

## Establishing of a rapid analytical method on uranium isotopic ratios for the environmental monitoring around nuclear facilities

Ji-Young Park, Jong-Myoung Lim<sup>★</sup>, Hyun-Woo Lee, and Wannoo Lee

*Environmental Radioactivity Assessment Team, Korea Atomic Energy Research Institute 34057, Daejeon*

(Received May 11, 2018; Revised June 1, 2018; Accepted June 1, 2018)

## 원자력 시설 주변 환경 감시를 위한 토양 중 우라늄 동위원소 신속 분석법 확립

박지영 · 임종명<sup>★</sup> · 이현우 · 이완로

한국원자력연구원 원자력환경실

(2018. 5. 11. 접수, 2018. 6. 1. 수정, 2018. 6. 1. 승인)

**Abstract** The uranium isotopic ratio in environmental samples around nuclear facilities is important because it reveals information regarding illegal activities or anthropogenic pollution. Determination of uranium isotopes, however, is a challenging task requiring much labor and time because of the complex separation procedures and lengthy process. In this study, a rapid determination method for uranium isotopes in environmental samples was developed using . The sample was completely decomposed using the alkali fusion method. The separation procedure using extraction chromatography (UTEVA) was simplified in a single step without any further removal process for Si and major matrix elements. The established method can be completed within 3 h from sample dissolution to ICP-MS measurement. Most matrix elements and uranium isotopes in the soil samples were well separated and purified. Five types of were used to assess the method's accuracy and precision for a rapid uranium analysis method. The analytical accuracy for all CRM samples ranged from 95.1 % to 97.8 %, and the relative standard deviation was below 3.9 %. From the analytical results, one may draw conclusions that the evaluated method for uranium isotopes using alkali-fusion, the extraction chromatography process, and ICP-MS measurements is fast and fairly reliable owing to its recovering efficiencies. Thus, it is expected that the evaluated method can contribute to the improvement of environmental monitoring ability

**Key words:** uranium, rapid determination, environmental radioactivity, ICP-MS, alkali fusion

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8961 Fax : +82-(0)42-862-3708

E-mail : [jmlim@kaeri.re.kr](mailto:jmlim@kaeri.re.kr)

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

우라늄 동위원소는 지구 기원과 함께 생성되었으며 연대의 흐름과 함께 현재는 반감기가  $5 \times 10^8$ 년 이상인 동위원소만이 남게 되었다.<sup>1</sup> 그 중  $^{238}\text{U}$ 은 전체 우라늄의 99.27%를 차지하며 붕괴 계열에서  $^{234}\text{U}$  (0.0054%)가 생성되어 평형상태를 유지한다. 그리고  $^{235}\text{U}$  또한 0.72%의 비율로 함께 존재하고 있으며 이 두 핵종간의 비율은 일반적인 환경에서는 동일한 것으로 알려져 있다.<sup>2,3</sup> 따라서 우라늄의 농도 뿐 아니라 동위원소비를 함께 측정하면  $^{235}\text{U}$ 의 농축, 감손 여부를 판단할 수 있어 환경 중의 우라늄 감시는 핵 활동 여부나 인위적인 오염의 지표로서 매우 중요한 역할을 한다.

하지만 우라늄의 방사능을 측정하기 위해서는 알파 입자의 매우 낮은 투과능과 짧은 비정을 고려하여 시료의 모든 매질을 제거하고 우라늄만 순수하게 분리, 정제해야하기 때문에 복잡한 시료 분해와 여러 단계의 화학처리가 필요하다.<sup>4</sup> 그 중 우선적으로 이루어져야 하는 것은 바로 시료의 용액화이며 가장 많이 사용되는 시료 분해 방법은 무기산을 이용한 분해방법이다.<sup>5</sup> 시료를 산, 또는 혼합산을 이용해 장시간 가열 분해시키는 방법으로 토양 특성에 따라 하루에서 수일 이상의 시간이 소요된다. 이 때, 마이크로웨이브 분해장치를 이용하여 고온, 고압에서 시료를 분해하면 처리시간을 줄일 수 있으나 분석할 수 있는 시료의 양이 제한적이며 토양이나 암석 매질의 완전 분해를 위해서는 불산의 사용이 필수적이다. 그러나 시료 내 잔류 불산 이온은 높은 반응성으로 인해 컬럼 분리 시 문제를 일으킬 수 있다.<sup>6</sup>

