

X-선 형광분석기를 이용한 지질시료 중 우라늄과 토륨의 미량분석

박용준[†] · 김정석 · 최광순 · 서무열
한국원자력연구소 환경관리센터 연구개발그룹
(1995. 8. 28. 접수)

Low-level Determinations of Uranium and Thorium in Geologic Samples by X-ray Fluorescence

Yong Joon Park[†], Jung Suk Kim, Kwang Soon Choi, Moo Yul Suh
Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Environmental Management
Center, Radwaste R & D Group, Taejeon 305-600, Korea.
(Received Aug. 28, 1995)

요약 : 암석 및 토양 등의 지질시료에 미량으로 존재하는 우라늄과 토륨을 파장분산형 X-선 형광분석법을 사용하여 정량하였다. X-선관의 target 물질로 사용되는 Rh의 산탄선을 내부 표준물질로 사용하였다. 토륨의 경우는 50초, 그리고 우라늄의 경우는 400초 동안 측정하였을 때, 우라늄과 토륨의 X-선 형광분석결과는 중성자방사화분석 및 유도결합플라즈마 원자방출분광분석의 결과와 큰 차이를 보이지 않았으며 10% 이내의 정밀도와 15% 이내의 정확도를 보여 주었다.

Abstract : Trace levels of uranium and thorium in geologic samples are determined rapidly by a direct wavelength-dispersive X-ray fluorescence method. Relative intensity of scattered tube radiation was used as an internal standard to compensate for variations in instrumental operating characteristics. U and Th can be determined within a precision of $\pm 10\%$ and accuracy of $\pm 15\%$ or less with measuring times of 50 seconds for Th and 400 seconds for U, respectively. The results of XRF analysis were in good agreement with those of other methods such as neutron activation analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Key words : X-ray fluorescence, Uranium, Thorium, Geologic materials.

1. 서 론

암석 중의 우라늄과 토륨은 지구화학적으로 친석원소로 분류되며 내화성의 미량원소로서 화성과 준화성 과정의 중요한 자시원소이다. 따라서 U와 Th의 정량은 암석의 정규분석보다 지구화학적 연구를 위한 미량 원소분석에서 필요하다.¹²

환경의 자연방사선은 주로 K, Rb, U, Th, 그리고 이들의 딸핵종인 Ra 등에 의해 발생되며 또한 ¹⁴C, Sm, Lu, Re에 의해서도 발생된다. 그러나 암석 중의 방사선은 대부분이 U와 Th에 기인하기 때문에 어떤 특정 지역의 지질 및 지구화학적 연구는 쉽게 그 지역의 자연방사선에 대한 정보를 주며, 따라서 방사성폐기물 저장시설을 선정하거나 이와 관련하여 연구하는 데 많

은 도움을 준다.

암석 중의 우라늄과 토륨의 평균 함유량은 Table 1과 같으며 일반적으로 화강암은 우라늄 함유량이 비교적 높다. 우라늄 광물은 주로 역청우라늄광(pitchblende) 같은 우라늄 산화물, coffinite 같은 우라늄 규산염, 카르노석(우라늄 원광)과 같은 우라늄 바나듐산염, 우라늄 인산염, 우라늄 탄산염 및 우라늄 비산염 등으로 존재하며 기타 황산염, 몰리브덴산염, 아텔루르산염, 아셀렌산염, 아시오브산염 등으로도 존재한다. 토륨 광물은 thorianite 같은 토륨 산화물, 규토륨광(thorite) 같은 토륨 규산염, 모나자이트 같은 토륨 인산염 등으로 존재한다.²³

모나자이트 같은 사암(placer)은 토륨 함량이 매우 크다. 이것은 우라늄을 함유한 상이 가용성인 반면 토륨을 함유한 상이 불용성이기 때문이다. 한편, 인산염 암석, 탄소질(carbonaceous) 및 역청질(bituminous), 혈암(shale) 등은 토륨에 비해 우라늄 함량이 크다. 이것은 가용성의 U(VI) 화학종이 풍화작용에 의하여 토

