

UV-VIS 분광광도법을 이용한 이산화우라늄 중 미량 규소 분석

최광순* · 조기수 · 한선호 · 송규석

한국원자력연구원 원자력화학연구부

(2008. 8. 6. 접수. 2008. 10. 6. 승인)

Determination of Trace Silicon in Uranium Dioxide by UV-VIS Spectrophotometry

Kwang-Soon Choi*, Kihsoo Joe, Sun-Ho Han and Kyuseok Song

Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
Daejeon 305-353, Korea

(Received August 6, 2008, Accepted October 6, 2008)

요 약: 이산화우라늄을 질산 및 미량의 불산으로 녹인 다음 우라늄 매트릭스로부터 규소를 분리하지 않고 분광광도계(spectrophotometer)로 측정할 수 있는 분석조건을 검토하였다. 분광광도계로 미량의 규소를 측정할 때 미량의 불산이 규소 분석에 미치는 영향을 조사하였으며, 불산의 간섭을 방지하기 위하여 붕산을 사용하였다. 우라늄 용액에서 미량의 불산이 존재할 경우 포화붕산 사용 유무에 따른 규소의 회수율은 각각 103.3 ± 0.8 및 $76.6 \pm 6.8\%$ 이었다. 포화붕산의 양은 규소의 회수율에 크게 영향을 미치지 않았다. 따라서 본 방법으로 이산화우라늄 분말 중의 불순물로 존재하는 미량의 규소를 분리 과정없이 바로 UV-VIS 분광광도법으로 정량할 수 있었다.

Abstract: Uranium dioxide was dissolved with nitric acid and a trace amount of HF. The analytical conditions of a spectrophotometer were investigated to determine a trace amount of silicon in the uranium matrices without a separation process. The effects of a trace amount of HF on the determination of silicon were examined. Boric acid was used to eliminate HF the interference in the colorimetric process. The recovery of silicon in the presence of a trace amount of HF in uranium solutions with or without saturated boric acid was 103.3 ± 0.8 and $76.6 \pm 6.8\%$, respectively. The amount of saturated boric acid did not affect the recovery of the silicon. Therefore it was possible for this procedure to measure a trace amount of silicon in a uranium matrix without a separation by a UV-VIS spectrophotometry.

Key words: uranium dioxide, silicon, saturated boric acid, spectrophotometry

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8149 Fax : +82-(0)42-868-8649

E-mail : nkschoi@kaeri.re.kr

1. 서 론

UO₂에 불순물로 존재하는 Al, Ca, Mg 및 Si과 같은 원소들은 핵연료의 기계적 특성을 변화시킬 뿐만 아니라 용점이 낮아져서 온도가 상승하면 핵연료가 녹을 가능성이 있으므로 품질보증 목적으로 이들 불순물 원소들의 화학분석 결과가 요구된다. 규소는 자연 상태에서 원소로 존재하지 않으며 주로 산화물이나 실리케이트 형태로 존재하며 지각에서 25.7%를 차지하는 산소 다음으로 많이 존재하는 원소이다.

이산화우라늄에 불순물로 존재하는 미량의 원소를 성분원소 분석에 큰 장점이 있는 유도결합플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)으로 측정하기 위해서는 플라즈마의 고온에 의한 우라늄의 스펙트럼 간섭 때문에 용매추출법,^{1,3} 이온교환법,⁴ 추출 크로마토그래피⁵ 및 침전법⁶ 같은 방법으로 미량 원소를 선택적으로 분리한 다음에 측정이 가능하다. 우라늄 매질로부터 미량의 금속 및 비금속 원소를 분리하기 위한 추출제로는 di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP),⁷ tri-(2-ethylhexyl phosphate) (TEHP),⁸ CYANEX 923 (4 종류의 n-octyl 및 hexyl phosphine oxide의 혼합물)⁹ 및 tri-n-octyl amine (TOA)¹⁰이 많이 쓰인다. 용매 추출법은 두 원소간의 분배계수 차이를 이용한 것으로 우라늄과 위의 추출제와 분배계수는 염산, 질산, 인산 및 황산과 같은 단일 산에서는 실험 데이터가 있다. 그러나 우라늄과 규소를 녹이기 위해서는 각각 질산 및 불산을 사용해야 하며 혼합산에서의 분배계수를 알 수 없으므로 용매추출법을 적용할 수 없다. 따라서 우라늄매질에서 규소의 측정방법으로는 고체 상태로 바로 측정이 가능한 중성자방사화분석법(NAA) 및 아크 원자방출분광법¹¹이 있으며, 용해한 다음 분리 과정 없이 측정이 가능한 분광광도법¹²이 쓰이고 있다.

