

다중검출기유도결합플라즈마질량분석기를 이용한 Pu 동위원소비 정밀 분석법

임성아, 한은미, 채정석, 윤주용
한국원자력안전기술원

2010년 8월 9일 접수 / 2010년 9월 14일 1차수정 / 2010년 9월 15일 채택

Pu 동위원소는 기원에 따라 각기 다른 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비를 나타내는 특성이 있다. 질량분석법은 극미량 장반감기 핵종 분석에 매우 유용한 방법으로서 검출기 특성상 낮은 검출한계를 갖고 있으며, 소량의 시료를 이용하여 짧은 시간에 측정을 할 수 있다는 장점을 갖고 있으므로 Pu를 비롯한 장반감기 핵종 분석에 유용하다. 다중검출기유도결합플라즈마질량분석기(Multicollector ICP-MS)는 다중검출시스템을 이용하여 분석하고자 하는 여러 핵종의 동시분석이 가능하며, 특별히 본 연구에서는 극미량 핵종의 검출이 가능한 multiple ion counter (MIC)를 사용하여 Pu 동위원소 분석에 적용하였다. 본 연구방법의 검출한계(detection limit)는 최적화된 조건에서 ^{239}Pu 와 ^{240}Pu 각각 0.10 fg ml^{-1} ($0.24 \mu\text{Bq ml}^{-1}$), 0.12 fg ml^{-1} ($0.97 \mu\text{Bq ml}^{-1}$) 이었으며, ^{240}Pu 기준으로 약 200 cps 정도의 매우 낮은 농도수준에서 1% 이하의 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비 계측편차를 나타내었다. 본 연구방법은 표준용액 및 다양한 매트릭스의 표준물질 분석에 적용함으로써 검증 확인하였다.

중심어: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비, 다중검출기유도결합플라즈마질량분석기, Mass bias correction, 정밀도

1. 서론

플루토늄(Pu)은 인간의 핵관련 활동에 의하여 환경으로 방출되는 대표적인 인공방사성 핵종으로서, U의 중성자 포획 또는 Am, Np의 붕괴과정에서 생성되며, ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu 등 10여종의 동위원소로 존재한다. 그 중에서도 ^{239}Pu (half-life: 24,110 y)와 ^{240}Pu (half-life: 6,564 y)이 주요 관심 핵종으로 거론된다[1]. 1944년 최초의 미국 핵실험을 시작으로, Pu은 구소련과 영국, 프랑스의 잇따른 대규모 핵실험으로 인하여 환경에 존재하게 되었다. 특히 초기 핵실험은 지상의 대기권내에서 이루어졌으며, 그 결과 발생하는 Pu은 대부분 성층권(95%)과 대류권에 유입되고, 입자 흡착성이 강하여 쉽게 대기 입자에 흡착되므로써 낙진의 형태로 지표와 해양환경 등으로 유입되었다[2]. 해양에서의 분포 특성을 보면, 남반구 보다는 핵실험이 이루어졌던 북반구에 주로 분포되어 있는 것으로 알려져 있으며, 대부분 입자가 많은 연안지역에서는 해수보다 해저퇴적층에 더 많은 현존량을 보유하지만, 대양에서는 ^{239}Pu 및 ^{240}Pu ($^{239+240}\text{Pu}$) 존재량의 80% 이상이 해수 중에 존재하는 것으로 알려져 있다[3]. 그 외에도 Pu은 원자력 관련 시설이나 핵재처리시설 운영 등의 인간 활동에 의해 환경으로

방출가능하다. Pu 동위원소 중 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비는 Pu의 기원에 따라 각기 다른 특성을 보이고 있으므로 조사 지역에 대한 Pu 백그라운드 자료가 확보된 경우, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비는 그 기원을 추적하는데 매우 유용한 자료로서 활용할 수 있다[4]. 이를 위해서 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비의 정밀도 향상을 위한 연구는 오랜 동안 수행되어 왔다.

Pu은 대표적인 장반감기 알파핵종으로서 질량분석법보다 알파분광분석법을 이용한 정량이 더 일반적이며, 고가의 장비인 유도결합플라즈마질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)의 활용 이전에 이미 많은 자료들이 알파분광분석법을 이용하여 생산되었다. 알파분광분석법은 경제적인 비용으로 장비를 운영하여 $^{239+240}\text{Pu}$ 방사능농도를 분석할 수 있다는 장점이 있음에도 불구하고, 질량분석법과 비교하여 보다 많은 시료량과 오랜 계측시간이 요구되며, 최소검출가능농도가 매우 높다는 단점이 있다. 또한 Fig. 1에서 보는 바와 같이, ^{239}Pu (5.244 MeV)와 ^{240}Pu (5.255 MeV) 모두 비슷한 알파에너지 영역에서 알파선을 방출하므로써 기존에 활용되어 온 알파스펙트rometer를 이용한 방법으로는 ^{239}Pu 와 ^{240}Pu 를 분리 측정할 수 없다는 한계가 있다[5]. 이와 반면 질량분석시스템은 Pu 동위원소 각각의 질량을 측정하는 원리로서 ^{239}Pu 와 ^{240}Pu 의 분리 측정이 가능하여 Pu의 기원을 추적할 수 있는 중요한 자료인 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비 분석이 가능하다는 장점이 있다. 이를 위해