륨으로부터 석출하여 화학적으로 유리한 환경 속에서 U(IV)으로 환원되기 때문이다. 따라서 우라늄/토륨비는 암석의 종류와 환경에 따라 매우 다양하다. 높은 우라늄/토륨비는 대륙침전물, 특히 홍토(laterite)와 퇴적물(residual deposit)에서 관찰되며, 낮은 우라늄/토륨비는 evaporite와 석회석 같은 화학적으로 침전된 해양퇴적암, 매우 낮은 우라늄/토륨비는 탄소질 암석에서 발견된다.³

암석 중의 우라늄과 토륨 정량은 습식분해를 거쳐 유도결합플라즈마 원자방출분광법으로 분석하거나 비파괴 분석법으로 중성자방사화분석(NAA)과 X-선 형광분석법이 많이 사용되어 왔다.⁴⁻⁷ 유도결합플라즈마 원자방출분광법으로 암석시료 중의 우라늄이나 토륨을 분석하려면 산분해 또는 용융법으로 분석에 앞서 암석시료를 장시간 동안 분해해야 할 뿐만 아니라 정량과정에서 유도결합플라즈마 방출선의 복잡성과 높은 스펙트럼 바탕선의 문제가 있으므로 우라늄과 토륨의 사전분리를 필요로 한다.^{8,9}

Table 1. Uranium and Thorium Concentrations in Rocks⁵

Type of Rocks	Concentration(ppm)		
	U	Th	Th/U
Igneous Rocks			
Acidic Rocks(Granite, etc)	3.5	18	5.1
Intermediated Rocks	1.8	7	3.9
Basic Rocks	0.8	3	3.7
Average of all Igneous Rocks	3	10	3.3
Sedimentary Rocks			
Placers(with U, Th minerals)	2	60	30
Sandstones	0.5~1	2~5	
Shales(Average)	3.7	12	3.2
Gray-green Shales, USA	3.2	13.1	4.1
Shale, USSR	4.1	11	2.6
Bentonites, USA	5	24	4.8
Bauxites	9.3	53.1	5.7
Residual Clay	1.8	13	7.2
Limestones	1.3	1.1	0.9
Limestones, USA	2.2	1.1	0.5
Limestones, USSR	2.1	2.4	1.1
Phosphated Rocks	2.1(+)		
Lignites, coals	to 10,000		

반면, 열의중성자 방사화분석(ENAA)과 지발중성자 방사화분석(DNAA)은 우라늄과 토륨의 분석에 민감하고 또한 동시정량이 가능한 비파괴 분석방법으로 널리 이용되고 있다. 그러나 우라늄/토륨비가 높은 시료의 경우 토륨 정량에 필요한 γ 선(^{233}Pa 의 311.9keV)에 대한 간섭(^{239}Np 의 316.2keV)이 정량에 심한 오차를 줄 수 있다.¹⁴⁻⁶

본 연구에서는 암석시료 중의 미량성분인 우라늄과 토륨의 비파괴 동시분석법 개발을 위하여 X-선형광법을 이용하였다. 미량의 우라늄과 토륨을 분석하기 위하여 X-선관에서 나오는 Rayleigh나 Compton 산란 X-선을 내부표준물질로 이용하여 기기편차를 최대한 줄이고자 하였다. USGS와 NIST 표준물질을 이용하여 검정곡선을 작성하였으며 분석결과를 문헌에서 보고된 중성자방사화분석 및 유도결합플라즈마 원자방출분광분석의 결과와 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

