

알파분광법과 중성자방사화분석법에 의한 극미량의 악티늄계원소 (Am, Pu, Th, U) 분석연구

윤윤열* · 조수영 · 이길용 · 김용제 · 이명호*

한국지질자원연구원, 지하수지열연구부

한국원자력연구소 원자력환경연구부*

(2004. 5. 31 접수, 2004. 7. 16 승인)

Determination of trace actinide (Am, Pu, Th, U) using alpha spectrometry and neutron activation analysis

Yoon Yeol Yoon*, Kil Yong Lee, Soo Young Cho, Yongjai Kim and Myong Ho Lee*

Groundwater & Geothermal Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,
30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

*Nuclear Environment Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
150 Dukjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(Received May. 31, 2004, Accepted Jul. 16, 2004)

요 약 : 환경시료중의 극미량의 악티늄계 동위원소들을 분석하기는 무척 어렵다. 이들 원소들은 개별 분리하는 작업이 필요하며, 알파분광법으로 분석한 어떤 핵종들은 검출감도도 높은 편이다. 이런 극미량의 악티늄계 동위원소들을 분석하기 위해 용매추출법이 결합된 TRU-Spec이온교환수지와 음이온 교환수지를 사용하여 악티늄계 원소들을 분리한 후 알파분광법으로 검출하였다. 그리고 U과 Th의 검출한계를 낮추기 위해 중성자방사화분석법을 적용하였다. 중성자방사화분석법을 적용하기 위한 바탕물질로 고순도 V foil을 사용하여 검출감도를 10배 향상시킬 수 있었으며, 이 분석법을 표준시료인 NIST-4354, IAEA-368퇴적물 시료에 적용한 결과 표준값과 10%이내에서 잘 일치하였다.

Abstract : Determination of actinides in the environmental sample requires separation of each element. This procedure is tedious and time consuming. And also, the detection limits of some nuclides using alpha spectrometry are rather higher. To overcome the lower detection limit and complicated separation procedure, a simple analytical technique for the determination of actinide isotopes in the environmental samples was developed and applied to IAEA and NIST reference sediment samples. For the separation of actinides from matrix, anion exchange resin and TRU-spec extraction chromatography resin were used and chemical yields were obtained using natural uranium, thorium, ^{242}Pu and ^{243}Am tracers. For overcoming the higher detection limits of U and Th in alpha spectrometry, neutron activation analysis

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-3654 Fax : +82+(0)42-863-9404

E-mail : yyyoon@kigam.re.kr

was applied. Using combined method, the detection limit was increased about 10 times. The activity values of each isotope were consistent with the reference values reported by IAEA and NIST.

Key words : Radiochemical analysis, Actinide, Neutron activation analysis

1. 서 론

원자력 발전이 증가함에 따라 발생하는 방사성폐기물의 처분과 방사성 핵종의 인체 위해성에 대한 사회적 관심이 점점 증가하고 있다. 원자력발전 및 핵실험 등을 통해 발생하는 악티늄계 핵종들은 대부분 반감기가 수천년 이상이고 수 MeV 이상의 높은 알파 에너지를 방출하므로 폐기시 장기간 환경에 영향을 미치게 되어 안전한 처분시설과 관리가 필수적이다. 환경 중에 이들 방사성 핵종들이 누출될 시에는 주변 토양 또는 지하수 등에 의해 이동하여 식물에 흡수되거나 주변 생태계로 확산이 된다. 따라서 다양한 환경시료에 대한 악티늄계 원소들의 정확한 분석이 필수적이다. 그러나 환경 중에 존재하는 이들 원소들의 함량은 극미량으로 검출을 위해서는 농축이 필요하며, 알파 또는 베타입자를 방출하는 핵종을 측정하고자 할 때 매질에 의한 흡수를 피하기 위해 주 매질로부터 분리하는 작업이 요구되며, 또한 검출기의 분해능이 나빠 방출되는 에너지가 비슷하면 이들 핵종들의 분리도 필요하다.

