

ID-MC-ICP-MS를 이용한 Pu 원자비 정밀도 향상

임성아 · 한은미 · 곽지연 · 윤주용
한국원자력안전기술원
E-mail: sayim@kins.re.kr

중심어(keyword) : Pu 동위원소, MC-ICP-MS, 정밀도, 다중검출시스템

서론

질량분석법은 높은 감도, 낮은 검출하한치, 짧은 측정시간 등의 장점으로 환경시료 중 극미량 장반감기 핵종 분석을 위한 매우 효과적인 분석법으로 적용되어 왔으며, 특별히 질량으로서 핵종을 선별하는 검출기 특성을 이용하여 동일 에너지를 방출하는 핵종들의 분리 평가가 가능하여 더욱 유용한 방법이라 할 수 있다. 이러한 특성을 갖고 있는 질량분석시스템 중 가장 널리 이용되는 것은 ICP-MS이며, 대표적인 핵종은 Pu 이다. 특별히 Pu 동위원소의 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 원자비는 Pu 기원 (핵무기, 핵실험 및 원자력관련 시설 등)에 따라 매우 다른 조성을 보이고 있으므로 Pu 총량에 대한 방사능농도 분석 뿐만 아니라, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 원자비에 대한 정밀도 높은 평가방법은 Pu 기원을 추적하는데 있어서 매우 의미 있다고 할 수 있다¹⁾. 일반적인 ICP-MS의 검출시스템은 감도가 낮은 Faraday 검출기 또는 감도가 높은 SEM 중 한 개의 검출기를 이용하여 분석 대상 핵종들을 순차적으로 검출하는 시스템으로서 검출기에서 이온을 수집하는 짧은 시간차에 의해 핵종간 원자비 분석의 정밀도에 한계가 있는 방법이다. 이에 반하여, 본 연구에 사용된 MC-ICP-MS는 다중채널검출시스템을 이용하여 분석 대상 핵종들을 동시 검출하므로써 원자비 분석에 탁월한 정밀도를 보이고 있다.

본 연구에서는 이러한 MC-ICP-MS를 이용하여 Pu 원자비의 정밀도를 향상시켰으며, reference material을 이용하여 결과에 대한 검증을 수행하였다.

재료 및 방법

Instrumentation

MC-ICP-MS (Multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer, NEPTUNE model, ThermoScientific Ltd., Germany) 의 다중검출시스템은 Faraday 8개, multiple ion counter (MIC) 5개 및 중앙에 위치한 Faraday 와 secondary electron multiplier (SEM) 가 각각 한 개씩 장착된 총 15개의 검출기로 구성되어 있다. Pu 동위원소의 분석은 극미량의 이온 검출이 가능한 고감도 MIC을 이용하여 이루어졌다. Pu 분석에 이용된 다중검출기의 배열을 Fig. 1 에 나타내었다. 동시 분석된 핵종은 ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu 및 추적자로 사용한 ^{242}Pu 이며 ^{239}Pu 에 대한 $^{238}\text{U}^1\text{H}$ 의 방해효과를 평가하기 위하여 ^{238}U 을 동시 측정하였다.

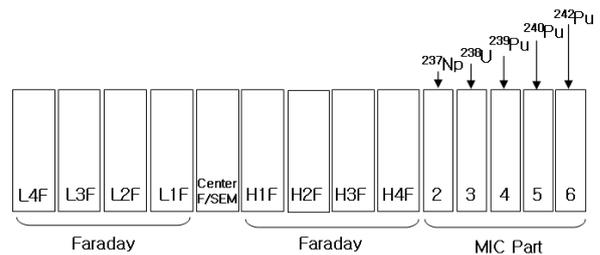


Figure 1. Multiple Collector System of NEPTUNE

Analysis of certified reference materials

본 장비를 이용한 분석 결과를 검증하기 위하여 다양한 환경매질의 reference material을 선정하여 분석하였다. 연구에 사용된 reference material은 해수 (IAEA-381), 토양 (IAEA-375 및 Soil-6) 및 해저퇴

적물 (IAEA-384 및 NIST-4357)로서 각 물질에 대한 $^{239+240}\text{Pu}$ 방사능농도 및 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 원자비 분석을 수행하였다. 해수는 50 mg 시료를 철공침 후, TEVA 수지를 이용하여 순수분리 하였으며, 토양과 해저퇴적물 시료는 0.5 g~1.0 g 을 정확히 칭량하여 1:1 HNO_3 로 산추출한 후 TEVA 수지를 이용한 추출크로마토그래피법으로 Pu 동위원소를 순수분리 하였고, 모든 시료에 대한 최종 분리는 핵종자동분리장치를 이용하여 이루어졌다.

