

## UTEVA-KPA를 이용한 토양 및 유리시료 중 우라늄 분석

박예은, 표형열, 김현정, 손세철

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150)

[qpfmk08@hanmail.net](mailto:qpfmk08@hanmail.net)

### 1. 서론

환경시료, 특히 토양시료에 함유된 미량의 우라늄을 분석하는 경우에는 다양한 형태의 유기물과 무기물들이 matrix 형태로 존재하기 때문에 분석대상 시료에서 우라늄만을 선택적으로 완벽하게 분리하는 것이 매우 중요하다. 토양시료에 포함된 미량의 우라늄을 분석하기 위해서는 산이나 용융제 등을 사용하여 우선 시료를 용해한 다음 화학적인 조작을 통해 우라늄만을 선택적으로 순수 분리한다. 분리된 우라늄은 질량분석 장비를 사용해서 정량하거나 또는 알파분광분석기를 이용해서 방출되는 우라늄의 에너지를 계측하여 정량하는 방법을 주로 사용한다. 질량분석 장비를 사용하는 경우에는 분석대상 핵종의 검출 하한치가 매우 낮고 고감도라는 장점을 가지고 있지만 장비가 매우 고가인 단점이 있어 일상적인 환경시료 분석에는 많이 이용되지 않는다. 알파분광분석기를 이용하는 경우에는 전기전착 등의 전통적인 방식을 사용하면 분석 감도가 좋아질 수 있으나 악티나이드 원소가 전착 도중에 중합과정을 통해 전기전착 판에 국부적으로 전착 될 우려가 있고 전착도중에 pH를 정확하게 조절하기가 어려우며 전기전착 판에 철 등의 방해 원소가 간혹 전착되어서 피크 분해능(FWHM)이 저하되어 알파방출 핵종을 정확하게 정량하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. Kinetic phosphorescence analyzer(KPA) 분석기기는 극미량의 우라늄을 높은 감도로 정밀하게, 경제적으로, 손쉽게, 신속하게 분석할 수 있는 장비로 알려져 있으며, 이 장비의 원리는 레이저 유도인광(phosphorescence)에 연계된 분석 농도를 시간의 함수로 측정하여 우라늄을 분석하는 것이다. KPA를 이용하면 0.01  $\mu\text{g/L}$  농도의 우라늄 분석이 가능하며, 용액 상태에서 우라늄 이온( $\text{UO}_2^{2+}$ )의 형태로 존재하는  $\text{U}^{6+}$ 으로부터의 emission을 검출한다. 따라서 KPA에서는 우라늄을 분석하기 전에 산성 조건하에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 같은 과산화물을 이용하여  $\text{U}^{4+}$ 를  $\text{U}^{6+}$ 로 완전히 산화시켜야 한다. 본 연구에서는 KPA를 이용하여 토양시료 및 유리재질 시료에 함유된 미량의 우라늄을 분석하는 방법에 대해 검토하였으며, 최소한의 전처리와 분석에 소요되는 시간을 현저하게 줄일 수 있는 방법으로 시료용해는 closed microwave acid digestion system을, 주성분 중에서 미량의 우라늄을 분리하기 위하여 UTEVA를 사용하고, 우라늄 정량을 위해서는 KPA를 이용하여 토양과 유리재질 시료중의 우라늄을 정량하고 그 결과를 검토하였다.

### 2. 실험

우라늄 함유 시료로써 토양시료는 IAEA soil-7 인증표준물질을 사용하였으며, 표준시료 0.1 g을 정확히 칭량한 후  $\text{HNO}_3$  8 mL와  $\text{H}_2\text{O}_2$  1 mL를 첨가하고 20분 동안 microwave digestion을 시켜 용해하였다. NIST SRM-611 유리재질 시료는 0.03 g을 정확히 칭량하여 취하고,  $\text{HNO}_3$  5 mL,  $\text{HCl}$  5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.5 mL 그리고 유리성분 용해를 위해 HF 0.5 mL를 넣고 IAEA soil-7의 경우와 같이 microwave digestion을 시켜 용해하였다. Microwave acid digestion system을 이용하여 용해한 토양 시료의 불용물질은 원심분리하여 상등액만을 우라늄 분석에 이용하였으며, 유리재질 시료는 microwave acid digestion 후 완전히 용해된 것을 확인한 후 ICP-AES로 우라늄을 정량하였다. 0.02 M 질산 용액으로 UTEVA 분리관에서 용리된 용액을 증발 건조 한 후 0.8 M 질산 용액 10 mL를 사용하여 재용해 시켰다. 우라늄을 정량하기 위해서 플라스틱 셀에 용해된 시료 1.0 mL를 넣고 U-plex 1.5 mL 첨가한 후 잘 섞은 다음 KPA(Fig. 1 참조)를 이용하여 측정하였다.