극미량의 악티늄계 원소들을 분리하는 방법으로 이온교환수지법,¹ 침전법,² 액체용매추출법,³ 흡착법,⁴ 추출크로마토그래피법^{5,18} 등을 사용하는 분석법이 많이 이용되어 왔다. 그중 추출크로마토그래피법은 용매추출법과 이온교환수지법의 장점을 결합한 분리방법으로 최근에 많은 연구가 이루어졌다. 이 분리방법은 이온교환수지 위에 유기화합물을 코팅 처리하여 추출크로마토그래피법과 이온교환수지법을 결합 적용시킨 것이다.

대부분의 악티늄계 핵종들은 알파입자를 방출하므로 알파분광법을 사용하여 분석을 하게 되는데 이 분석법은 극미량의 핵종을 분석하고자 할 때 바탕값의 영향으로 인해 만족할 만한 검출 한계를 얻을 수가 없다. 최근에는 보다 나은 검출 한계를 얻기 위해 환경시료 중의 pCi/g 미만의 악티늄계원소들을 추출크로마토그래피와 결합된 ICP/MS^{17,18} 를 사용하여 분석하는 방법과 생체 중의 극미량의 토륨 동위원소를 중성자방사화분석법¹⁶ 을 사용하여 분석한 경우도 있었다.

본 연구에서는 검출한계를 낮추기 위하여 추출크로마토그래피법으로 핵종을 분리한 후 알파분광법과 중성자방사화분석법을 사용하여 극미량의 악티늄계 핵종을 분석하고자 하였다. 또한 시료를 중성자 조사시 발생하는 바탕값을 낮추기 위해 다양한 전기증착용 바탕물질을 사용하여 불순물의 함량을 조사하고 전기증착특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

사용된 시약은 특급시약으로 탈이온수로 녹여 실험에 사용하였다. 추출크로마토그래피법에서의 각 핵종들의 추출효율을 알기위해 추적자 용액인 ²⁴²Pu, ²⁴³Am, natural uranium, thorium 을 사용하였으며 이들 표준용액들은 미국 NIST 표준물질을 구입하여 사용하였다. 추출크로마토그래피 resin으로 사용된 TRU-Spec resin (Eichrom, USA) 은 27% tributyl phosphate (TBP) 용액에 13% octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcabamonyl-methylphosphine oxide (CMPO)을 녹여 AG 1X8 음이온 교환수지위에 코팅 처리한 것으로 특히 초우란 원소 분리를 위해 제조된 것이다. 전기증착실험을 위해 사용된 바탕물질로는 0.3 mm 두께의 Al (99.998%), Cu (99.9999%), V (99.7%) 고순도 박막으로 Alpha Aesar에서 구입을 하여 편치로 직경 2.5 cm 크기로 절단하여 사용하였다.

실험에 사용한 알파분광기는 이온 주입 SSB 검출기 (silicon surface barrier detector, a resolution ; 25 keV FWHM at 5.5 MeV, EG&G Ortec, USA) 와 결합된 EG&G Ortec사의 576 모델을 사용하였다. 중성자방사화분석법은 알파분광법으로 분석이 끝난 시료를 원자력연구소의 HANARO 실험용 원자로에서 30분동안 중성자 조사 후 방출되는 감마선 에너지를 HPGe 검출기 (30% efficiency, EG&G Ortec, USA) 를 사용하여 분석하였다.

