

반응속도론적 인광 분석기를 이용한 환경 시료 중 우라늄 동위원소 분석에 대한 연구

이명호★ · 박예은 · 남종수 · 손세철 · 송규석

한국원자력연구원 원자력화학연구부
(2010. 8. 23. 접수, 2010. 12. 2. 승인)

A study on the analysis of uranium isotopes in environmental samples using a kinetic phosphorescence analyzer

Myung Ho Lee★, Ye Eun Park, Jong Soo Nam, Se Chul Sohn and Kyuseok Song

*Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
P. O. Box 105, Yusong, Daejeon 305-600, Korea*

(Received August 23, 2010; Accepted December 2, 2010)

요 약: 본 논문에서는 반응속도론적 인광 분석기(Kinetic Phosphorescence Analyzer, KPA)를 이용하여 환경 시료 중의 우라늄 동위원소 분석에 대한 연구를 기술하였다. 극초단파 산분해 기술을 이용하여 토양 및 유리 재질 시료로부터 우라늄 성분을 추출한 후, UTEVA 수지를 통해서 우라늄 동위원소를 순수하게 분리하였고 KPA로 우라늄 농도를 정량하였다. 우라늄 표준용액을 사용하여 KPA를 이용한 우라늄 측정법에 대한 선형성 및 재현성 실험을 수행하였다. 우라늄 표준용액, 지하수 및 인증 표준시료에 대해 KPA를 사용하여 우라늄 농도를 측정하여 KPA를 이용한 우라늄 분석법에 대한 신뢰도를 검증하였다.

Abstract: In this paper, the study of analysis of uranium isotopes in environmental samples with a kinetic phosphorescence analyzer (KPA) was described. After leaching uranium fraction from soil and glass material with microwave acid digestion technology, uranium isotopes were purified with UTEVA column, and then measured using KPA. Linearity and repeatability tests for measurement of uranium isotopes were carried out in the uranium standard solution with KPA. The reliability for analytical method of uranium with KPA was validated by its application to uranium standard solution, ground water, IAEA and NIST reference samples.

Key words: kinetic phosphorescence analyzer, analysis of uranium isotopes, environmental samples

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-4728 Fax : +82-(0)42-868-8148

E-mail : mhlee@kaeri.re.kr

1. 서 론

환경 시료 중 수용액 시료에서 우라늄 동위원소 분석은 시료 전처리 및 분리조작이 비교적 간단하여 우라늄 동위원소 분석을 쉽게 할 수 있다. 토양시료에 함유된 미량의 우라늄을 분석하는 경우에는 다양한 형태의 유기물과 무기물들이 matrix 형태로 토양 내에 존재하기 때문에 분석대상 시료에서 우라늄만을 선택적으로 완벽하게 분리하는 것은 매우 중요하다.¹ 토양 시료에 포함된 미량의 우라늄을 분석하기 위하여 우선 질산이나 염산 등을 사용하여 시료를 용해한 다음 화학적인 조작을 통해 우라늄만을 선택적으로 순수하게 분리한다.² 분리된 우라늄은 유도결합 플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)나 열 이온화 질량분석기(thermal ionization mass spectrometer, TIMS)를 사용해서 우라늄의 질량을 정량하거나 알파 분광분석기(alpha spectrometer, AP)를 사용해서 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.³ 알파 분광 분석기를 이용하는 경우에는 전기전착 등의 전통적인 방식을 사용하면 분석 감도가 좋아질 수 있으나, 악티나이드 원소가 전착 도중에 중합과정을 통하여 전기전착 판에 국부적으로 전착될 우려가 있고 전착도중에 pH를 정확하게 조절하기가 어려우며,^{4,5} 전기전착 판에 철 등의 방해 원소가 간혹 전착되어서 피크 분해능(full width at half maximum, FWHM)이 저하되어 우라늄 동위원소들 중에 ²³⁵U를 정확하게 정량하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다.

