

열이온화 질량분석기를 이용한 Gd 동위원소 측정에서 동중원소 영향

전영신★ · 박종호 · 조기수 · 한선호 · 송규석

한국원자력연구원

(2009. 8. 5. 접수, 2009. 10. 9. 승인)

The isobaric effect on the measurement of Gd isotopes by thermal ionization mass spectrometry

Young-Shin Jeon★, Jong-Ho Park, Kih-Soo Joe, Sun-Ho Han and Kyuseok Song

Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Duckjin-dong, Yuseong-Gu, Daejeon, Korea

(Received August 5, 2009; Accepted October 9, 2009)

요약: 열 이온화 질량분석기를 이용한 가돌리늄 동위원소 비 측정에서 동중원소 영향에 대하여 실험했다. 특히 $^{155}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ 측정값은 자연 동위원소 비 보다 높게 측정될 뿐만 아니라 시간에 따라 이 비가 감소하는 현상을 보였다. 이것은 Gd 시료 중 미량의 La 불순물이 산화상태($^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$, $m/z=155$)로 존재하여 ^{155}Gd 동위원소에 동중원소 영향을 미쳐 이의 측정값이 높게 나오는 현상으로 판단된다. 또한 Gd 보다 La이 용융점과 이온화 에너지가 낮기 때문에 초기에 LaO^+ 가 많이 생성되고 시간에 따라 소멸되므로 $^{155}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ 값이 감소하는 것으로 생각된다. 레늄필라멘트 중 Gd 동위원소에 영향을 주는 불순물로 $\text{Ba}(\text{BaO}^+)$, $\text{Ce}(\text{CeO}^+)$, $\text{Sm}(\text{SmO}^+)$, $\text{La}(\text{LaO}^+)$ 그리고 K_4^+ ($m/z=156$) 클러스터 등이 있는 것으로 확인되었으나, 이러한 원소들은 필라멘트를 진공 가열시켜 줌으로 동중원소 영향을 없앨 수 있었다. 또한 La, Ce, Ba 등에 의한 동중원소 영향이 매우 크기 때문에 이런 시료는 Yb, Sm, Dy, Er, Lu 등의 방해원소가 없거나 극히 작다면 Gd^+ 금속이온을 직접 측정하는 것 보다 산화상태인 GdO^+ 이온으로 동위원소 비를 측정하고 산소 동위원소 비를 보정해 주는 방법을 사용함으로써 동중원소 영향을 피할 수 있는 방법임을 알 수 있었다.

Abstract: A study was performed to investigate the isobaric effects of impurities in isotope measurement of gadolinium by TIMS. Especially, the ratio of $^{155}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ showed the higher value than that of natural gadolinium and also decreased as the measuring time increased. This phenomenon is considered to be due to the oxide form of La (LaO^+ , $m/z=155$) causing to create a serious bias on the measurement of ^{155}Gd abundance by La as an impurity, and due to LaO^+ produced more than the Gd^+ in the early time which disappears as the time goes on because of lower melting point and ionization potential of La than Gd. Although isobaric effects from $\text{Ba}(\text{BaO}^+)$, $\text{Ce}(\text{CeO}^+)$, $\text{Sm}(\text{SmO}^+)$, $\text{La}(\text{LaO}^+)$, and K_4^+ ($m/z=156$)-cluster were detected even when blank rhenium filaments were used, these could be avoided by preconditioning(baking out) the filament. And we found that

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8902 Fax : +82-(0)42-868-8148

E-mail : ysjeon@kaeri.re.kr

the measurement of GdO^+ instead of Gd^+ is more suitable in avoiding the isobaric effect from impurities such as La, Ce and Ba in the measurement of Gd isotope only in case of absence or extremely low level of Yb, Sm, Dy, Er, Lu.