기술의 발달로 성능이 우수한 분석 기기들이 개발 되었음에도 불구하고 1900년대부터 분석에 이용한 분광광도법은 현재까지 매우 유용한 분석방법 중의 하나이다. 특히 현재에도 우라늄 매질 중의 미량의 규소를 측정할 때 이 방법보다 더 좋은 방법은 없다. 분광광도법은 monomeric silicic acid와 molybdic acid가 반응하여 노란색의 silico-12-molybdate anion, (SiMo₁₂O₄₀),⁴ 착물 형성 반응에 근거한 것으로, pH가 1.3~1.6일 때 molybdate 착물이 잘 만들어지며 400~410 nm에서 흡광도를 측정한다. 그러나 이 방법을 우라늄 화합물에 적용할 때 우라늄과 몰리브데이트 착물의 색상이 같으므로 우라늄을 분리해야 하는 단점이 있

다. 이 방법의 감도를 증가시키고 우라늄의 노란색으로 인한 간섭을 피하기 위하여, silico-12-molybdate를 ascorbic acid, 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid, SnCl₂ 및 Na₂SO₃와 같은 환원제를 사용하여 molybdenum blue로 환원시킨 다음 우라늄과 규소를 분리하지 않고 810~815 nm에서 흡광도를 측정한다. Rajkovic은 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid를 환원제로 하여 우라늄의 농도가 10 mg/mL인 시료 중에 10 mg/L 존재하는 규소를 상대오차가 ±5% 이내에서 측정하였다.¹³

현재 우리 연구실은 이산화우라늄 분말 중에 불순물로 존재하는 미량의 규소 측정방법으로 직류 아크 원자방출분광법을 사용하고 있으나 장비가 노후화되고 플레이트 부품 구하기가 어려워 다른 분석방법으로 바꾸고자 American Society for Testing and Materials (ASTM)의 우라닐나이트레이트 중에 미량으로 존재하는 규소의 측정방법을 검토하였다. 그러나 ASTM의 분광광도법에 의한 우라늄용액 중의 규소 측정 방법은 pH에 대한 설명이 없으며 또한 불산이 흡광도에 미치는 영향에 대한 설명도 없으므로 본 실험에서 pH 및 불산의 영향과 불산의 영향을 제거하기 위한 방법을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 장치

규소의 흡광도를 측정하기 위하여 Hewlett-Packard사의 HP8450A 분광광도계로 820 nm에서 5 cm 셀을 사용하였다. 불산을 사용하므로 유리로부터의 규소오염을 방지하기 위하여 유리재질의 실험 도구는 사용하지 않았다. 비커는 테프론(polytetrafluoroethylene, PTFE), Nalgene사의 perfluoroalkoxyfluorocarbon (PFA) 및 폴리프로필렌 재질의 용기를 사용하였다.

2.2. 시약

모든 시약은 분석용 품위이고 정제하지 않고 사용하였다. 또한 실험에 사용한 증류수(distilled and demineralized water, DDW)는 Millipore Milli-Q를 통과한 2차 증류수로서 비저항이 18.2 MΩ·cm 이상이었다. 질산, 염산, 불산, 황산 및 암모니아 용액은 JT Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사의 제품을 사용하였다. 옥살산 용액(100 g/L)은 Anachemica (Montreal, Canada)사의 HO₂CCO₂H 25 g을 250 mL의 증류수로 녹이고 플라스틱 용기에 보관하여 사용하였다. 암모늄 몰리브데이트 용액(65 g/L)은 Aldrich (Milwaukee, Wisc.,