반응속도론적 인광분석기(kinetic phosphorescence analyzer, KPA)는 극미량의 우라늄을 높은 감도로 신속하게 분석할 수 있는 장비로 알려져 있다.⁶⁻⁸ KPA를 이용하면 0.01 µg/L 농도의 우라늄 분석이 가능하며, 용액 상태에서 우라닐 이온(UO_2^{2+})의 형태로 존재하는 U^{6+} 으로부터 방출되는 인광을 검출한다. 따라서 KPA에서는 우라늄을 분석하기 전에 산성 조건하에서 H_2O_2 와 같은 과산화물을 이용하여 U^{4+} 를 U^{6+} 로 완전히 산화시켜 주는 조작이 필요하다. 본 연구에서는 IAEA SOIL 7과 NIST SRM 611 인증 표준시료에 대하여 극초단파 산분해 시스템을 사용하여 시료를 용해하였고, UTEVA를 사용하여 우라늄 동위원

소를 순수하게 분리한 후,⁹⁻¹⁰ KPA를 이용하여 시료 중의 우라늄을 정량하고 그 결과를 인증 표준값과 비교하였다. 또한 KPA를 이용하여 지하수 중의 우라늄 방사능 농도를 측정 한 후, ICP-MS 측정값과 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

2.1.1. 시약 및 재료

실험에는 65% HNO_3 (Merck)와 30% H_2O_2 (Merck)를 사용하였으며, HNO_3 는 초순수 증류수(18 MΩ/cm)로 희석하여 0.02~3 M HNO_3 를 조제하여 사용하였다. 보정곡선을 작성하기 위해서 100 mg/L 우라늄 표준용액을 이용하여 1~1000 µg/L 표준용액을 만들어 사용하였다. 인증 표준시료인 IAEA SOIL 7과 NIST SRM 611을 사용하여 KPA를 이용한 우라늄 분석법을 검증하였다. 우라늄 착화제(complexing agent)인 Uraplex (Chemchek Instruments, USA)를 사용하여 우라늄 이온을 안정화하여 우라늄 성분 측정 시 방해요인을 제거하고 용매로부터 유발되는 소광효과(quenching effect)를 최소화하였다.

2.1.2. 기구

시료를 용해시키기 위해서는 극초단파 산분해 시스템(Milestone, MLS-1200 MEGA, Italy)을 사용하였고, 시료 중 존재하는 matrix 성분을 제거하고 순수한 우라늄을 분리하기 위해서 100~150 µm의 입자 크기를 가지는 UTEVA 수지(Part No. UT-B100-A Eichrom,

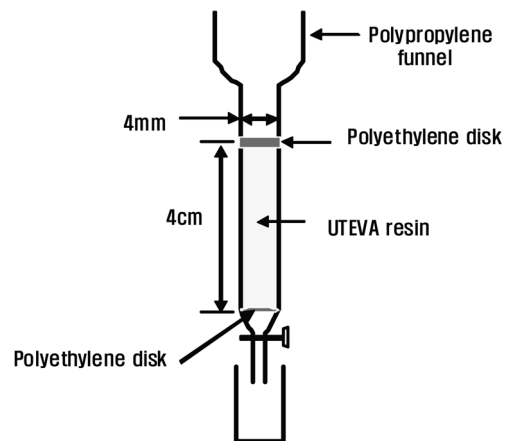


Fig. 1. Chromatographic column filled with UTEVA resin for separation of U.

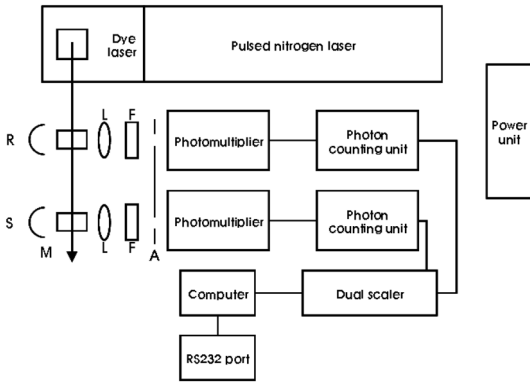


Fig. 2. Schematic diagram of the kinetic phosphorescence analyser (KPA).

USA)를 사용하였다. UTEVA 분리관은 4.0 cm×0.6 cm 크기의 미니 컬럼을 이용하여 우라늄을 순수하게 분리한 후(Fig. 1 참조) KPA로 우라늄 동위원소를 정량하였다.

