

열 이온화 질량분석기를 이용한 보론 동위원소 비 측정연구

전영신* · 조기수 · 한선호 · 박용준 · 지광용

한국원자력연구소, 원자력화학연구부

대전광역시 유성구 덕진동 150

(2004. 10. 13 접수, 2004. 11. 16 승인)

Study in the Measurement of Boron Isotopes by Thermal Ionization Mass Spectrometer

Young Shin Jeon*, Kih Soo Joe, Sun Ho Han, Yong Joon Park and Kwang Yong Jee

Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute

P.O. Box 105 Yuseong, Daejeon, 305-600, Republic of Korea

(Received Oct. 13, 2004, Accepted Nov. 16, 2004)

요 약 : 보론 동위원소 표준물을 이용하여 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 와 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 합성하고 이로부터 Li_2BO_2^+ (질량 56, 57) 와 Na_2BO_2^+ (질량 88, 89)를 열 이온화 질량분석기를 이용하여 양이온 질량분석법 (PTIMS)으로 측정하였으며 또한 같은 시료를 음이온 질량분석법 (NTIMS)으로 $^{10}\text{BO}_2^-$ 와 $^{11}\text{BO}_2^-$ (질량 42 와 43)를 보론 (질량 10, 11)대신 측정하였다. 이들 방법 간의 정밀도와 정확도를 비교하고, 각각의 방법에서 동중원소 영향이 있는지를 알아보았다. 세 가지 방법 중에 NTIMS 방법이 제일 좋은 결과를 보여주었으며 작은 시료 양으로도 안정된 피크를 얻을 수 있었다. NTIMS 방법으로 지하수 약 5 μL (약 8 ng-B)를 직접시료로 사용하여 보론 동위원소 비를 측정하여 상대 표준편차 0.03%의 결과를 얻었다. 또한 NTIMS-IDMS로 보론을 정량한 결과 $1.65 \pm 0.003 \mu\text{g-B/mL}$ 을 얻었으며 ICP-AES 결과에 비해 좋은 정밀도를 보였다.

Abstract : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ were synthesized with boron isotopic standard material for the measurement of boron isotopes of positive ions (PTIMS) such as Li_2BO_2^+ (mass 56, 57) and Na_2BO_2^+ (mass 88, 89) instead of boron mass 10 and 11. The negative ions (NTIMS) such as $^{10}\text{BO}_2^-$ and $^{11}\text{BO}_2^-$ (mass 42 와 43) were also measured with the same boron isotopic standard material. The precision and accuracy were compared between each method, and prescan of isobaric effect was studied. Good result was obtained from NTIMS method which provided the stable and enough peak intensities with good precision and accuracy. The measurement of boron isotopes were performed in ground water sample with about 8 ng-B (5 μL sample solution) obtained from IAEA for international inter-comparison analysis. The standard deviation was found to be 0.03%. Boron content of this ground water was

* Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-2467 Fax : +82+(0)42-868-8148

E-mail : ysjeon@kaeri.re.kr

measured using the NTIMS-IDMS. The result was 1.65 ± 0.003 ug-B/mL which was better precision compared to the ICP-AES result.

Key words : Boron, Isotope, Mass spectrometer, PTIMS, NTIMS.

1. 서 론

보론은 금속원소 중 리튬 다음으로 가벼운 원소이며 ^{10}B 과 ^{11}B 이 각각 약 19.8% 와 80.2%의 자연존재 동위원소 비를 갖는다.¹ 이들의 열중성자 흡수단면적이 ^{10}B 은 3837 barn을 ^{11}B 은 0.005 barn을 갖으며 자연존재 비의 보론은 752 barn이다. 이와 같이 각 동위원소들의 핵적 특성이 크게 달라 ^{10}B 이 농축된 보론 카바이드는 원자로 중성자 제어봉으로 사용된다.² 지하수나 강수 등에 존재하는 보론 농도는 50 ng/mL 이하인데 반하여 해수, 가정폐수, 쓰레기 매립장 침출수 그리고 연소배기 가스의 석탄재 침출용액 등은 지하수나 강수보다 높기 때문에 수질의 오염원을 찾는 등의 수계 (aquatic system)를 추적 연구하는데도 유용하다.^{3,5} 또한 핵반응과 관련하여 중성자 수를 세는 데에 이용될 뿐만 아니고, BNCT (Bom Neutron Capture Therapy)로 악성 뇌종양 치료에 이용하기위하여 많은 연구가 진행 중에 있다. 보론이 중성자를 받아 ^7Li 과 α 입자가 생성되는데, 여기서 α 붕괴로 얻어지는 에너지를 종양치료에 이용하는 방법이다. 따라서 어떠한 형태의 보론 화합물이 정상세포 보다 악성종양에 더 많이 축적되는지와 어느 정도 세기를 갖는 열중성자를 조사할 것인지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 정상세포에는 가능한 한 방사성을 작게 쪼이고, 선택적으로 악성종양에 많은 선량을 가하여 효과적 치료를 하기위하여서 이다.⁶⁻¹⁰

