

І.О. АФАНАСЬЄВА,^{1,2} С.М. АФАНАСЬЄВ,¹ Д.В. КУТНІЙ,¹ Д.Д. БУРДЕЙНИЙ,¹
С.О. ВАНЖА,¹ Н.В. РУДЬ,¹ О.В. МЕДВЕДЕВ¹

¹ Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут” НАН України
(Вул. Академічна, 1, Харків 61108; e-mail: afaninpa@i.ua)

² Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
(Пл. Свободи, 4, Харків 61000)

МЕТОД ІЗОТОПНОГО РОЗБАВЛЕННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В НЕІРЖАВНІЙ СТАЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ ICP MS

УДК 539

Для визначення вмісту бору в зразках корозійностійкої хромонікелевої неіржавної сталі, легованої бором, запропоновано використання методу ізотопного розбавлення, який є методом внутрішнього стандарту. Дослідження виконано з використанням мас-спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою на 10 зразках неіржавної сталі, легованої бором, з природним співвідношенням ізотопів бору. Як внутрішній стандарт використовували порошок елементарного аморфного бору зі збагаченням за ^{10}B до 95,0%. Для порівняння додатково проведено мас-спектрометричне вимірювання вмісту бору в цих самих зразках за допомогою методу калібрувальних розчинів (метод зовнішнього стандарту). В цьому випадку вміст бору визначався як відношення інтенсивності бору до сумарної інтенсивності всіх елементів зразка. Встановлено, що результати визначення вмісту бору якісно співпадають для обох методів визначення (внутрішній та зовнішній стандарти), але можна зробити висновок про те, що метод ізотопного розбавлення є більш точним методом визначення вмісту елементів. На результати такого аналізу не впливають неспектральні інтерференції, які пов'язані з дрейфом чутливості приладу з часом і матричними ефектами, оскільки вимірюються не абсолютні концентрації ізотопів, а їх співвідношення.

Ключові слова: метод ізотопного розбавлення, мас-спектрометр, борована неіржавна сталь, ізотопи бору.

1. Вступ

Нейтрон-поглинаючі речовини [1, 2] є основною складовою поглинаючих стержнів системи управління та захисту (ПС СУЗ), які виконують низ-

Цитування: Афанасьєва І.О., Афанасьєв С.М., Кутній Д.В., Бурдейний Д.Д., Ванжа С.О., Медведєв О.В., Рудь Н.В. Метод ізотопного розбавлення для визначення вмісту бору в неіржавній сталі з використанням ICP MS. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 12, 883 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ку важливих функцій у роботі реактора: безпосередньо регулюють потужність реактора, забезпечують рівномірний розподіл нейтронів в активній зоні, керують запасами реактивності установки, і найголовніше – підтримують безпеку роботи реактора. Одним з перспективних матеріалів для використання у ролі поглиначів нейтронів є борвмісна аустенітна неіржавна сталь [3–5], що пов'язано зі здатністю бору, особливо ізотопу ^{10}B , поглинати нейтрони [6]. Додатковим ефектом від введення бору в сталь є покращення її підсумкових механічних властивостей – борована сталь зберігає механічну міцність і стійкість до зношування. Вона

є термічно стабільною, тривкою до корозії та добре обробляється. Борована сталь доволі стійка до радіаційного опромінення, що подовжує строк її експлуатації. Такі властивості дозволяють використовувати боровану сталь як поглинач нейтронів в різних структурних компонентах ядерних реакторів – в регулюючих та аварійних стрижнях, захисті від випромінювання [7].

Точна інформація про кількість бору в нейтронпоглинаючих матеріалах є надзвичайно важливою через те, що невідповідна його кількість може призвести до неконтрольованих реакцій в реакторі, адже від кількості бору в регулюючих стрижнях залежить безпека його роботи. У зв'язку з цим постає потреба контролю як відсоткового вмісту бору, так і його ізотопного відношення в сталі.

Більшість сучасних досліджень складу речовини базується на мас-спектрометричних даних [8, 9]. Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) посідає провідні позиції як в елементному, так і ізотопному аналізі завдяки високій чутливості, багатоконпонентності, універсальності та високій швидкості аналізу. Сучасна мас-спектрометрія дає змогу проводити вимірювання низького і ультранизького вмісту одночасно кількох десятків елементів із чутливістю до $10^{-13}\%$ [10]. Для отримання кількісних даних необхідні суворі та відповідні методи калібрування та корекції. Одним з таких методів є метод простого зовнішнього стандарту, який вимагає попереднього вимірювання інтенсивностей еталонних матеріалів, що містять аналізовані елементи з відомими концентраціями (метод калібрувальних стандартів). Даний метод є найпростішим методом калібрування, однак він може бути виконаний лише тоді, коли зразки та еталонні матеріали узгоджені за матрицею та умови роботи приладу точно відтворюються [11]. Для отримання більш точного кількісного аналізу проб метод простого зовнішнього стандарту слід поєднувати з іншими методами, що збільшує кількість необхідних вимірювань, розрахункових етапів та, в цілому, час дослідження.