책임저자 : 임성아, sayim@kins.re.kr
대전광역시 유성구 과학로 34

주로 활용되고 있는 질량분석시스템은 극미량 핵종 분석이 가능한 고분해능유도결합플라즈마질량분석기(High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, HR-ICP-MS)와 열이온화질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS)이다. TIMS는 HR-ICP-MS와 마찬가지로 동위원소비를 계측하는데 있어서 정밀도 높은 결과를 생산하는데 매우 유용하나, 다양한 매트릭스가 포함된 시료를 분석하는 경우 고도의 분리기술이 요구된다. 이와 반면, HR-ICP-MS는 상대적으로 단순한 화학 분리과정으로도 주 간섭이온의 제거가 가능하여 더욱 일반적으로 사용되고 있다.

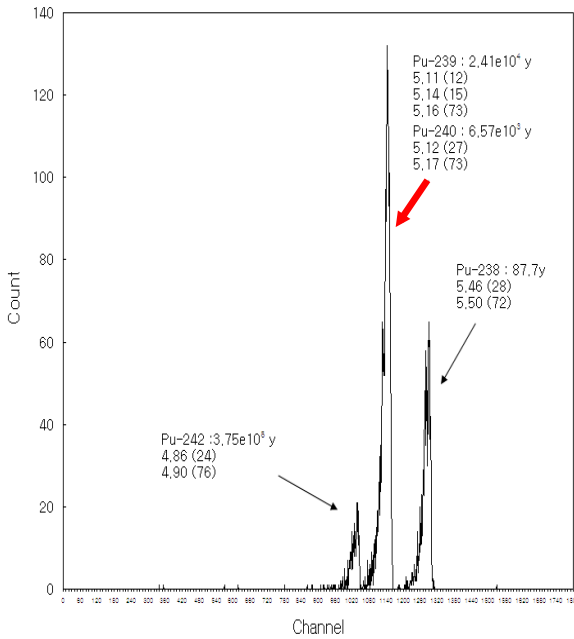


Fig. 1. Spectrum of Pu isotopes measured using alpha-spectrometer.

본 연구에서는 MC-ICP-MS의 multiple ion counter (MIC)를 사용하여 Pu 동위원소의 정밀도 향상을 위한 분석 방법을 최적화하였다. 과거 Pu 동위원소비 분석을 위하여 국내에서 사용되었던 HR-ICP-MS는 단일 검출시스템이 적용되었으며, 이는 한 개의 검출기에 분석 대상 핵종들이 순차적으로 도달하여 검출되는 방법으로서 핵종 간 짧은 검출 시간차에 의해 동위원소비 분석의 정밀도에

한계가 있는 방법이었다.

따라서 본 연구에서는 MC-ICP-MS를 이용하여 극미량의 핵종 검출이 가능한 4개의 multiple ion counter으로 Pu 동위원소를 검출하는 분석 조건을 최적화하였으며, 그 결과 향상된 Pu 동위원소비 정밀도를 얻을 수 있었다. 또한 다양한 매트릭스의 표준물질 분석에 적용하므로써 본 연구방법을 검증 확인하였다.