이상과 같은 이유로 보론 동위원소 비의 정확한 측정은 중요하다. 보론 동위원소는 두 개의 자체 질량을 비교할 때 상대적으로 질량차이가 크기 때문에 질량분석 중 fractionation effect가 크게 나타나며, 또한 질량분석기 자장의 선택 폭이 매우 좁아 시스템의 안정성이 크게 중요시 된다. 질량이 작은 원소들의 경우가 큰 원소들의 질량비를 구하는 것 보다 어렵다. 따라서 이러한 문제점들을 줄이기 위하여 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 또는 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 합성하여 각각 Na_2BO_2^+ , Cs_2BO_2^+ , Li_2BO_2^+ 와 같은 질량이 큰 이온이 생성되도록 하여 측정하는 방법들이 연구되었다.¹¹⁻¹³ 그러나 이들을 이용한 동위원소

비 측정은 낮은 이온화 효율로 인한 비교적 많은 시료 양이 필요하며 화학조작이 번거롭다. 또한 조작과정 중 주위 환경으로부터 동위원소 비 측정에 영향을 줄 수 있는 오염소지가 있는 단점이 있다.

Duchateau, De Bievre, Zeininger and Heumann 등^{14,15}은 $^{10}\text{BO}_2^-$ 와 $^{11}\text{BO}_2^-$ 음이온을 측정하는 방법 (NTIMS)으로 작은 시료 량으로 좋은 측정결과를 얻었다. 이들은 NTIMS를 이용하여 ~ 1900 °C 온도에서 BO_2^- 을 검출하였으며 boric acid를 시료로 하여 이온생성 촉진제로 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$, 또는 NaNO_3 를 시료와 함께 사용하여 필라멘트의 일합수를 낮추어 이온생성 효율을 높였고, 또한 보론 동위원소 비 측정에서 일반적 필라멘트 온도인 1900 °C를 950-1000 °C로 내릴 수 있었다.¹⁶ 필라멘트 온도를 내려 측정 한다는 것은 fractionation effect를 감소시킬 수 있기 때문에 중요하다.

Hemming¹⁷등은 NTIMS로 보론의 동위원소 비 측정을 보론이 제거된 바닷물을 이온생성 안정 촉진제로 이용하여 정확도와 정밀도를 높일 수 있었다. 일반적으로 이온생성 촉진제로 용융액을 주로 사용하게 되는데, 이런 경우 이온이 많이 생성되기는 하지만 fractionation effect가 시간에 따라 급격히 일어나는 단점이 있다. 그러나 바닷물을 사용하였을 때는 복잡한 전해질의 영향으로 시간에 따른 급격한 변화가 일어나지 않음을 알았다.

양이온을 측정하는 방법 (PTIMS) 보다 NTIMS를 이용하여 보론 동위원소 비를 측정하는 큰 장점은 PTIMS에서는 밀리그램 정도의 많은 시료 량이 필요하나 NTIMS는 나노그램 정도의 시료로도 충분한 이온피크가 오랜 동안 지속되어 정확도와 정밀도 측면에서 PTIMS를 능가하는 결과를 얻을 수 있는데 있다.