В даній роботі запропоновано для визначення вмісту бору в борованій сталі використати метод ізотопного розбавлення [12–15], який базується на принципі внутрішнього стандарту. Цей метод дає більш швидкий результат з меншою кількістю розрахункових етапів, що зменшує похибку в визначенні потрібних даних. Метод ізотопного роз-

бавлення – аналітичний метод, суть якого полягає у введенні до зразка з визначеним ізотопним складом бору, але невідомим елементним масовим вкладом, відомої кількості індикатора з іншим ізотопним складом бору. Після введення добавки ізотопне відношення бору змінюється, і за величиною цієї зміни можна розрахувати вміст бору в початковому зразку. Як відомо, бор має два стабільні ізотопи (^{10}B і ^{11}B), що робить його чудовим претендентом для апробації вказаного методу для визначення вмісту бору в борованій неіржавній сталі.

Визначення елементного вмісту нержавіючої сталі було виконано з використанням мас-спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою Елемент 2 (Thermo Fisher Scientific GmbH, Німеччина). Додатково до методу ізотопного розбавлення (метод внутрішнього стандарту), вміст бору також було визначено за допомогою методу калібрувальних стандартів (метод зовнішнього стандарту). Порівняння результатів, отриманих двома методами, дає змогу встановити можливість використання методу ізотопного розбавлення для визначення масового вмісту бору в неіржавній сталі.

2. Метод експерименту. ICP-MS

В нашому експерименті вимірювання проводилося за допомогою одно-колекторного мас-спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою ICP-MS ELEMENT 2, технічні характеристики якого описані в [10]. Перевагою даного мас-спектрометра є його висока роздільна здатність та висока чутливість (~ 10 cps per 1 ppb ^{115}In), що дозволяє використовувати його для аналізу надзвичайно низьких вмістів елементів. Для всіх вимірювань в роботі використовувався режим високої роздільної здатності (10000 імп. на 10% висоті піка). Стабільність сигналу була кращою, ніж 1% протягом 10 хв.

2.1. Підготовка зразків для дослідження

В роботі досліджувались десять зразків корозійностійкої хромонікелевої неіржавної сталі з підвищеним вмістом бору (1,6–2,0%) з природним співвідношенням ізотопів бору.

Для дослідження зразка за допомогою ICP MS використовувались фізико-хімічні методи пробопідготовки, які переводять проби у рідку форму з використанням високочистих дистильованої води, кислот та органічних розчинників. Вказа-

ні рідкі розчини за допомогою перистальтичного насоса подавались в аргонівий пальник у вигляді аерозолу. Вприскування проб зразка відбувалось для певної кількості ітерацій N з рівномірним інтервалом δt за часом. Генерований розпилювачем аерозоль надходив через інжектор в основу факела індуктивно-зв'язаної плазми за допомогою транспортуючого потоку аргону, де відбувалась іонізація.

Аналітичним сигналом був мас-спектр піків елементів, що аналізувались, площі яких вимірювались за вирахуванням середнього значення фону, який вимірювався перед початком дослідження зразків. Для зменшення впливу фонового сигналу між дослідженнями різних зразків мас-спектрометр промивався аргоном протягом 30 хв.

2.1.1. Зразки неіржавної сталі

Для приготування розчину досліджуваного зразка борованої сталі відбиралась та подрібнювалась стружка сталі із підвищеним вмістом бору (до 2%). Пробовідбір проводився в декількох місцях досліджуваного зразка для отримання репрезентативної проби та достовірного результату аналізу. З відібраної та підготовленої проби відбиралась наважка зразка масою $0,1 \pm 10^{-4}$ г.

Розчинення наважки зразка проводилось в термостійкій склянці об'ємом 100 мл. В ролі розчинника використовувалась високочиста концентрована сірчана кислота з додаванням по краплях 50%-го розчину перекису водню до повного розчинення. Розчин гріли при постійному перемішуванні до повного розчинення та досягнення смарагдово-зеленого кольору. Білий осад, який утворювався в процесі розчинення, розчиняли додаванням дистильованої води та подальшим нагріванням.

