

A Studies of Uranium Isotopes Determination in Environmental Samples Using TBP Extraction

Myung-Ho Lee, Geun-Sik Choi, Young-Hyun Cho, Chang-Woo Lee, Sung-Tae Jung*

Korea Atomic Energy Research Institute, Korea Electric Power Company

TBP 용매추출법을 이용한 토양시료중 우라늄 동위원소 분석법 개선에 대한 연구

이명호 · 최근식 · 조영현 · 이창우 · 정성태*

한국원자력연구소, *한국전력공사

(1998년 10월 26일 접수, 1999년 3월 10일 채택)

Abstract - Using the TBP solvent extraction method, a simple and precise method for determining uranium isotopes in the environment samples was developed. The soil sample was decomposed with HNO_3 and HF. Uranium isotopes were extracted with 15% TBP in CCl_4 from aqueous phase to organic phase, and Th fraction was removed with 8M HCl. Uranium fraction was purified in backextraction step with 1M HCl. Optimized electrodeposition conditions of uranium isotopes were set using a new electrodeposition solution including a DTPA chelating agent. The new method of uranium isotopes determination was validated with a result of application to IAEA Reference Soils.

Key words : uranium isotope determination, soil sample, electrodeposition, alpha spectrometer

요약 - 기존의 TBP 용매 추출법을 토대로 간단하고 정밀한 환경시료중 우라늄 동위원소 분석법을 개발했다. 질산-불화수소를 가해 토양시료를 분해하였고 TBP와 CCl_4 등의 유기용매 혼합비율을 조절하여 우라늄을 수층에서 유기층으로 추출하였으며 8 M HCl를 사용하여 토륨성분을 제거한 후 1 M HCl로 우라늄성분을 유기층에서 수층으로 역추출하여 우라늄만을 순수분리하였다. 기존의 전기전착 용액에 DTPA 착화제를 첨가한 새로운 전기전착 용액을 개발하여 최적의 우라늄 전착조건을 설정하였다. 수립된 우라늄 동위원소 분석법을 IAEA Reference 시료에 적용하여 개발된 분석법에 대한 신뢰성을 검증하였다.

중심어 : 우라늄 동위원소 분석법, 토양시료, 전기전착, 알파스펙트로메타

서 론

일반적인 우라늄 정량법은 화학적인 발색에 의한 스펙트로포토메트리법[1]이 있으나 이방법은 검출하한치가 높고 우라늄 동위원소를 분리할 수 없어서 환경시료 분석에 사용하기에는 한계가 있다. 환경시료에 존재하는 미량의 우라늄 동위원소를 분석하기 위해서는 시료로부터 우라늄만을 순수분리한 후 메스 스펙트로메트리법[2]을 사용해 정량하거나, 방출되는 방사선을 알파 스펙트로메타로 검출하는 방법을 사용하고 있다. 메스 스펙트로메트리법은 비록 검출하한치가 매우 낮고 우라늄 동위원소를 고감도로 검출하는 장점이 있으나

장비가 매우 고가인 단점이 있어 일상적인 환경시료 분석에는 많이 이용되지 않는다. 따라서 이런 경우에 토양시료 분석에는 산이나 염기를 사용하여 토양의 매트릭스 성분을 분해하여 우라늄 성분을 추출한 후, 화학조작으로 우라늄만을 순수분리한다. 그런다음 우라늄 성분을 전기전착하여 방출되는 우라늄 에너지를 알파 스펙트로메타를 사용하여 우라늄을 정량하는 방법을 사용하고 있다. 알파 스펙트로메타를 사용한 우라늄 동위원소 정량법은 분해능이 좋은 반도체 검출기 개발에 의해 분석감도가 예전에 비해 향상되었다. 그러나, 많은 유기물과 무기물을 함유한 토양시료에서 우라늄 동위원소만을 완벽하게 분리하기가 어렵고, 분리

한 우라늄 동위원소를 전기전착 할 때 우라늄 동위원소 화학수율 및 우라늄 피크의 분해능을 저하시키는 인자들이 존재하여 현재 방사능 분석기관에서 이런 문제점을 해결 하고자 많은 노력을 하고 있는 실정이다[3,4].