2. 재료 및 방법

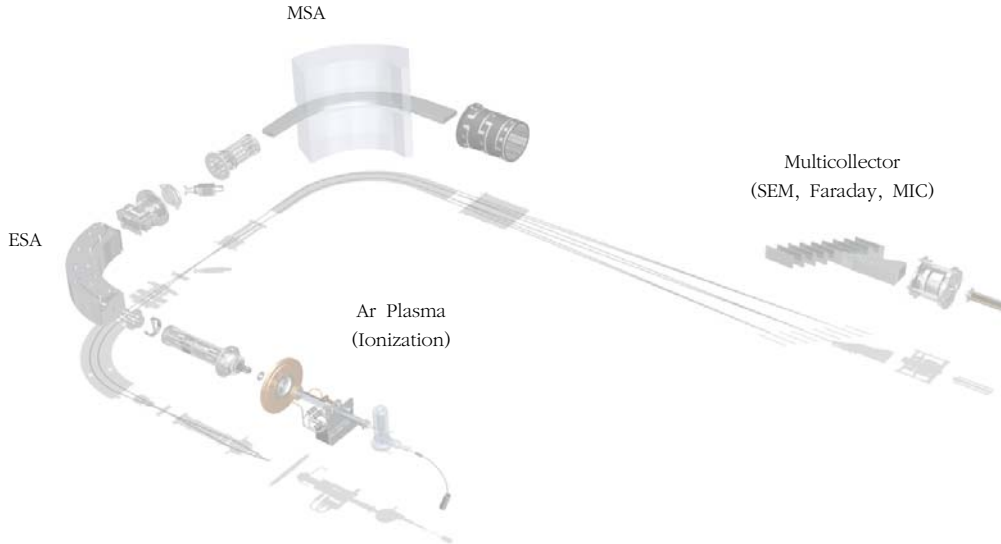
2.1 Instrumentation and reagents

본 연구에 사용된 장비는 한국원자력안전기술원의 청정실험실 (< CLASS 10,000)에서 운영 중인 다중검출기유도결합플라즈마질량분석기(Multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer: MC-ICP-MS, NEPTUNE, ThermoFinnigan Ltd., Germany)로서 알콘플라즈마 이온화부, Electric Sector Analyzer (ESA), Magnetic Sector Analyzer (MSA)와 다중검출시스템으로 구성되어 있다(Fig. 2). 다중검출시스템으로는 9개의 faraday detector (Faraday), 5개의 multiple ion counter (MIC) 및 검출시스템 중앙부에 위치한 secondary electron multiplier (SEM)를 포함하여 총 15개의 검출기로 구성하였으며, Pu 동위원소 분석에 최적인 구조로 배열하였다. 시료는 membrane desolvator가 장착된 탈용매화장치(ARIDUS-II, Cetac, USA)를 통하여 주입되었다. 실험에 사용된 질산과 염산은 모두 동우반도체(주)에서 생산된 반도체급 시약이며, 동위원소희석(Isotope Dilution)에는 NIST의 ²⁴²Pu (SRM 4334H, USA)를 희석하여 사용하였고, mass bias correction에는 Eckert & Ziegler사에서 제조한 ²³⁹Pu과 ²⁴⁰Pu 혼합 표준용액을 사용하였다. 추출크로마토그래피를 위해 사용된 수지는 악티나이드 계열 핵종에 선택성이 매우 높은 TEVA·Spec™ (Eichrom Technologies Inc., USA)이다. 표준용액 및 산용액의 희석에는 비저항이 18.2 MΩ 이상인 Milli-Q 탈이온수를 사용하였으며, 화학적 전처리와 계측에 수반되는 모든 과정은 청정실험실에서 이루어졌다.

Table 1. Potential Sources and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu Isotope Ratio Reported in the Literature.

Areas of sources	Sources	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu Atom ratios
Northern Global fallout	Fallout of atmospheric weapon testing	0.176 ^{[11]*}
Nagasaki (Nishiyama)	Atomic bomb	0.036 ^[12]
Marshall Islands	Nuclear weapon tests (tropospheric fallout from atmospheric tests)	0.062~0.306 ^[11]
Bikini Island	Bravo test (tropospheric fallout from atmospheric tests)	0.299~0.302 ^[11]
Sellafield	Waste from Pu re-processing activities	0.184 ^[13]
Chernobyl	Nuclear accident	0.563 ^[14]

* Number of reference cited.



[Source : The Hardware Manual of NEPTUNE]

Fig. 2. Components of the MC-ICP-MS, NEPTUNE.

Table 2. Operating Conditions Used on MC-ICP-MS, NEPTUNE.

Forward power	1200 W
Reflected power	< 2 W
Solution uptake rate	80 $\mu\text{l min}^{-1}$
Argon flow rates	
Cool gas	15.0 l min^{-1}
Auxiliary gas	0.80 l min^{-1}
Nebulizer gas	0.82 l min^{-1}
Sample Introduction system (ARIDUS-II)	
Sweep gas	4.75 l min^{-1}
N ₂ gas	0.005 l min^{-1}
Spray chamber Temp. (°C)	110
Desolvator Temp. (°C)	160

Table 3. Possible Polyatomic Ion Interferences for Pu Isotopes on ICP-MS.