Отриманий таким чином розчин виливали в мірну колбу на 100 мл, склянку промивали невеликою кількістю дистильованої води два рази, промивні води виливали в колбу, а потім об'єм в колбі доводили до 100 мл дистильованою водою. Розчин ретельно перемішували для отримання рівноважної концентрації.

Паралельно таким самим чином, але без розчинення досліджуваного матеріалу, готували розчин порівняння (Blank). При його приготуванні дотримувались усіх процедур, зазначених ви-

ще, окрім додавання наважки. Розчин порівняння використовувався в дослідженнях, щоб уникнути впливу домішок, що містяться в реактивах, які використовуються при розчиненні, на результати вимірювання зразків. Для кількісного мас-спектрометричного вимірювання концентрацій заданих елементів, що входять до складу зразка борованої неіржавної сталі, проводили розбавлення отриманого вихідного розчину досліджуваного зразка, використовуючи в ролі розчинника 2%-й розчин азотної кислоти. Вихідні розчини (розчин зразка сталі та розчин порівняння) розбавляли в 400 разів.

2.1.2. Розчини калібрувальних стандартів

Для калібрування за методом зовнішнього стандарту використовувались розчини багатокомпонентних стандартів: 48 Component ICP-MS-68A Standard at $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ in 2% HNO_3 (High Purity Standards (USA)) та 11 Component ICP-MS-D-M Standard at $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ in 2% $\text{HNO}_3 + \text{Tr HF}$ (High Purity Standards (USA)). Необхідність використання двох розчинів одночасно зумовлена елементним складом неіржавної сталі, що досліджувалась в роботі. З усіх елементів, що досліджувались, тільки бор був присутнім в обох розчинах, що враховувалось в подальших розрахунках. Калібрувальні розчини готували методом розбавлення розчинів стандартів в надчистій HNO_3 для досягнення концентрації елементів 1 ppm.

2.1.3. Зразки збагаченого бору

Методика ізотопного розбавлення вимагає вимірювання ізотопного складу збагаченого бору. У ролі зразка використовували порошок елементарного аморфного бору зі співвідношенням ізотопів бору: $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 95,0 : 5,0$. Наважка аморфного бору масою $0,1 \pm 10^{-4}$ г розчинялась в 10 мл концентрованої азотної кислоти з додаванням невеликої кількості дистильованої води при незначному нагріванні та перемішуванні. При розчиненні спостерігалось виділення бурого газу NO_2 . Прозорий розчин виливали в мірну колбу об'ємом 100 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Перемішували до встановлення рівноважної концентрації. Отриманий розчин мав концентрацію по бору 1000 ppm. Для приготування розчину для мас-спектрометричного аналізу 0,1 мл вказаного роз-

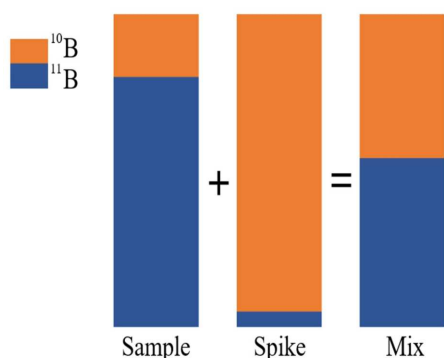


Рис. 1. Схема методу ізотопного розбавлення

чину додавали до 10 мл розчину 2%-ї азотної кислоти та добре перемішували. Концентрація бору в отриманому розчині становила 10 ppm.

2.1.4. Суміші неіржавної сталі та збагаченого бору

В розчині неіржавної сталі, приготовані за методикою, описаною в п.2.1.1, додавали розчин збагаченого бору з концентрацією 10 ppm з розрахунку, щоб отримати в даних розчинах концентрації бору: 0,01 ppm, 0,05 ppm та 0,1 ppm. Дозування відбувалось під час вимірювання з врахуванням об'єму розчину, що досліджувався.

2.2. Метод ізотопного розбавлення (внутрішній стандарт)

Метод ізотопного розбавлення (IDA) – це аналітичний метод, який використовується для визначення кількості певних хімічних елементів у зразку [16,17]. Використання IDA у мас-спектрометричних вимірюваннях (IDA-MS) значно зросло завдяки широкому застосуванню ICP MS та доступності стандартних зразків від різних дослідницьких інститутів [18]. Так, наприклад, цей метод є найбільш широко використовуваним при визначенні кількості урану і плутонію при міжлабораторних порівняннях [19].

Основна ідея IDA (рис. 1) полягає у введенні до зразка, що містить невідому кількість елемента M_{sample} (діаграма для Sample) з визначеним ізотопним складом β_{sample} , відомої кількості індикатора M_{spike} з іншим ізотопним складом β_{spike} (діаграма для Spike). Для отриманої суміші (діаграма для Mix) масовий вміст є $M_{\text{mix}} = M_{\text{sample}} + M_{\text{spike}}$. Після введення добавки ізотопне відношення елемента змінюється на β_{mix} і за величиною цієї зміни

можна розрахувати вміст бору в початковій пробі [14, 20].

