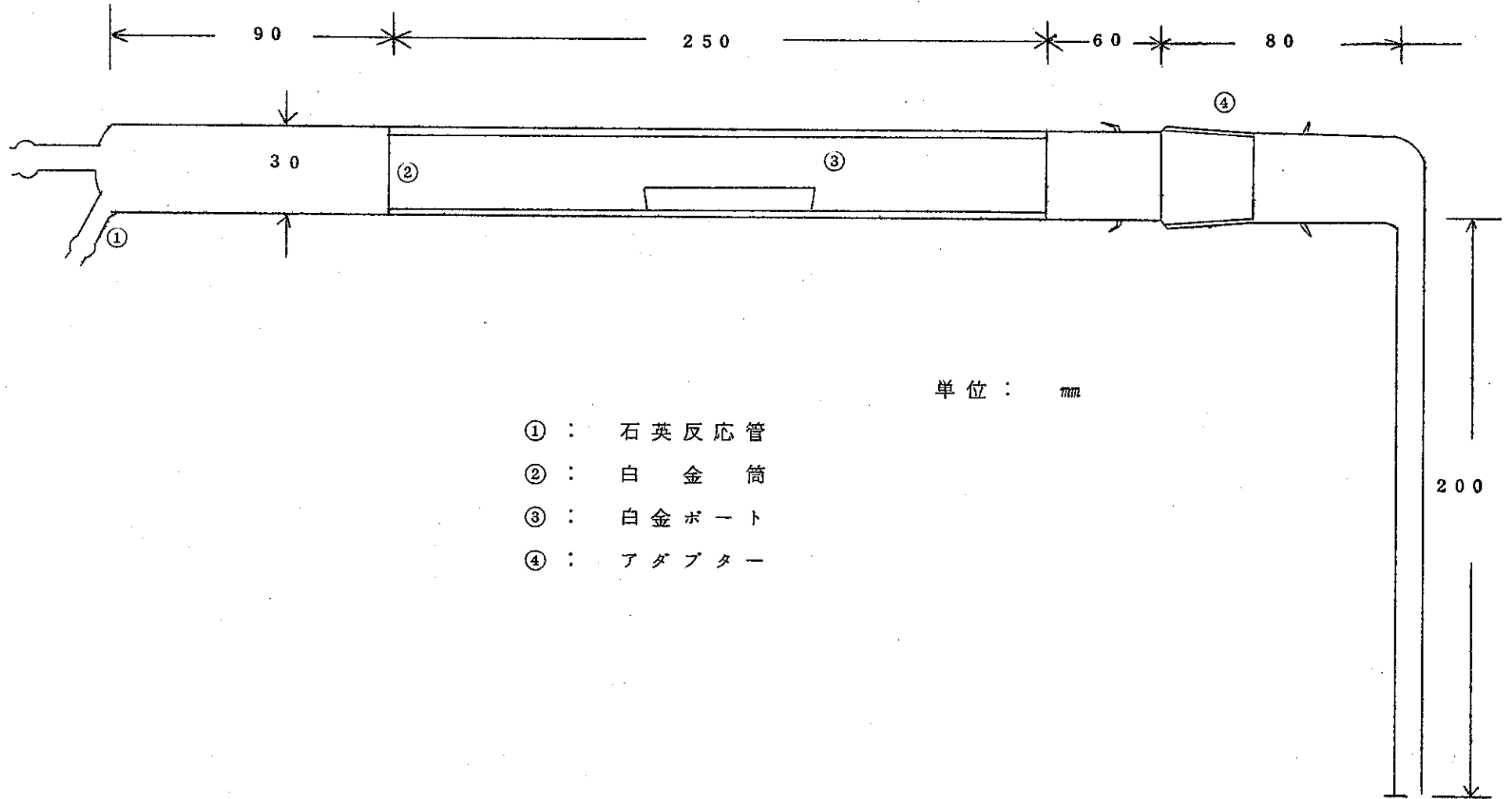
	Concentration of Boron ($\mu g/ml$)	Isotopic contents of Boron (atom%)	
		B-10	B-11
A	1.3	84.35	15.65
B	< 0.05	—	—