토양시료의 분해 및 추출방법에는 산 분해, 알카리 분해등이 있는데, 화학수율과 화학분석에 미치는 영향을 고려하여 적당한 분해, 추출법을 선택해야 한다. 우라늄 동위원소의 순수분리 과정은 음이온 교환수지 컬럼법[5], 용매 추출법[6]과 용매 추출-음이온교환수지 컬럼법[7]등이 있다. 음이온 교환수지 컬럼법은 시료용액으로부터 우라늄만을 완벽하게 선별하여 분리할 수 있으나, 음이온 교환수지 컬럼을 통과하기 전 컬럼크기, 시료용액의 pH 및 유속등을 결정하는 조작이 필요하다. 용매 추출-음이온교환수지 컬럼법은 독일 FZK 연구소 환경감시 실험실에서 개발된 분석법으로 유기용매와 음이온교환수지를 함께 사용 하므로 용매추출법과 음이온 교환수지법의 단점을 보완할 수 있으나 조작이 복잡하고 분석시간이 길어 일상적인 방사능조사 측면에서 적당하지 않다. 용매추출법은 오래 전부터 여러 분석기관에서 많이 사용하는 방법으로, 사용하는 용매 종류에 따라 화학수율이 변화하므로 적당한 용매를 선정하면 우라늄을 좋은 효율로 분리할 수 있다. 사용하는 용매는 TBP(tributyl phosphate)[8], TLA(trilauryl amine)[6]와 TOPO(trioctyl phosphine oxide)[4]등이 있으며, 현재 TBP 용매를 우라늄 분석에 많이 사용하고 있다. 우라늄 분석시 용매를 선정함에 있어서 우라늄 동위원소의 화학적 성질 뿐만 아니라 용매의 독성, 밀도 및 우라늄 분배 계수등을 고려 해야 한다. 비정거리가 감마나 베타에 비해 상대적으로 짧은 알파선을 방출하는 우라늄 동위원소를 감도 높게 검출하기 위해서는 측정시료를 잘 조제해야 한다. 알파 스펙트로메타용으로 사용되는 시료조제 방법은 진공승화(vacuum sublimation), 직접증발(direct evaporation), 전기전착(electrodeposition) 및 마이크로공침(micro coprecipitation)등이 있다. 이들 방법중에서 시료조제가 비교적 다른 방법에 비해 간단하고, 측정되는 알파 방출체가 매우 얇게 전착판에 코팅되어 피크 분해능이 우수한 전기전착법을 알파선 측정시료 조제에 많이 사용한다. Talvitie[9]가 개발한 ammonium sulfate와 ammonium oxalate를 전해질 용액으로 이용한 전기전착법이 재현성과 피크 분해능이 우수하여 보편적으로 알파 방출핵종의 전기전착에 사용된다. 그러나 Talvitie법은 타겟핵종이 전기전착 도중에

polymerization 과정으로 전착판에 국부적으로 전기전착될 우려가 있다. 또한 이 방법은 thymol blue를 사용하여 pH control을 하기 때문에 조작이 복잡하고 때때로 전해질양이 규정양을 초과하여 화학수율에 영향을 미치므로 이러한 단점을 보완한 새로운 전기전착 방법의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 현재 환경방사능 분석기관에서 널리 사용되는 TBP 용매 추출법의 화학분리조작을 개선하여 화학수율을 향상시켰고 새로운 전기전착 방법으로 우라늄을 전기전착하여 알파 스펙트로메타로메타를 사용한 토양시료중의 우라늄 동위원소 분석법을 개발하였다. 또 수립된 우라늄 핵종분석법을 IAEA Reference 시료에 적용하여 개발된 분석법에 대한 신뢰성을 검증하였다.