Для бору, що має два стабільні ізотопи (^{10}B і ^{11}B), ізотопний склад визначається як [21, 22]:

$$\beta_{^{10}\text{B}} = \frac{S_{^{10}\text{B}}}{S_{^{10}\text{B}} + S_{^{11}\text{B}}}; \quad \beta_{^{11}\text{B}} = \frac{S_{^{11}\text{B}}}{S_{^{10}\text{B}} + S_{^{11}\text{B}}}, \quad (1)$$

де S – площа піка, що відповідає сигналу певного ізотопу бору в мас-спектрометричних вимірюваннях.

З рис. 1 можна записати співвідношення:

$$\beta_{\text{sample}} M_{\text{sample}} + \beta_{\text{spike}} M_{\text{spike}} = \beta_{\text{mix}} M_{\text{mix}}. \quad (2)$$

Розрахунки можна виконувати за будь-яким з ізотопів, оскільки $\beta_{^{10}\text{B}} + \beta_{^{11}\text{B}} = 1$.

Якщо використати $M_{\text{mix}} = M_{\text{sample}} + M_{\text{spike}}$, то з (2) можна отримати:

$$M_{\text{sample}} = M_{\text{spike}} \frac{\beta_{\text{spike}} - \beta_{\text{mix}}}{\beta_{\text{mix}} - \beta_{\text{sample}}}. \quad (3)$$

Якщо використати [17] відношення значень ізотопного складу – $R = S_{^{10}\text{B}}/S_{^{11}\text{B}}$, то можна вирахувати зв'язок між β та R : $R = \beta/(1 - \beta)$. Тоді співвідношення (3) запишеться як

$$M_{\text{sample}} = M_{\text{spike}} \frac{1 + R_{\text{sample}}}{1 + R_{\text{spike}}} \frac{R_{\text{spike}} - R_{\text{mix}}}{R_{\text{mix}} - R_{\text{sample}}}. \quad (4)$$

Таким чином, якщо ми додаємо відому кількість M_{spike} , то вимірюючи лише одну змінну β_{mix} або R_{mix} , можна з рівнянь (3) або (4) визначити невідомий вміст бору в зразку M_{sample} .

В ролі матеріалу для аналізу (Sample) використовували неіржавну сталь з підвищеним вмістом бору (1,6–2,0% за паспортом зразка) з природним співвідношенням ізотопів бору: $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 19,9 : 80,1$ ($\beta_{\text{mix}} \sim 0,2$). Як індикатор (Spike) використовували порошок елементарного аморфного бору зі співвідношенням ізотопів бору: $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 95,0 : 5,0$ ($\beta_{\text{spike}} \sim 0,95$). Процедура підготовки зразків для дослідження детально описана в п. 2.1.

2.3. Метод калібрувальних стандартів (зовнішній стандарт)

Для кількісного визначення вмісту бору в зразку в роботі використовувався метод калібрувальних стандартів з нормуванням на суму усіх елементів сплаву.

На першому етапі мас-спектрометр градуювали за стандартними зразками відомого елементного складу (High Purity Standards (USA)). Елементний склад борованої неіржавної сталі, що досліджувалась, включав В, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni і Cu. Для кожного елемента стандарту в конкретних умовах, експериментально визначалась відносна чутливість, що відображала залежність аналітичного сигналу відповідних піків від вмісту елемента в пробі стандарту.

На рис. 2 діаграмою наведено значення коефіцієнта відносної чутливості для кожного елемента стандарту. Для зручності максимальне значення (для Fe) вибрано як реперне і всі інші значення прономовано на нього.

У тих самих умовах, в яких визначалась градувальна характеристика, отримували аналітичні сигнали піків елементів зразка (Sample), що аналізується. Методика підготовки зразків для дослідження детально описана в п.2.1. Перед початком дослідження калібрувальних розчинів і зразків, проводилось вимірювання фонових значень (Blank) для вибраних елементів.

На рис. 3 наведено залежність інтенсивності ізотопів ^{10}B (помаранчева крива) і ^{11}B (синя крива) від часу вимірювання – на рис. 3, а наведені дані для Blank, а на рис. 3, б – для Sample. Кожен бін гістограми відповідає площі під піком на мас-спектрі для вибраного ізотопу, кількість бінів дорівнює кількості ітерацій N , а ширина біну – інтервал δt на побудову мас-спектра.