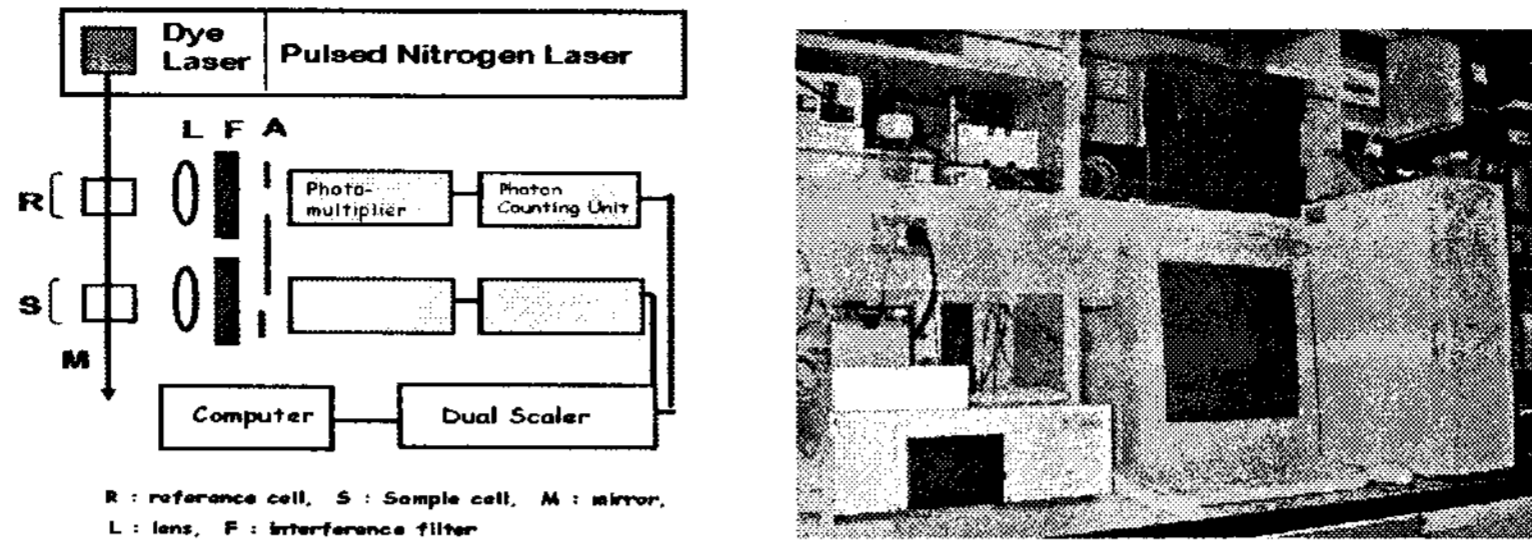


Fig. 1. Diagram of the kinetic phosphorescence analyzer.

### 3. 결과 및 고찰

토양과 유리재질의 시료들을 closed microwave acid digestion system을 이용하여 용해한 결과, 토양 시료의 경우는 불용물질이 관찰되어 원심 분리하여 상등 액만을 사용하였으며, 유리시료의 경우는 완전 용해한 것을 laser 불빛을 용해용액에 통과시켜 확인하였다. UTEVA 수지를 통한 토양시료(IAEA Reference Soil-7)와 유리재질 시료(NIST SRM 611)에 함유된 우라늄의 분리수율은 90 % 이상이었다. UTEVA 수지에서 우라늄은 3 M 질산 용액 하에서 분배계수가  $10^2$  이상으로 대부분 수지에 흡착이 되고 탈착 시에는 분배계수가 1인 0.02 M 질산 용액을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 IAEA-Soil-7 토양시료와 NIST SRM 611 유리시료의 경우에는 복잡한 matrix가 존재하므로 matrix로부터 순수한 우라늄을 분리하기 위해 UTEVA 분리관을 사용하였다. UTEVA 분리관을 사용하여 matrix로부터 순수한 우라늄이 분리되었음을 확인 할 수 있다. Matrix 제거를 확인한 후 KPA를 이용하여 인증표준물질 토양시료 및 유리재질 시료에 함유된 우라늄을 측정된 결과를 요약하여 Table 1에 나타내었다. 재현성 확인을 위해 5회 반복 측정된 결과 각각 2.1 %, 0.3 %의 상대표준편차(RSD)를 얻을 수 있었다. 우라늄 분석결과는 인증표준 값과 신뢰 구간범위 내에서 일치하였으며, 이로부터 본 실험에서 적용한 시료전처리, 우라늄 분리 및 분석방법에 대한 신뢰도를 확인할 수 있었다.

Table 1. Analytical results of uranium in the reference materials

Reference	Ref. Value (mg/kg)	Conf. Int.(mg/kg)	This Method (mg/kg)
IAEA-Soil-7	2.60	2.20-3.30	2.36 ± 0.05
NIST SRM 611	461.5 ± 1.1	-	472.9 ± 1.4

### 4. 결론

우라늄 함유 시료에 존재하는 우라늄을 분석하는 경우에, matrix가 존재하지 않는 시료의 경우에는 용액화만으로 손쉽게 측정이 가능하며 측정결과 적정결과와 비교했을 때 5 % 이내의 오차 범위를 나타내었다. 토양과 유리재질 시료와 같이 matrix가 존재하는 시료의 경우에는 UTEVA 수지를 통해서 matrix를 제거하였으며 측정 결과 각각 91.0 %와 102.5 %의 회수율을 얻을 수 있었다. 또한 phosphorescence decay의 curve를 통해 완벽하게 matrix가 제거되었음을 확인 할 수 있었다. 순수한 우라늄을 분리한 후 KPA로 측정된 결과 토양시료(IAEA Reference Soil-7)와 유리재질 시료(NIST SRM 611) 내 우라늄 함유 값과 허용오차 범위 내에서 일치하여 본 연구에서 설정된 분석법에 대한 신뢰성을 확인할 수 있었다.