재료 및 방법

실험재료

우라늄 동위원소 및 토륨 동위원소의 회수율을 구하기 위해 U-232 및 Th-229 (Isotope Products Laboratories, USA) 추적자를 각각 사용하였다. 분석용 특급시약(Merck)를 사용하여 우라늄 동위원소를 순수분리하였다. 시약 조제시에는 3차 증류수(18 M Ω cm)를 사용하였다. IAEA Reference 368과 IAEA Reference 375 토양시료를 사용하여 본 연구에서 설정된 우라늄 분석법을 검증하였다. 전류와 전압의 조절이 가능하고 4개의 전착 cell이 부착된 Power Supply를 제작하여 우라늄 동위원소를 전착하였다. 전기전착 cell은 Fig. 1과 같이 기존의 전착 cell 상부에 마개를 달아 전해질 용액의 외부 유출을 방지하였고 마개의 가장자리 1/5 정도를 잘라서 전기분해시 시간에 따른 전해질 용액양을 관찰했다. 우라늄 동위원소 농도를 측정하기 위해 사용한 계측기는 Alpha Spectrometer(Model 676A, EG & G ORTEC)이며, 검출기는 Ion implanted surface barrier detector(면적 : 450 mm²)로 검출기 내부를 진공 펌프(Edward 제품)를 사용하여 10⁻² torr 이하로 유지하였다. Fig. 2는 표준선원을 사용하여 시료와 검출기 거리변화에 따른 검출기 효율을 나타내었는데 검출기로부터 멀어질수록 거리제곱에 반비례하여 검출기 효율이 감소됨을 알 수 있다. 본 연구에서는 시료로부터 검출기까지의 거리를 0.5 cm로 고정할 경우 비록 검출기 효율은 높으나, 우라늄 동위원소가 전착판에 완벽하게 전착되지 못하면 우라늄 동위원소의 비산에 의해 검출기 표면이 오염될 우려가 있을뿐만 아니라 높은

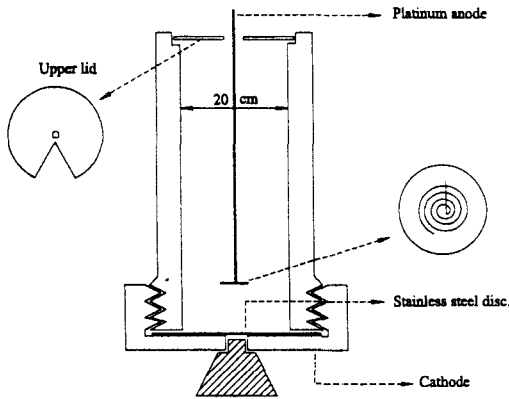


Fig. 1. Schematic diagram of electrodeposition cell.

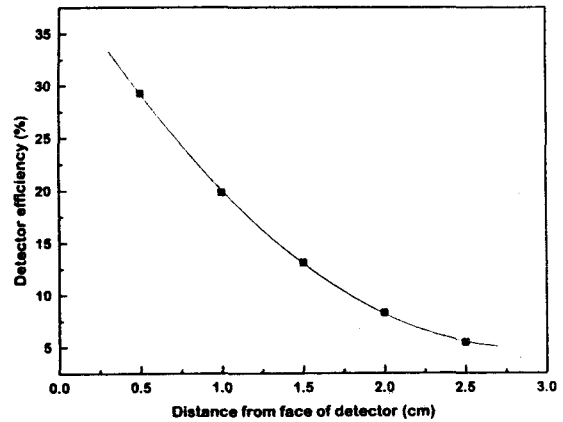


Fig. 2. Alpha counting efficiency versus the source-to-detector distance.