본 연구에서는 NIST, SRM-951 (KRISS, CRM No.105-07-020) 보론 동위원소 표준물을 시료로 하여 리튬표준 동위원소용액 (LiOH) 과 붕산용액 (H_3BO_3)을 양론적으로 섞어 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 만들고 이로부터 Li_2BO_2^+ (질량 56, 57)을 측정하는 방법과, 또한 NaOH 와 붕산용액을 섞어 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 만들고 이로부터 Na_2BO_2^+ (질량 88, 89)를 ^{10}B 과 ^{11}B 대신 측정하는 양이온 측정 방법과 H_3BO_3 로

부터 직접 BO_2^- (질량 42, 43)을 측정하는 음이온 측정 방법으로 보론의 동위원소 비를 구하고 이들 방법 간의 정밀도 및 정확도를 비교하였다. 또한 각각의 방법에서 있을 수 있는 동위원소의 영향을 살펴보았다. 이러한 방법들 중 우수한 결과를 보인 NTIMS 방법을 이용하여 지하수 (IAEA 국제상호 비교시험 시료)를 전처리 없이 직접 점적하여 보론 동위원소 비를 구하고 IDMS를 이용한 보론 정량 값과 ICP-AES에 의한 정량 값을 비교하고자 하였다.

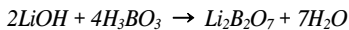
2. 실험

2.1. 측정기기

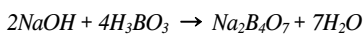
질량분석기는 90° magnet sector를 갖는 Finnigan MAT 262 multi-collector thermal ionization mass spectrometer를 사용하였다. 질량분석에 사용한 필라멘트는 레늄 (rhenium) double 필라멘트 (0.025×0.75 mm)로 양쪽 필라멘트 간격은 1 mm 정도였다. 사용한 필라멘트들은 진공 중에서 4 A로 30 분 동안 가열하여 불순물을 제거 (degassing)한 후 사용하였다.

2.2. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 와 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 합성

리튬 동위원소 표준물은 한국표준과학원으로부터 구입한 Li-6/Li-7, 검정값이 0.08137 ± 0.00034 인 리튬수용액 (KRISS, CRM No. 105-07-090)을 사용하였으며, 보론 표준 동위원소 역시 한국표준과학원으로부터 구입하여 아래 식에 나타낸 것처럼 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 합성하여 질량분석 시료로 사용하여 Li_2BO_2^+ (질량 56, 57)을 ^{10}B 과 ^{11}B 대신 측정하여 얻어진 값으로부터 보론 동위원소 비를 얻었다.



실험에 사용된 모든 시약들은 질산 및 염산은 Merck 사 제품으로 초 순수 시약을 사용 하였다. 보론 동위원소 표준물은 KRISS, CRM No.105-07-020과 NaOH 용액을 이용하여 아래 식에 나타낸 것처럼 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 합성하고 이를 질량분석 시료로 사용하였다.



88 ($\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+$)과 89 ($\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+$)를 ^{10}B 과 ^{11}B 대신 측정하여 얻어진 값으로부터 보론 동위원소 비를 얻었다.

2.3. 질량분석에 의한 보론 동위원소 비 측정

2.3.1. 양이온 질량분석법

양이온 측정방법에 의한 보론 동위원소 비 측정은 Na-23, K-39, Sr-88, Nd-142, Re-187, U-238의 7개 원소를 이용하여 질량 검정 (mass calibration)을 수행한 후에 측정하였다. 양이온 측정방법을 이용한 보론의 질량분석은 LiOH와 H_3BO_3 용액을 화학 양론적 ($\text{Li} : \text{B} = 1 : 2$)으로 섞어 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 합성한 다음 Li_2BO_2^+ 질량 56 및 57을 또한 NaOH 용액과 H_3BO_3 용액을 섞어 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 만들고 이것으로부터 Na_2BO_2^+ 질량, 88 ($\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+$), 89 ($\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+$)를 ^{10}B 과 ^{11}B 대신 측정하였다.