한편, 용융법은 과량의 용제를 시료와 함께 고온에서 용융시켜 불용성염을 가용성염으로 치환시키는 방법으로 부가되는 매질(용제)의 양이 많기 때문에 일차적으로 고려되는 분석법은 아니다.<sup>7</sup> 하지만 광물이나 내화성 시료 등을 거의 완벽하게 용액화 할 수 있으며, 보론 화합물을 이용한 알칼리 용융의 경우 매질효과도 최소화 할 수 있다. 특히 자동화 된 처리 장비를 이용하면 짧은 시간에 안정적으로 시료를 처리할 수 있어 암석이나 광물시료에 많이 활용되고 있다.<sup>8,9</sup>

분리된 우라늄의 방사능을 측정하는 방법 중 알파 분광분석법은 경제적이며 낮은 검출한계를 갖는다.<sup>10</sup> 하지만 환경 중의 우라늄은 극미량으로 존재하고 붕괴 확률이 낮기 때문에 일반적인 환경 시료의 경우 수일 정도의 긴 측정시간이 필요하다. 뿐만 아니라 최종 시료에 방해 원소가 존재하면 피크 중첩이나 tailing

과 같은 분광학적 방해를 일으키므로 시료의 완전한 분리가 필요하다.<sup>11</sup> 한편, 최근에는 질량분석법을 이용한 장반감기의 방사성 핵종 분석이 많이 시도되고 있는데 그 중 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)은 낮은 검출한계와 신속한 측정시간, 비교적 적은 화학간섭 그리고 다원소 동시 측정 가능성 측면에서 장점을 갖는다.<sup>12</sup> 질량분석기술은 이 외에도 고분해능 ICP-MS나 열이온화 질량분석기(thermal ionization mass spectrometer, TIMS), 가속기질량분석기(accelerator mass spectrometry, AMS), 공명이온화질량분석기(resonance ionization mass spectrometry, RIMS) 등 다양하게 발전하였으며 높은 분석 감도와 뛰어난 정확도를 보이는 것이 특징이다. 대표적으로 TIMS의 경우 동위원소 분석에서 측정 상대표준편차 0.01% 이하의 우수한 성능을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>13</sup> 하지만 이러한 기술들은 거대시설이 필요하고 장비가 매우 고가이며 분석자의 높은 숙련도가 요구된다.

국내에서는 원자력 및 우라늄 이용시설 주변의 방사선 환경 감시를 위해 주기적으로 우라늄 핵종 분석을 수행하고 있다.<sup>14-16</sup> 감시대상으로는 지하수, 지표수와 같은 물 시료, 퇴적물과 토양시료, 그 외 일부 식품시료가 있으며 시료 내 다양한 유-무기물이 우라늄과 결합하고 있기 때문에 방해 원소를 제거하기 위해서는 복잡한 분석 절차가 필요하다. 특히 토양시료의 경우 비표면적이 크고 다양한 유기 콜로이드에 의해 큰 표면전하를 띄므로<sup>17</sup> 오염물질이 흡착, 침전되거나 유기물과의 착물 형성을 통한 고정이 일어나 중요한 모니터링 대상 중 하나이다. 하지만 토양시료는 매질의 완전한 분해가 어렵고 방해원소가 많아 분리 절차가 복잡하다. 일반적으로는 시료를 용액화 한 후 공침, 이온교환, 추출방법 등 다양한 분석기술을 조합하여 분리를 수행하고 있다. 미국재료시험협회(american society for testing and materials, ASTM)의 우라늄 동위원소 분석절차에 따르면, 시료용액화는 건식회화와 산추출을 이용하며 공침과 용매추출 그리고 음이온교환수지를 이용한 분리단계를 제시하고 있다.<sup>18</sup> 미국환경보호청(Environmental protection agency, EPA)에서 제시한 환경 시료 중 주요 알파핵종 분석법 또한 세부적으로는 차이가 있으나 크게는 건식회화, 산추출, 침전 그리고 음이온교환수지를 통한 정제로 구성되어 있으며<sup>19</sup> 토양매질의 신속한 용액화를 위해서 불산을 이용한 산추출과 회화, 알칼리 용융과정의 혼합방법 또한 제시하고 있다.<sup>20</sup> 이처럼 순수한 우라늄 분리를

위해서는 일반적으로 여러 매질 제거단계를 포함한 복잡한 분석절차가 필요하다.

