

우라늄계열년대결정에서 주목되고있는 유도결합플라즈마 질량분광계에 의한 측정체계

강 룡 일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《세계최신과학기술의 성과를 널리 받아들이지 않고서는 나라의 과학기술을 최단기간에 전반적으로 세계적수준에 올려세울수 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 500페이지)

최근 우라늄계열년대결정에서는 유도결합플라즈마질량분광계에 의한 측정체계가 널리 쓰이고있다. 이 측정체계를 받아들이면 시료의 량과 측정시간을 훨씬 줄이고 년대의 정확도를 높일수 있다.[6-8]

본문에서는 우라늄계열년대결정체계의 발전력사와 유도결합플라즈마질량분광계에 의한 측정체계에 대하여 고찰하였다.

1. 우라늄계열년대결정체계의 발전력사

우라늄계열년대결정체계의 발전력사는 방사능측정체계의 발전력사라고 볼수 있다.

방사능측정체계의 초기에 나온것이 바로 α 스펙트르측정체계이다. 이 측정체계는 자연계에서 우라늄계열비평형현상이 발견되고 그것을 년대결정에 리용하기 위한 연구가 진행되던 시기인 1960년대말에 확립되였다.[1] 이 측정체계는 크게 U 및 Th의 화학분리, α 방사성시편제작, α 스펙트르측정 등으로 구성되어있다. α 스펙트르측정체계에서는 금-구소반도체검출기를 결합한 α 스펙트르측정장치로 U 및 Th의 함량이 약 0.1~10ppm에 놓이는 시료의 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 의 방사능비를 측정한다.

α 스펙트르측정체계의 결합은 우선 시료의 화학분리가 복잡하고 측정시간이 오랜것이다. 화학분리에서는 공침, 이온교환 및 용매추출법으로 여러가지 불순물을 제거하여야 하며 전기침적법에 의한 α 방사성시편제작에서는 전해액의 산도를 합리적으로 선정하고 산도조건을 엄격히 보장해야 하는 등의 문제가 제기된다.

결합은 또한 시료량이 많고 화학처리과정에 루실되기때문에 귀중한 유물들을 대상으로 하는 력사유적의 년대결정에서 일정한 제한을 받는것이다.

이로부터 분석공정이 간단하면서도 시료를 파괴하지 않는 측정체계를 확립하기 위한 연구[2, 3]가 진행되였다. 이 과정에 γ 스펙트르측정체계가 나오게 되였다. 이 측정체계에서는 초기에 NaI(Tl) 섬광검출기를 결합한 γ 스펙트르장치를 리용하였는데 검출기의 분해능이 낮아 제한된 동위원소들만을 측정하였다. 그후 분해능이 0.25~0.40keV/20~80keV인 고순도게르마늄검출기를 리용한 측정체제로 ^{231}Th , ^{231}Pa , ^{227}Th , ^{230}Th , ^{234}Th 의 γ 선들을 측정하였다.[4, 5] 이 측정체계의 결합은 시료에서 나오는 ^{234}U 의 53.2keV와 ^{214}Pb 의 53.3keV γ 선들이 겹치기때문에 우라늄계열년대결정에서 자주 제기되는 ^{234}U 의 측정이 어려운것이다.

우에서 언급된 측정체계들은 시료량이 많고 측정시간이 오래며 측정의 정확도가 낮

은 등 일련의 부족점을 가지고있다.

이러한 문제는 질량분광계(MS)에 다른 기구를 결합한 측정체계가 개발되고 우라늄계렬년대결정에 도입되면서부터 해결되게 되었다. 년대측정에서 대표적으로 쓰이는 것은 열이온화질량분광계(Thermal Ionization Mass Spectrometry : TIMS)와 유도결합플라즈마 질량분광계(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS)이다. 다른 기구들과 결합한 질량분광계의 응용에서 중요한것은 질량스펙트럼에서 봉우리들(즉 선택된 이온들의 수)의 세기를 정밀하게 측정하는것이다. TIMS는 고정밀 ICP-MS들이 출현할 때까지는 무거운 동위원소비율을 측정하는 표준적인 기구로 쓰이였다. TIMS에서는 매우 적은 시료들(몇mg)을 백금선(혹은 류사한 내화성재료)우에 화학적으로 침적시킨다. 다음 이것을 질량분광계의 시료탑에 설치하며 시료선 또는 이웃한 선을 통하여 전류를 통과시켜 시료를 가열한 다음 분석한다. TIMS는 일상적으로 2중초점질량분석기를 리용하며 다중이온수집기들, 때때로 다른 검출기들외에 7개의 파라데이통을 가지고있다. 그러나 이 측정체계는 시료의 열이온화율이 비교적 높지 못한것으로 하여 분석감도가 떨어지는 결함이 있다. 그러므로 시료의 이온화율을 훨씬 높일수 있는 유도결합플라즈마질량분광계가 개발되고 이것이 우라늄계렬년대결정에 리용되게 되었다. 이 체계를 리용하면 우선 시료량(1mg 이하)과 측정시간(15~60min)을 훨씬 줄일수 있다. 또한 상대오차 0.1~0.3%의 높은 정확도로 년대를 결정할수 있으며 년대결정의 한계를 지난 시기의 35만y으로부터 60만y으로 넓힐수 있다.[6-9]

그러므로 지금 여러 나라에서 우라늄계렬년대결정에 이 측정체계를 받아들이는 방향으로 나가고있다.