사용한 필라멘트들은 진공 중에서 4 A로 30 분 동안 가열하여 불순물을 제거한 후 사용하였고, 1 μL 피펫을 이용하여 1~2 μL 를 점적하고, 0.7 A 전류를 흘려 건조시킨 후 1.5 A로 올려 10 초간 가열하여 이온화 챔버에 넣고 질량분석을 수행하였다. 충분한 진공 ($< 2 \times 10^{-7}$ torr)이 되도록 한 후 가속전압을 10000 V로 하여 이온화필라멘트 전류를 서서히 2 A까지 올리고, 증발필라멘트를 0.8 A로 하여 10 분을 기다린 뒤에 다시 이온화필라멘트 전류를 3.5 A로 하고 증발필라멘트를 0.05 A씩 올려 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 으로부터 Li_2BO_2^+ 또는 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 으로부터 Na_2BO_2^+ 이온이 나타나도록 하였으며, 일반적으로 각각의 질량분석에서 질량 57 및 89 피크가 먼저 확인되었다. 이온빔 조절을 통하여 이온수집기에 정확히 들어가도록 한 후 바탕 값으로 56.5 와 88.5를 기준으로 하여 패러데이 컵 (다중 이온수집기) 2 개를 지정하여 질량 56 과 57 (88과 89)의 피크 크기를 측정하는 방법으로 동위원소 비를 측정하였다.

2.3.2. 음이온 질량분석법

본 실험에서 음이온 측정방법을 이용하기 위하여 질량분석기의 자장과 고전압 극성을 바꾸어 주었으며, 보론의 질량분석을 위하여 $\text{B} : 1 \text{ g/L}$, $\text{Cl}^- : 1 \text{ g/L}$, $\text{Br}^- : 5 \text{ g/L}$, $\text{I}^- : 10 \text{ g/L}$ 용액을 만들어 35 = Cl^- , 43 = BO_2^- , 79 = Br^- , 81 = Br^- , 127 = I^- , 235 = ReO_3^- 를 이용하여 질량검정을 수행한 후 측정하였다. 이외의 기타 질량측정 방법은 양이온 측정 방법과 같았다. B-10 과 B-11이 각각 99%가 농축된 두개의 표준물 시약 (Aldrich 사)을 섞어 B-10의 농축도가 대략 30%가 되도록 시료를 준비하여 보론의 중성자 핵반응을 이용한 알파트랙 측정 결과와 TIMS를 이용한 측정결과를 상호 비교하였다. 또

한 국제 지하수 분석 비교시험에 사용하였던 지하수 시료 (IAEA)를 별도의 전처리 없이 직접 필라멘트에 접착하여 NTIMS 측정방법으로 보론 동위원소 비를 측정하였다.

2.4. IDMS에 의한 보론 정량

IAEA 국제비교시험 지하수 1 mL를 취하여 정확히 무게를 달고 여기에 보론 스파이크 용액, KRISS No. 405-B-1을 정확히 무게를 달아 넣어 충분히 혼합 되도록 한 후 이를 5 μ L을 레늄필라멘트에 올려 음이온 측정방법으로 보론 동위원소 비를 측정하여 IDMS 계산식에 따른 보론 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PTIMS

3.1.1. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

질량 56, 57의 비가 재현성 있게 측정되어지는 측정 횟수는 시료양과 필라멘트에 전류를 가해주는 정도와 시간 등에 의존되며, 본 실험에서 얻어진 안정한 측정 횟수는 100회 이상 가능하였다. ^{17}O 는 0.0037%, ^{18}O 는 0.2044%의 존재 비를 갖는데 이를 무시한다 해도 이는 표준 동위원소 보론이 갖는 측정오차나 산소 질량 17과 18의 존재비의 표준물의 측정오차가 O-18은 10%, O-17은 5%를 갖는 것을 감안할 때 이들로부터 오는 영향이 측정오차범위 내에 있기 때문에 큰 문제가 되지 않는다.¹⁸ 따라서 이들로부터 오는 오차는 보정하지 않았다. 한 불럭 당 20회를 측정하였으며 이때 얻어지는 56과 57 피크들을 Fig. 1에 보였다. $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 측정은 질량 56과 57 피크 크기(I)의 상대적 비로부터 계산할 수 있다. 이론적으로 질량 56/57의 존재 비는 다음과 같은 모든 생성 가능한 동위원소들을 고려할 수 있다.

$$\frac{I_{56}}{I_{57}} = \frac{(B+2L+4LBR_{17}+2L^2R_{17}+L^2BR_{17}^2+2L^2BR_{18})}{(1+4LR_{17}+2BR_{17}+L^2R_{17}^2+2LBR_{17}+2L^2BR_{17}R_{18}+2L^2R_{18}+4LBR_{18})}$$