Key words : gadolinium, isotope, isobaric effect, lanthanum

1. 서 론

가돌리늄(Gd: gadolinium)은 원자번호 64, 원자량 157.25를 갖는 주기율표 제 3족 란탄족에 속하는 희토류 원소로서 7개의 안정 동위원소, 즉, ^{152}Gd , ^{154}Gd , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{158}Gd , ^{160}Gd 가 있으며, 이들 자연 동위원소 존재 비는 각각 0.20, 2.18, 14.80, 20.47, 15.65, 24.84, 및 21.86% 이다.¹ 이들 동위원소 특성은 홀수 질량(m/z)을 갖는 ^{155}Gd 와 ^{157}Gd 의 경우, Gd 전체 동위원소의 약 30% 정도를 차지하며 열중성자 포획 단면적이 각각 60,900 barn과 254,000 barn으로 자연 중에 있는 중성자를 흡수체 중 열중성자 포획 단면적이 제일 크다.² 또한 ^{152}Gd 와 ^{154}Gd 는 열중성자 흡수 단면적이 각각 735 barn과 85 barn²으로 작지만 핵연료 중에 남아 중성자를 포획하여 $^{153}Gd(\sigma_{n,\gamma}=36,000 \text{ barn}, T_{1/2}=216 \text{ d})$ 과 ^{155}Gd 를 생성하므로 중성자 포획에 영향을 크게 미친다. 이 외에 짝수를 갖는 동위원소들은 약 70% 정도로 이들은 0.8~2.2 barn의 열중성자 포획 단면적을 갖는다. 따라서 가돌리늄 동위원소들은 원자력 산업과 연구에 많이 이용된다. 대표적으로 산화 가돌리늄(Gd_2O_3)을 산화우라늄(UO_2)에 3~10 (wt.%)를 섞어 만든 연료봉을 원자로 제어 독물질(burnable poison)로 이용한다.³ 또한 연구 목적으로 핵반응에서 생성되는 중성자속(neutron flux)을 측정하는데 이용되는데 이는 중성자 흡수 단면적이 다른 어떤 원소보다도 크기 때문이다. 따라서 이의 이용과 효율을 극대화하기 위해 홀수 가돌리늄 동위원소를 레이저 등을 이용한 분리 농축 실험이 행해지고 있다.⁴ 특히 Gadolinium Zirconate라는 합금은 방사능을 가지고 있는 플루토늄을 약 3000년 이상 안전하고 효율적으로 보관할 수 있다는 연구 결과를 발표하고 있어 사용 후 핵연료 및 방사성 폐기물 관리 보관에 Gd의 이용에 큰 관심을 갖게 되었다.⁵ 플루토늄 중 동위원소 비가 가장 큰 ^{239}Pu 의 방사능 반감기는 24,500년이며 Gadolinium Zirconate 재질을 사용하여 만든 방사능 차폐체 또는 보관 용기는 플루토늄에서 발생하는 방사능을 견딜 수 있는 특성을 가지고 있다. 플루토늄 폐기물을 장기간 보관시킬 수 있

는 수단과 방법에 대해서 수십년간 연구가 계속적으로 수행되고 있는데 향후 원자력 에너지의 사용이 증가될 것에 대비하여 이의 폐기물 저장 방법에 대한 연구도 활발해질 것으로 보인다.

가돌리늄을 이용한 산업 및 연구 목적 달성을 위해 정확한 가돌리늄 동위원소 비 측정은 필수다. 따라서 많은 과학자들이 Gd 동위원소 비 측정법을 연구하였는데, Engster 등⁶은 토양 중 존재하는 Ba이 BaO^+ 로서 Gd 동위원소 측정에 동중원소 영향을 미치는 것을 알았다. Heumann 등⁷은 금속 이온(Gd^+)과 금속 산화물(GdO^+)의 비는 필라멘트 온도에 의존함을 실험으로 밝혔으며, 이온화 에너지와 필라멘트 일함수와는 별개로 원소 이온의 생성은 MeO 분리 에너지에 의해 영향을 받는다고 밝혔고, BaO^+ 에 의한 방해는 복잡하고 피하기 힘들다는 것을 밝혔다. 가돌리늄 동위원소 비 측정에 동중원소 영향을 주는 산화 희토류 원소들의 생성을 억제하기 위하여 환원제 역할을 하는 수소⁸ 또는 프로판가스를 이온화 챔버에 흘려주는 실험을 하였으며, 벤젠, 콜로이드 형태의 그라파이트를 사용하기도 하였다.⁹ Gautier 등¹⁰은 환원제로 콜로이드 카본(Aquadag)을 필라멘트에 올린 후 시료를 올리고 다시 콜로이드 카본을 올리는 샌드위치 타입으로 만들어 BaO^+ 와 K_4^+ (cluster) 영향을 받지 않고 금속 이온(Gd^+)으로 안정되게 동위원소 비를 측정하였다. Dubois 등¹¹은 50 ng 시료를 사용하여 전체 시료를 측정하는 방법(total evaporation method)을 이용하였으며, 이 조건에서 GdO^+/Gd^+ 비는 10^{-4} 보다 작은 값을 보였다. 최근에 Hidaka 등¹²은 3중 필라멘트(Ta-Re-Ta)를 이용하여 Ta 필라멘트에 시료를 올려 Gd^+ 생성을 크게 높였으며 따라서 GdO^+ 은 8×10^{-13} A로 매우 작았다.