^{239}Pu 와 ^{240}Pu 간의 mass bias correction은 ^{239}Pu 와 ^{240}Pu 을 포함하고 있는 표준용액(Eckert & Ziegler)을 순차적으로 희석하여 실제 시료를 계측하는 조건과 동일한 조건하에 계측한 후 표준용액의 certified value와 비교 보정하는 방법을 이용하여 적용하였으며, 방사능농도의 분석은 동위원소희석법(Isotope Dilution)을 적용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

본 분석방법의 detection limit은 blank 시료 계측 결과의 3σ 를 이용하여 산출하였으며, 그 결과 ^{239}Pu 와 ^{240}Pu 각각 0.10 fg ml^{-1} ($0.24 \text{ }\mu\text{Bq ml}^{-1}$), 0.12 fg ml^{-1} ($0.97 \text{ }\mu\text{Bq ml}^{-1}$) 로서 과거 연구된 결과와 비교하여 매우 양호한 수준으로 나타났다. 또한 시료 중의 ^{238}U 은 대부분 제거되어 ^{238}U 의 방해효과는 거의 무시할 수준이었다.

표준용액을 분석한 결과는 Table 1과 같으며, 각 표준물질을 분석한 결과를 Table 2와 같이 나타내었다. 본 분석방법으로 분석한 $^{239+240}\text{Pu}$ 방사능농도는 각 표준물질의 recommended value를 기준값으로 비교하였을 때, 모든 시료에 대하여 0.95~1.03 비율로 잘 일치하였으며, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 원자비의 경우, 기준값이 제시된 IAEA-384 및 IAEA-381에 대하여 1.02~1.03으로 일치하는 양호한 결과를 보였다. 또한 Soil-6의 경우 기준값은 제시되지 않았으나, 과거 연구를 통하여 분석된 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다²⁾.

전 시료의 분석 결과, 원자비에 대한 정밀도는 극미량 Pu에 대하여 수십 cps의 낮은 카운트에서도 약 0.5 %의 계측편차를 보이고 있으며, 이는 과거 원자비에 대한 분석결과에 비하여 약 10~20배 정도 향상

된 결과로 나타났다.

Table 1. Analytical results for $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in certified standard solution using ID-MC-ICP-MS

Sample ID	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio		MV/CV*
	Measured	Certified	
1	0.0210±0.0002**	0.0210	1.000
2	0.0209±0.0004	0.0210	0.995
3	0.0210±0.0001	0.0210	1.000

* MV/CV : Measured Value/Certified Value

** σ : 계측편차

Table 2. Analytical results for $^{239+240}\text{Pu}$ activity and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in reference materials using ID-MC-ICP-MS

Sample ID	Measured Value		MV/RV*	
	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ **	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
IAEA-375	0.3049 ±0.0254**	0.263 ±0.006	1.02	-
Soil-6	1.055 ±0.001	0.188 ±0.002	1.01	-
NIST-4357	10.69 ±0.41	0.236 ±0.006	1.03	-
IAEA-384	101.7 ±0.6	0.05000 ±0.00001	0.95	1.02
IAEA-381	0.01367 ±0.00006	0.229 ±0.003	1.01	1.03

* MV/RV : Measured Value/Recommended Value

** σ : 3개 시료의 분석결과에 대한 표준편차

결론

본 연구를 통하여 MC-ICP-MS를 이용한 Pu 동위원소 분석 결과를 제시하였다. Pu 방사능농도에 대한 정확도 및 Pu 원자비에 대한 정밀도 향상은 원자력관련 시설의 운영에 대한 환경 방사능 감시 뿐만 아니라, Pu의 기원에 따른 원자비 특성을 이용하여 우리 국민들의 안전을 위협하는 주변국의 핵활동 검증 등을 위해 더욱 의미가 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌 (REFERENCES)

1. Rex N. Taylor, et al., J. Anal. At. Spectrom., 16, (2001) 279-284
2. C. S. Kim, et al., J. Anal. At. Spectrom., 15, (2000) 247-255