여기서 B는 시료 중에 $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, L은 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$, R17과 R18은 각각 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 와 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 를 나타낸다. 만일 여기서 ^{17}O 와 ^{18}O 이 영향을 미치는 정도가 미미하기 때문에 이를 무시하면 질량 56과 57이 나올 수 있는 경우로 56인 경우 $^6\text{Li}^7\text{Li}^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$ 와 $^7\text{Li}^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$ 가 있고, 57

의 경우는 $^7\text{Li}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$ 가 있을 수 있다. 따라서 위의 식에서 R이 들어 있는 항을 소거하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\frac{I_{56}}{I_{57}} = 2L + B$$

윗 식으로부터 L을 알면 측정된 I_{56}/I_{57} 로부터 B를 계산할 수 있으며, B를 알면 L을 계산할 수 있게 된다.¹⁹

본 실험에서 pyrometer를 이용하여 측정된 필라멘트 온도는 1100 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 이때 증발 필라멘트와 이온 필라멘트의 전류는 각각 1000 mA와 2000 mA이었다.

각각의 다른 필라멘트를 사용하여 8회 시료를 측정 한 결과를 Table 1에 나타내었다. 불순물로 철(Fe)이 존재하게 되면 질량 56, 57에 영향을 주게 되며, 칼륨(K)이 존재하게 되면 K-41과 O-16이 질량 57에 영향을 줄 수 있다. 이의 동위원소의 영향은 Fe의 경우 질량 54, 58의 피크로 확인할 수 있으며, 57에 영향을 줄 수 있는 K-41과 O-16은 K-39와 O-16인 질량 55로 확인할 수 있다. 본 실험에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 질량 54와 55 위치를 확인함으로써 Fe와 K의 영향이 없음을 알 수 있었다.

Table 1. Results of Li_2BO_2^+ , 56 and 57 ratio in boric acid sample

Sample	56/57 ratio	standard deviation
1	0.41343	0.00007
2	0.41324	0.00007
3	0.41313	0.00006
4	0.41334	0.00008
5	0.41324	0.00006
6	0.41334	0.00009
7	0.41329	0.00006
8	0.41323	0.00005
Average	0.41329	0.00007

앞에서 설명한 계산식을 이용하여 측정된 56/57 비를 넣어 보론 동위원소 비를 구하면 B-10/B-11= 0.25055의 값이 얻어진다. 이 값은 시료로 사용한 보론 동위원소 표준물은 KRISS, CRM No. 105-07-020 인증 값과 비교하여 1.3% 높은 값이다. 그러나 정밀도면에서는 상대표준편차 0.02% 내에 일치하는 결과를 보였다.

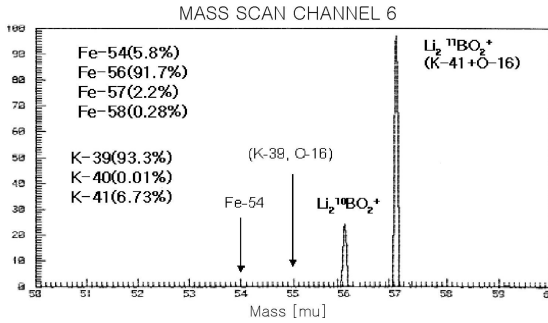


Fig. 1. The result of mass scan of Li_2BO_2^+ for the boron isotope measurement.

3.1.2. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 으로부터 Na_2BO_2^+ 이온의 $88(\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+)$, $89(\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+)$ 를 측정하게 되는 경우 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 이용하는 것 보다 더 편리하다. 이 이유는 Na의 경우 mono isotope element 이기 때문에 합성으로부터 오는 별도의 계산 과정이 필요 없고 잘못 측정될 요소가 적기 때문이다. 이 방법에서 특별히 주의해야 할 점은 Sr이 불순물로 존재하게 되면 Sr-88 질량이 동위원소로서 영향을 미치게 된다. 본 실험에서 질량 스캐닝 결과를 Fig. 2에 보였으며, 질량 86의 Sr 피크가 보이지 않는 것으로 볼 때 Sr의 동위원소 영향은 없는 것으로 확인 할 수 있었다. 그러나 질량 87에서 작게 보이는 피크는 Rb-87의 영향으로 생각되며, 이는 보론 동위원소 측정에 영향을 주지 않는다. 여기서도 역시 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 측정 때와 마찬가지로 산소가 갖는 동위원소 비에 의한 영향은 별도로 고려하지 않았다.