USA) 사의 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 65 g을 1000 mL 증류수로 녹이고 플라스틱 용기에 보관하여 사용하였다. Sodium sulfite 용액(150 g/L)은 Sigma (St. Louis, MO, USA) 사의 Na_2SO_3 30 g을 200 mL의 증류수로 녹이고 플라스틱 용기에 보관하여 사용하였다. Stannous chloride 용액(100 g/L)은 Anachemica (Montreal, Canada) 사의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50 g을 진한 염산 100 mL와 증류수 50 mL로 가열판 위에서 용해하였다. 식은 다음에 500 mL의 부피 플라스크에 옮기고 Fisher 사의 20 mesh 크기의 금속 주석 1 g이 들어 있는 플라스틱 용기에 보관하였다.

우라늄이 규소 측정에 미치는 영향을 알아보기 위하여 U_3O_8 10 g을 진한 질산 50 mL로 용해한 다음 100 mL 부피 플라스크에 옮기고 증류수로 눈금까지 채웠다. 이 용액 19.5 mL 및 규소 50 μg 를 100 mL 부피 플라스크에 가하고 증류수로 눈금까지 채워 우라늄 모의 용액으로 사용하였다. Silico-12-molybdate를 환원시키기 위하여 용해한 stannous chloride 용액을 사용하기 직전에 증류수로 10배 희석하여 사용하였다. 포화 붕산 용액은 Anachemica (Montreal, Canada) 사의 붕산 50 g을 테프론 비커에 넣고 가열판 위에서 가열하여 녹이고, 식은 다음에 1000 mL 부피 플라스크로 옮기고 증류수로 눈금까지 맞추어 플라스틱 용기에 보관하여 사용하였다. 규소의 1000 mg/L 표준 용액은 Spex (Edison, NJ, USA) 사의 제품을, 그리고 우라늄 중 규소 측정을 위한 표준물 CRM 124-2는 National Institute of Standard Technology (Gaithersburg, MD, USA)로부터 구입하여 사용하였다.

2.3. UO_2 및 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료 용해

UO_2 1 g을 폴리프로필렌 재질의 비커에 넣고 증류수 5 mL을 가한 다음 진한 질산 5 mL를 가하여 가열판 위에서 가열하여 용해한다. $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 시료는 질산 및 진한 염산 3 mL을 가하여 용해한다. 불산 5 방울을 가한 다음 규소가 SiF_4 화합물로 휘발되는 것을 방지하기 위하여 가열판의 다이얼을 낮게 유지한 상태에서 약 1 시간 가열한 다음에 식히고 폴리프로필렌 재질의 25 mL 부피 플라스크로 옮기고 증류수로 눈금까지 맞추었다.

2.4. 분석절차

암모늄몰리브데이트 용액 5 mL와 염산(1+9) 4 mL를 100 mL 용량의 폴리프로필렌 재질의 부피 플라스크에 넣고 우라늄 용액 1 mL를 취하여 위의 플라스

크에 가하고 흔들어 준다. 증류수를 가하여 35 mL로 맞추고 15~30 분간 기다린다. 옥살산 용액 2 mL, sodium sulfite 용액 2 mL 및 황산(1+3) 5 mL를 위의 순서대로 가하고 각각의 시약을 가할 때마다 혼합하기 위하여 흔들고 3 분 동안 방치하였다. Stannous chloride 용액은 사용하기 바로 전에 10배 희석한 것 1 mL를 가하여 molybdate를 molybdenum blue로 환원시키고 5분 후에 5 cm 셀을 사용하여 820 nm에서 흡광도를 측정하였다. 검정곡선은 규소의 함량이 0, 2, 4, 6, 8, 및 10 μg 를 각각 100 mL 용량의 부피 플라스크에 넣고 위와 같은 순서로 실험하여 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Silico-12-molybdate 특성