A : using corroded quartz reaction tube

B : using new quartz reaction tube

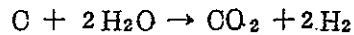
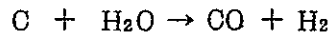
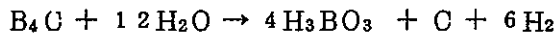
表3のA試料は腐食した炉管を使用して空試験したときの吸収液で、液量は100mlであるので約130 μg のホウ素が析出したことを示している。試料Bは白金筒の入った新しい炉管を使用して空試験を行なったときの吸収液で、液量を1/10に濃縮して分析を行なった。このときの発光分光分析での分析値は、検出限界の0.5 $\mu g/ml$ 以下であったので、液量を濃縮する前での濃度は0.05 $\mu g/ml$ 以下になる。更にA試料については吸収液中のホウ素の質量分析した結果、原子比で、B-10:84.35%、B-11:15.65%であった。このことから、腐食した炉管から析出したホウ素はもともと炉管中に含まれていたかも知れない天然ホウ素(B-10:19.8%)ではないことがわかった。これは以前の高濃縮 B_4O (B-10:90%)のホウ素と、それ以前の天然に近い存在度の B_4O のホウ素が同時に析出したものと考えられる。B試料中にホウ素が検出されなかったことは、白金筒を入れたことにより炉管内壁の腐食がなくなり、試料の相互汚染が起らないことを示している。なお改良した石英反応管を図5に示す。

図5 石英反応管概略図



4-4 B₄C 中のホウ素の回収率

B₄C 粉末を熱加水分解すると、次式の反応により H₃BO₃ が生成することが知られている²⁾。



そこで、0.1g の B₄C 粉末を秤量、熱加水分解し、ホウ素の回収率試験を行なった。ホウ酸は約 700℃ 前後から生成しはじめ、アダプターの内壁に結晶が付着した。

更に温度を上げ、900℃~1000℃ で 1.5 時間と 3 時間熱加水分解したときの回収率を表 4 に示す。

Table 4 Recovery Ration for Boron after Pyrohydrolysis of B₄C

Case	Sampling weight of B ₄ C (g)	Recovery weight of HBO ₂ (g)		Total Recovery (%)
		Adaptor region	Flask region	
1	0.1007	0.1529		58.4
2	0.1004	0.0845	0.1038	72.1

Case 1 : Pyrohydrolysis for 1.5 hours at 900~1000℃

2 : " " 3 hours at " "

またアダプター内壁部に付着するホウ酸と吸収液中に回収されるホウ酸量を比較した。これらの結果、アダプター一部と吸収液中に回収される量はほぼ同量で、ホウ素の回収率は加熱温度 900~1000℃、加熱時間 1.5 時間では約 60%、3 時間で約 70% であった。

4-5 分析精度

従来は熱加水分解し生成したホウ素をアルカリ溶液中に吸収していたが、十分な試料濃度が得られず、また過剰なアルカリによる妨害などがあつて、安定な質量スペクトルが得られにくかつた。本報のように生成したホウ酸を蒸留水中に吸収させ、蒸発乾固してホウ酸の結晶として取出し、適量の炭酸ナトリウムを加えた後少量の蒸留水で溶解することにより、十分な試料濃度が得られた。この故、安定な質量スペクトルを得ることができた。図 6 に、従来の方法と本報の方法による代表的な質量スペクトルの例を示す。質量スペクトルの繰返し精度は、従来法では約 1% 程度あつたが、本報の方法では 0.3~0.5% 程度であつた。