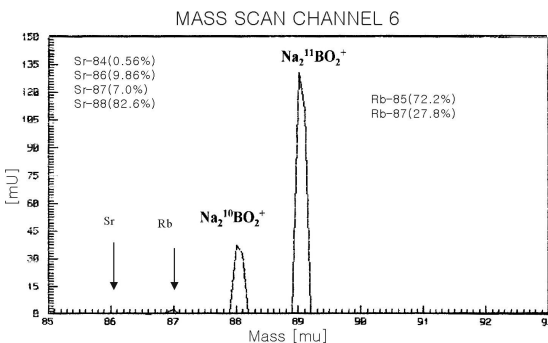


Fig. 2. The result of mass scan of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ for the boron isotope measurement.

Table 2.에 KRISS, CRM, No. 105-07-020을 이용하여

$88(\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+)$ 과 $89(\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+)$ 를 측정하여 얻은 결과를 나타내었다. 결과에서 보듯이 표준편차는 좋았으나 정확도 측면에서 평균 약 0.2% 정도 높은 결과를 보였다. 또한 Table 3에 ^{10}B 과 ^{11}B 이 각각 99% 이상 농축된 시약, Aldrich 회사제품을 섞어 ^{10}B 의 농축도가 약 30% 정도 되도록 만들고 이를 보론의 핵반응에 따른 알파트랙 측정법에 의한 결과와 TIMS에 의한 결과를 상호 비교한 결과 TIMS 결과가 재현성, 정밀도 등에서 알파트랙 기법보다 좋은 결과를 보였다.

Table 2. Results of measurement for the SRM boron isotope standard at mass 88 and 89

Number of Measurements	88/89($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)	Standard Dev.
Certified Value	0.2473	0.0002
1	0.2477443	0.000087
2	0.2477226	0.000142
3	0.2477397	0.000148
4	0.2477968	0.000142
5	0.2477683	0.000108
Mean	0.2477543(19.856%, B-10)	0.000125

Table 3. Results of boron isotope ratio measurement for the mixture sample at mass 88 and 89

Number of Measurements	88/89($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)	Standard Dev.
1	0.413998	0.000056
2	0.413822	0.000229
3	0.413909	0.000252
4	0.413701	0.000345
5	0.413909	0.000585
Mean	0.413867(29.27%, B-10)	0.000293

보론의 핵반응에 따른 알파트랙 측정법 ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$):
 0.41383 ± 0.04876

3.2. NTIMS

뜨거운 금속표면에서 음이온의 형성과 관련한 이론은 아래에 나타낸 수정된 Saha-Langmuir equation으로 설명된다.

$$B^- = \frac{N^-}{N^0 + N^+} = \left[1 + \frac{g^-}{g^+} \exp \frac{W - EA}{KT} \right]^{-1}$$

여기서 B는 ion yield, +, -, 그리고 o는 각각 positive, negative, 그리고 neutral을 나타낸다. W는 electron work function, K는 Boltzman constant, N는 number of ions, g는 statistical weights, EA는 electron affinity를 그리고 T는 temperature를 나타낸다. 위 식에 의하면 많은 이온의 생성을 위하여는 사용 필라멘트의 일함수는 낮아야 하고 분석되는 원소의 전자친화도는 높아야 한다. 일반적으로 필라멘트 재질은 Re, Pt, W 그리고 Ta 등이 이용 된다. 이온화 효율을 높이기 위하여 시료를 점적할 때 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_2$, 또는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 를 소량 첨가하여 줌으로써 필라멘트의 일함수를 낮추어 이온 생성효율을 높일 수 있다. 음이온질량분석에 의한 보론 동위원소 비 측정에서는 양이온질량분석법과 달리 양론적 합성을 하지 않아도 측정이 가능할 뿐만 아니라 미량의 시료에도 적용 가능한 방법으로 알려져 있다. 또한 양이온질량분석법을 이용한 Li_2BO_2^+ 이온의 56 및 57의 경우 Fe 동위원소의 동중원소영향을 주의 하여야 하며, Na_2BO_2^+ 이온의 88($\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2^+$), 89($\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2^+$)를 이용할 경우는 Sr의 동중원소를 조심해야 하는데 반하여, $^{10}\text{BO}_2^- = 42$, $^{11}\text{BO}_2^- = 43$ 의 음이온질량분석법을 이용할 경우는 동중원소의 방해가 없기 때문에 더욱 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다.