환경 중의 방사성핵종 모니터링은 주로 고정된 장소에서 시료 채취가 이루어지므로 주기적으로 동일한 매질의 시료를 반복하여 분석하게 된다. 즉 정해진 매질을 대상으로 하기 때문에 기존의 다양한 시료의 매질을 고려하여 만들어진 복잡한 분석법을 시료 특성에 맞추어 최적화하면 보다 효율적으로 환경 감시를 수행할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 알려진 매질을 대상으로 하는 환경감시 시료 중 토양 시료를 대상으로 선택하였으며 시료 내 우라늄을 신속하게 분리, 분석하기 위한 최적의 방법을 연구하였다. 이를 위해 다양한 토양과 퇴적물 매질의 인증표준물질(Certified reference material, CRM)을 이용하여 가장 짧은 시간 내에 완벽하게 시료를 분해할 수 있는 알칼리 용융법을 선택, 최적화 하였다. 우라늄의 분리를 위한 신속 추출 크로마토그래피법을 개발하고 적용함으로써 분석 전처리 과정을 단순화하고 ICP-MS를 이용하여 분석시간을 단축할 수 있는 신속분석법을 개발하고자 하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 시약 및 장비

환경 시료 중 우라늄의 신속 분석법 개발을 위해 NIST (National Institute of Standard and Technology) 에서 생산하는 SRM (Standard Reference Material) 2709a (San Joaquin Soil), 1646a (Estuarine Sediment), 2710a (Montana I Soil), 2711a (Montana II Soil), 8704 (Buffalo River Sediment)의 5종의 토양 및 퇴적물 인증표준물질을 사용하였다. 인증표준물질 내 우라늄의 농도 범위는 2.0~9.1 mg·kg<sup>-1</sup>으로 환경 중 분포하는 수준과 유사하다. 사용된 산류는 65% Nitric acid, 32% Hydrochloric acid (Merck EMSURE® KGaA, Germany)로 분석시약 등급이며, Cascade™ I (PALL Life Sciences, USA)으로 제조된 정제수(18.2 MΩ·cm)를 사용하였다. ICP-MS의 검정곡선 작성용 표준용액은 Inorganic ventures에서 제조한 단일원소 표준용액(MSU-10PPM, Inorganic ventures, USA)을 2% HNO<sub>3</sub>용액으로 희석하여 제조하였으며 ICP-MS 측정 중 내부표준물질로는 Re 단일표준용액 (CGRE1-5, Inorganic ventures, USA)을 이용하였다. ICP-MS를 이용한 우라늄 동위원소비 측정 결과의 정확도 평가를 위해 사용된 동위원소비 검정용 표준용액은 NPL (national physical laboratory

proficiency test sample A1, 2004)와 기기의 안정성을 평가하기 위해 Merck-VI (ICP multi-element standard solution VI, Merck, Germany)을 사용하였으며 측정 전 우라늄을 분리 정제하여 2% HNO<sub>3</sub> 용액으로 희석 제조하였다.

토양 및 퇴적물 시료의 전처리를 위한 용융과 용액화는 자동화 장비인 K2 Prime (Kantanax™, Canada)를 이용하였다. 도가니는 알칼리 용융염과 붕산염에 내성을 가진 백금도가니(Pt 95%-Au 5%)를 사용하였으며 용제는 LiBO<sub>2</sub>, 용기를 보호하기 위한 박리제는 LiBr (XRF Science Limited, Australia)가 사용되었다. 용융된 시료의 분리정제를 위해 UTEVA (100~150 μm, Eichrom Technologies, USA) 레진과 20 mL empty column (Eichrom, USA)을 이용하였다. 분리된 우라늄의 정량분석을 위해 사중극자 타입의 ICP-MS (iCAP-RQ, Thermo scientific, German)를 이용하였다. ICP-MS 측정조건은 우라늄 분석에 대한 신호 세기와 피크 안정성을 고려하여 최적화하였으며 플라즈마 및 검출기 등의 조건은 Table 1에 자세히 나타내었다. 인증표준물질을 이용한 <sup>238</sup>U의 분석을 위해 검량곡선을 이용하였으며 이때의 기기 감도는 약 500 kcps/ppb 수준이었다. 동위원소비 측정을 위해서는 상대적으로 극미량인 <sup>234</sup>U와 <sup>235</sup>U를 측정하기 위해 희석된 tuning solution을 이용하여 검출기의 신호를 증폭시키고 시료 도입부에는 PFA-ST (400 μL/min), APEX-Q (Quartz path, Elemental Scientific, USA)를 추가하여 <sup>238</sup>U 기준, 분석 감도를 약 10 Mcps/ppb 수준으로 향상시켰다.