분석에 이용된 X-선 형광분석기는 SIEMENS사의 SRS-303 모델이 사용되었으며 X-선관은 Rh target을 사용하였고, 최대 3kW의 출력률 낼 수 있다. 분석에 이용된 회절결정은 LiF110을 사용하였으며 검출기는 scintillation 검출기와 flow 검출기를 동시에 사용하였다. Flow 검출기와 scintillation 검출기의 pulse height window는 각각 0.7/1.2와 0.5/1.5를 사용하였으며, 기기 내부의 X-선이 지나가는 장소는 진공상태를 유지하여 효율을 극대화하였다. X-선관 출력은 60 kV와 50mA, mask는 23mm를 사용하였고 필터는 사용하지 않았다. 우라늄과 토륨의 La1선을 측정할 때 가장 알맞는 기기의 최적 조건은 다음과 같다: 우라늄 분석선: 2θ 37.274, 바탕선: 2θ 37.475, 분석시간: 400초, 토륨 분석선: 2θ 39.202, 바탕선: 2θ 39.034, 2θ 39.439, 분석시간: 50초, collimation: fine.

기기의 내부 온도는 사용된 회절결정의 팽창에 영향을 주기 때문에 중요하며 특히 flow 검출기를 사용할 때 더욱 중요하다. 따라서 기기 내부의 온도는 23°C로 고정시켰으며 기기 외부의 온도도 냉온방기를 사용하여 24°C를 유지하였다.

높은 정확도의 분석을 위해 NIST(National Insti-

tute of Standards and Technology)와 USGS(United States Geological Survey)의 SRM 표준물질을 이용하였으며 SPEX사의 31mm die set를 사용하여 펠릿을 만들어 분석하였다.

X-선 형광분석에 사용할 시편은 Spex사의 31mm die set와 spec cap을 사용하여 분말시료를 press로 압축하여 만들었다. 15톤의 압력으로 5분간 압축을 하여 주었을 때 binder는 사용하지 않고도 양질의 pellet을 얻을 수 있었으므로 시료의 뭉친현상을 없앨 수 있었다. 또한 펠릿을 만들 때 분말시료의 grain size에 따른 효과를 없애기 위하여 시료분말을 100~200mesh 사이의 크기로 분쇄하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

우라늄과 토륨의 동시정량을 위하여 5개의 표준물질을 사용하였으며 이 중 4개는 USGS, 1개는 NIST의 Standard Reference Material이다. 표준물질들의 공인된 농도값을 Table 2에 나타내었다. 대부분의 암석시료 중의 토륨의 양은 암석의 종류에 따라 2ppm에서 24ppm까지 존재하지만 우라늄의 경우는 대개 1ppm 이하이며 우라늄 함유량이 비교적 많은 화강암의 경우도 2~5ppm 정도이다. 따라서 토륨보다는 우라늄의 분석이 더 어려울 것으로 예상되었으며, 실제로 토륨의 검정곡선은 계측시간을 50초의 짧은 시간을 사용하더라도 검정곡선이 좋은 직선성을 보여 주고 있다. 반면, 우라늄의 경우는 50초 동안 계측하였을 때 측정값이 직선으로부터 많이 벗어났다. 따라서 우라늄의 정량분석을 위해서 계측시간을 400초로 늘렸으며, 그 결과 검정곡선의 직선성을 향상시킬 수 있었다.

또한 바탕선 보정을 위하여 여러 표준물질 중에서 우라늄의 함량이 가장 큰 SRM278(Obsidian Rock)을 선택하여 2θ 값이 36.5와 37.65도 사이를 0.02도 간격으로 각각 400초 동안 측정하여 우라늄의 X-선 형광 스펙트럼을 정성적으로 얻었으며, 이 결과를 토대로 분석시료의 형광 스펙트럼으로부터 정확한 분석선과 바탕선의 위치를 선택하여 바탕선 보정을 하였다.

우라늄의 분석선은 LiF110 결정을 사용할 경우 37.274도에서 극대점을 보여 주었다. 이 분석선 부근에는 다른 원소(Po, Ra 및 Au)들에 의한 방해선이 있다. 본 실험에서의 sample holder의 gasket(30mm) 재질이

Table 2. Certified Values of Constituents for the Standard Reference Materials Used for Calibration

Standards	Elements	U (ppm)	Th (ppm)
SRM278(Obsidian Rock)		4.58	12.4
SRM2704(Buffalo River Sediment)		3.13	9.20
G-2(Granite)		2.00	24.2
AGV-1(Andesite)		1.88	6.41
W-2(Diabase)		0.49	2.41

Au이므로 Au(2θ 37.240도)의 방해효과를 줄이기 위해 23mm mask를 사용하였다. 토륨의 분석선에 방해를 주는 원소는 Pt, Bi, 그리고 Ir 등이 있으나 이들 원소는 대부분의 암석에 거의 존재하지 않으므로 암석 중의 우라늄과 토륨의 분석에 스펙트럼 방해는 거의 없는 것으로 볼 수 있다.