Pu isotopes	Polyatomic ion interferences	
²³⁹ Pu	²³⁸ U ¹ H ⁺ ²⁰⁷ Pb ¹⁶ O ₂ ⁺ ²⁰⁸ Pb ¹⁶ O ¹⁴ N ¹ H ⁺ ²⁰² Hg ³⁷ Cl ⁺	²⁰⁴ Pb ³⁵ Cl ⁺ ²⁰⁷ Pb ¹⁶ O ¹⁴ N ¹ H ₂ ⁺ ¹⁹⁹ Hg ⁴⁰ Ar ⁺ ²⁰³ Tl ³⁶ Ar ⁺
²⁴⁰ Pu	²³⁸ U ¹ H ₂ ⁺ ²⁰⁸ Pb ¹⁶ O ₂ ⁺ ²⁰⁰ Hg ⁴⁰ Ar ⁺ ¹⁹⁴ Pt ¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺	²⁰⁴ Pb ³⁶ Ar ⁺ ²⁰⁸ Pb ¹⁶ O ¹⁴ N ¹ H ₂ ⁺ ²⁰² Hg ³⁸ Ar ⁺
²⁴¹ Pu	²⁰⁶ Pb ³⁵ Cl ⁺ ¹⁹⁴ Pt ¹² C ³⁵ Cl ⁺	²⁰⁷ Pb ¹⁶ O ₂ ¹ H ₂ ⁺ ²⁰⁹ Bi ¹⁶ O ₂ ⁺
²⁴² Pu	²⁰⁴ Pb ³⁷ Cl ⁺ ²⁰⁸ Pb ¹⁶ O ₂ ¹ H ₂ ⁺ ¹⁹⁵ Pt ¹² C ³⁵ Cl ⁺	²⁰⁶ Pb ³⁶ Ar ⁺ ²⁰² Hg ⁴⁰ Ar ⁺

2.2 Sensitivity and background levels

MC-ICP-MS 측정조건은 U 표준용액 50 pg ml^{-1} 를 주입하면서 중앙 Faraday를 이용하여 m/z 238에서 최적화하였다(Table 2). ²³⁸U에 대한 sensitivity는 0.56 ~ 0.60 $\text{V ng}^{-1} \text{ml}$ 이며, m/z 239 ~ 242 범위에서의 백그라운드는 매우 낮은 수준으로서 2% HNO₃를 주입하였을 경우, 전체 Pu 동위원소 m/z 범위에서 최대 30 cps (counts per second) 이하의 백그라운드를 보였다. 본 분석방법의 검출한계(detection limit)는 바탕시료 측정결과와의 3SD를 이용하여 산출하였으며, 그 결과 ²³⁹Pu와 ²⁴⁰Pu 각각 0.10 fg ml^{-1} (0.24 $\mu\text{Bq ml}^{-1}$), 0.12 fg ml^{-1} (0.97 $\mu\text{Bq ml}^{-1}$) 로서 과거 연구된 결과와 비교하여 매우 양호한 수준으로 나타났다[6].

2.3 Interferences

Pu 동위원소 질량분석에 방해 가능한 주 간섭이온들을 Table 3에 나타내었다. 그 중에서도 Pu 분석에 있어 가장 큰 간섭효과를 유발하는 이온은, ²³⁸U과 ²⁰⁸Pb에 의하여 생성되는 분자이온이라 할 수 있다[6]. ²³⁸U은 ²³⁸U¹H⁺ 분

자이온으로 생성되고, ²⁰⁸Pb은 ²⁰⁸Pb¹⁶O₂⁺ 분자이온으로 생성되어 각각 ²³⁹Pu와 ²⁴⁰Pu의 동중이온으로서 간섭효과를 나타내게 된다. 본 연구에서는 동중 분자이온에 의한 간섭효과를 줄이기 위하여 추출크로마토그래피를 이용한 화학분리 과정을 통해 간섭을 일으킬 수 있는 원소를 제거하였으며, 알콘플라즈마로의 시료주입시 탈용매화장치 (ARIDUS-II, Cetac., USA)를 사용하므로써 수소와 산소에 기인한 분자이온의 생성을 최소화하였다. 실제 표준물질의 분석에 있어서는 대부분의 U과 Pb가 화학분리 과정에서 제거되었으므로 U과 Pb에 의한 간섭효과는 크게 나타나지 않았다. MC-ICP-MS 내에서의 분자이온 생성률을 확인하기 위하여 Pb 표준용액 20 ng ml^{-1} 을 주입하며 Pu 동위원소 질량 범위(m/z 239 ~ 242)에서 시그널 변화를 계속해 본 결과, ²⁰⁸Pb¹⁶O₂⁺에 기인한 간섭 시그널의 증가는 나타나지 않았다. 또한 U 표준용액을 주입하며 ²³⁸U¹H⁺ 시그널 변화를 계속해 본 결과, U 용액 1 ng ml^{-1}

을 주입하였을때 m/z 239에서 시그널의 증가가 나타나기 시작하였다. U 농도의 증가에 따른 UH^+ 시그널 증가 비율 즉, UH^+ 생성비율(UH^+/U^+)은 2.8×10^{-6} 로서 이는 탈이온화장치를 사용하지 않은 경우보다 약 100배가 낮고, MCN-6000 이나 ARIDUS-I을 탈이온화장치로서 사용한 타 연구결과보다 최소 2배 이상 낮은 결과로 나타났다 [6-9].