Table 1. Optimum measurement parameters and conditions of ICP-MS

Parameter	value
RF power	1550 W
Plasma gas flow	14 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Nebulizer gas flow	0.98 L/min
Injector	2.5 mm quartz
Spray chamber	quartz cyclonic chamber
Nebulizer	PFA 400 μL/min
Torch	quartz
Counting mode	STD mode (no gas mode)
Sweep number	500
Numbers of run	10
Dwell time	(seconds)
<sup>234</sup> U	0.1
<sup>235</sup> U	0.01
<sup>238</sup> U	0.002

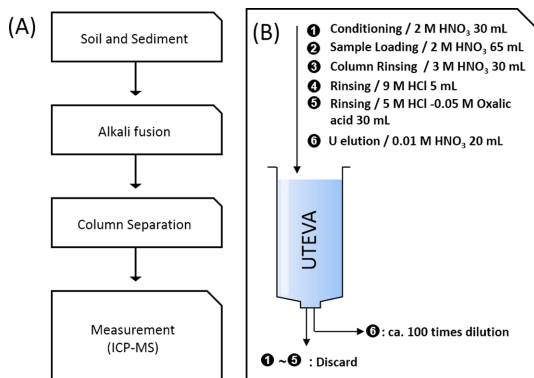


Fig. 1. Schematic diagram of analytical process.

## 2.2. 실험방법

토양시료의 우라늄 신속 분석 절차를 Fig. 1(A)에 나타내었다. 분석방법의 유효화를 위해 사용된 인증표준물질은 각 3 개의 복제시료를 제작하였으며 분석결과를 통계처리 하였다. 분석전 토양 및 퇴적물 시료는 105 °C의 오븐에서 2시간 동안 건조하여 준비하였다. 용융단계에서 시료량과 용제의 비율 및 온도 프로파일은 예비시험을 통해 시료의 용융 작업을 반복 수행한 후 용해 상태에 따라 결정되었으며 본 실험에서는 시료 약 1.0 g과 용제 (LiBO<sub>2</sub>) 2.0 g, 박리제 (LiBr) 0.2 g으로 최적화 하였다. 시료의 용융은 600 °C에서 750 °C까지 10분 동안 천천히 시료와 용제를 산화시키고 1030 °C에서 8분 동안 시료를 완전히 용융시켰다. 용융염(molten flux)은 60 mL의 5% HNO<sub>3</sub> 용액에 넣어 약 15분간 교반하여 완전히 용해시켰다.

용해된 시료는 UTEVA 레진을 이용하여 우라늄 분리를 진행하였다. 약 60 mL로 용액화된 시료는 2 M 농도로 만든 후 분리용 컬럼에 흘려주고 잔류물을 2 M HNO<sub>3</sub> 5 mL로 2회 반복 세척하여 컬럼에 넣어주었다. 이후 3 M HNO<sub>3</sub> 30 mL로 컬럼 내 잔류 매트릭스 원소를 세척하여 완전히 제거하고 9 M HCl 5 mL를 흘려주어 레진을 HCl 기반으로 바꾸어주었다. 이후 5 M HCl-0.05 M Oxalic acid 20 mL를 이용하여 4가의 토륨과 넵튬을 제거하였다. 최종 우라늄의 용출은 0.01 M HNO<sub>3</sub> 20 mL를 이용하였으며 컬럼을 이용한 전체 분리 정제 과정을 Fig. 1(B)에 나타내었다.