2.2. 방사화학 분리실험

약 5 g 의 퇴적물 시료를 칭량한 후 유기물 연소를 위

해 전기로에서 600 °C로 하루동안 회화시킨다 회화시킨 시료에 ^{242}Pu , ^{243}Am 추적자를 첨가한 후 염산, 질산, 불산 및 과염소산을 사용하여 완전히 용해시킨다. 용해된 시료는 증발 건조시킨 다음 8 M 질산용액 20 mL를 사용하여 재용해시킨 후 미리 8 M 질산용액으로 준비된 Dowex 1X 8 (200 ~ 400 mesh) 음이온 교환수지에 흘려준다. 시료를 통과시킨 후 resin에 남아 있는 주 매질 원소들을 제거하기 위해 20 mL의 8 M 질산용액을 흘려주어 ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu 과 4가의 ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th 동위원소를 이온교환수지에 흡착시키고 나머지 원소들은 용리시킨다. 20 mL의 9 M 염산을 흘려주어 음이온 교환수지에 흡착된 Th 동위원소를 분리한 후 20 mL 0.36 M HCl/0.01 M HF를 흘려주어 Pu 동위원소를 분리한다. 처음 8 M 질산용액으로 음이온 교환수지에서 용리된 용액은 증발 건조한 후 2 M HNO_3 /0.5 M Al(NO_3)₃를 사용하여 재용해시킨다. 용해된 시료는 Am의 흡착능을 향상시키기 위해 Al이 첨가된 2 M HNO_3 /0.5 M Al(NO_3)₃를 흘려준 TRU-Spec resin에 주입시켜 악티늄계 원소들인 ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{241}Am , ^{243}Am 을 흡착시킨다. 2 M 질산용액 20 mL를 흘려주어 악티늄계 원소를 제외한 나머지 원소들을 용리시킨다. U과 Am의 경우 방출되는 알파 에너지가 중첩되지 않으므로 마지막으로 0.1 M ammonium oxalate 20 mL를 흘려주어 TRU-Spec에 흡착된 U, Am을 동시에 용리시킨다 용리된 각 악티늄계 핵종을 분석하기 위해 고순도 비나뎀에 전기증착시킨 후 알파분광법과 중성자방사화분석법을 사용하여 각 핵종의 방사능을 측정한다. 이러한 방사화학적 분리 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

방사화학적 분리수율은 ^{242}Pu , ^{243}Am , natural uranium, thorium 추적자를 사용하여 확인하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 약 20 dpm의 추적자를 사용한 실험에서 음이온교환수지와 TRU-spec resin을 통해 각 핵종들 중 ^{243}Am 의 92%를 제외하고는 95% 이상의 회수율을 얻을 수 있었다. TRU-spec resin은 4가, 6가 이온인 actinide는 2 M 질산 용액에서 분배계수가 10^3 이상으로 대부분 resin에 흡착이 되나 Am의 경우 3가 이온 상태로 존재하여 다른 원소에 비해 흡착능이 떨어지나 소량의 Al을 첨가할 경우 흡착능이 증가한다⁶ 추적자 실험에서 음이온교환수지에서 8 M 질산용액으로 Pu, Th을

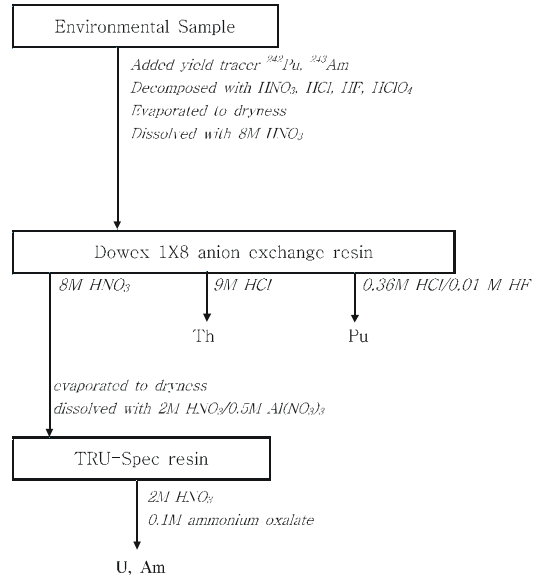


Fig. 1. Analytical procedure for the separation of actinides using extraction chromatography.

Table 1. Chemical yield of actinide using extraction chromatography

nuclide	yield(%)
^{234}U	95.5±2.3
^{238}U	98.6±2.2
^{228}Th	97.5±3.5
^{230}Th	95.6±5.3
^{232}Th	98.5±2.3
^{242}Pu	97.2±2.7
^{243}Am	92.8±6.6

다른 원소들로부터 정량적으로 분리가 가능하였으며, 나머지 actinide 원소인 U, Am은 TRU-spec 용매추출크로마토그래피 resin을 사용하여 분리할 수가 있었다.