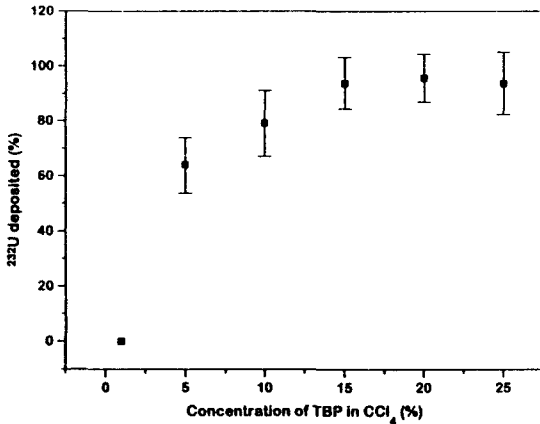


Fig. 3. Variation of the chemical yield of U-232 with TBP concentration.

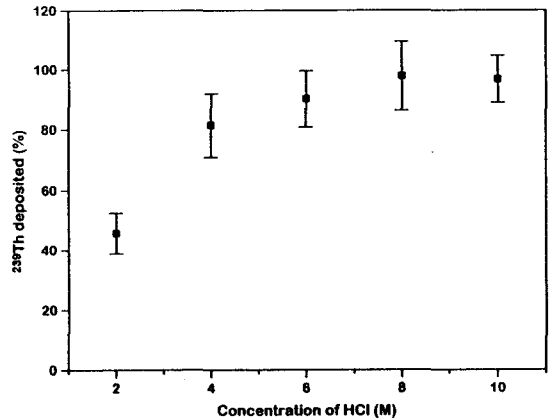


Fig. 4. Variation of the chemical yield of Th-229 with HCl concentration.

농도의 우라늄 시료 정량시 recoil 효과에 의해 분해능(FWHM)이 저하되므로 본 연구에서는 검출거리를 1 cm로 고정하여 우라늄 동위원소를 분석하였다.

실험방법

토양시료 5g에 U-232 추적자를 가한 뒤 질산-과산화 수소와 질산-불화수소를 사용하여 우라늄 회수율을 비교하였다. TBP 용매와 CCl₄의 혼합비를

을 변화시켜 우라늄 회수율을 검토하였다. TBP 용매층에 염산의 농도를 변화시켜 토륨의 제거조건을 설정했다. U-232 추적자를 함유한 탄산암모늄, 0.1M 염산, 1M NH₄F-0.1M HCl 및 1M 염산 등의 용액으로 유기층에 존재하는 우라늄 성분을 수층으로 역추출하여 우라늄 회수율을 비교하였다. 30g ammonium oxalate, 50g ammonium sulfate, 18g hydroxyl ammonium sulfate 및 2g diethyl triamino pentaacetic acid를 1리터의 증류

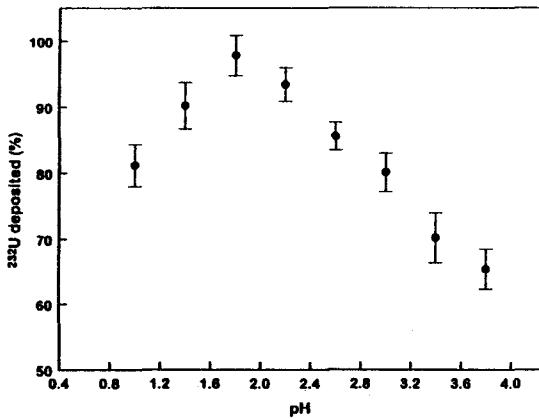


Fig. 5. Variation of the deposition yield of U-232 with cell pH.