분리 정제 과정에 대한 단계별 주요 매질 원소의 제거 및 우라늄의 분리 특성을 확인하기 위해 본 연구에서 개발된 분리공정에서의 용출곡선(elution profile)을 작성하였다. 인증표준물질(Estuarine Sediment, 1646a)을 용융한 후 분리정제 과정 각 단계별로 5 mL

를 추출하여 측정용 시료를 제작하였다. 제작된 시료 중 주요 이온(Al, B, Li, Ca, Fe, Mg, Na, Si)들의 농도를 정량 분석하기 위하여 ICP-OES (SPECTRO Arcos, Analytical Instruments GmbH, Kleve, German)를 이용하였으며 상대적으로 낮은 농도의 우라늄과 토륨은 ICP-MS를 이용하여 분석하였다. 최종 분리 정제된 우라늄 정량분석용 시료는 약 1 ppb 농도의 수준으로 희석하고 <sup>187</sup>Re을 내부표준물로 첨가하여 제조하였으며 측정 전 0.2 µm의 실린지 필터를 이용하여 여과하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 추출 크로마토그래피를 이용한 우라늄 분리 특성

일반적으로 이산화규소는 토양 내 가장 풍부한 구성 성분 중 하나로 레진을 이용한 분리정제 과정에서 제어하기 어려운 원소이기도 하다. 이산화규소가 산과 반응할 경우 단량체의 규산(Si(OH)<sub>4</sub>)이 생성되고 시간이 지남에 따라 다량체의 규산으로 중합하며 콜로이드나, 겔 등으로 응집하게 된다.<sup>6</sup> 이러한 규산의 응집은 토양 및 퇴적물과 같은 환경시료에 대한 화학 처리를 어렵게 하며 분리공정 중 컬럼을 막거나 회수율을 떨어뜨릴 수 있다. 응집속도는 시간, 온도 등에 영향을 받으며 특히 산농도가 증가 할수록 빠르게 진행된다.<sup>21</sup> 반면, UTEVA 레진에서 우라늄의 분배계수(k')는 질산의 몰농도에 따라 1 M에서 8 M 까지 약 100에서 200이상으로 증가하기 때문에<sup>22</sup> 레진에서의 우라늄에 대한 흡착성능은 유지하면서 규산의 중합반응을 늦출 수 있는 최적의 질산 농도를 찾는 것이 중요하다. 예비 반복 실험을 통해 2 M HNO<sub>3</sub>을 최적농도로 선택하였으며 높은 농도의 질산 사용 시 산증기로 인해 자동화 장비가 부식되는 것을 막기 위해 5% HNO<sub>3</sub> 용액으로 먼저 용융염을 용해시키고 65% HNO<sub>3</sub>을 이용하여 몰농도를 2 M로 맞춘 후 컬럼에 흘려주었다. 또한 토양 내에는 상대적으로 고농도의 인산염이 포함 될 수 있는데 이 경우 시료 용액 내에서 다양한 4가의 양이온들과 착물을 생성할 수 있다. 레진 작용기인 Diamyl-amyolphosphonate (DAAP)는 질산착물과의 친화도가 상대적으로 강하기 때문에 높은 인산이 포함된 시료의 경우, 인산과 결합한 우라늄과는 반응하지 않고 컬럼을 통과시켜 우라늄 분리 효율을 저하시킨다. 이러한 문제는 시료 용액에 과량의 알루미늄을 첨가하여 인산알루미늄 형태로 인산을 고정

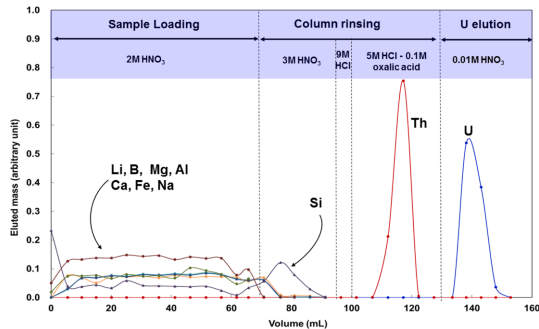


Fig. 2. Elution profile of uranium and major matrix element from UTEVA resin.

시킴으로써 그 영향을 최소화 할 수 있다.<sup>23</sup> 따라서 본 연구에서는 용해된 시료 60 mL에 질산알루미늄 300 mg을 첨가하여 인산에 의한 분리 방해 효과를 억제하였다.