この他、測定誤差の原因としては質量差別効果の変動がある。これは塗布された試料量、あるいは試料状態などにより変化する。これらの変動を小さくするには、標準試料 (NBS-951, $2 \text{ H}_3\text{BO}_3$ の結晶) の分析条件と同じくすることが望まれる。本報は標準試料と同じホウ酸の結晶として取出すので、質量差別効果の変動を小さくすることができた。このように B_4O 中のホウ素の同位体分析精度は、ホウ酸結晶として与えられている標準試料を分析することによりわかる。

そこで標準試料 (NBS-952, B-10:94.949 atom%) に炭酸ナトリウムを加え、蒸留水で溶解した標準試料溶液 (約 $5 \mu\text{g}/\mu\text{l}$) を作成した。この試料溶液をタンタルのシングルフィラメント上に約 $10 \mu\text{l}$ 塗布し、同様に5つの測定試料を作成した。

この5つのフィラメントの測定結果を表5に示す。

Table 5 標準試料 (NBS-952) 測定

	Ratio (B-10/B-11)			atom %	
	実測値	MD補正後※	O ₂ 補正後※※	B-10	B-11
1	18.60	18.49	18.76	94.941	5.059
2	18.58	18.47	18.74	94.936	5.064
3	18.62	18.51	18.78	94.948	5.052
4	18.64	18.53	18.80	94.950	5.050
5	18.56	18.45	18.72	94.930	5.070
av	18.60	18.49	18.76	94.941	5.059
σ	0.03 ₂	—	—	0.008 ₁	0.008 ₃
cv	0.17%	—	—	0.008%	0.16%

※ : 質量差別効果補正後

※※ : 酸素同位体補正後

表5の測定結果は、4-6に記述した酸素同位体補正を行なった補正值を示している。測定は2:1対の繰返し測定の平均値の値である。これらのデータを一元配置の分散分析で解析し、2:1対の繰返し誤差とフィラメント間の誤差とに分解して評価した。その結果を表6、7に示す。

Table 6 データ解析

*** 1-GEN HAICHI NO BUNSAN-BUNSEKI ***

DATA NAME = NBS-952-B-10
 KEISAN SHA = Y.W
 DATE = 76.12.10

INPUT DATA

A 1	94.9610	94.9290	94.9340	94.9340	94.9310	94.9390	94.9260	94.9300	94.9160	94.9290	94.9320	94.9440	94.9470	94.9640
	94.9570	94.9800	94.9410	94.9640	94.9330	94.9400	94.9230							
A 2	94.9430	94.9310	94.9410	94.9400	94.9390	94.9300	94.9320	94.9380	94.9380	94.9400	94.9650	94.9480	94.9510	94.9600
	94.9370	94.9400	94.9310	94.9160	94.9160	94.9070	94.9240							
A 3	94.9430	94.9470	94.9580	94.9550	94.9440	94.9410	94.9350	94.9270	94.9490	94.9290	94.9360	94.9450	94.9350	94.9330
	94.9440	94.9490	94.9470	94.9690	94.9700	94.9850	94.9750							
A 4	94.9550	94.9500	94.9240	94.9490	94.9270	94.9640	94.9340	94.9650	94.9810	94.9640	94.9450	94.9770	94.9690	94.9700
	94.9200	94.9650	94.9430	94.9310	94.9190	94.9300	94.9620							
A 5	94.9440	94.9440	94.9340	94.9310	94.9350	94.9390	94.9400	94.9400	94.9260	94.9260	94.9240	94.9310	94.9220	94.9330
	94.9310	94.9240	94.9280	94.9210	94.9120	94.9230	94.9170							