본 실험은 가돌리늄 동위원소 비 측정에 영향을 주는 동중원소들을 실험하였다. 금속 가돌리늄 시료에 대한 동위원소 비 측정 시 $^{155}Gd/^{158}Gd$ 값이 측정 시간에 따라 감소되는 경향과 실제 예기치 않는 값들이 얻어지는 원인을 알아내기 위하여 실험하였으며, 특히 시료에 포함될 수 있는 불순물 중 La이 LaO^+ 로 ^{155}Gd 에 미치는 영향을 실험하였다.

2. 실험

동위원소 비 측정에 사용된 기기는 Finnigan MAT 262 열이온화 질량분석기였으며, Faraday Cup 다중 검출기를 사용하였다. Gd 동위원소 7개를 동시에 측정하는 방법으로 사용한 필라멘트는 레늄 이중필라멘트였다. 필라멘트에 들어있는 불순물이 가돌리늄 동위원소 비 측정에 미치는 영향을 알아보기 위해 레늄필라멘트 자체에 대한 바탕값 측정을 자장을 변화시켜 주며 질량(m/z)신호를 스캔하였다. 또 다른 필라멘트에는 초 순수 1 M 질산용액 1 μ L를 올려 대기 중에서 2 A의 전류를 흘려 필라멘트에 존재할 수 있는 불순물이 산화되도록 한 후 Gd 동위원소 질량영역을 스캔하였다. 시료에 함유된 불순물 분석을 위해 ICP-AES를 이용하여 동중원소로 영향을 미칠 수 있는 원소들을 분석하였다. Gd 동위원소 측정시 산화상태로 동중원소로 영향을 줄 수 있는 Ba, La, Ce, Pr, Nd의 표준물을 일정량 필라멘트에 올려 Gd 동위원소 측정에 이들 산화물이 어떤 동중원소 영향을 주는지 실험하였다. K_4^+ ($m/z=156$) 클러스터로서 ^{156}Gd 에 영향을 주는지를 알아보기 위하여 KNO_3 용액을 필라멘트에 올려 질량($m/z=156$) 위치에 피크가 나타나지를 실험하였다. La 양에 따른 Gd 동위원소 비 변화를 알아보기 위해 Gd 표준용액에 La 표준물 용액을 섞어 Gd (1 μ g)량에 대하여 La이 0.001% (0.01 ng), 0.01% (0.1 ng), 0.1% (1.0 ng), 1.0% (10 ng) 되도록 하여 Gd 동위원소 비 변화를 알아보았다. 동위원소 비 측정에 사용되는 레늄필라멘트를 왕수로 용해하여 건조시킨 후 1 M HNO_3 으로 용해시켜 ICP-AES로 La, Sm, Ce, Ba에 대하여 정량하였다. 레늄 필라멘트를 별도의 진공가열시스템을 이용하여, 1.0×10^{-6} torr, 약 1800 $^\circ\text{C}$ 에서 40 분 정도 가열하여 필라멘트로부터 오는 불순물 영향을 제거하여 사용하였다. Gd시료 중 4개를 선정하여 La 양을 ICP-AES로 정량하고 이를 기초로 하여 Gd 동위원소 비, $^{155}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ 의 변화를 확인하였다. 또한 측정시료 량에 따라 $^{155}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ 의 측정값의 변화를 알아보았다.