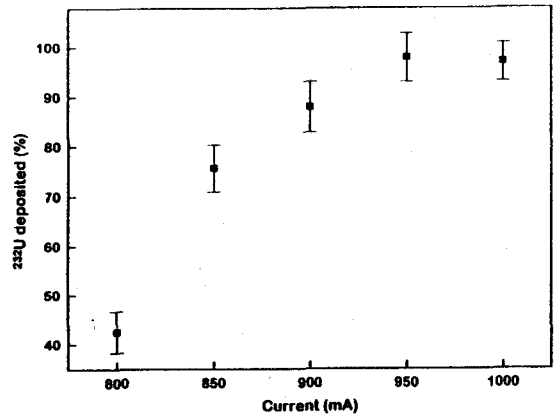


Fig. 6. Variation of the deposition yield of U-232 with cell current.

Table 1. Variation of the chemical yield of U-232 with backextraction reagents.

Reagents	5% (NH ₃) ₂ CO ₃ -NH ₄ OH	0.1 M HCl	1 M NH ₄ F-0.1 M HCl	1 M HCl
Chemical yield(%)	76.5 ± 8.1	68.7 ± 9.4	80.2 ± 6.4	91.2 ± 8.7

Table 2. Uranium isotopes concentrations for soil reference samples obtained by the optimized method.

Sample	Ref. Value	Conf. Int.	This Method
IAEA-368 Sediment	31.0	25 - 33	28.1 ± 3.2
IAEA-375 Soil	25.0	18.6 - 31.4	27.4 ± 4.3

수에 녹여 전기전착 용액을 만들었다. 전기전착 용액에 황산과 암모니아수를 사용하여 pH 변화에 따른 U-232 전착율을 검토하였다. 또한, pH를 고정시킨 전기전착 용액에 전류를 변화시켜 유리농 전착조건을 설정하였다.

결과 및 고찰

토양시료의 분해 추출법 선정

환경시료 분석, 특히 토양시료는 많은 유기물과

유기물이 매트릭스 형태로 존재하여 분석시료를 완벽하게 분해하는 것이 중요하다. 토양시료의 분해 추출에는 산 분해, 알칼리 분해등이 있는데, 침출수율과 이후 분리조작에 미치는 영향을 고려하여 선택해야 한다. 일반적으로 사용되는 질산-과산화 수소 분해법[8]과 질산-불화수소 분해법[4]으로 토양시료를 분해한 다음 화학분리 후 알파스펙트로메타로 U-232 회수율을 측정 한 결과, 질산-과산화 수소 분해법은 93.5%, 질산-불화수소 분해법은 92%의 U-232가 각각 회수되었다. 질산-불화수소

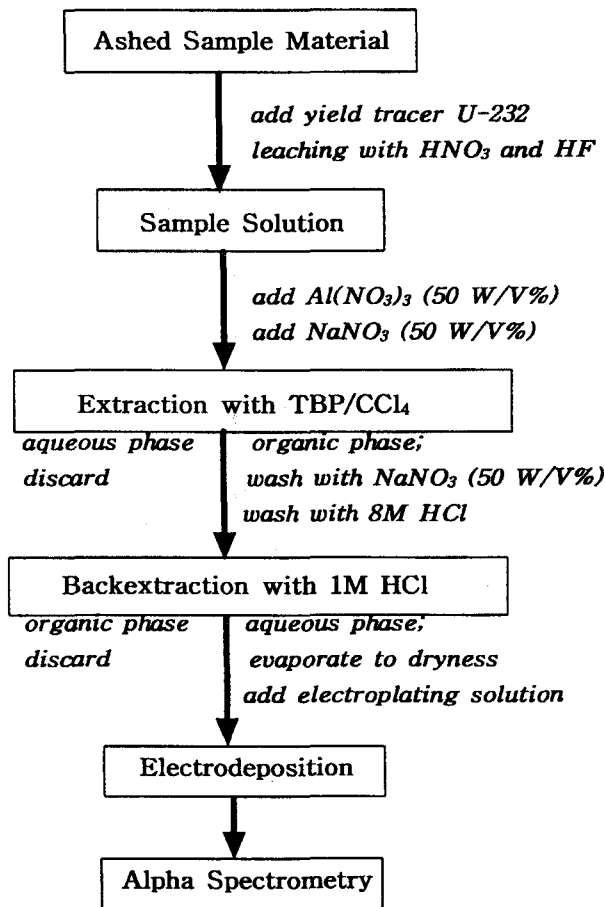


Fig. 7. Optimized analytical procedure for separation of uranium isotopes.