시료가 UTEVA 컬럼을 통과하면 우라늄, 토륨을 포함한 +4가의 금속이온은 레진에 흡착되며, 1, 2족 금속이온 및 산화수가 낮은 전이금속은 반응하지 않고 빠져나간다. 다음의 Fig. 2에 시료 중 규소 농도가 가장 높은 인증표준물질 (Estuarine Sediment, 1646a)을 대상으로 측정된 주요 구성 성분들의 용출 곡선을 나타내었다. 시료 용액은 용융 후 컬럼 주입 시까지 안정적인 상태를 유지하였으며 컬럼 분리 과정에서 막힘 현상 등은 관찰 되지 않았다. 이때의 시료의 유속은 약 3 mL/min 정도로 유지되었다. 본 인증표준물질은 규소가 전체 매질의 40%를 차지하며 그 외 알루미늄(23%), 철(2%), 칼륨(0.86%), 나트륨(0.74%), 칼슘(0.52%), 마그네슘(0.39%), 황(0.35%), 인(0.03%)과 같은 원소로 이루어져 있다.

용출곡선에 나타난 바와 같이 시료용액의 주입 이후 컬럼 세척과정까지 용제의 매질 성분인 리튬과 붕소는 모두 제거됨을 알 수 있다. 그리고 인산염 제거를 위해 추가하였던 알루미늄과 매질의 주요 구성 성분인 규소, 철, 나트륨, 마그네슘, 칼슘 이온들 역시 시료 주입 및 컬럼의 세척과정에서 모두 제거되었으며 이러한 결과는 기존의 연구와도 잘 일치하였다<sup>24-25</sup>. 따라서 약 40% 수준의 높은 규소를 함유한 토양 매질도 본 분리 과정에서 별도의 규소 제거 과정 없이 충분히 처리할 수 있음을 확인할 수 있었다. 한편, 토륨은 대부분 UTEVA 수지에 흡착되나 로딩 용액인 2 M HNO<sub>3</sub>에서는 토륨의 분배계수가 우라늄 보다 낮기 때문에 (< 80) 샘플 용량이 많아지면서 일부가 용출되었다. 본 연구에서 설정된 조건에서는 컬럼에 총

100 mL의 2 M HNO<sub>3</sub>을 흘려 보내는 동안 컬럼에서 빠져나오는 것으로 확인된 토륨은 총량의 약 3% 정도였다. 나머지 흡착된 토륨은 20 mL의 5 M HCl-0.05 M Oxalic acid 용액에서 대부분 회수되는 것으로 나타나 우라늄 및 토륨을 동시에 분리할 수 있는 분리, 정제 공정으로 이용될 수도 있다. 우라늄은 2 M HNO<sub>3</sub>에서 UTEVA 수지에 잘 흡착되어 약 35 배의 bed volume에서도 분리성능을 유지하였으며 20 mL의 0.01 M HNO<sub>3</sub> 용액에서 모두 용출되었다.

### 3.2. 신속분석법의 정확도, 정밀도 평가

신속분석법을 이용한 우라늄 분석의 유효성 평가를 위해서는 시료 준비 및 측정, 분석 결과 처리를 포함하는 전 과정에 대한 유효성 평가(method validation)가 결과의 신뢰성을 결정하는 중요한 항목이다. 이를 위해 다양한 토양과 퇴적물 매질의 인증표준물질 6 개를 대상으로 우라늄 분석에 대한 회수율을 측정하고 그 결과를 평가하였다. 평가 방법으로는 상대오차, 상대표준편차를 지표로 사용하였다. 그 중, 측정치의 참값에 대한 접근도를 나타내는 정확도, 즉 상대오차(relative error)는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정치의 상대차이[(experimental value-certified value)/certified value, %]로써 결정된다. 상대표준편차(Relative standard deviation, RSD)는 분석값의 정밀도를 나타내는데 두 가지 모두가 분석방법 및 과정의 유효성 척도가 된다.<sup>26-27</sup> 일반적으로 ICP-MS를 이용한 우라늄의 정량분석을 위해서는 전처리 및 분리공정에 대한 회수율의 평가를 목적으로 환경 중에 거의 존재하지 않는 인공핵종인 <sup>233</sup>U 또는 <sup>236</sup>U을 사용한다.<sup>28</sup> 그러나 이러한 우라늄 동위원소의 사용은 방사성 폐기물이 발생되기 때문에 선원의 확보와 부산물의 취급에 주의가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 회수율의 보정 없이 용해 및 분리공정을 포함하는 전 분석과정에서의 분석 정확도와 정밀도를 평가하여 신속 분석의 유효성을 평가하고자 하였다.