3. 결과 및 토의

3.1. Blank Re-filament test

Gd 동위원소 비 측정에 불순물로 작용할 수 있는 동중원소 영향을 알아보기 위하여 레늄필라멘트에 대한 바탕 값을 측정 한 결과 Fig. 1과 같이 나타났다.

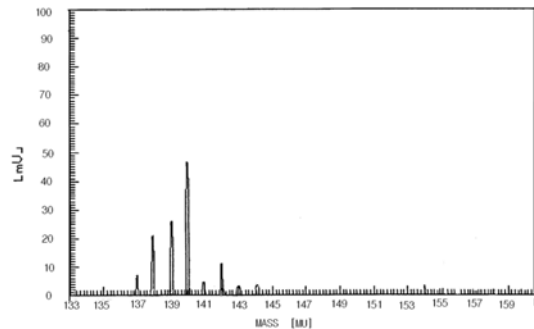


Fig. 1. Mass scanning on the Gd isotope mass range(m/z) for the Re blank filament.

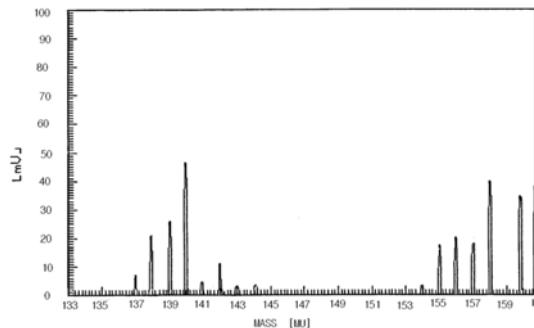


Fig. 2. Mass scanning on the Gd isotope mass range(m/z) for the Re blank filament with 1 μL HNO_3 .

이 그림에서 보듯이 Gd 동위원소에 직접 영향을 주는 피크들은 나타나지 않았으나 질량(m/z), 137, 138, 139, 142에서 피크들이 보였다. 또 다른 레늄필라멘트를 선택하여 초 순수 1 M 질산용액, 1 μL 를 레늄필라멘트 위에 점적한 후 공기 중에서 가열(2A) 건조하여 동일한 방법으로 바탕 값을 측정 한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다. 여기서 Fig. 1과는 달리 Gd 동위원소 영역에 피크가 나타남을 볼 수 있었다. 이는 Ba, Ce, La 등의 불순물이 BaO, CeO, LaO 등의 산화상태로 혹은 K_4^+ ($m/z=156$) 클러스터나 Sm 등의 금속원소 이온들의 영향에 의한 피크들임을 알 수 있었다.

3.2. Gd 동위원소 비 측정에 영향을 주는 동중원소

Gd 동위원소 측정 시 동중원소영향을 줄 수 있는 요인들로 다음과 같은 경우가 있다. ^{152}Sm (26.7%)와 ^{154}Sm (22.7%)가 있으며, 산화물 형태로 영향을 줄 수 있는 원소들로 $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$ ($m/z=154$), $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$ ($m/z=155$), $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ ($m/z=156$), $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ ($m/z=157$), $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ ($m/z=158$), $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$ ($m/z=158$), $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ ($m/z=160$), $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}$

Table 1. Natural abundances¹ of Gd isotopes and its isobaric ions

Isotopes	Ratio	Atom%	Isobaric influence ions
152	0.0080	0.20	¹⁵² Sm (26.7%)*
154	0.8790	2.18	¹⁵⁴ Sm (22.7%)*, ¹³⁸ Ba ¹⁶ O ⁺
155	0.5969	14.8	¹³⁹ La ¹⁶ O ⁺
156	0.8266	20.5	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ⁺ , K ⁺ -156
157	0.6330	15.7	¹⁴¹ Pr ¹⁶ O ⁺
158	1.0000	24.8	¹⁴² Ce ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴² Nd ¹⁶ O ⁺
160	0.8830	21.9	¹⁴⁴ Nd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴⁴ Sm ¹⁶ O ⁺

*(): natural Sm isotope abundance

Table 2. Measurement of La amount and Gd isotope ratio in Gd samples

Sample	La(%)	¹⁵⁵ Gd/ ¹⁵⁸ Gd
A	0.74	1.0320
B	0.39	0.9216
C	0.0024	0.6077
D	0.001818	0.6072
E*(Nat.-Gd)		0.5968

E*:natural Gd sample

(m/z=160) 등이 있으며, 이를 Gd 동위원소 자연존재비와 함께 Table 1에 표시하였다.