분해법이 질산-과산화 수소 분해법보다 회수율이 약간 낮은 이유는 불화수소 사용으로 토양의 매트릭스 성분을 완벽하게 파괴하여 실리카성분등의 무기물들이 우라늄 동위원소와 함께 토양으로부터 추출되어서, 유기용매(TBP)로 우라늄 성분을 분리·추출할때 토양에서 추출된 무기성분이 유기용매와 에멀젼 형성으로 유기층과 수층분리를 어렵게하여 회수율에 악영향을 미치기 때문으로 사료된다. 그러나, 질산-과산화 수소 분해법은 토양표면에 흡착된 우라늄 성분만을 추출하는 단점이 있어 본 연구에서는 토양 내부에 존재하는 우라늄 성분을 추출할 수 있는 질산-불화수소 분해법을 선정하였다.

우라늄 동위원소 순수분리

현재 우라늄 제조공정에서 많이 사용하는 TBP 용

매를 선정하여 희석제(CCl₄)중 TBP 농도 변화에 따른 수층에서 TBP층으로 추출되는 U-232 회수율을 Fig. 3에 나타내었다. TBP 농도가 20%인 경우 U-232 추적자의 회수율이 좋으나, 유기층의 에멀전화로 인해 수층으로부터 분리하는데 시간이 상당히 소요되어 본 우라늄 분석에서는 TBP의 농도를 15%로 조절했다.

TBP 유기층에는 토양에서 추출된 우라늄 성분 뿐만 아니라 토륨등의 방해원소가 우라늄 성분과 함께 유기층으로 추출되어 이 성분이 완벽하게 제거되지 않으면 스펙트럼에서 우라늄피크 분리에 어려움이 있다. 토륨성분 제거에는 높은 농도의 염산이 많이 사용된다. Th-229 추적자를 TBP층에 첨가한 후 염산의 농도 변화에 따른 Th-229 수율을 Fig. 4에 나타내었다. 5 M HCl 이상의 염산을 사용할 때 대부분의 Th-229가 TBP 유기층에서

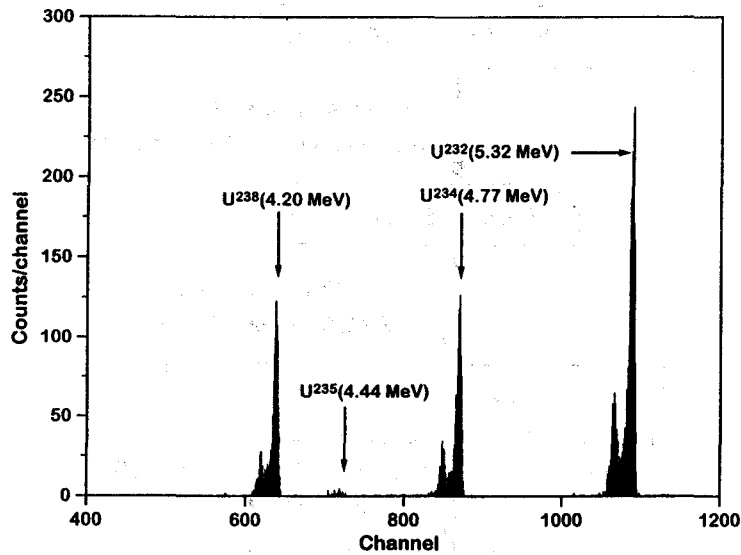


Fig. 8. Alpha spectra of uranium isotopes in the soil.