분석감도 향상을 위해 알파분광법과 함께 중성자방사화분석법을 사용하였다. 전기증착된 U, Th 시료를 중성자조사시키면 ^{238}U , ^{232}Th 은 (n,γ) 핵반응후 βdecay에 의해 ^{239}Np ($t_{1/2} = 2.35$ day)와 ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27$ day)로 변하게 된다. 또한 ^{235}U 은 핵분열을 일으켜 ^{139}Ba 을 생성한 다음 β-decay에 의해 ^{140}La 을 생성하므로 이들 핵종을 분석하여 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th 을 분석할 수 있다. 그러나 분리된 악티늄 원소들은 일반적으로 stainless foil에 전

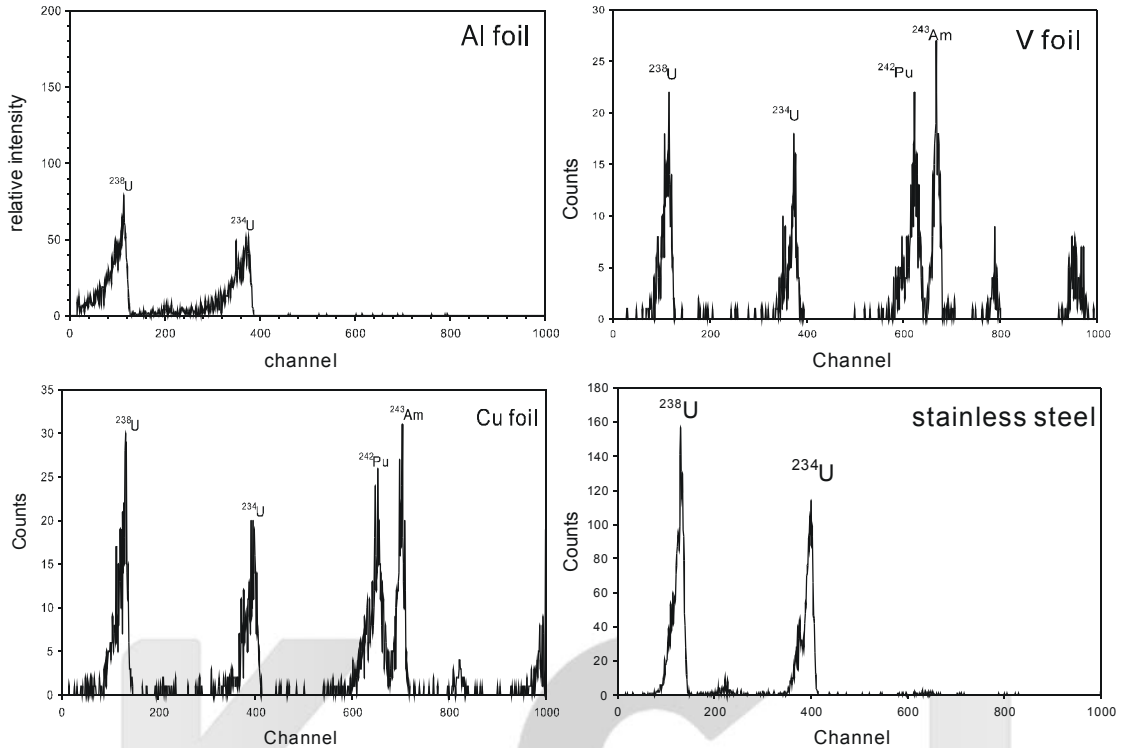


Fig. 2. Alpha spectra of actinide isotopes with different backing materials.