Gd 시료 5개(A, B, C, D, E)에 대하여 La 함량 및 Gd 동위원소 비(¹⁵⁵Gd/¹⁵⁸Gd)를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 시료 A, B, C, D에서 보는바와 같이 La 양이 많을수록 ¹⁵⁵/¹⁵⁸Gd 비가 크게 나타남을 알 수 있다. La이 LaO⁺(m/z=155)이온으로 형성되어 ¹⁵⁵Gd에 플러스오차를 갖도록 하기 때문이다. 또한 La이 함유된 Gd 시료에 대한 동위원소 비 측정에서 시간에 따라 변화되는 ¹⁵⁵/¹⁵⁸Gd 비를 Fig. 3에 보였다. 여기서 보듯이 동위원소 비가 시간에 따라 감소하는 이유는 La의 용융온도 및 이온화 에너지가(920 °C, 5.58 eV)가 Gd(1312 °C, 6.14 eV)보다 낮기 때문에 La이 ¹³⁹La¹⁶O⁺로서 ¹⁵⁵Gd⁺ 동위원소 측정에 영향을 미치게 되며, 시간에 따라 La⁺량이 줄어들게 되어 ¹⁵⁵/¹⁵⁸Gd 측정값이 초기에 높았다 점차 줄어드는 경향을 보였다.

따라서 La이 ¹⁵⁵Gd에 어느 정도 영향을 주는지를 알아 보기위하여 La 표준물 3 ng을 레늄필라멘트에 올려 메스 스캔한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다. 여기서 보듯이 La⁺ (m/z=139) 보다 LaO⁺ (m/z=155)이 월등히 크게 나오는 것을 알 수 있다. 더구나 La 동위원소는 m/z=139를 99.91% 갖는 원소로 작은 양이라 할지라도 시료 중에 있게 되면 산화상태로 되어 ¹⁵⁵Gd 동

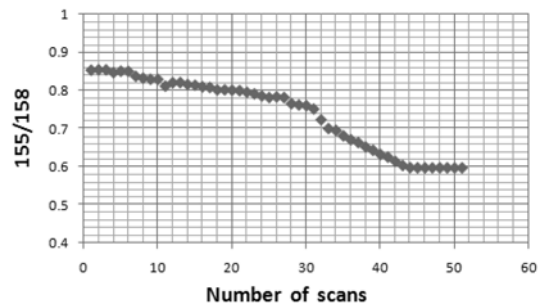
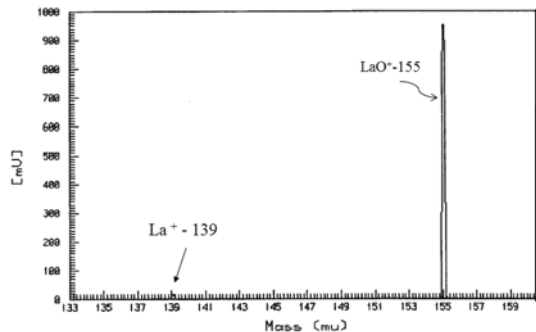
Fig. 3. Trend of ¹⁵⁵/¹⁵⁸Gd ratio according to the measuring time.

Fig. 4. Mass scanning for the Gd isotope mass range(m/z) with 3 ng of Gd.

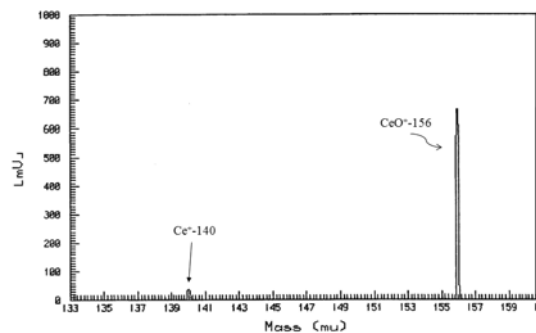


Fig. 5. Mass scanning for the Gd isotope mass range(m/z) with 3 ng of Ce.

위원소 비 측정에 큰 영향을 준다.