З рисунків видно, що відношення $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ однакове, близьке до природнього і для Blank, і для Sample. Також можна відзначити, що значення для Blank приблизно в 150 раз менше, ніж для Sample. Це свідчить про те, що фоновий сигнал бору в Blank не буде суттєво впливати на результати вимірювань.

Подібні розподіли (рис. 3) отримано для кожного елемента зразка. Потім з цих розподілів визначалось середньо-арифметичне значення для кожного елемента. При подальшому розрахунку, значення для Blank віднімалися від відповідних значень для Sample. Після врахування табличних даних про розповсюдженість елементів і коефіцієнт відносної чутливості для даного сеансу вимірювання (рис. 2), отримувалось фінальне значення площі піка S і виконувався розрахунок вмісту кожного елемента в зразку.

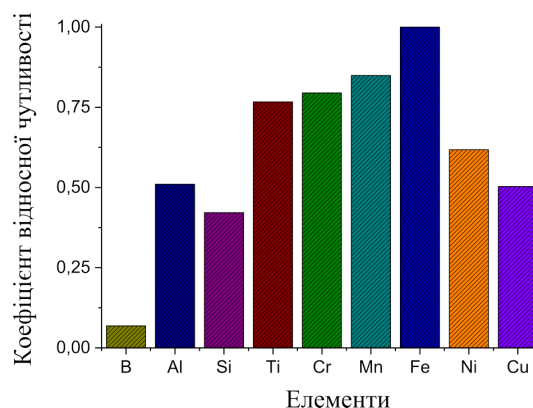


Рис. 2. Значення коефіцієнта відносної чутливості елементів для розчину калібрувальних стандартів

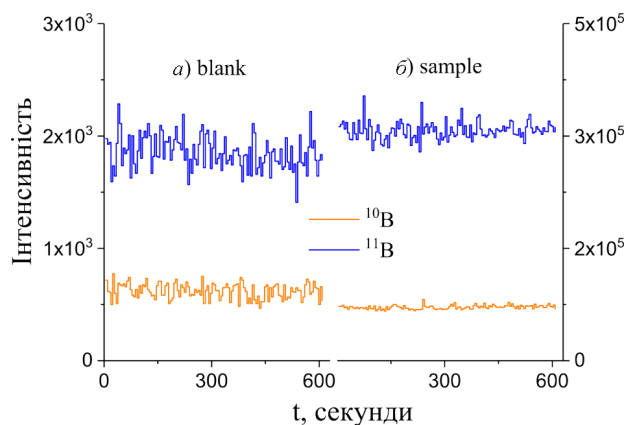


Рис. 3. Розподіл інтенсивності ізотопів ^{10}B і ^{11}B від часу вимірювання для Blank і Sample

Так, наприклад, значення вмісту бору (C_B) визначалось за виразом:

$$C_B = \frac{S_B}{S_{\text{sum}}} \quad (5)$$

де

$$S^{\text{sum}} = S_B + S_{\text{Al}} + S_{\text{Si}} + S_{\text{Ti}} + S_{\text{Cr}} + S_{\text{Mn}} + S_{\text{Fe}} + S_{\text{Ni}} + S_{\text{Cu}}$$

– сума площин піків всіх елементів у мас-спектрі.

3. Експериментальні результати

3.1. Розрахунок вмісту бору з використанням методу ізотопного розбавлення

В нашому дослідженні було виконано вимірювання вмісту бору в 10 зразках борованої сталі. До кожного зразка (Sample) додавалася однакова кількість Spike, тому було також 10 зразків Mix. Таким

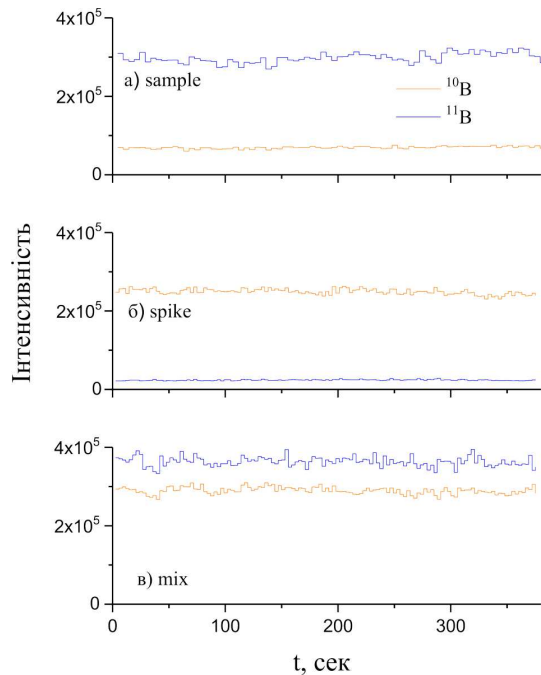


Рис. 4. Розподіл інтенсивності ізотопів ^{10}B і ^{11}B від часу вимірювання для компонент методу ізотопного розбавлення (Sample, Spike, Mix)