기증착을 시켜 알파분광기로 계측하는 방법을 사용하는데 이럴 경우 중성자방사화분석법을 적용시킬 수가 없다. 전기증착용 stainless foil은 대부분 Fe와 Cr으로 이루어져 있는데 이 foil을 중성자조사시킬 경우 (n, γ) 핵반응에 의해 반감기가 긴 ^{59}Fe ($t_{1/2} = 44.6$ day), ^{51}Cr ($t_{1/2} = 27.7$ day) 핵종이 생성되어 강한 감마선을 방출하므로 극미량의 U, Th 분석시 바탕값에 크게 영향을 주어 분석방해 요인으로 작용한다. 따라서 이런 분석방해 요인을 배제시키기 위해 고순도 Al, Cu, V foil에 대한 U 전기증착 실험을 실시하여 이들 foil에 대한 전기증착 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 Al과 Cu의 경우 5 N이상의 고순도 금속을 구할 수 있었으나 Al의 경우 표면이 부드러워 매끈한 표면을 얻기 힘들어 전기증착후 표면에서 방출되는 알파에너지의 일부가 산란되어 피크가 넓어지는 현상이 일어나 에너지 분해능이 나빠졌다. 또한 Cu의 경우 (n, γ) 핵반응에 의해 비교적 반감기가 짧은 ^{64}Cu ($t_{1/2} = 12.74$ hr)와 ^{66}Cu ($t_{1/2} = 5.1$ min)이 생성되어 ^{235}U , ^{232}Th 분석은 가능하나 반감기가 2.35 일인 ^{238}U 분석에는 적합하지 않았다. 그러나 V의

경우 알파분광피크의 분해능이 stainless를 쓴 경우와 비슷하고 순도가 99.7%로 중성자 조사시 반감기가 아주 짧은 ^{52}V ($t_{1/2} = 3.76$ min)만 생성되므로 foil 중의 불순물에 의한 분석방해 영향만 없다면 가장 적당한 증착물질로 활용할 수가 있다. 불순물 분석을 위해 조사된 V의 감마선 분광스펙트럼인 Fig. 3에서 강한 ^{187}W 피크를 볼 수 있는데 이는 증착용 foil 조제시에 사용된 공구에 의한 오염으로 증착전 foil을 세척하여 함량을 줄일 수가 있었다.

이상의 전기증착용 바탕물질 특성과 용매추출용 이온크로마토그래피법을 적용하여 환경시료 중 극미량의 악티늄계 동위원소 분석을 알파분광법과 중성자방사화분석법으로 실시하였다. 실험의 정확성을 확인하기 위해 인증된 표준시료인 NIST 4354 하상 퇴적토와 IAEA 368 해저퇴적토를 분석하였다. 먼저 알파분광법으로 분석된 Am, U, Th, Pu의 분광스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 각각의 핵종들이 주 매질인 토양으로부터 잘 분리됨을 확인할 수가 있었다. 또한 알파분광분석 후 방사화분석법을 적용시킨 Fig. 5의 결과에서

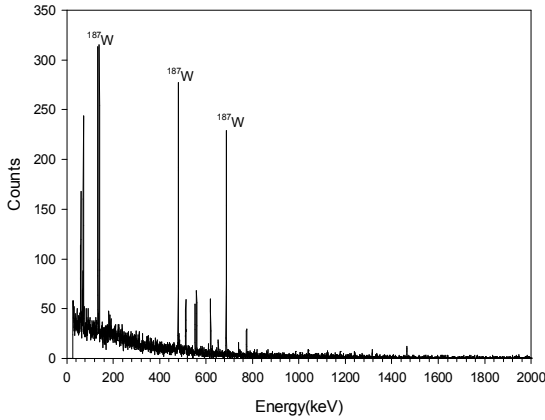


Fig. 3. Gamma-ray spectrum of the high pure vanadium.