수층으로 추출되었다. 본 연구에서는 8M HCl를 사용하여 유기층에 존재하는 토륨성분을 완벽하게 제거하였다.

우라늄이 함유된 유기층으로부터 수층으로 우라늄을 역추출 하는 조작은 우라늄의 화학분리조작에서 매우 중요한 단계이다. 역추출액의 조성을 변화시켜서 U-232 회수율을 구해 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 탄산암모늄 용액은 역추출 조작시 탄산가스가 발생하여 분액여두의 내압이 상승하는 위험이 있고 용액건조시 탄산염이 갑자기 끓어올라 수율을 저하시키고, 0.1M 염산용액은 용매가 에멀전화되어 층분리가 어렵고, 1M NH₄F-0.1M HCl을 사용할 때는 화학수율은 비교적 높으나 CHCl₃이나 CCl₄등의 유기용매로 세정하는 단계가 필요하다. 1M 염산용액 사용시 U-232 회수율이 가장 높게 측정되었다. 또한 이 방법은 용액의 비중차가 커서 에멀전화가 없고 염산농도가 적지 않아서 증발건도가 빠른 장점이 있어 본 연구에서는 1M 염산용액을 사용하여 우라늄 성분을 유기층으로부터 분리하였다.

우라늄 동위원소 전기전착

기존의 Talvitie에 의해 개발된 ammonium sulfate와 ammonium oxalate 전해질 용액[9]을 사용하는 방법은 전착 도중에 우라늄 동위원소가 polymerization 과정으로 부분적으로 전기전착되는 현상이 발생한다. 본 연구에서는 이러한 단점

을 보완하기위해 DTPA(Diethyl triamino pentaacetic acid) 착화제를 첨가한 새로운 전기전착 용액을 사용하여 우라늄 동위원소를 전착하였다. 또한 전기전착을 수행 할때마다 thymol blue를 사용하여 pH control을 하는 기존의 방법 대신에 pH를 일정하게 고정시킨 전착용액을 미리 만들어서 기존의 pH control 조작을 제거했고 때때로 전해질양이 규정양을 초과하여 화학수율에 영향을 미치는 단점을 보완했다. 새로운 전기전착을 토양시료중 플루토늄 동위원소 분석에 적용한 결과 높은 수율로 플루토늄이 전착되었다[10].

새로운 전착용액에 대해 전기전착시에 흘러준 전류와 전해질의 pH등의 인자를 변화시켜 우라늄 동위원소에 대한 최적의 전착조건을 설정하는 조작이 필요하다. Fig. 5는 전류를 900mA, 전착시간을 2시간, 전해질 용액을 12ml로 고정하고 0.1M 황산과 암모니아수를 사용하여 pH 변화에 따른 U-232 전착율을 나타낸 것으로 pH가 1.8에서 U-232가 최대로 전착됨을 알 수 있다. Fig. 6은 전착시간을 2시간, pH를 1.8, 전해질 용액을 12ml로 고정하여 전류의 변화에 따른 U-232 전착율을 나타낸 것으로 전류가 950mA일 경우 U-232가 최대로 전착되었다. 전극과 전착판과의 거리가 2cm 정도로 조절 할 경우 거리가 너무 근접하여 전착판이 검게 그을리는 현상이 발생하고 거리를 8cm 정도로 조절 할 경우 높은 전류가 필요하여 전해질 용액이 전착도중에 끓어서 외부로 유출될

우려가 있어 본 연구에서는 전극과 전착판과의 거리를 5 cm로 조절하였다.