BUNSAN BUNSEKI TABLE

YOIN	S	ϕ	V	F0
A	0.5816E-02	4	0.1454E-02	6.34
E	0.2295E-01	100	0.2295E-03	

※ HANTEI = 99% DE SA GA ARUTO IERU

F(0.01) = 3.52

SE = 0.15150E-01
 SA = 0.76364E-02

※ KAKU SUIJUN NO 95% SUITEICHI

A 1	0.94941E+02	+	0.64794E-02	(0.94947E+02	/	0.94934E+02)
A 2	0.94936E+02	+	0.64794E-02	(0.94943E+02	/	0.94930E+02)
A 3	0.94948E+02	+	0.64794E-02	(0.94955E+02	/	0.94942E+02)
A 4	0.94950E+02	+	0.64794E-02	(0.94956E+02	/	0.94943E+02)
A 5	0.94930E+02	+	0.64794E-02	(0.94936E+02	/	0.94923E+02)

ϕ = PAI
 S = SIGMA

Table 7 データ解析

*** 1-GEN HAICHI NO BUNSAN-BUNSEKI ***

DATA NAME = NBS-952 B-11
 KEISAN SHA = Y.W
 DATE = 76.12.10

INPUT DATA

A 1	5.0390	5.0710	5.0660	5.0660	5.0690	5.0610	5.0740	5.0930	5.0840	5.0710	5.0680	5.0560	5.0530	5.0300
	5.0430	5.0200	5.0590	5.0360	5.0670	5.0600	5.0770							
A 2	5.0570	5.0690	5.0590	5.0600	5.0610	5.0700	5.0680	5.0620	5.0620	5.0600	5.0350	5.0520	5.0490	5.0400
	5.0630	5.0600	5.0690	5.0840	5.0840	5.0930	5.0760							
A 3	5.0570	5.0530	5.0420	5.0450	5.0560	5.0590	5.0650	5.0730	5.0580	5.0710	5.0640	5.0550	5.0650	5.0670
	5.0550	5.0510	5.0530	5.0390	5.0300	5.0150	5.0250							
A 4	5.0450	5.0500	5.0760	5.0510	5.0730	5.0360	5.0660	5.0350	5.0190	5.0360	5.0550	5.0230	5.0310	5.0300
	5.0800	5.0350	5.0570	5.0690	5.0810	5.0700	5.0380							
A 5	5.0560	5.0560	5.0660	5.0690	5.0650	5.0610	5.0600	5.0600	5.0740	5.0740	5.0760	5.0690	5.0780	5.0670
	5.0690	5.0760	5.0720	5.0790	5.0880	5.0770	5.0830							

BUNAN BUNSEKI TABLE

YOIN	S	φ	V	F0
A	0.5645E-2	4	0.1411E-02	5.95
E	0.2370E-1	100	0.2370E-03	

※ HANTEL = 99% DE SA GA ARUTO IERU

F(0.01) = 3.52

§ = 0.15396E-01

§ = 0.74776E-02

※ KAKU SUIJUN NO 95% SUITEICHI

A 1	0.50604E+01	+	0.65844E-02	(0.50670E+01	/	0.50538E+01)
A 2	0.50635E+01	+	0.65844E-02	(0.50701E+01	/	0.50569E+01)
A 3	0.50523E+01	+	0.65844E-02	(0.50589E+01	/	0.50457E+01)
A 4	0.50503E+01	+	0.65844E-02	(0.50569E+01	/	0.50437E+01)
A 5	0.50702E+01	+	0.65844E-02	(0.50768E+01	/	0.50636E+01)

φ = PAI

§ = SIGMA

表6, 7は電子計算機により計算されたアウトプットの表示であり, 分散分析表, 判定, ランダム誤差, 準水準間誤差および各水準ごとの平均値と95%信頼限界を示している。

表6はB-10, 表7はB-11のデータを解析したときの結果である。

表6, 表7とも, 21対繰返し測定を行なった場合, 繰返し誤差よりもフィラメント間の誤差がかなり大きく, フィラメント間の要因が高度に有意であることを示している。