다양한 매트릭스 성분을 포함한 환경시료 중의 극미량 Pu 동위원소비 분석을 위해서는 ^{239}Pu 에 간섭을 일으키는 UH^+ 에 대한 정확한 보정이 필수적이다. 만일 등질량이온에 대한 간섭효과가 보정되지 않는다면, ^{239}Pu 이 과대평가되어 실제보다 낮은 $^{240}Pu/^{239}Pu$ 동위원소비를 보일 것이다. 이러한 간섭영향으로 인하여 Pu 동위원소 분석을 위해서는 U의 제거가 필수적이며, 실제로 TEVA-Spec™ 수지를 이용한 화학분리 과정에서 대부분 제거되어 실제 시료 계측시 ^{238}U 농도는 1 pg ml^{-1} 이하의 수준으로서 Pu 동위원소 분석에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이러한 화학분리 과정은 ^{238}U 의 tailing에 의한 스펙트럼 중첩으로 ^{239}Pu 가 과대평가되는 현상 또한 방지할 수 있는 방법으로서 U과 Pu가 공존하는 시료의 분석에 있어서는 필수적인 과정이라 할 수 있다.

2.4 Measurement systematics and mass bias correction

본 연구에서 Pu 동위원소는 4개의 MIC을 이용하여 모두 동시에 계측하였다(Fig. 3a). 다중검출기를 동시에 사용할 경우에는 검출기마다 yield 차이가 발생할 수 있으므로 반드시 검출기별 yield를 보정하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 4개의 MIC 간 yield 차이를 보정하기 위하여 3개의 시퀀스를 추가 적용하였고 MIC #2, MIC #3 및 MIC #4에서 ^{242}Pu 를 반복 계측하였다(Fig. 3b). ^{239}Pu 에 대한 $^{238}U^+H^+$ 의 영향을 평가하기 위하여 MIC #2에서 ^{238}U 을 동시 계측하도록 설정하였으며, 각 시퀀스는 약 4.9 초 동안 실행되었다. ICP-MS 분석법은 시료의 이온화에너지원인 플라즈마의 흔들림이나 이온빔 drift에 의한 시그널 세기 변화 영향으로 단일 검출기를 이용하여 시간차를 두고 순차적으로 여러 핵종을 분석하게 되는 경우, 동위원소비의 정밀도가 현저히 떨어지게 된다. 이와 반면, 다중검출기를 이용하여 여러 핵종을 시간차 없이 동시 분석을 하게 되면 시그널세기 변화 영향이 모든 검출기에 동일하게 미치게 되므로 동위원소비를 분석하는데 있어서 정밀도 높은 결과를 얻을 수 있게 된다.

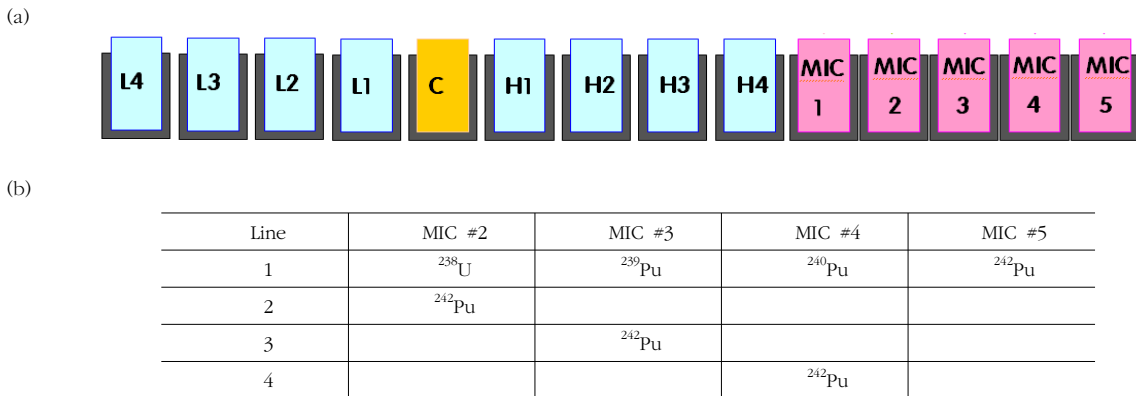


Fig. 3. A multicollector system for NEPTUNE (a) Schematics of multicollector system including faraday cups, SEM and MICs (b) A four-line multi-dynamic measurement sequence for Pu isotopes; Line 1 is for ion counting of isotopes and Line 2 to Line 4 are for MICs' yield correction.