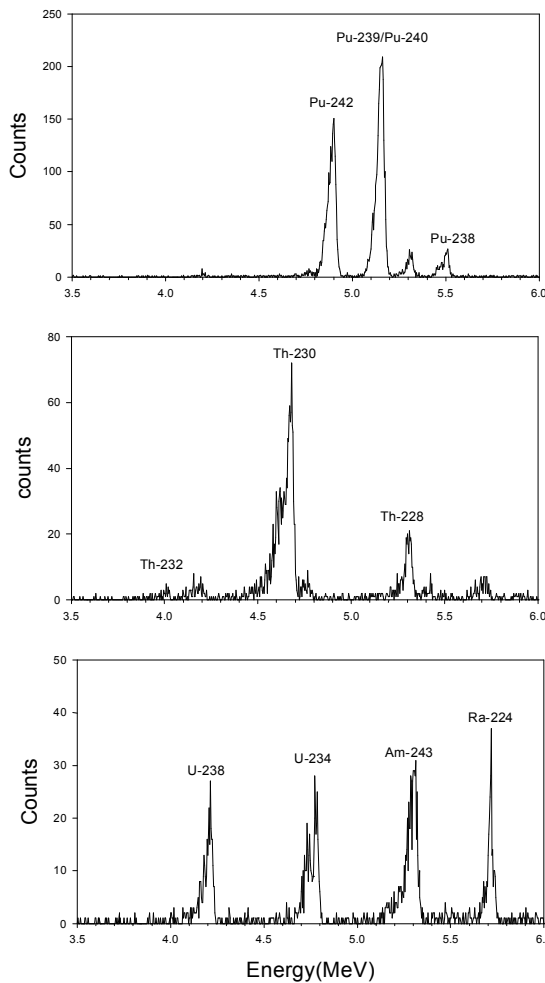


Fig. 4. Alpha spectra of IAEA-368 sample after radiochemical separation.

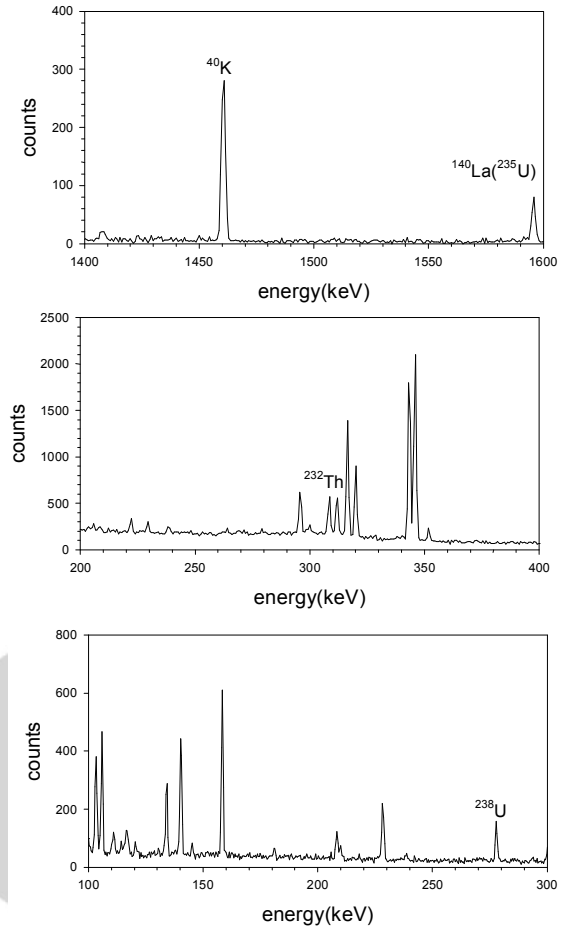


Fig. 5. Gamma-ray spectra of electrodeposited IAEA-368 sample.

토양의 주매질과 다른 미량원소들에 의한 분석간섭을 배제시키고 U과 Th을 분석한 감마스펙트럼을 확인할 수가 있다. 표준시료를 분석한 결과인 Table 2에서 대부분의 핵종들이 인증값과 약 5%내에서 잘 일치하고 있으나 $^{228,230}\text{Th}$ 의 경우 약 20%정도 차이를 나타내었다. Am의 경우 함량이 적고 U과 동시에 분석에 의한 바탕값의 영향으로 검출감도가 높아져 분석을 할 수가 없었다. 그러나 Am을 U과 분리하면 바탕값을 낮출 수 있어 Am 분석이 가능할 것이다. V foil을 사용하고 중성자방사화 분석법을 적용하여 향상된 U과 Th의 분석감도 결과를 Table 3에 나타내었는데 ^{238}U 의 경우 V에 오염된 W의 영향으로 알파분광법과 비슷한 분석감도를 얻을 수 있었으며 ^{235}U , ^{232}Th 의 경우 중성자방사화분석법을 적용한 경우 약 10배의 분석감도 향상을 얻을 수가 있었다.