これはフィラメント上に塗布された試料の状態などによる, 質量差別効果の変動が繰返し誤差より大きいことを示している。

このように, 1つのフィラメントを測定して得られた質量分析結果の誤差は真の値に対し, 繰返し誤差と質量差別効果の変動による準フィラメント間誤差との和となる。

例えば, フィラメントA1を測定し得られた21対の平均値の結果は, 真の値に対して次のような誤差を含むことになる。

B-10の場合

$$\text{フィラメントAの平均値} = 94.941$$

$$\text{フィラメント内誤差(繰返し誤差), } \sigma_E = 0.015/\sqrt{21}$$

$$\text{準フィラメント間誤差(質量差別効果の変動), } \sigma_A = 0.0076$$

$$\begin{aligned} \text{フィラメント内誤差+準フィラメント間誤差, } \sigma_{AE} = \\ (0.015/\sqrt{21})^2 + (0.0076)^2 = 0.0083 \end{aligned}$$

すなわち, この誤差が正規分布すると, フィラメントAを測定し得られた平均値と95%の信頼限界は 94.941 ± 0.016 となる。

B-11の場合も同様に

$$\text{フィラメントA2の平均値} = 5.060$$

$$\text{フィラメント内誤差(繰返し誤差), } \sigma_E = 0.015/\sqrt{21}$$

$$\text{フィラメント間誤差(質量差別効果の誤差), } \sigma_A = 0.0075$$

$$\begin{aligned} \text{フィラメント内誤差+準フィラメント間誤差, } \sigma_{AE} = \\ \sqrt{(0.015/\sqrt{21})^2 + (0.0075)^2} = 0.0082 \end{aligned}$$

すなわち, フィラメントAを測定し得られたB-11の平均値と95%信頼限界は 5.060 ± 0.016 となる。

これらの結果, B-10の濃縮度が95%程度のものについては, 約0.01%の変動係数で測定できることが解った(1フィラメントの測定で)。

次に, NBS-952の表示値を真値とした場合, 本報で測定した値の平均値との, 母平均(NBS-952表示値)に関する仮説の検定を次のように行なった。

仮説 $H_0: \mu = 94.949$ (NBS-952表示値)

データおよび手順1

X	X - 94.94	(X - 94.94) ²
94.941	0.001	0.000001
94.936	-0.004	0.000016
94.948	0.008	0.000064
94.950	0.01	0.0001
94.930	-0.01	0.0001
計	0.005	0.000281

$$\bar{X} = 94.941$$

$$\text{修正項} = 0.005^2 / 5 = 0.000005$$

$$S = 0.000281 - 0.000005 = 0.000276$$

$$V = 0.000276 / 4 = 0.000069$$

$$\text{手順2} \quad t(4, 0.05) = 2.776$$

$$\text{手順3} \quad 2.776 \times 0.000069 / 4 = 0.01153$$

$$\text{手順4} \quad |\bar{X} - \mu_0| = 0.008 < 0.01153$$

だから仮説H₀は捨てられない(有意水準5%)

以上の結果から、本報による測定値とNBS-952の表示値は95%の信頼性で等しいといえる。このことは、本報による測定、質量差別効果の補正および酸素同位体の補正が適正に行なわれ、測定値の系統誤差が十分に小さいことが示された。

4-6 酸素同位体の補正

本報のホウ素同位体測定における測定イオンはNa₂BO₂⁺で、酸素が2分子存在し、各同位体の存在率は次に示す値である。

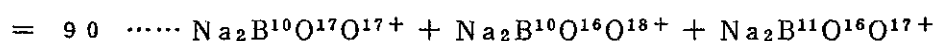
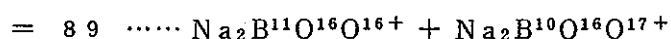
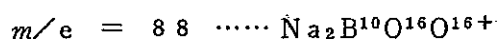
$$\ast \quad \text{O}^{16} : 99.756\%$$

$$\text{O}^{17} : 0.039\%$$

$$\text{O}^{18} : 0.205\%$$

※ KARLSRUHER NUKLIDKARTE 4. Auflage 1974

ホウ素の同位体測定する場合の質量数88, 89, 90 (m/e=88, 89, 90)の位置には次のようなイオンが共存している。



このように、 $m/e=89$ には $\text{Na}_2\text{B}^{11}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}$ の他に $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{17+}$ が存在するため補正しなければならない。