본 연구에서 확립된 토양 및 퇴적물 등의 환경시료에 대한 우라늄 신속분석방법의 분석 유효성 평가 결과를 Table 2에 정리하였다. 우라늄 측정 결과에 대한 인증값과의 상대오차는 토양 매질의 인증표준물질인 2709a, 2710a, 2711a에서 각각 -2.27%, -4.95%, -3.79%를 나타내었으며 하천퇴적물 매질의 인증표준물질인 1646a와 8704에서 각각 -3.71%와 -5.1%를 나타내었다. 전체 상대오차의 평균은 -3.9%로 나타나 약 96% (95.1% ~ 97.8%) 정도의 분석 정확도를 나

Table 2. Evaluation of accuracy and precision for the established method with soil CRM samples

CRMs	Certified value	Experimental results			Previous study <sup>d</sup>	
		Measured value	RE	RSD	RE	RSD
		Value±U <sup>a</sup>	Mean±SD		%	
2709a San Joaquin Soil	3.15±0.05 <sup>b</sup>	3.08±0.12	-2.27	3.90	-3.5	1.5
2710a Montana I Soil	9.11±0.30	8.68±0.05	-4.95	0.58	-	-
2711a Montana II Soil	3.01±0.12	2.90±0.05	-3.79	1.72	-	-
1646a Estuarine Sediment	2.00 <sup>c</sup>	1.93±0.07	-3.71	3.63	-6.1	1.4
8704 Buffalo River Sediment	3.09±0.13 <sup>b</sup>	2.94±0.07	-5.10	2.38	-3.5	2.4

<sup>a</sup>Expanded uncertainty with coverage factor of 2 (approximately 95% confidence)

<sup>b</sup>Reference value

<sup>c</sup>Information/non-certified value

<sup>d</sup>J.M. Lim *et al.* (2017)

타내었다. 각 인증표준물질에 대한 분석 상대표준편차는 2709a, 2710a, 2711a, 1646a, 8704에서 각각 3.9%, 0.58%, 1.72%, 3.63%, 2.38%로 평균 2.4%의 분석 정밀도를 나타내었다. 따라서 모든 시료에서 정확도와 정밀도를 나타내는 상대오차와 상대표준편차가 모두 5% 이내의 결과를 보여 분석방법의 정확성과 재현성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 용융 후 철공침을 이용하여 우라늄의 농도를 측정된 선행연구의<sup>29</sup> 결과(상대오차: -0.3 ~ -6.1%, 상대표준편차: 0.1% ~ 2.4%)와 크게 다르지 않은 것으로 나타나 본 연구에서의 분리정제 과정에 따른 분석 회수율의 저하는 크지 않은 것으로 판단된다.

3.3. ICP-MS를 이용한 우라늄 동위원소비 측정

ICP-MS는 매우 낮은 검출한계와 신속한 측정시간, 비교적 적은 화학간섭 그리고 다원소 동시 측정 및 동위원소 비의 측정이 가능한 장점을 갖는다. 우라늄을 포함하는 초우라늄 원소의 농도비는 원자력활동

또는 배출원에 대한 정보를 줄 수 있어 원자력시설 주변에서의 환경 감시 활동에서 필수적인 항목이다.<sup>30</sup> 따라서 본 연구에서 확립하고자 한 환경 시료 중 우라늄의 정량 분석뿐만 아니라 동위원소 비의 신속측정방법은 원자력 시설 주변 환경감시의 중요한 역할을 할 수 있다.