Table 2. Analytical results of reference samples using extraction chromatography (Bq/kg)

nuclides	IAEA-368		NIST-4354	
	certified values	this work	certified values	this work
²³⁴ U	35.7	37.1 ±2.6	-	21.8±5.5
²³⁵ U	1.9	1.85 ±0.14	0.75	0.73 ±0.26
²³⁸ U	31	30.1 ±4.5	17.4	17.1±3.2
²²⁸ Th	1	1.05 ±0.36	28.6	21.8±3.2
²³⁰ Th	26.7	21.7 ±0.8	-	13.2±1.3
²³² Th	0.3	0.29 ±0.08	26.8	26.3±1.6
²³⁸ Pu	8.5	8.2±0.63	0.26	0.26±0.08
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	3	30.9 ±0.79	4	4.9±0.4
²⁴¹ Am	1.3	-	1.1	-

Table 3. Comparison of the detection limit of each nuclides

isotope	alpha spectrometry(Bq) ^a	NAA(Bq) ^b
²³⁵ U	3.3x10 ⁻⁴	2.5x10 ⁻⁵
²³⁸ U	3.3x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻⁴
²³² Th	2.8x10 ⁻⁴	1.9x10 ⁻⁵

a ; 3 days counting,

b ; thermal neutron flux = 2.1x10¹³ n.cm⁻².s⁻¹, irradiation time = 1 hour counting time = 10,000 sec

감사의 글

이 연구는 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연구지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. H. Michel, J. Gasparro, G. Barci-Funel, J. Dalmasso, G. Ardisson and G. Sharovarov, *Talanta*, **48** 821-825(1999).
2. J.V. Veselsky,, P.C. Kiel and N. Sezginer, *J. Radioanal Chem.*, **21** 97-100(1974).
3. H. Takeishi, Y. Kitatsuji, T. Kimura, Y. Meguro, Z. Yoshida and S. Kihara, *Anal. Chim. Acta*, **431** 69-80(2001).

4. J.D. Eakins and P.J. Gomm, *Health Phys.*, **14** 461-467(1968).
5. J. Mellado, M. Llauroad and G. Rauret, *Anal. Chim. Acta*, **443** 81-90(2001).
6. E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz and H. Diamond, *Anal. Chim. Acta*, **281** 361-372(1993).
7. M.L. Dietz, E.P. Horwitz, L.R. Sajdak and R. Chiarizia, *Talanta*, **54** 1173-1184(2001).
8. M.H. Lee and C.W. Lee, *Talanta*, **54** 181-186(2001).
9. E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell III and M.R. Nelson, *Anal. Chim. Acta*, **310** 63-78(1995).
10. T. Gingell, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **226** 185-189(1997).
11. W.C. Burnett, D.R. Corbett, M. Schultz, E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M. Dietz, A. Thakkar and M. Fern, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **226** 121-127(1997).
12. C. Pin and J.F.S. Zalduogui, *Anal. Chim. Acta*, **339** 79-89(1997).
13. J.J.L. Rosa, W. Burnett, S.H. Lee, I. Levy, J. Gastaud and P.P. Povinec, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **248** 765-770(2001).
14. R. Pilvio, J.J.LaRosa, D. Mouchel, R. Wordel, M. Bickel and T. Altitzoglou, *J. Environ. Radioact.*, **43** 343-356(1999).
15. L.L. Smith, J.S. Crain, J.S. Yaeger, E.P. Horwitz, H. Diamond and R. Chiarizia, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **194** 151-156(1995).
16. S.E. Glover, R.H. Filby and S.B. Clark, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **234** 201-208(1998).
17. J.B. Truscott, P. Jones, B.E. Fairman and E.H. Evans, *Anal. Chim. Acta*, **433** 245-253(2001).
18. J.B. Truscott, P. Jones, B.E. Fairman and E.H. Evans, *J. Chromatogr A.*, **928** 91-98(2001).
19. S.E. Glover, R.H. Filby, S.B. Clark and S.P. Grytdal, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **234** 213-218(1998).
20. M.H. Lee and C.W. Lee, *Nucl. Instr. Meth. A*, **447** 593-600(2000).