Fig. 3에 $^{10}\text{BO}_2^- = 42$, $^{11}\text{BO}_2^- = 43$ 의 질량 피크를 보였다. 산화마그네슘(MgO) 불순물이 질량 42에 영향을 줄 수 있으나 본 실험에서는 질량 41(25+16)에서 피크가 없는 것으로 볼 때 Mg에 의한 동중원소의 영향이 없었음을 알 수 있었다. 측정결과 표준물 검증 값과 거의 일치하는 좋은 결과를 보였으며 측정 표준편차 역시 제일 우수한 결과를 보였다. 측정방법에 따른 결과를

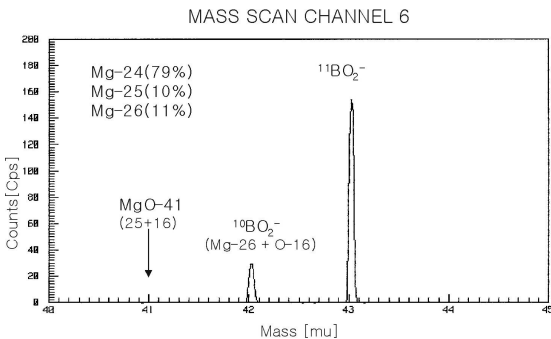


Fig. 3. The result of mass scan of BO_2^- for the boron isotope measurement.

종합적으로 Table 4에 나타내었다. 또한 IAEA 주관 국제비교분석 지하수 시료를 아무런 전처리 없이 직접 필라멘트에 5 μL 를 올려 음이온질량분석법으로 측정된 결과 충분히 안정된 이온피크로 0.24905 ± 0.00007 결과를 얻었다.

3.3. IDMS에 의한 보론 정량

$$C_x = C_y \cdot \frac{M_x}{M_y} \cdot \frac{W_y}{W_x} \cdot \frac{R_y \cdot R_b}{R_b \cdot R_x} \cdot \frac{\sum_x R_i}{\sum_y R_i}$$

C_x : 시료 중 B 농도

C_y : 스파이크 B 농도

M_x : 시료 중 B 평균원자량

M_y : 스파이크 중 B 평균원자량

W_y : 스파이크 취한 무게

W_x : 시료 취한 무게

R_y : 스파이크 중 B-10/B-11

R_b : 섞은 시료 중 B-10/B-11

R_x : 시료 중 B-10/B-11

$\sum_x R_i$: 시료 중 B-11를 포함한 각 동위원소 비의 합

$\sum_y R_i$: 스파이크 중 B-11를 포함한 각 동위원소 비의 합

측정된 동위원소 비를 이용하여 위의 식으로 계산한 결과 $1.65 \pm 0.003 \mu\text{g/mL}$ 을 얻었다. IAEA 지하수 성분 분석 국제비교시험에 참여한 국가들 중 보론 정량에 분석결과를 낸 나라는 3개국으로 이들 평균값은 1.714 ± 0.101 이었으며²⁰ 사용된 기기는 ICP-AES와 ICP-MS이었다. 측정결과에서 IDMS 측정값이 이들 평균값에 비하여 약간 작게 나왔으며 정밀도는 IDMS 결과가 더 좋게 나왔다.