또한 ¹⁴⁰Ce 역시 Ce 동위원소 중 88.5% 구성비를 갖는 주 동위원소로 이 또한 CeO⁺ (m/z=156)형태로 영향을 미친다. 따라서 ¹⁵⁶Gd에 어느 정도 영향을 주는지를 알아 보기위하여 Ce 표준 용액을 희석하여 3 ng을 La과 같은 방법으로 메스 스캔한 결과를 Fig. 5에 보였다. 그림에서 Ce⁺ (m/z=140) 보다 CeO⁺ (m/z=156)이 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

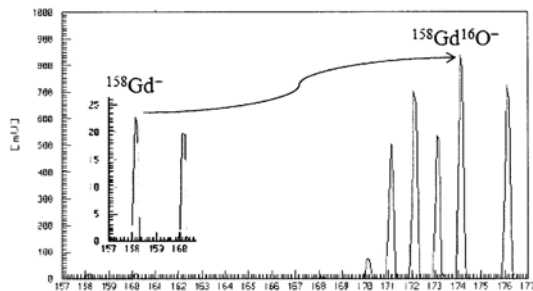


Fig. 6. Mass scanning for the Gd isotope mass range(m/z) with 3 ng of Gd.

또한 Gd^+ 과 GdO^+ 에 대한 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. Gd 역시 Gd^+ 보다 ~40배 정도 GdO^+ 생성이 많은 것을 알 수 있다.

Heumann 등⁷이 밝힌 바와 같이 필라멘트 온도에 따라 금속이온(Gd^+)과 금속산화물(GdO^+)의 비가 큰 차이를 보였으며 온도가 높을수록 GdO^+ 가 더 크게 나타났다. BaO^+ 는 LaO^+ 과 CeO^+ 만큼 Gd 동위원소 비 측정에 큰 영향을 주지 않았으나 희토류원소와는 달리 주위에 혼한 원소로서 이의 오염에 각별한 주의가 요구된다. 사용하는 레늄필라멘트 7개를 왕수에 용해하여 ICP-MS로 불순물을 각각 분석을 한 결과 La, Sm, Ce 등은 각각 약 0.5 ng/g 정도였으나 Ba는 11~26 ng/g 정도 검출되었다.

3.3. La 량에 따른 Gd 동위원소 비 변화

La를 Gd 표준용액 일정량에 Gd의 0.001, 0.01, 0.1, 1.0% 되도록 섞은 시료 1.0 μg 을 레늄필라멘트에 올려 동위원소 비 측정하여 결과를 Table 3에 보였다. La 양이 0.01%까지는 큰 차이를 보이지 않았으나 0.1% 이상에서는 큰 영향을 주었다. 0.01% 이하의 불순물에 대해서는 측정 필라멘트 온도에서 약 30 분 정도 기다려 측정하면 오차범위 내의 측정값을 얻을 수 있었으나, 0.01% 이상에서는 불순물의 영향을 제거할 수 없었다.

Table 3. Variation of Gd isotope ratio depending on the La amount in Gd samples

La/Gd(%)	Initial ratio ($^{155}Gd/^{158}Gd$)	After 30 min. ($^{155}Gd/^{158}Gd$)
Nat. Gd		0.5968
0.001	0.6045	0.5972
0.01	0.6034	0.5977
0.1	2.8649	0.9797
1	657.64	256.59

Table 4. Variation of Gd isotope ratio depending on the sample loading amount for the 0.01% La in Gd samples