Silico-12-molybdate는 알파형과 베타형으로 존재하며 전자는 몰리브데이트 몰당 수소이온이 1.5 당량 이하로 있을 때 형성되며 안정하다. 베타형은 몰리브데이트 몰당 수소이온 당량이 2 이상 있을 때 생성되며, 몇 시간이 지나면 비가역적으로 알파형으로 바뀐다. 두 형의 실험식과 흡수 스펙트럼이 같을지라도 베타형의 몰흡광계수가 알파형보다 약 2배 크므로 대부분의 비색 방법은 베타형이 생성되는 조건, 즉 pH 1~2에서 실험한다. 그러나 베타형이 알파형보다 안정하지 않으므로 베타형이 생성되는 조건에서 일정량의 알파형이 항상 존재하게 된다.¹⁴ 인 및 비소도 규소와 같은 조건에서 몰리브데이트 착물을 만들므로 형성된 phosphomolybdate와 arsenomolybdate를 분해하기 위하여 옥살산을 가한다. Sodium sulfite는 molybdenum blue의 색이 희미해지는 것을 방지하기 위하여 가하며, 황산은 molybdic 산이 파란색의 화합물로 환원되는 것을 방지하기 위하여 사용한다.

3.2. pH 및 불산 영향

pH는 몰리브데이트 착물 형성에 영향을 미치며 Rajkovic¹³의 실험 결과에 의하면 pH가 1.1 일 때 흡광도가 가장 높았다. 또한 pH가 1.0~1.3 범위일 때 불산이 5 및 10 방울 있으면 불산 양에 관계없이 불산이 없을 때와 견주어 흡광도 변화는 1% 이내로 거의 일정하였다. 그러나 pH가 0.9일 때 Table 1에서 알 수 있듯이 동일한 pH일지라도 HF 양에 따라 흡광도가 크게 변하였다. 즉 불산이 5 및 10 방울이 있으면 불산이 없을 때와 견주어 흡광도는 각각 39.8 및 60.7% 감소하였다. 실제로 본 연구에서 흡광도를 측정한다

Table 1. Dependence of absorbance on pH in the presence of HF and in its absence

| pH | Absorbance | | |
|-----|------------|---------------|-----------------|
| | No HF | 5 drops of HF | 10 drops of HF* |
| 0.9 | 0.764 | 0.460 | 0.300 |
| 1.0 | 0.770 | 0.765 | 0.760 |
| 1.1 | 0.770 | 0.772 | 0.770 |
| 1.2 | 0.745 | 0.748 | 0.742 |
| 1.3 | 0.720 | 0.718 | 0.720 |

From Reference 13

*10 drops (approximately 0.2 mL)

Table 2. Effect of the amount of F⁻ on silicon recovery

| F ⁻ (mg) | pH | Absorbance | Si (μg) | | Recovery (%) |
|---------------------|------|------------|---------|-------|--------------|
| | | | Added | Found | |
| 1.59 | 0.68 | 0.080 | 2.0 | 1.99 | 99.5 |
| 1.59 | 0.67 | 0.079 | 2.0 | 1.97 | 98.5 |
| 3.18 | 0.64 | 0.157 | 4.0 | 3.92 | 98.0 |
| 3.18 | 0.64 | 0.156 | 4.0 | 3.90 | 97.5 |
| 4.77 | 0.61 | 0.231 | 6.0 | 5.77 | 96.2 |
| 4.77 | 0.61 | 0.231 | 6.0 | 5.77 | 96.2 |
| 6.36 | 0.59 | 0.181 | 8.0 | 4.52 | 56.5 |
| 6.36 | 0.61 | 0.180 | 8.0 | 4.50 | 56.3 |
| 7.95 | 0.55 | 0.057 | 10.0 | 1.42 | 14.2 |
| 7.95 | 0.54 | 0.057 | 10.0 | 1.42 | 14.2 |

pH of standard solutions : 0.71

음에 표준용액의 pH를 측정할 결과 1.0~1.3 범위가 아닌 0.70~0.71이었으며, 시료의 pH는 0.54~0.68 범위이었다. Table 2에서 알 수 있듯이 F⁻ 양이 증가할수록 pH는 감소하였으며 F⁻ 양이 7.95 mg일 때 시료의 pH는 표준용액의 것과 견주어 19.1% 감소하였다.