4. 결 론

KRISS boron 동위원소 표준물(CRM)에 대하여 양이온 동위원소 비 측정법으로 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 와 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 합성한 다음 Li_2BO_2^+ 질량 56 및 57과 Na_2BO_2^+ 질량 88, 89를 ^{10}B 과 ^{11}B 대신 측정하였다. 또한 같은 시료를 사용하여 음이온 동위원소 비 측정법을 이용하여 직접 H_3BO_3 으로부터 BO_2^- 이온, 질량 42와 43을 측정하였다. 이상 세 가지 방법으로 측정된 결과를 Table 4에 나타내었으며 이들 방법 중 음이온질량분석법을 이용한

Table 4. Comparison of results according to method of isotope measurement for the KRISS CRM boron standard solution

Mode	B-10/B-11	Bias % *	St. error(2σ) atom %	Sample amount
KRISS(CRM) Certified Value	0.2473	0	0.016	
Positive	Li ₂ BO ₂ ⁺ (56, 57)	0.2505	1.29	≅ mg
	Na ₂ BO ₂ ⁺ (88, 89)	0.2477	0.16	≅ mg
Negative	BO ₂ ⁻ (42, 43)	0.2475	0.08	10 ng

* [(Meas. Value - Cert. Value)/Certi. Value] x 100

방법이 다른 방법들에 비하여 간편하고 작은 시료량으로도 좋은 분석결과를 보였다. 또한 음이온질량분석법을 이용한 IDMS 방법으로 지하수를 직접 사용하여 보론을 정량하였다. ICP-AES 와 IDMS를 이용하여 측정 한 결과 각각 1.714 ± 0.101 과 1.65 ± 0.003 µg/mL로 나왔으며 3.7% 정도 차이를 보였으며, 정밀도면에서 IDMS 방법이 좋은 결과를 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. P. De Bievre and P.D.P Taylor, *Int. J. Mass Spectrom, Ion Processes*, **123**, 149(1993).
2. K. E. Grilchrist, S. D. Preston, *High-Temp. High-Press.*, **11**, 643(1979).
3. Vengosh, A., Heumann, K. G., Juraske, S., Kasher, R., *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1968-1974(1994).
4. Bassett R. L., Buszka, P. M., Davidson, G. R., Chong-Diaz, D., *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2915-2922(1995).
5. Barth, S. *Water Res.* **32**, 685-690(1998).
6. H. Hatanaka, K. Sano, H. Yasukochi, *Progress in Neutron Capture Therapy for Cancer, Plenum Press, New York*, 561-568(1992).
7. R. Zamenhof, E. Redmond H, G. Solares, D. Katz,

- K. Riley, S. Kiger, O. harling, *Int. J. radiat. Oncol. Biol. Phys.* **35(2)**, 383(1996).
8. Buchar, E.; Bedna, S.; Gruner, B.; Walder, P.; Strouf, O.; Janku,I., *Cancer Chemother. Pharmacol.* **29**, 450-454(1992).
9. Laramore G. E., Wootton, P., Livesey J. C., Wilbur D. S., Risler R., Phillips M., Jacky J. Bucholtz T. A., Griffin T. W., Brossard S, *Int. J. Rad. Onc. Bio. Phys.*, 28 1135-1142(1994).
10. Sodium in Patients with Malignant Brain Tumors, *Int. J. radiat. Oncol. Biol.Phys.* **41(3)**, 631-638 (1998). B. Larsson, *Advances in Neutron Capture Therapy*, Vol.1, Elsevier, Amsterdam, 39-45(1977).
11. Spivak, A.; Admond, J. M., *Anal. Chem.*, **58**, 31-35(1986).
12. Michiels, E.; de Bievre, P., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 265-272(1973).
13. Lui-Heung chan, Lithium Isotope Analysis by TIMS of Lithium Tetraborate, *Anal. Chem.*, **59**, 2662-2665(1987).
14. Duchateau, N. L., De Bievre, P., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **54**, 289-297(1983).
15. Zeininger, H., Heumann, K. G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **48**, 377-380(1983).
16. Heumann, K. G., Zeininger, H. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **67**, 237(1985). S. Barth, *Chem. Geol.*, **143**, 255(1997).
17. N. G. Hemming, G. N. Hanson, *Chem. Geol.*, **114**, 147(1994).

18. Arthur, M. A. Anderson, T. F., Kaoian, I. R.,
Velzer, J. Land, L. S., SEPM Short Course No. 10,
Dallas, Ch. 1(1983).
19. 조기수, 최광순, 한선호, 서무열, 전영신, 최계천, 김
영복, 김종구, 김원호, IAEA 지하수성분분석 비교시
험, **KAERI/TR-2566**, 9(2003).

K C I