そこで $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{17+}$ の補正は次のように行う。

試料フィラメントから発生するイオンの $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}$ と $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{17+}$ との比を

$$\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{16+} : \text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{17+} = 1 : a \quad \dots\dots\dots (1) \text{ とし}$$

質量数88と89との質量分析実測値比(質量差別効果補正後の)を

$$\frac{\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}}{\text{Na}_2\text{B}^{11}\text{O}^{16}\text{O}^{16+} + \text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{17+}} = R \quad \dots\dots\dots (2)$$

とすると、(1)式と(2)式から酸素同位体補正後の質量数88と89との比(3)式が得られる。

$$\frac{\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}}{\text{Na}_2\text{B}^{11}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}} = \frac{R}{(1-a \cdot R)} = \frac{1}{(1/R-a)}$$

だから
$$\frac{\text{Na}_2\text{B}^{11}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}}{\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}} = \frac{1}{R} - a \quad \dots\dots\dots (3)$$

a の値は(1)式から

$$\frac{\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{17+}}{\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{16+}} = a$$

であり、この値は次のように実験的に求まる。

$m/e=90$ の位置には、 $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{17}\text{O}^{17+}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{18+}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}^{11}\text{O}^{16}\text{O}^{17+}$ が共存するが、 $B-10$ の存在が無視できるほどのホウ素であれば、 $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{17}\text{O}^{17+}$ と $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}^{16}\text{O}^{18+}$ は無視できる。

このことから、 $B-11$ 高濃度ホウ素を質量分析し、 $m/e=90$ / $m/e=89$ の比を測定すれば a を求めることができる。

NBS Special Publication 260-17によれば、 $a=0.00079$ という実測値が報告されている。本報もこの値を採用し、酸素同位体補正を行なった。

5. 考 察

石英炉管内壁が熱加水分解中に、試料の飛散等により腐食する。この腐食が試料の相互汚染の原因になるということは従来知られていなかった。本報は前記の試験により、炉管内壁の腐食が相互汚染の原因であることを見出した。この腐食を妨ぐために、炉管中に白金筒を入れた。その結果、炉管内壁の腐食がなくなり、試料相互の汚染はなくなった。

また、熱加水分解し析出したホウ酸を結晶として取出し、適量の炭酸ナトリウムを加えることにより、安定な質量スペクトルが得られるようになった。

分析精度は質量スペクトルの繰返し誤差と、質量差別効果等の変動による準フィラメント間誤差を含んで、B-10の存在度が95%のとき約0.01%（変動係数）であった。

質量差別効果の補正、酸素同位体の補正は同位体標準試料（NBS-952，ホウ酸結晶）を分析し、その表示値と平均値の検定を行なった結果、有意差がなく適正であることがわかった。

この他本報ではフィラメント前処理装置で、試料塗布したフィラメントの脱ガスを行なったことにより、分析時間が従来の約1/3になった。

6. 参 考 文 献

1. A. R. Eberle and M. W. Lerner, Semiannual Progress Report Ending June 1964. USAEC Report NBL-216, P5. New Brunswick Laboratory, March 1965
2. M. W. Lerner, The Analysis of Elemental Boron. New Brunswick Laboratory, U. S. Atomic Energy Commission Division of Technical Information, 1970
3. W. R. Wiederkehr and G. W. Goward, Anal. chem., 31: 2102 (1959)
4. A. R. Eberle, L. J. Pinto, and M. W. Lerner, Anal. Chem. 36: 1282 (1964)