2.2. KPA를 이용한 측정

KPA 원리는 우라닐 이온으로부터 방출되는 인광(phosphorescence)을 시간함수로 측정하여 우라늄 농도를 정량하는 기술이다. Fig. 2에 나타난 것처럼 펄스 질소레이저로 펌핑된 색소(stilbene-420, Exciton, Dayton, OH) 레이저를 사용하여 420 nm 파장에서 우라닐 이온을 들뜨게 하였다(우라닐 이온의 최대 흡수 파장:415 nm). 515 nm 파장의 방출 필터(emission filter, yellow-green)를 사용하여 발광(luminescence) 신호를 거르고 레이저 펄스로부터 90° 각도로 방출되는 우라닐 이온의 인광을 고감도 광전자 증배관(PMT)을 사용하여 측정하였다. 시간 게이트 폭(time gate width)을 13 μ s로 설정하여 13 μ s마다 인광 방출감도(emission intensity)를 측정하였다. 시료 1개 분석 시(50 s) 1,000 레이저 펄스가 이용되었다(20-pulse/s repetition cycle). 단 수명(short-lived) 형광 및 발광을 제거하기 위해 감쇠도(decay profile)로부터 65 μ s 펄스를 제거한 후, 65 μ s에서 585 μ s 간격의 펄스를 제 1차 감쇠 속도식을 이용하여 분석하였다. KPA 분석에 있어서 Uraplex란 착화제를 우라늄 분석시료에 첨가하는데, 용매(solvent molecules)에 의한 소광(quenching)을 최소화하는 역할을 한다. Uraplex에 의한 착물 형성으로 인해 용매 소광이 감소하여 우라닐 이온의 수명(lifetime)을 증가시켰다(285 μ s). 그 결과로 S/N(signal to noise)비를 증가시켜서 분석 감도를 향상시켰다. 또한 우라늄의 농도

변화(0~1000 μ g/L)에 따른 인광세기를 측정하여 KPA 보정곡선을 작성하는 것도 우라늄 정량 시 필요하다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 시료 전처리

IAEA SOIL-7 시료 0.1 g을 취한 후, 진한 질산 8 mL와 H₂O₂ 1 mL를 첨가하고 20분 동안 극초단파 산분해 시스템을 사용하여 토양 matrix를 분해하였다. NIST SRM-611 유리 재질 시료는 0.03 g을 취한 후, HNO₃ 5 mL, HCl 5 mL, H₂O₂ 0.5 mL 및 유리성분의 용해를 위해 HF 0.5 mL를 넣고 토양시료(IAEA SOIL 7)와 동일하게 극초단파 산분해 시스템을 사용하여 우라늄 성분을 유리로부터 용해하였다. 극초단파 산분해 시스템의 작동조건은 Table 1에 나타내었다.

2.3.2. 우라늄 분리

비커에 5 g 정도의 UTEVA 수지를 넣고 0.01 M HNO₃로 충분히 팽윤 시킨 후 미니 컬럼에 충전하였다. 플라스틱 재질의 분리관의 아래쪽에 폴리에틸렌 필터 디스크를 끼워 넣고, 일정량의 UTEVA 수지를 4 cm정도 채운 다음, 상부에 다시 폴리에틸렌 필터 디스크를 끼워 넣고 깔때기를 연결시켰다. 충전 분리관에 0.01 M HNO₃ 용액 2 mL를 흘려 분리관을 정제한 다음, 5 M HNO₃ 용액을 2 mL씩 2회 흘려보내어 UTEVA 수지가 포함된 컬럼 조건을 시료조건과 동일하게 조절하였다.

용해된 시료를 증발건고시킨 다음 5 M HNO₃ 용액 3 mL를 사용하여 건고물을 용해시킨 후 준비된 UTEVA 분리관에 흘려주었다. 시료를 통과시킨 후 수지에 남아 있는 우라늄을 제외한 토양을 구성하는 matrix 원소들을 제거하기 위해 5 M HNO₃ 용액 3 mL로 8-9회 정도 흘려주었다. 0.5 M HCl 용액 9 mL를 흘려주어 UTEVA 분리관에 흡착된 우라늄을 분리하였다.