Таблиця 1. Значення β для Sample, Spike і Mix та вміст бору для 10 зразків сталі

Зразок	β_{sample}	β_{spike}	β_{mix}	$C_{\text{B}}, \%$
01	0,190	0,913	0,444	$1,844 \pm 0,085$
02	0,191	0,913	0,454	$1,748 \pm 0,041$
03	0,189	0,913	0,465	$1,615 \pm 0,062$
04	0,188	0,913	0,464	$1,624 \pm 0,062$
05	0,189	0,913	0,449	$1,784 \pm 0,099$
06	0,191	0,913	0,443	$1,882 \pm 0,051$
07	0,191	0,913	0,438	$1,919 \pm 0,096$
08	0,190	0,913	0,461	$1,675 \pm 0,061$
09	0,189	0,913	0,439	$1,907 \pm 0,041$
10	0,190	0,913	0,451	$1,773 \pm 0,071$

чином, було виміряно 10 комбінацій з трьома наборами даних для кожного зразка (Sample, Spike та Mix).

На рис. 4 для однієї з комбінацій приведено залежність інтенсивності піків ізотопів ^{10}B (суцільна гістограма) та ^{11}B (пунктирна гістограма) в залежності від часу вимірювання для всіх компонентів IDA (рис. 1) – Sample (рис. 4, а), Spike (рис. 4, б) і Mix (рис. 4, в). З рисунка видно, що залежність ін-

тенсивності лінійна без особливих коливань. Зміна відносного внеску кожного з ізотопів ^{10}B і ^{11}B на рис. 4, а, б і в відповідає логіці IDA (рис. 1). Інтегральне значення інтенсивності для кожного ізотопу визначалося як середнє за весь час вимірювань.

Значення β_{sample} , β_{spike} і β_{mix} визначалися за формулою (1). β_{sample} і β_{spike} , хоча є і реферованими значеннями (0,199 і 0,95), також визначалися з експериментальних даних для контролю співвідношення ізотопів бору в зразках.

В табл. 1 наведені значення β_{sample} , β_{spike} і β_{mix} (2–4 колонки), визначені за ізотопом ^{10}B для 10 зразків сталі.

Слід відзначити, що експериментально отримані значення β_{sample} та β_{spike} ($\sim 0,19$ та $\sim 0,91$) відрізняються від відповідних реферованих значень (0,199 та 0,95). Це пов'язано з тим, що для визначення абсолютного значення β необхідно врахувати коефіцієнт відносної чутливості для відповідного ізотопу, як було описано в розділі 2.3. Але при визначенні вмісту бору (C_{B}) в сплаві за методом IDA згідно з формулою (3) цей коефіцієнт скорочується, що дає можливість не враховувати його в розрахунках. Це одна з переваг методу IDA, який не потребує використання калібрувальних стандартів.

На наступному етапі було вираховано значення вмісту бору C_{B} за формулою (3). Результати розрахунків представлені в останній колонці табл. 1. Похибки статистичні – з урахуванням середніх квадратичних відхилень для розподілів на рис. 4.

Як видно з табл. 1, значення вмісту бору лежать в межах, вказаних в паспорті виробника для зразків борованої сталі (1,6–2,0 %).

3.2. Розрахунок вмісту бору з використанням методу калібрувальних стандартів

Вимірювання вмісту бору C_{B} методом калібрувальних стандартів здійснювалось для тих самих 10 зразків борованої неіржавної сталі. Були виміряні інтенсивності для всіх елементів сплаву, бланку та калібрувальних розчинів. Вміст бору розраховувався за формулою (5). Додатково, за таким же принципом можна було розрахувати вміст всіх елементів, що входять до сплаву. Для прикладу, для певного зразка сталі отримані такі значення: В – 1,87%, Al – 0,22%, Si – 0,31%, Ti – 0,10%, Cr –

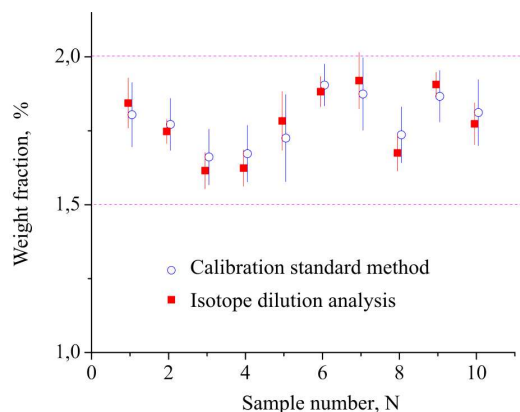


Рис. 5. Вміст бору в зразку для 10 зразків сталі

Таблиця 2. Вміст бору в зразках сталі, отриманий методом калібрувальних стандартів