Gd sample, μg	$^{155}Gd/^{158}Gd$
0.1	0.6063
1.0	0.6144
2.0	0.6378
3.0	0.6940

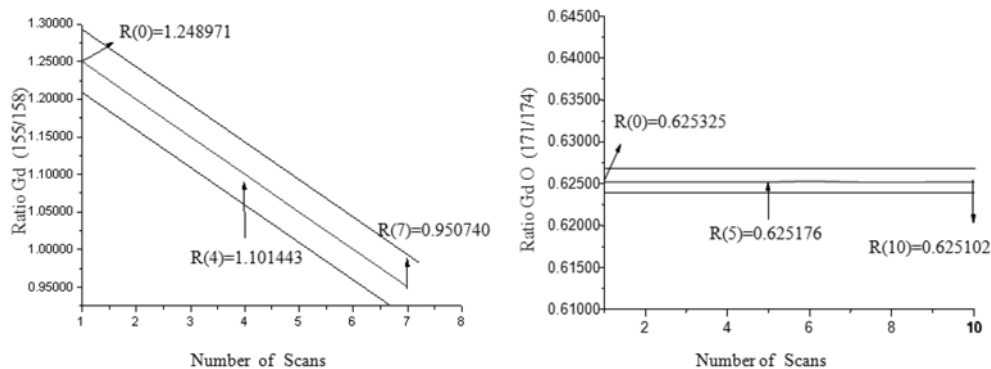
또한 Gd에 불순물로 La이 0.01% 들어있는 시료의 경우 시료 량에 따라 동위원소 비를 측정하여 본 결과를 Table 4에 보였으며, 시료 량이 많을수록 $^{155}Gd/^{158}Gd$ 측정값이 크게 나타남을 알 수 있었다. 즉 La 양과 Gd 양의 비에 따라 측정값이 일정하게 나오지 않음을 알 수 있다. 그러나 Gd 시료 절대량을 <0.1 μg 이하로 측정할 경우 불순물로 존재하는 ^{138}Ba 이 BaO^+ ($m/z=154$)으로 인하여 ^{154}Gd 가 상대적으로 크게 영향 받는 것을 확인할 수 있었다. ^{138}Ba 역시 바륨 동위원소 중 자연 존재비가 제일 높은(71.7%) 주 동위원소로서 La 보다는 작지만 시료 량이 작을수록 영향이 큼을 알 수 있었다.

3.4. Gd^+ 와 GdO^+ 비교측정 결과

Gd^+ 상태를 이용한 Gd 동위원소 비 측정에서 희토류원소산화물, 즉 동중원소 영향을 미치는 불순물을 완전히 제거하기는 쉽지 않다. 동중원소 영향을 미치는 불순물이 미량인 경우 용융온도와 이온화 에너지 차이 및 MeO(M: 희토류 원소)에서 금속이온과 산소가 분리정도 차이를 이용한 질량분석이 가능함을 앞 실험에서 보였으나 동중원소 영향을 미치는 불순물이 많은 경우 GdO^+ 이온으로 측정하는 방법이 있다. 이런 경우 산소가 갖는 동위원소(^{17}O ; 0.037%, ^{18}O ; 0.204%)를 보정해 주어야 하며, $^{168-176}Yb$, ^{152}Sm , ^{16}O , ^{154}Sm , ^{16}O , ^{156}Dy , ^{16}O , ^{158}Dy , ^{16}O , ^{160}Dy , ^{16}O , ^{168}Er , ^{170}Er , ^{176}Lu 동위원소들이 GdO^+ 동위원소 측정에 영향을 미칠 수 있음을 감안해야 한다. 또한 ^{174}Hf , ^{176}Hf 역시 GdO^+ 측정에 동중원소 영향을 줄 수 있지만 이는 온도가 훨씬 높아야 이온화가 일어나기 때문에 영향을 거의 받지 않는 것으로 되어있다.⁶ 본 시료에 대한 불순물 분석에서 Yb, Dy, Er, Sm 등은 검출되지 않았기 때문에 GdO^+ 동위원소 측정에 문제가 되지 않았다. Table 5에 또 다른 Gd 시료를 이용하여 Gd^+ 와 GdO^+ 로 측정된 값을 상호 비교하였다. GdO^+ 로 측정된 값이 불순물 동중원소 영향을 크게 받지 않고 측정되었

Table 5. Gd isotope measurements by Gd^{+} and oxidized gadolinium (GdO^{+}) for the Gd samples

Sample		$^{152}/^{158}Gd$	$^{154}/^{158}Gd$	$^{155}/^{158}Gd$	$^{156}/^{158}Gd$	$^{157}/^{158}Gd$	$^{160}/^{158}Gd$
Nat. abund.		0.0080	0.0879	0.5967	0.8266	0.6330	0.8830
No.1	Gd^{+}	0.0103	0.0904	1.1014	0.8470	0.6348	0.8883
	GdO^{+}	0.0088	0.0891	0.6253	0.8269	0.6283	0.8813
No.2	Gd^{+}	0.0090	0.0819	0.6172	0.8411	0.6373	0.8830
	GdO^{+}	0.0082	0.0885	0.6008	0.8263	0.6309	0.8825

Fig. 7. Comparison of Gd isotope measurement between Gd^{+} and GdO^{+} .