표준암석시료의 우라늄 농도가 미량이므로 X-선관이나 검출기에서 발생하는 기기적인 편차가 측정결과에 크게 영향을 미친다. 따라서 X-선관의 target 물질로 사용되는 Rh의 La1선을 측정하여 이것을 내부표준물질로 사용하였다. Rh의 특성선은 U와 Th의 분석선에 전혀 영향을 미치지 않을 뿐만 아니라 암석 중에 거의 존재하지 않기 때문에 내부표준물질로 적당하다.

실제로 각 표준물질의 분석시에 Rh의 X-선 형광강도는 일정하지 않게 10% 이상의 상대편차를 보이며 변화하였으며, 따라서 이것을 내부표준물질로 사용하였을 때 U와 Th의 검정곡선도 내부표준물질의 보정을 하기 전보다 훨씬 더 향상되었다. 보정 전후의 우라늄과 토륨의 검정곡선을 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

우라늄과 토륨에 대한 분석의 정밀도를 측정하기 위하여 5가지의 표준물질을 6번 계측하여 표준편차와 표준물질의 보고된 값에 대한 상대오차를 Table 3에 나타내었으며, 또한 이 결과를 문헌에서 보고된 중성자방사화분석과 유도결합플라즈마 원자방출분광분석의 결과와 비교해 보았다.^{10,11} Table 3에 나타낸 바와 같이 지질시료의 X-선 형광분석의 결과는 중성자방사화분석

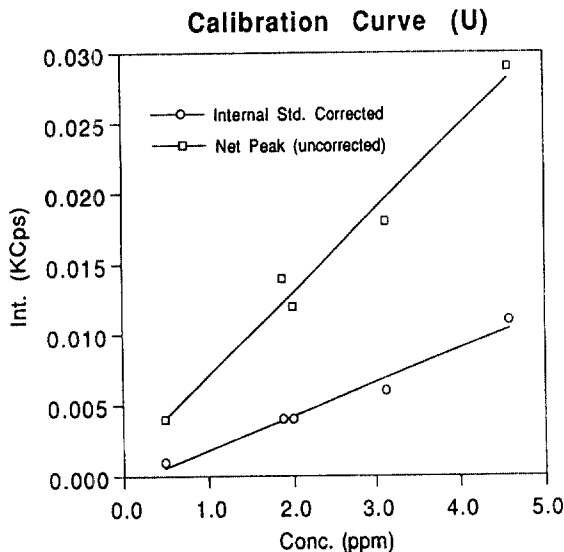


Fig. 1. Calibration Curve for Uranium

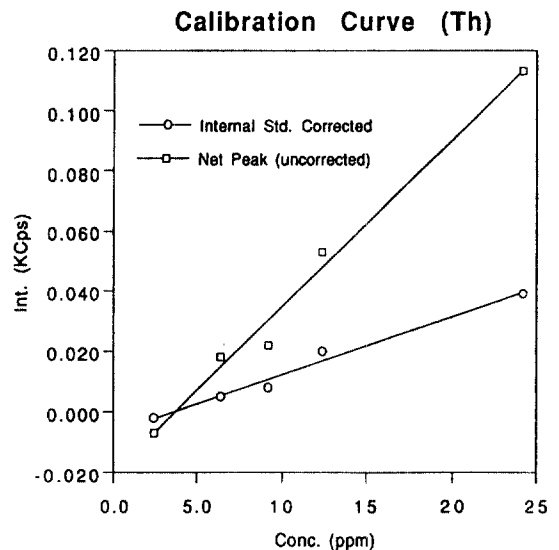


Fig. 2. Calibration Curve for Thorium

Table 3. Results of U and Th Analyses for Standard Reference Materials Using X-ray Spectrometry as well as Other Methods