한편 Table 2에 나타내었듯이 F⁻ 양이 5배 증가하여 7.95 mg일 때 규소의 회수율은 99.0%에서 14.2%로 크게 감소하였다. F⁻ 함량이 4.77 mg으로 증가할 때까지 규소의 회수율은 96.2%로 크게 나빠지 않았으나 6.36 mg일 때 회수율은 56.4%로 크게 감소하였다. 그 이유는 monomeric silicic acid가 molybdic acid와 반응하여 silico-12-molybdate anion (SiMo₁₂O₄₀)⁴⁻, 착물을 형성하여야 하나 규소가 불소이온과 SiF₆²⁻ 착물을 만들기 때문이다. 요약하면 규소의 회수율은 pH 변화에 크게 영향을 받지 않았으나 F⁻ 함량에 따라 크게 영향을 받았다. 따라서 F가 6.36 mg 이상 존재할 때 F⁻ 간섭으로 인한 규소 회수율이 약 35% 감소하므로 규소 회수율을 증가시킬 수 있는 방법을 고려하여야 한다.

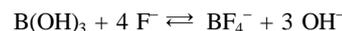
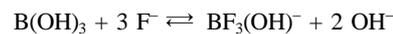
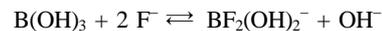
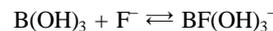
Table 3. Effect of the amount of boric acid saturated on silicon recovery

| N | Silicon recovery (%) | | | | |
|-----|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | saturated boric acid (mL) | | | | |
| | 0 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10 |
| 1 | 79.6 | 104.0 | 103.6 | 102.8 | 104.1 |
| 2 | 81.6 | 103.2 | 102.4 | 101.6 | 103.2 |
| 3 | 79.6 | 103.2 | 103.6 | 102.8 | 104.1 |
| 4 | 78.8 | 103.2 | 102.4 | 101.6 | 102.0 |
| 5 | 71.6 | 107.2 | 103.6 | 102.8 | 105.0 |
| 6 | 75.2 | | | | |
| 7 | 80.4 | | | | |
| 8 | 77.2 | | | | |
| 9 | 82.4 | | | | |
| 10 | 59.6 | | | | |
| X | 76.6 | 104.2 | 103.1 | 102.3 | 103.7 |
| SD | 6.8 | 1.7 | 0.66 | 0.66 | 1.1 |
| RSD | 8.9 | 1.6 | 0.64 | 0.65 | 1.1 |

The amount of U and HF concentrated is 82.7 mg and 50 μL, respectively.

3.3. 붕산을 이용한 F⁻ 가리움 효과

용액 100 mL 중에 50 μL의 불산이 있을 때 10회 측정된 값의 재현성과 회수율이 좋지 않았으며 이것은 불소이온이 규소와 반응하여 SiF₆²⁻ 착물을 만들기 때문이다. 따라서 불소이온의 간섭을 피하기 위하여 동일한 용액에 포화붕산 용액을 각각 0, 1, 2.5, 5 및 10 mL 가하여 실험하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 알 수 있듯이 용액 중에 불산이 50 μL 이상 존재할 경우 붕산 용액으로 F⁻ 이온을 BF₄⁻로 가리워 주어야 재현성과 회수율이 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 포화붕산 용액의 양은 1 mL에서부터 10 mL까지 가했을 때 큰 차이는 없었다. 붕소와 불소이온의 착물 반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.¹⁵



붕소-불소이온 착물은 규소-불소이온 착물의 평형상수보다 30 차수 이상 높으므로 전자의 착물이 더 잘 형성된다. 즉 붕소, 규소 및 불소이온이 공존하면 불소이온이 붕소와 반응하여 붕소-불소 착물을 만들므로 규소-불소이온 착물 생성으로 인한 불소이온의 방

Table 4. Effect of the amount of U on silicon recovery

| N | Silicon recovery (%) | | | |
|-----|----------------------|-------|-------|-------|
| | U (mg) | | | |
| | 82.7 | 124.0 | 165.4 | 206.7 |
| 1 | 105.8 | 122.9 | 116.5 | 86.8 |
| 2 | 104.8 | 121.6 | 107.6 | 94.4 |
| 3 | 111.7 | 125.6 | 113.5 | 71.0 |
| 4 | 105.8 | | | |
| 5 | 106.8 | | | |
| X | 106.7 | 123.4 | 112.5 | 84.1 |
| SD | 2.7 | 2.0 | 4.5 | 11.9 |
| RSD | 2.5 | 1.6 | 4.0 | 14.1 |

The amount of boric acid saturated and concentrated HF is 10 mL and 50 μ L, respectively.