2.3.3. 우라늄의 정량

UTEVA 분리관으로부터 추출된 우라늄 성분을 함유한 용액을 증발건고한 후 0.8 M HNO₃ 용액 5 mL

Table 1. Operation condition of microwave digestion system

Step	Power (W)	Time (min)
1st	250	5
2nd	400	5
3rd	650	5
4th	250	5

를 사용하여 우라늄 성분을 용해하였다. 우라늄을 정량하기 위해서 플라스틱 셀에 용해된 시료 1.0 mL를 넣고 Uraplex 1.5 mL 첨가한 후 잘 섞은 다음 KPA를 사용하여 우라늄 농도를 측정하였다.

지하수 시료의 경우 별도의 전처리 및 화학적인 분리조작 없이 시료 1.0 mL를 플라스틱 셀에 넣은 후 Uraplex 1.5 mL 첨가하여 KPA를 사용하여 우라늄 농도를 측정하였다.

Jobin Yvon Model의 ICP-AES와 VARIAN의 ICP-MS를 사용하여 토양, 유리 및 물 시료에 대한 우라늄 농도를 측정하여 KPA로 측정된 우라늄 농도 값과 비교하여 KPA를 사용한 우라늄 분석법을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 전처리 및 우라늄 순수분리

토양과 유리재질의 시료들을 극초단파 산분해 시스템을 이용하여 용해한 결과, 토양 시료의 경우는 불용 물질이 관찰되어 0.47 μm membrane 필터를 사용하여 불용성 성분으로부터 우라늄 성분을 분리하였다. 유리 시료의 경우는 laser 불빛을 시료용액에 통과시켜 시료가 완전히 용해된 것을 확인하였다.

순수한 우라늄을 분리해내기 위하여 UTEVA 수지를 이용하였으며, 질산 및 염산 매질에서 산농도 변화에 따른 악티나이드 원소들에 대한 분배계수의 값을

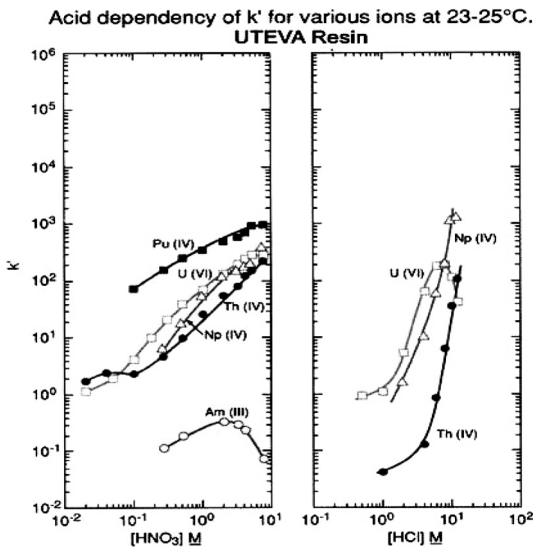


Fig. 3. Distribution ratios for actinides on the UTEVA resin varying with concentration of nitric acid and hydrochloric acid.

Fig. 3에 나타내었다.⁹ 5 M HNO₃ 용액을 사용할 경우 우라늄의 분배계수가 10² 이상이므로 5 M HNO₃ 용액 20 mL를 사용하여 우라늄을 UTEVA 수지에 흡착시킨 후 0.5 M HCl 용액을 사용하여 우라늄을 UTEVA 수지로부터 순수하게 분리하였다.

3.2. 질산 농도 변화에 따른 우라늄 농도 측정

KPA는 중성 및 산 매질 하에서 실험하기 때문에 질산의 농도가 우라늄 정량 결과에 영향을 미칠 수 있다. 질산의 농도를 달리하면서 실험해 본 결과 Table 2에서 볼 수 있듯이 HNO₃의 농도가 1 M 이상이 되면 KPA를 이용한 우라늄의 측정값이 기준값과 비교하여 결과값이 점점 낮아짐을 관찰 할 수 있어서 본 연구에서는 질산농도가 0.8 M 이하인 조건에서 실험하였다.