Зразок	$C_B, \%$
01	$1,805 \pm 0,109$
02	$1,772 \pm 0,088$
03	$1,661 \pm 0,095$
04	$1,673 \pm 0,096$
05	$1,725 \pm 0,147$
06	$1,905 \pm 0,071$
07	$1,874 \pm 0,123$
08	$1,736 \pm 0,094$
09	$1,867 \pm 0,087$
10	$1,812 \pm 0,112$

21,74%, Mn – 0,22%, Fe – 58,36%, Ni – 17,16% і Cu – 0,02%. В табл. 2 наведені значення вмісту бору для всіх десяти зразків сталі, отриманих даним методом. Похибки статистичні.

Як видно з табл. 2, значення вмісту бору також лежать в межах, вказаних в паспорті виробника для зразків борованої неіржавної сталі (1,6–2,0%).

3.3. Порівняння результатів двох методів вимірювання вмісту бору в зразках сталі

На рис. 5 наведено порівняння значень вмісту бору в борованій неіржавній сталі, отриманих методом ізотопного розбавлення (внутрішній стандарт) та розрахованих на основі вимірювань за допомогою методу калібрувальних стандартів (зовнішній стандарт) в залежності від номера зразка. Як раніше було вказано, в роботі досліджувались де-

сять зразків борвмісної аустенітної неіржавної сталі. Квадрати – метод ізотопного розбавлення, кружечки – метод калібрувальних розчинів. З рисунка видно, що дані обох вимірювань мають однаково поведінку і в межах похибки співпадають, хоча необхідно відмітити більшу невизначеність в вимірюваннях за допомогою методу калібрувальних стандартів. Це пов'язано з більшою кількістю етапів, необхідних для отримання експериментальних даних цим методом.

Таким чином, дані, отримані за допомогою двох методів, якісно і кількісно співпадають, що підтверджує можливість застосування методу ізотопного розбавлення з використанням збагаченого бору для визначення вмісту бору в борованій неіржавній сталі.

4. Висновки

В даній роботі представлено методику вимірювання вмісту бору в неіржавній сталі на основі використання мас-спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) з внутрішнім калібруванням методом ізотопного розбавлення. В ролі матеріалу, що аналізувався, використовували неіржавну сталь з підвищеним вмістом бору з природним співвідношенням ізотопів бору – $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 19,9 : 80,1$. В ролі індикатора використовували порошок елементарного аморфного бору зі співвідношенням ізотопів бору – $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 95,0 : 5,0$. Додатково проводилось визначення вмісту бору за методом калібрувальних стандартів (зовнішній стандарт).

Виконано порівняння результатів вимірювання вмісту бору двома методами (внутрішнього і зовнішнього стандарту) і отримано якісне співпадіння значень вмісту бору для всієї серії зразків, що свідчить про ефективність застосування методу ізотопного розбавлення для визначення вмісту бору в сталі. Додатковою перевагою методу є його простота та швидкість в порівнянні з методом калібрувальних стандартів, адже він не вимагає проведення вимірювання для усіх елементів сплаву та має меншу кількість розрахункових етапів, що знижує похибку в визначенні необхідних даних.

1. J.A. Evans, M.D. DeHart, K.D. Weaver, D.D. Keiser. Burnable absorbers in nuclear reactors – A review. *Nucl. Eng. Design* **391**, 11176 (2022).