본 연구에 사용한 MC-ICP-MS의 mass bias는 $^{240}Pu/^{239}Pu$ 동위원소비를 알고 있는 ^{239}Pu 와 ^{240}Pu 혼합 표준용액(Eckert & Ziegler)을 실제 계측시료의 농도와 비슷한 수준으로 희석 후 측정하여 수식을 통하여 보정하였다. Mass bias 보정을 위한 표준용액은 1개의 시료 계측이 완료될 때마다 반복 계측하였으며, (식 4)을 이용하여 보정하였다.

$$\left(\frac{239}{242}\right)_{\text{Yield Cal.}} = \left(\frac{239_{\text{Line1}(\#3)}}{242_{\text{Line1}(\#5)}}\right) \quad (\text{식 1})$$

$$\left(\frac{240}{242}\right)_{\text{Yield Cal.}} = \left(\frac{240_{\text{Line1}(\#4)}}{242_{\text{Line1}(\#5)}}\right) \times \text{YF2} \quad (\text{식 2})$$

$$\left(\frac{240}{239}\right)_{\text{Yield Cal.}} = \left(\frac{240_{\text{Line1}(\#4)}}{239_{\text{Line1}(\#3)}}\right) \times \frac{\text{YF1}}{\text{YF2}} \quad (\text{식 3})$$

$$\text{YF1} = \left(\frac{242_{\text{Line3}(\#3)}}{242_{\text{Line1}(\#5)}}\right) \quad \text{YF2} = \left(\frac{242_{\text{Line4}(\#4)}}{242_{\text{Line1}(\#5)}}\right)$$

$$\left(\frac{240}{239}\right)_{\text{Mass bias correc.}} = \left(\frac{240}{239}\right)_{\text{Yield Cal.}}$$

$$\times \frac{\left(\frac{240}{239}\right)_{\text{Certified SS}}}{\left(\frac{240}{239}\right)_{\text{Measured SS}}} \quad (\text{식 4})$$

Certified SS : Certified isotope ratio of standard solution
 Measured SS : Measured isotope ratio of sample solution

2.5 Analytical method for the reference materials

본 장비를 이용한 분석 결과를 검증하기 위하여 다양한 환경매질의 표준물질들을 선정하여 분석하였다. 연구에 사용된 표준물질은 해수(IAEA-381), 토양(IAEA-375 및 Soil-6) 및 해저퇴적물(IAEA-384 및 NIST-4357)로서 각 물질에 대한 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 방사능농도와 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 동위원소비 분석을 수행하였다.

해수는 50 mg 시료를 철공침 후, 철침전을 회수하여 5 N HNO₃ 용액에 용해시킨 후, 0.45 μm pore size의 주사기필터를 이용하여 여과하였다. 여액에 포함된 간섭이온은 TEVA·Spec™ 수지를 이용한 추출크로마토그래피법으로 제거하였다. 토양과 해저퇴적물은 0.5 ~ 1.0 g을 정확히 칭량하고, 전기로 500 °C에서 12시간 회화하여 유기물을 완전히 제거한 후 7.8 N HNO₃을 이용하여 산추출한 후 순수분리 하였다. 모든 시료에 대한 회수를 보정을 위하여 추출 및 침전의 전 단계에 ²⁴²Pu를 추적자로서 시료에 첨가하였으며, 최종 Pu의 분리는 핵종자동분리장치를 이용하여 이루어졌다. 각 시료별 전처리 과정은 Fig. 4에 간략히 나타내었다.

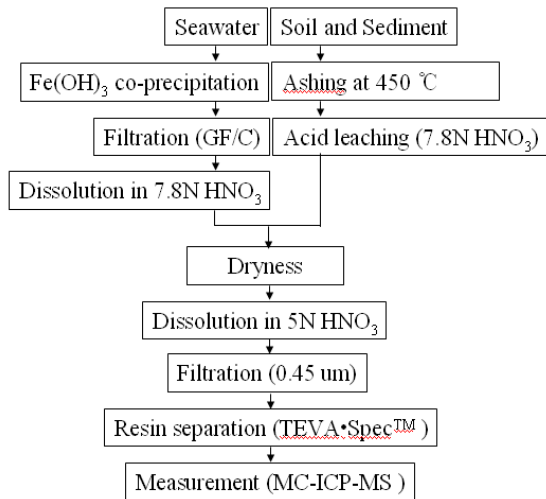


Fig. 4. The schematic analytical procedure for Pu isotopes in various matrix samples.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 ²³⁹Pu의 주 간섭이온으로 작용할 수 있는 ²³⁸U은 TEVA·Spec™ 수지를 이용한 순수분리 과정에서 대부분 제거되어 계측시 ²³⁸U^{1H+}의 방해효과는 거의 무시할 수준이었다.