3.3. 민감도 및 신뢰도 분석

우라늄을 정량분석하기 위해 우라늄 표준용액을 사용하여 광범위 우라늄 농도범위(0~1000 $\mu\text{g/L}$)의 보정 곡선을 작성하였다. Fig. 4에 나타낸 것처럼 낮은 우라늄 농도뿐만 아니라 높은 우라늄 농도에서도 높은 선형성 (R^2 ; 0.99 이상)이 관찰되었다. 우라늄 표준용액 (0.5 $\mu\text{g/L}$)을 사용하여 우라늄 측정값에 대한 재현성을 확인하기 위해 5회 반복 측정한 결과(Table 3 참조), 평균값은 0.481 ± 0.00292 $\mu\text{g/L}$ 로 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)가 매우 적어서 (0.607%) 측정값에 대한 신뢰도를 확인할 수 있었다. 또한 표준편차값에 3배인 0.00876 $\mu\text{g/L}$ 를 검출한계치(detection limit)로 설정하였고,⁸ 표준편차값에 10배인 0.0292 $\mu\text{g/L}$ 를 정량한계치(quantitation limit)로 설정하였다.¹¹

KPA 결과의 신뢰성을 확인하기 위해 ICP-MS를 이용하여 표준용액 및 지하수에 대한 우라늄 측정값을 비교하여 Table 4 및 Table 5에 나타내었다. 표준용액

Table 2. Concentration of U with varying concentration nitric acid (Concentration of U STD; 13.0 $\mu\text{g/L}$)

Conc. of HNO ₃ (M)	Conc. of U ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	Conc. of HNO ₃ (M)	Conc. of U ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)
0 (DI water)	13.30 ± 0.06	1	11.92 ± 0.04
0.1	13.16 ± 0.14	2	11.14 ± 0.09
0.2	12.83 ± 0.02	3	10.10 ± 0.44
0.4	12.22 ± 0.03	5	9.33 ± 0.14
0.6	12.49 ± 0.02	7	8.51 ± 0.04
0.8	12.82 ± 0.06	10	7.35 ± 0.02

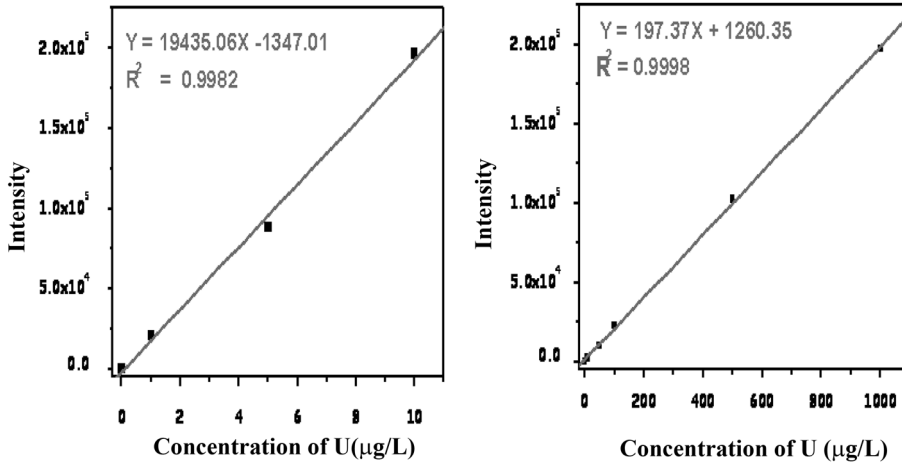


Fig. 4. Linearity test for KPA method with standard U solution.