2. L. Desgranges, J.M. Esclaine, P. Bienvenu *et al.* A new methodology for studying neutron absorber materials first results with boron carbide. *Nucl. Instrum. Methods B* **432**, 42 (2017).
3. Aly Saeed. Developed borated austenitic stainless steel alloys as nuclear reactor control rods. *Nucl. Eng. Design* **413**, 112515 (2023).
4. S. Hafez, R.M. Elshazly, M.M. Eissa, S.U. El-Kameesy. High borated stainless-steel alloys for nuclear reactor domains. *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* **54**, 97 (2021).
5. C. Kurta, L. Dorta, F. Mittermayr, K. Prattes *et al.* Rapid screening of boron isotope ratios in nuclear shielding materials by LA-ICPMS – a comparison of two different instrumental setups. *J. Anal. At. Spectrom.* **39**, 185 (2014).
6. J. Wang, Y. Cui, J. Bai *et al.* Effect of B addition on the microstructure and corrosion resistance of S31254 super austenitic stainless steels after solid solution treatment. *Mater. Lett.* **252**, 60 (2019).
7. A.A. Babenko, R.R. Shartdinov, V.A. Salina *et al.* The effect of boron on the properties and structure of austenitic stainless steels. *Metallurgist* **68**, 1032 (2024).
8. K.P. Jochum, B. Stoll, K. Herwig, M. Willbold. Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd:YAG laser and matrix-matched calibration. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 112 (2007).
9. N. Jakubowski. Analytical plasma ion sources for elemental mass spectrometry: where are we coming from—where are we going to? *Anal. At. Spectrom.* **23**, 673 (2008).
10. D.V. Kutnii, D.D. Burdeynyi, S.A. Vanzha, N.V. Rud. Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in uranium oxide by sector-field ICP-MS. *East Eur. J. Phys.* **2**, 104 (2020).
11. J. Lin, Y. Liu, Y. Yang, Z. Hu. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sci.* **1**, 5 (2016).
12. S.S. Kasana, O.P. Pandey. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of boron containing Ti-stabilized AISI-321 steel for nuclear power plant application. *Mater. Today Commun.* **26**, 101959 (2020).
13. P. De Bievre, H. Peiser. Basic equations and uncertainties in isotope-dilution mass spectrometry for traceability to SI of values obtained by this primary method. *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**, 523 (1997).
14. P. Rodriguez-Gonzalez, J.M. Marchante-Gayon, J.I. Garcia-Alonso, A. Sanz-Medel. Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review. *Spectrochim. Acta B* **60**, 151 (2005).
15. P. Rodriguez-Gonzalez, J. Ignacio Garcia Alonso. Recent advances in isotope dilution analysis for elemental speciation. *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 239 (2010).
16. R. Hoelzl, C. Hoelzl, L. Kotz *et al.* The optimal amount of isotopic spike solution for ultratrace analysis by isotope dilution mass spectrometry. *Accred Qual Assur.* **3**, 185 (1998).
17. A. Quemet, A. Hubert, A. Gourgiotis *et al.* An isotope dilution mass spectrometry overview: Tips and applications for the measurement of radionuclides. *J. Anal. At. Spectrom.* **39**, 1665 (2024).
18. J. Vogl. Characterization of reference materials by isotope dilution mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 475 (2007).
19. A.M. Gaffney. Guideline on isotope dilution mass spectrometry. *Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL-TR-731685* (2017).
20. J. Vogl, W. Pritzkow. Isotope dilution mass spectrometry – A primary method of measurement and its role for RM certification. *Mapan – Journal of Metrology Society of India* **25**, 135 (2010).
21. P.P. Coetzee, L. Greeff, F. Vanhaecke. ICP-MS measurement of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ isotope ratios in grapevine leaves and the investigation of possible boron isotope fractionation in grapevine plants. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **32**, 28 (2011).
22. J.K. Aggarwal, K. Mezger, E. Pernicka, A. Meixner. The effect of instrumental mass bias $\delta^{11}\text{B}$ measurements: a comparison between thermal ionization mass spectrometry and multiple collector ICP-MS. *Intern. J. Mass Spectr.* **232**, 259 (2004).

Одержано 25.03.25

I.O. Afanasieva, S.N. Afanasiev,
D.V. Kutnii, S.O. Vanzha, D.D. Burdeynyi,
O.V. Medvedev, N.V. Rud'

ISOTOPE DILUTION METHOD
FOR THE DETERMINATION OF BORON
CONTENT IN STAINLESS STEEL BY INDUCTIVELY
COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

To determine the boron content in borated samples of corrosion-resistant chromium-nickel stainless steel, the isotope dilution method is proposed, which is an internal standard method. The study was performed on 10 boron-alloyed stainless-steel samples with a natural isotope ratio using an inductively coupled plasma mass spectrometer. As an internal standard, elemental amorphous boron powder with a ^{10}B isotope ratio up to 95.0% is used. For comparison, mass spectrometric measurements of the boron content in the same samples are additionally performed using the calibration solution method, which is an external standard method. In this case, the boron content is determined as the ratio of the boron intensity to the total intensity of all elements in the sample. It is found that the results of both internal and external standard methods are qualitatively identical. However, the isotope dilution method turned more accurate for determining elemental concentrations, and its results are not affected by non-spectral interferences associated with the drift of instrument sensitivity over time and the matrix effects, since the isotope ratio rather than the absolute isotope concentrations is measured.

Keywords: isotope dilution analysis, mass spectrometer, borated stainless steel, boron isotopes.