Table 4. Analytical Results of ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu Isotope Ratio in Certified Standard Solution using MC-ICP-MS.

Sample ID	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu Isotope ratio		M _{IR} /C _{IR} [†]
	Measured	Certified	
1	0.02100±0.00020*	0.02097	1.0014
2	0.02094±0.00039	0.02097	0.9985
3	0.02100±0.00078	0.02097	1.0014

* Measured standard deviation
 † Measured Isotope ratio/ Certified Isotope ratio

²³⁹Pu와 ²⁴⁰Pu이 혼합된 표준용액을 각기 다른 농도가 되도록 세 개의 용액(5.05 fg ml⁻¹, 10.1 fg ml⁻¹ 및 20.3 fg ml⁻¹)으로 희석하여 sensitivity와 stability가 최적화된 MC-ICP-MS 계측 조건에서 분석한 결과, ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 동위원소비 평균이 0.02098 ± 0.00004 로서 제조된 용액의 농도 범위내에서는 인증값과 잘 일치하였으며, 본 장비에서의 ²⁴⁰Pu와 ²³⁹Pu에 대한 mass bias는 평균 0.04% 정도로 기준값 보다 약간 높게 평가되는 것으로 알 수 있었다 (Table 4). 또한 실제 계측된 ²⁴⁰Pu이 약 200 cps 로서 매우 낮은 카운트임에도 불구하고 반복계측한 결과의 상대 표준편차가(1RSD)가 1% 이하인 매우 정밀한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 과거 HR-ICP-MS를 이용하여 발표된 동위원소비 분석 결과에 비하여 약 10~20배 이상 향상된 것으로 나타났다[5].

화학적 전처리 과정을 포함한 매질별 표준물질의 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 본 분석방법으로 분석한 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 방사능농도는 각 표준물질의 recommended value를 기준값으로 비교하였을 때, 모든 시료에 대하여

Table 5. Analytical Results of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu Activity and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu Isotope Ratio in Reference Materials using ID-MC-ICP-MS.

Sample ID	Measured Value		MV/RV [‡]	
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (Bq/kg)	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu [†]	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu
IAEA-375	0.3049±0.0254*	0.263±0.005	1.02	-
Soil-6	1.055±0.001	0.188±0.002	1.01	0.99 ^{[6]§}
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±0.00005	0.229±0.003	1.01	1.03

* The average and standard deviation of three analytical results
 † Isotope ratio
 ‡ Measured Value/Reference (certified or recommended) Value
 § Number of reference cited.

0.95 ~ 1.03 비율로 잘 일치하였으며, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비의 경우, 기준값이 제시된 IAEA-384 및 IAEA-381에 대하여 1.02 ~ 1.03 으로 일치하는 양호한 결과를 보였다. 또한 Soil-6의 경우 기준값은 제시되지 않았으나, 과거 연구를 통하여 제시된 분석 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다[7].

4. 결론

ICP-MS를 이용한 질량분석법은 소량의 시료량 만으로도 방사능농도의 신속한 정량이 가능할 뿐만 아니라, 핵종간 동위원소비를 분석할 수 있다는 데에서 매우 효과적인 분석법이라 할 수 있다. 특별히 MC-ICP-MS의 다중검출시스템은 여러 핵종을 동시에 계측함으로써 핵종간 동위원소비를 더욱 정밀하게 분석할 수 있다. 본 연구에서는 환경중 극미량으로 존재하는 Pu 동위원소를 정밀도 높게 분석할 수 있는 방법을 제시하였다. 특별히 본 연구 방법을 가장 효과적으로 적용할 수 있는 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비는 Pu의 기원을 추적할 수 있다는 데에 더욱 의미 있는 자료로서 활용될 수 있다. 극미량 Pu 방사능농도에 대한 정확도 및 Pu 동위원소비에 대한 정밀도 향상은 국내 원자력관련 시설의 운영에 따른 시설 주변의 환경방사능감시 뿐만 아니라 전국도 및 해양 환경에 대한 방사능감시에 매우 유용하게 활용될 수 있을 것이다. 뿐만 아니라, Pu의 기원에 따른 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 동위원소비 특성 차이를 이용하여 Pu의 기원을 밝혀낼 수 있다는 점에서 매우 의미 있게 활용될 수 있을 것이며 더욱 광범위한 분야에 효과적으로 적용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Muramatsu Y, Yoshida S, Tagami K, Uchida S, Rühm W. ICP-MS analysis of environmental plutonium, Plutonium in the environment. 2001;63-77.
2. Hirose K, Aoyama M, Katsuragi Y, Sugimura Y. Annual deposition of Sr-90, Cs-137 and Pu-239, 240 from the 1961-1980 Nuclear Explosions: A Simple Model. J. Met. Soc. Japan 1987; 65(2):259-276.
3. Nagaya Y, Nakamura K. 239,240Pu and 137Cs in the East China and the Yellow Seas. J. Oceanogra Soc. Japan 1992;48(1):23-35.
4. Talor RN, Warneke T, Milton AM, Croudace IW, Warwick PE, Nesbitt RW. Plutonium isotope ratio analysis at femtogram to nanogram levels by mul-