Table 3. Repeatability test for KPA method with standard U solution

No. of measurement	Concentration of U (μg/L)
1	0.482
2	0.475
3	0.477
4	0.476
5	0.480
Average ± SD	0.481 ± 0.00292
RSD	0.607%
Detection Limit	0.00876

Table 6. Concentration of U measured using KPA in reference samples

Reference Sample	Reference Value (mg/kg)	Confidence Interval (mg/kg)	This Method (mg/kg)
IAEA-SOIL-7	2.60	2.20 - 3.30	2.36 ± 0.05
NIST SRM 611	461.5	450 - 480	472.9 ± 1.4

Table 4. Concentration of U measured using KPA and ICP-MS in the standard U solution

Sample	Concentration of U (μg/L) using KPA	Concentration of U (μg/L) using ICP-MS
5 μg-U/L STD	5.0 ± 0.04	5.1 ± 0.04
10 μg-U/L STD	10.0 ± 0.04	10.3 ± 0.10
20 μg-U/L STD	20.0 ± 0.04	20.6 ± 0.27
100 μg-U/L STD	100.0 ± 0.04	102.2 ± 1.22

Table 5. Concentration of U measured using KPA and ICP-MS in the ground water

Sample	Concentration of U (μg/L) using KPA	Concentration of U (μg/L) using ICP-MS
Ground water 1	6.0 ± 0.04	5.3 ± 0.05
Ground water 2	12.0 ± 0.04	13.8 ± 0.16

의 경우에 KPA와 ICP-MS 결과가 거의 일치함을 보였다. 또한 지하수 시료의 경우에는 KPA와 ICP-MS

로 분석한 우라늄 농도값은 오차범위 내에서 거의 비슷한 값을 얻었다.

3.4. 인증 표준물질에 대한 우라늄 정량

인증 표준물질인 IAEA SOIL 7과 NIST SRM 611에 대하여 UTEVA 수지를 사용하여 우라늄만을 순수하게 분리한 후 KPA를 이용하여 우라늄 농도 측정값을 Table 6에 나타내었다. 우라늄 분석결과는 인증 표준값과 신뢰 구간범위 내에서 일치하였다. 따라서 본 연구에서 검토된 KPA를 이용한 환경시료에서 우라늄 측정법에 대한 신뢰도를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

토양 및 유리 제질 시료와 같이 복잡한 matrix 시료의 경우에는 극초단파 산분해 시스템을 이용하여 우라늄 성분을 matrix로부터 추출한 후 UTEVA 수지를 통해서 우라늄 동위원소를 순수하게 분리하였다. KPA로 우라늄 농도 정량 시 질산 매질(0.8 M 이하)에서 수행하였다. 우라늄 표준용액을 사용하여 선형성 실험

결과 높은 선형성이 관찰되었고, 재현성 실험결과 상대 표준편차가 1% 미만으로 측정되었다. 우라늄 표준 용액과 지하수 시료에 대해 KPA 및 ICP-MS로 분석한 우라늄 농도값은 매우 유사하게 측정되었다. 또한 IAEA 및 NIST에서 제공되는 인증 표준물질에 대하여 KPA로 측정된 우라늄 농도값은 IAEA 및 NIST에서 보고된 인증 표준값과 신뢰구간 내에서 일치하여 KPA를 이용한 우라늄 분석법에 대한 신뢰도를 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Pimpl, B. Yoo and I. Yordaniva, *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **161**, 437(1992).
2. M. H. Lee and C. W. Lee, *Talanta*, **54**(1), 181(2001).
3. M. H. Lee, G. S. Choi, Y. H. Cho, C. W. Lee and S. T. Jung, *J. Korean Asso. Radiat. Prot.*, **24**, 1(1999).
4. N. A., Talvitie, *Anal. Chem.*, **44**(2), 280(1972).
5. M. H. Lee and C. W. Lee, *Nucl. Instr. and Meth. A*, **447**(3), 593(2000).
6. L. L. Moore and R. L. Williams, *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **156**, 223(1992).
7. M. A. McDiarmid, F. J. Hooper, K. Squibb and K. McPhaul, *Health Phys.*, **77**(3), 261(1999).
8. J. T. Elliston, S. E. Glover and R. H. Filby, *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **263**(2), 301(2005).
9. E. P. Horwitz and M. L. Dietz, *Anal. Chim. Acta.*, **238**, 263(1990).
10. E. P. Horwitz and M. L. Dietz, *Anal. Chim. Acta.*, **266**, 25(1992).
11. L. A. Currie, *Anal. Chem.*, **40**(3), 586(1968).