음을 알 수 있다. 또한 Fig. 7에 대표적으로 La 영향이 큰 시료를 이용하여 측정시간에 따라 $^{155}/^{158}Gd$ 값이 LaO^{+} 영향으로 줄어드는 현상을 보였다. Gd^{+} 로 측정된 경우 초기에 $^{155}/^{158}Gd$ 값이 1.2489였으며 70회 정도 측정했을 때 값은 0.9507로 작아진 값을 보였다. 그러나 GdO^{+} 로 측정했을 때는 초기 0.6253에서 100회 측정 후의 값이 0.6251로 큰 차이 없이 안정적으로 측정되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

희토류 원소들의 동위원소 측정은 잘 알려진 바와 같이 동중원소에 대한 영향을 신중히 고려하여야 한다. Gd 동위원소 비 측정에서 La (^{139}La , 99.91%)은 아주 극미량이라 할지라도 LaO^{+} ($m/z=155$) 형태로 ^{155}Gd 에 절대적 영향을 미치며 Ce, Ba 등이 존재하게 되면 ^{156}Gd , ^{154}Gd 동위원소 비 측정에 영향을 미친다. 레늄 필라멘트로부터 오는 불순물 중 La, Ce, Ba, 등이 Gd 동위원소 비 측정에 영향을 주지만 레늄 필라멘트를 별도의 고진공, 고온(1.0×10^{-6} torr, $1800^{\circ}C$)에서 40분간 가열하여 이들을 제거할 수 있다. ^{155}Gd 측정에 영향을 줄 수 있는 최저 La량은 Gd의 0.01%이었으며, 이 경우 용융점과 이온화 에너지가 낮은 점을 이용하

여 측정시간을 조절함으로 LaO^{+} 이 소진된 후 Gd 동위원소 비를 측정함으로 동중원소 영향을 배제시킬 수 있었다. 또한 La, Ce, Ba 등에 의한 동중원소 영향이 매우 크기 때문에 이런 시료는 Yb, Sm, Dy, Er, Lu 등의 방해원소가 없거나 극히 작다면 Gd^{+} 급속이온을 직접 측정하는 것 보다 산화상태인 GdO^{+} 이온으로 동위원소 비를 측정하고 산소 동위원소 비를 보정해 주는 방법을 사용함으로 동중원소 영향을 피할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 대한민국 교육과학기술부 원자력중장기 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. Holden, R. Martin, I. Barnes, *Pure Appl. Chem.*, **6**(56), (1984).
2. NUDAT database: National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, USA (1995).
3. Review of fuel developments for Water Cooled Nuclear

- Power Reactors. *IAEA Technical Reports Series* No. 299, Vienna (1989).
4. C. Haynam, B. Comaskey, J. Eggert, J. Glaser, E. Ng, J. Paisner, R. Solaz, E. Worden: in “*Laser Isotope Separation*”, Ed., by J.A. Painsner, Proc, SPIE 1859, 28-36(1993).
 5. *Advanced Materials and Processes* : Oct. (2000).
 6. O. Engster, F. Tera, D. Burnett, G. Wasserburg, *J. Geophys. Res.*, **75**(14), 2753(1970).
 7. K. Heumann, J. Treten bach, Fresen. *Z. Anal. Chem.*, **310**, 146(1982).
 8. P. Hooker, R. O’Nions, R. Pankhurst, *Chem. Geol.*, **16**, 189(1975).
 9. S. Schumann, J. Philpotts, P. Fryer, *Anal. Chem.*, **52**, 214(1980).
 10. E. A. Gautier, E. A. Galliani, R. E. Servant, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters* **175**(6), 427-435(1993).
 11. J. C. Dubois, G. Retali, and J. Cesario, *int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **120**, 163(1992).
 12. H. Hidaka, M. Ebihara and M. Shima, *Anal. Chem.*, **67**, 1437(1995).