- ticollector ICP-MS. J. Anal. At. Spectrom. 2001; 16(3):279-284.
5. Assinder DJ. A review of the occurrence and behavior of neptunium in the Irish Sea. J. Environm. Radioactivity 1999;44(2-3):335-347.
6. Kim CS, Kim CK, Martin P, Sansone U. Determination of Pu isotope concentrations and isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry: a review of analytical methodology. J. Anal. At. Spectrom. 2007;22(7):827-841.
7. Kim CS, Kim CK, Lee JI, Lee KJ. Rapid determination of Pu isotopes and atom ratios in small amounts of environmental samples by an on-line sample pre-treatment system and isotope dilution high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 2000;25(3): 247-255.
8. Chiappini R, Pointurier F, Millies-Lacroix JC, Lepetit G, Hemet P. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratios and $^{239}+^{240}\text{Pu}$ total measurements in surface and deep waters around Mururoa and Fangataufa atolls compared with Rangiroa atoll (French Polynesia). The Science of the Total Environ. 1999;237-238;269-276.
9. Becker JS, Soman RS, Sutton KL, Caruso JA, Dietze HJ. Determination of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using different nebulizers. J. Anal. At. Spectrom. 1999;14(6):933-937.
10. Taylor RN, Warneke T, Milton JA, Croudace IW, Warwick PE, Nesbitt RW. Multiple ion counting determination of plutonium isotope ratios using multi-collector ICP-MS. J. Anal. At. Spectrom. 2003;18(5);480-484.
11. Ikeuchi Y, Amano H, Aoyama M, Berezhnov VI, Chaykovskaya E, Hirose K. Anthropogenic radionuclides in seawater of the Far Eastern Seas. The Science of the Total Environ. 1999;237-238; 203-212.
12. T. Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Ratio in the Ocean by Using HR-ICP-MS. Anal. Sciences. 2001;17(ICAS2001);i29-i32.
13. Kershaw PJ, Sampson KE, McCarthy W, Scott RD. The measurement of the isotopic composition of plutonium in an Irish Sea sediment by mass spectrometry. J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995: 198(1);113-124.
14. Muramatsu Y, Rühm W, Yoshida S, Tagami K, Uchida S, Wirth E. Concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and Their Isotopic Ratios Determined by ICP-MS in Soils Collected from the Chernobyl 30-km Zone. Environ. Sci. Technol. 2000: 34(14);2913-2917.

The Improved Method for Precise Determination of Pu Isotope Ratio using MC-ICP-MS

Seong A Yim, Eunmi Han, Jung Seok Chae, and Ju-Young Yun

Korea Institute of Nuclear Safety

Abstract - Plutonium is by far the most important of the transuranic elements which have been released into the environment due to radio-toxicity and long term radiation effects on humans. And Pu isotope ratio ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) is of great interest because this ratio is used as a fingerprint for different sources. Mass spectrometry has been used as an useful atom counting technique with several advantages over decay counting techniques for the determination of Pu isotopes. It enables a determination of Pu isotope ratio in the environmental samples with a low detection limit and a short determination time. An ICP-MS is the representative mass spectrometry for Pu determination. In this study, the precision of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio was improved by using 4 multiple ion counters of MC-ICP-MS. The detection limit of ^{239}Pu and ^{240}Pu were 0.10 fg ml^{-1} ($0.24 \mu\text{Bq ml}^{-1}$), 0.12 fg ml^{-1} ($0.97 \mu\text{Bq ml}^{-1}$), respectively. The relative standard deviation of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio was less than 1 % in trace level. The various reference materials (seawater, soil and sediment) were analyzed to verify this method and their analytical results were in good agreement with the certified (or recommended value) value.

Keywords : Pu isotope ratio, MC-ICP-MS, Mass bias correction, Precision