해를 효과적으로 제거할 수 있다. 붕산의 용해도는 불소이온을 BF_4^- 로 가리울 때 제약이 된다. 즉 HF 농도가 높으면 붕산으로 불소이온 전부를 BF_4^- 착물로 만들 수 없다. pH가 2 이하이고 F⁻ 농도가 200 μ M 범위일 때 주로 존재하는 화학종은 BF_4^- 이다.¹⁶ 또한 BF_4^- 착물은 한 개의 붕소 원자가 4개의 불소이온과 착물을 만들기 때문에 매우 효과적인 화학종이다.

3.4. U 및 발색 시간 영향

불산 함량이 50 μ L로 일정하고 불산의 영향을 감소시키기 위하여 포화붕산 용액 10 mL을 사용하여 우라늄 함량이 규소 측정에 미치는 영향을 조사하였다(Table 4). 그 결과 Table 4에서 알 수 있듯이 우라늄 함량이 82.7 mg까지 크게 영향을 미치지 않았다. 그러나 우라늄 함량이 증가하여 124 mg일 때 회수율이 123.4%로 양의 오차를 주었으며 반대로 206.7 mg일 때 84.1%로 가장 낮았다. 또한 우라늄 함량이 206.7 mg일 때 상대표준편차도 14.1%로 매우 높았다. 요약하면 우라늄은 함량이 83 mg까지 간섭이 없었으나 그 이상일 때 pH가 크게 변하지 않았으나 회수율이 증가하거나 감소하였으며 또한 재현성도 좋지 않은 것으로부터 우라늄이 간섭하는 것으로 사료된다. 따라서 우라늄 영향을 피하기 위하여 우라늄 함량은 83 mg을 초과하지 않는 것이 좋다.

발색시킨 다음, 시간에 따른 흡광도의 영향을 알아 보았다. 규소 5 μ g 및 포화붕산 2.5 mL가 들어 있는 용액과 같은 규소의 양에 우라늄 83 mg 및 진한 불산 50 μ L이 혼합되어 있는 용액의 흡광도를 각각 측정하

Table 5. Analytical results for silicon in CRM 124-2

| n | Absorbance | Si (μ g) | Recovery (%) |
|----|------------|---------------|--------------|
| 1 | 0.074 | 1.790 | 102.9 |
| 2 | 0.075 | 1.815 | 104.3 |
| 3 | 0.073 | 1.766 | 101.5 |
| 4 | 0.072 | 1.742 | 100.1 |
| 5 | 0.072 | 1.742 | 100.1 |
| X | 0.073 | 1.771 | 101.8 |
| SD | 0.001 | 0.032 | 1.8 |

고 10 분이 지난 다음에 측정하였을 때 흡광도는 각각 0.47%와 0.45%가 감소하였으며 20 분 경과 후에는 각각 2.4%와 9.3%가 감소하였다. 하루 지난 다음에 표준용액의 흡광도는 약 12% 감소하였으며 직선성도 양호하였다. 그러나 우라늄을 포함한 용액은 흡광도가 97% 감소하였다. 따라서 정확한 결과를 얻기 위하여 발색시키고 10분 이내에 측정해야 한다.

3.5. UO_2 중 규소 정량

CRM 124-2 약 1.0576 g을 폴리프로필렌 재질의 비커에 넣고 1:1 질산(v/v) 17 mL를 가하고 가열하여 녹였다. 식은 다음 불산 150 μ L를 가하여 방치하고 50 mL 용량의 폴리프로필렌 재질의 부피 플라스크에 옮기고 증류수로 눈금까지 채웠다. 이 용액 1 mL씩 5개를 취하여 측정된 결과를 Table 5에 나타내었다. 이 때 포화 붕산 용액은 2.5 mL를 사용하였다. Table 5에서 알 수 있듯이 회수율이 101.8 \pm 1.8%로 정량적으로 회수되었으며 상대표준편차도 1.8%로 양호하였다. 그러므로 본 방법을 이산화우라늄 및 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 중에 불순물로 존재하는 규소의 측정에 적용하였다.