2. 유도결합플라즈마질량분광계에 의한 측정체계

질량분광계는 개별적인 이온들을 높은 감도로 계수할수 있는 분석체계이다. 질량분광계는 전기적으로 대전된 이온들이나 분자들이 외부적으로 가해진 전자기마당을 통과하여 이동할 때 그것들의 자리길이 원자질량들에 의하여 조절될수 있으며 각이한 질량을 가진 대전된 립자들을 분리하는데 리용할수 있다.

질량분광계는 동일한 에너지를 가진 양으로 대전된 1개의 이온원천(대전립자원천), 대전된 이온들을 분리하기 위한 자기적 및 정전기적편향체계(대전된 립자들을 분리하는 단색기), 선택된 묶음속에서 흐르는 전류를 측정하기 위한 이온수집기(대전립자검출기)로 되어있다.

오늘날 질량분광계는 검출감도를 개선하기 위하여 다른 기구들과 결합하여 리용되고 있으며 대표적인것은 ICP-MS체계이다. 이 체계로는 ppb이하 때때로 ppt이하의 검출한계 내에서 많은 시료들에 대한 다원소분석을 빠른 시간에 진행할수 있는데 부분장치인 질량수집기는 보다 높은 질량수를 가진 원자들에서 좋은 자료를 얻게 하는 고유한 특징을 가지고있다.

ICP-MS분석에 필요한 용액은 고체시료를 추출한 다음 운동성뿔프로 얇은 관을 통하여 얻는다.

플라즈마는 외부고주파교류에 의하여 10 000℃의 온도에서 유지된다. 이 온도에서 많은 분자들이 파괴되며 약 50%의 원자들이 이온화된다. ICP-MS는 전자기파복사선에 무관계하며 오히려 양이온들을 생성시킨다. 이 플라즈마이온모집단의 표본시료를 질량분광계에 수송하기 위하여 플라즈마와 질량분광계사이에 특별한 접촉면을 설치한다. 이것은 바

늘구멍들이 나있는 2개의 원추들로 구성되어있다.

ICP-MS에 의해 시료에 있는 가능한 모든 원소들을 분석하기 위하여서는 약 $20\mu\text{m}$ 의 자름면을 가진 묶음, 약 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 의 면적을 덮는 주사화면을 리용하여야 한다. 적은 원소들을 측정하는 경우에는 보다 작은 면적이 요구된다. 그러나 이 면적은 현미경으로만 관찰할수 있으며 따라서 이 기술은 비파괴적이라고 볼수 있다. 시료는 오직 결면에서만 채취되기때문에 결면농도 혹은 추출효과들과 이 시료채취척도에 대한 균일성을 고려하여야 한다.

ICP-MS의 검출기는 매 시료를 분석할 때 특이한 질량 대 전하를 가진 이온들의 충격수를 계수한다. 이 계수값들은 그다음 평균되며 초당 계수값으로 출구된다.

ICP-MS의 경우에 검출한계는 다음과 같이 표시된다.

$$\text{검출한계}(3\sigma) = \frac{3 \times S \times C}{\bar{T}_{\text{표}} - \bar{T}_{\text{배}}}$$

여기서 S 는 배경의 표준편차, C 는 표준농도, $\bar{T}_{\text{표}}$ 와 $\bar{T}_{\text{배}}$ 는 각각 초당 이온들의 충격수에 대한 표준 및 배경평균계수값이다.

ICP-MS에서 자료분석은 두 단계를 거쳐 진행한다. 첫 단계는 자료의 정확성과 정밀도를 평가하는것이다. 여기서는 최소검출수준이하의 결과들을 비롯하여 일부 결과들을 검토하고 삭제한다. 다음단계는 두변수산란도표들의 그래프작성, 모든 원소들사이의 보정결수계산과 같은 통계적조작을 진행한다.

이와 같이 ICP-MS장치로 ^{230}Th , ^{238}U 의 농도와 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 의 비를 측정하여 년대를 결정한다.

맺 는 말

1) ICP-MS에 의한 우라늄계렬년대결정법의 정확도는 상대오차 $0.1\sim 0.3\%$ 로서 α 스펙트르법에 비해 3% 높다.

2) ICP-MS에 의한 우라늄계렬년대결정법에서 쓰이는 시료량은 α 스펙트르법보다 $1/10$ 정도이며 측정시간은 $1/70$ 정도이다.

참 고 문 헌

- [1] M. P. Chantada-Vázquez et al.; Talanta, 199, 220, 2019.
- [2] Qinbo Cao et al.; Minerals Engineering, 119, 173, 2018.
- [3] Nomvano Mketo et al.; Microchemical Journal, 124, 201, 2016.
- [4] E. L. Villa Javier et al.; Microchemical Journal, 121, 199, 2015.
- [5] M. C. Alonse et al.; Microchemical Journal, 122, 1, 2015.
- [6] C. M. Belfiore et al.; Archaeometry, 57, 2, 269, 2015.
- [7] E. H. Evans et al.; Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30, 5, 1017, 2015.
- [8] N. Aysal et al.; Journal of Asian Earth Sciences, 45, 201, 2012.
- [9] J. Hefne et al.; International Journal of Physical Sciences, 1, 28, 2008.

The Measuring System by Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS) Which is Being Watched in U-Series Dating

Kang Ryong Il

The accuracy of U-series dating based on inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) is relative error with 0.1~0.3%, which is 3% higher than α -spectrum method's. The sample amount used in mass spectrometry method is about one tenth of that in α -spectrum method and the measuring time is about one 70th of α -spectrum method.

Keywords: ICP-MS, U-series dating