Reference Material	Element	Reported [ppm]	X-ray Spectrometry [ppm]	Difference [%]	ENAA* [ppm]	Separation +ICP** [ppm]
Sco-1	U	3.15	2.69±0.26	14.6		
	Th	9.52	9.78±0.61	2.73		
RGM-1	U	5.85	5.29±0.19	9.57		
	Th	13.1	14.9±1.58	13.7		
SRM278	U	4.58	4.72±0.39	3.06		4.93±0.2
	Th	12.4	12.9±1.12	4.03		12.2±0.5
G-2	U	2.00	1.91±0.15	4.50	2.65±0.34	
	Th	24.2	24.1±1.86	3.72	23.3±0.5	
AGV-1	U	1.88	1.94±0.17	3.19	2.01±0.44	
	Th	6.41	7.29±0.53	13.7	10.4±0.72	

* : from J. Korean Nucl. Soc. 24(4), 352(1992).

** : from KAERI-NEMAC/RR-129/94 p.26, 1994.

및 유도결합플라즈마 원자방출분광분석의 결과와 큰 차이를 보이지 않았으며 10% 이내의 정밀도와 15% 이내의 정확도를 나타내었다.

4. 결론 및 토의사항

X-선 형광분석법에 의한 우라늄과 토륨분석의 정확도는 습식분해에 의한 유도결합플라즈마 원자방출분석보다 더 높았으며 중성자방사화분석과는 경쟁적으로 나타났다. 유도결합 플라즈마 원자방출분석은 매질 및 스펙트럼 방해효과 때문에 시료의 전처리 및 우라늄과 토륨을 분리해야 하므로 시간이 많이 걸린다. 반면, X-선 형광분석은 빠르고, 비파괴적이며, 조작이 간단하므로 분석자에 의한 실험오차를 최대한 줄일 수 있는 장점이 있다. 따라서 X-선 형광분석은 값비싼 중성자방사화 분석과 경쟁적으로 우라늄과 토륨의 상용 분석에 효과적으로 이용될 수 있다고 판단된다.

X-선 형광분석에 의한 지질시료의 분석에 매트릭스 효과가 가장 유력한 방해요소로 알려져 있지만 우라늄

과 토륨의 분석에는 그다지 큰 영향을 미치지 않으며 X-선관의 target 물질로 사용되는 Rh의 La1선을 내부표준물질로 사용함으로써 X-선관이나 검출기에서 발생하는 기기적인 편차를 최소화할 수 있었다.

참고문헌

1. J. C. Laul, *At. Energy Rev.*, **173**, 603(1979).
2. C. O. Ingamells and F. F. Pitard, *Applied Geochemical Analysis*, John Wiley & Sons, New York, p. 496, 1986.
3. D. G. Brookins, *Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal*, Springer-Verlag, New York, p. 27, 1984.
4. S. Amiel, "Studies in Analytical Chemistry 3: Non-destructive Activation Analysis", Elsevier, Amsterdam, p. 175, 1981.
5. E. Steinnes, *Anal. Chem.*, **48**(11), 1440(1976).
6. N. Lavi and E. Ne. Eman, *J. Radioanal. Chem.*, **78**(2), 327(1983).
7. G. W. James, *Anal. Chem.*, **49**(7), 967(1977).

8. 김영상·성학제, *ICP-방출분광법의 기초와 응용*, 자유아카데미, p. 233, 1990.
9. G. L. Moore, "Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Elsevier, Amsterdam, p. 203, 1989.
10. Y. Chung, S. Cho, T. Eom, and Y. Chung, *J. Korean Nucl. Soc.*, **24**(4), 352(1992).
11. 전관식 외, KAERI-NEMAC/RR-129/94, p. 26, 1994.