규소를 측정할 때 오염이 자주 관측되었으므로 정확하고 정밀한 결과를 얻기 위하여 사용한 비커는 반드시 세척하고 사용하여야 한다. 즉 폴리프로필렌, PFA 및 테프론 비커를 사용하여 규소를 용해한 다음 재사용할 때 DDW 20 mL 및 진한 불산 100 μ L를 사용하였던 비커에 가하고 가열판에서 1 시간 이상 가열하여 세척한 다음 사용하여야 한다.

규소의 함량을 0에서부터 20 μ g까지는 4씩 증가하고 21 μ g부터는 1씩 증가하여 25 μ g까지 검정곡선을 작성하였을 때 직선성이 있었으나 22 μ g까지 사용했을 때 직선성이 더 양호하였다. 검정곡선의 기울기로부터 계산한 몰흡광계수(molar absorptivity, l/mole-cm)는 22,524 \pm 471 (n=21)이었다.

4. 결 론

본 방법은 monomeric silicic acid와 molybdic acid가 반응하여 노란 색의 silico-12-molybdate 착물을 형성하는 반응에 근거한 것으로 pH의 영향이 크기 때문에 pH를 고려하여야한다. 최종시료에 불산이 50 μL 만 존재하여도 회수율과 정밀도가 나빠지므로 포화붕산으로 F⁻ 이온을 BF₄⁻ 형태로 가리워야 한다. 1~10 mL 범위의 포화붕산의 양은 규소의 회수율에 거의 영향을 주지 않았다. 규소의 양이 1 μg 존재할 때 흡광도가 0.04이었으며, 우라늄의 양이 83 mg 이하일 때 우라늄에 의한 간섭은 없었다. 따라서 이 방법은 우라늄분말 중에 불순물로 존재하는 규소의 함량을 측정하기 위하여 사용하였던 직류 아크 원자방출분광법을 대신할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행하였음.

참고문헌

1. A. G. I. Dalvi, C. S. Deodhar and B. D. Joshi, *Talanta*, **24**, 143(1976).
2. E. A. Huff and E. P. Horwitz, *Spectrochimica Acta*, **40B**, 279(1985).
3. T. K. Seshagiri, Y. Babu, M. L. Jayanth Kumar, A. G. I. Dalvi, M. D. Sastry and B. D. Joshi, *Talanta*, **31**, 773 (1984).
4. 1987 *Annual Book of ASTM Standards, Vol. 12.01, Nuclear Energy(I)*, R. A. Storer, Easton, Philadelphia, U.S.A., 1987, 350.
5. A. S. Al-Ammar, H. A. Hamid, B. H. Rashid and H. M. Basheer, *J. Chromator.*, **537**, 287(1991).
6. R. K. Malhotra and K. Satyanarayana, *Talanta*, **50**, 601 (1999).
7. C. H. Lee, M. Y. Suh, K. S. Choi, J. S. Kim, Y. J. Park and W. H. Kim, *Anal. Chim. Acta*, **475**, 171(2003).
8. M. A. Floyd, R. W. Morrow and R. B. Farar, *Spectrochimica Acta*, **38B**, 303(1983).
9. A. A. Arkegar, M. J. Kulkarni, J. N. Mathur and A. G. Page, *Talanta*, **56**, 591(2002).
10. D. A. White, Fathurrachman, *Hydrometallurgy*, **36**, 161 (1994).
11. F. T. Birks, *Anal. Chem.*, **23**, 793(1951).
12. R. Guenther and R. H. Gale, *Anal. Chem.*, **22**, 1510 (1950).
13. Z. Rajkovic, *Z. Anal. Chem.*, **255**, 190(1971).
14. J. D. H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 862(1952).
15. S. L. Grassimo and D. N. Hume, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **33**, 421(1971).
16. F. De Smedt, G. Stevens, S. De Gendt, I. Cornelissen, S. Arnauts, M. Meuris, M. M. Heyns and C. Vinckier, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1873(1999).