우라늄 동위원소 분석법 설정 및 검증

기존의 우라늄 분석과정의 문제점을 보완한 환경시료에 대한 우라늄 동위원소 분석법을 Fig. 7에 나타내었고, 이 방법을 사용하여 토양시료에 대해 얻은 우라늄 동위원소의 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. 토양중에 우라늄 농도보다 높게 함유된 Th 동위원소를 완벽하게 제거하지 못하면 우라늄 피크 분석이 어렵다. 개발된 우라늄 분석법을 사용할 경우 그림 8에 나타낸 것처럼 Th 등의 방해 원소가 완벽하게 제거되어 U-238 및 U-234 등의 우라늄 피크(FWHM; 26.6 keV)를 고감도로 분리할 수 있었다. 본 연구에서 설정된 분석법을 IAEA Reference 토양시료에 적용하여 얻은 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 기존의 TBP 용매추출법과 본 연구에서 개발된 분석법의 화학수율을 비교하면 개선된 분석법의 화학수율이 평균 70%로 기존의 TBP 용매추출법 보다 약 10% 정도 높게 측정되었다. 또한 최적화된 분석법을 사용한 U-238 농도값은 IAEA Reference 수치와 허용 오차 범위내에서 일치하여 본 연구에서 설정된 분석법에 대한 신뢰성이 검증되었다.

결 론

기존의 TBP 용매 추출법을 이용하여 토양시료중 우라늄 동위원소 분석법을 개발했다. 기존의 질산-과산화수소 분해법을 대신하여 질산-불화수소를 가해 토양시료를 분해하였고 TBP와 CCl_4 유기용매 혼합비율을 15%로 조절하여 우라늄을 높은 수율로 수층에서 유기층으로 추출하였고 8M HCl을 사용하여 토륨성분을 완벽하게 제거하였다. 기존의 우라늄 역추출 방법중에서 비교적 쉽고 화학수율이 높은 1M HCl로 우라늄성분을 역추출하여 우라늄만을 순수 분리하였다. 기존의 전기전착 용액에 DTPA 착화제를 첨가한 새로운 전기전착 용액에 pH 및 전류세기를 각각 1.8 및 950mA로 조절하여 최적의 우라늄 전착조건을 설정하였다. 수립된 우라늄 동위원소 분석법을 IAEA Reference 시료에 적용한 결과 우라늄 농도값은 IAEA reference 수치와 허용 오차 범위내에서 일치하여 본 연구에서 개발된 분석법에 대한 신뢰성이 검증되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술 연구부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. Ahrland, K. W. Bagnall and D. Brown, *The chemistry of the actinides, Comprehensive inorganic chemistry Chapter 45*(1975).
2. D. J. Rokop, R. E. Perrin and G. W. Knobeloch, "Thermal ionization mass spectrometry of uranium with electrodeposition", *Anal.Chem.*, 54, 957(1982).
3. M. H. Lee, C. W. Lee and Y. H. Choi, "Determination of uranium isotopes in the environmental samples", in: *Proceedings of Korean Nuclear Society Spring Meeting, Kwyangju*, pp. 601-609(1993).
4. M. Pimpl, B. Yoo and I. Yordaniva, "Optimization of a radioanalytical procedure for the determination of uranium in environmental samples", *J. Radioanal., Nucl. chem.*, 161, 437(1992).
5. B. R. Harvey, "The use of yield tracers for the determination of alpha-emitting actinides in the marine environment", *Nucl., Ins.*, 223, 224(1984).
6. N. P. Sing and C. J. Zimmerman, "Simultaneous determination of alpha-emitting isotopes of uranium and plutonium in bone", *J. Radioanal., Nucl. chem.*, 81, 247(1984).
7. E. Holm, "Methods for multi-element alpha-spectrometry of actinides and its application to environmental radioactivity studies", *Anal. Chem.* 24, 659(1977).
8. *Environmental radioactivity analysis and measurement*, JCAC manual(1990).
9. N. A. Talvitie, "Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric determination", *Anal. Chem.*, 44, 280(1972).
10. M. H. Lee and M. Pimpl, "Development of a new electrodeposition method for Pu-determination in environmental samples", *Appl. Radiat. Isot.*,