ICP-MS를 이용하여 우라늄 동위원소비를 측정하기 위해서는 동위원소비가 정확히 인증된 표준시료를 이용하여 반복 측정하고 기기의 측정 재현성 및 정확도를 평가하여야 한다. 본 연구에서 우라늄 동위원소비 측정을 위한 표준시료는 NPL의 숙련도시험용 시료를 이용하였으며 10회 반복 측정하였고 그 결과는 Table 3에 정리하였다. 10회 동안의 반복 측정에 대한 RSD는 <sup>235/238</sup>U에서 0.24%, <sup>234/238</sup>U에서 0.38%로 정밀한 측정이 이루어졌음을 알 수 있으며 상대오차는 <sup>235/238</sup>U은 1.1%, <sup>234/238</sup>U은 3.4%로 잘 일치하는 결과를 나타내었다. 다만 <sup>234/238</sup>U의 경우는 2개의 평가지표 모두 <sup>235/238</sup>U 보다 다소 크게 나타났는데 <sup>234</sup>U의 신호

Table 3. Accuracy results of uranium isotopic ratio determination for the QC sample (n=10)

	Isotopic ratio			
	Reference value (U <sub>uc</sub> ) <sup>a</sup>	Measured value±SD	RE(%)	RSD(%)
<sup>235/238</sup> U	0.00743 (0.00035)	0.00751±0.000018	1.1	0.24
<sup>234/238</sup> U	0.000054 (0.000003)	0.000056±0.0000002	3.4	0.38
Measured counts for each isotopes				
	Mean	SD	RSD (%)	
<sup>238</sup> U	134,443,155	1,519,735	1.13	
<sup>235</sup> U	1,010,230	11,050	1.09	
<sup>234</sup> U	7,520	90	1.20	

<sup>a</sup>National physical laboratory (NPL) proficiency test sample A1 (water), 2004

크기가  $^{235}\text{U}$  보다 상대적으로 매우 작고  $^{238}\text{U}$ 과의 질량에 대한 동적범위가 매우 크기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구에서 확립된 신속분석법을 이용하여 분리된 6개의 인증기준물질에 대한 천연 우라늄 동위원소비를 측정하였다. 단, 존재비가 낮은  $^{234}\text{U}$ 에 대해서도 충분한 카운트를 얻을 수 있도록 최종 용출용액을 약 20 ppb 수준으로 희석하여 동위원소비 측정용 시료를 별도로 제작하였다. 각 분리 정제된 시료에 대한 동위원소비의 측정은 10 회씩 반복하였으며 각 시료 사이에 드리프트 점검용 표준시료를 10회 측정하여 기기 성능의 변화 여부를 측정하고 점검하였다. 사용된 표준용액은 Merck-VI이며 우라늄만 분리정제 한 후 20 ppb로 희석하여 준비하였다. 5개의 CRM 시료 측정 전후로 총 7번의 모니터링 측정을 수행하였으며 전체 측정시간 동안의 동위원소비 분석 결과의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 전체 70 회의 측정 동안 RSD를 살펴보면  $^{235}/^{238}\text{U}$ 이 0.31%,  $^{234}/^{238}\text{U}$ 비율이 0.74%로 나타나 앞서 NPL 시료를 이용한 측정결과에 비해 약간 증가하였다. 이러한 결과는 Merck 용액 내  $^{234}\text{U}$ 와  $^{235}\text{U}$ 가 차지하는 질량 비율이 NPL 시료의 0.74%,

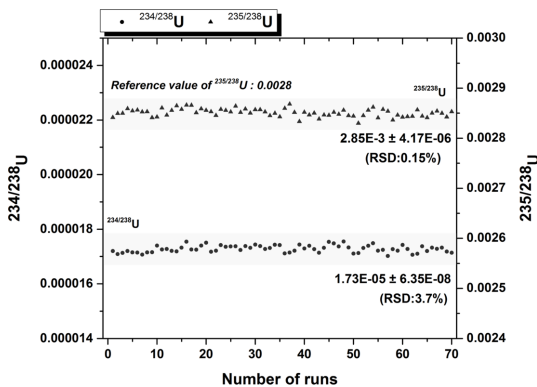


Fig. 3. Long-term stability of isotopic ratio results determined by ICP-MS.

Table 4. Uranium isotopic ratio of soil CRMs

		Isotopic ratio		Activity ratio	
		$^{235}/^{238}\text{U}$	$^{234}/^{238}\text{U}$	$^{235}/^{238}\text{U}$	$^{234}/^{238}\text{U}$
		Value (RSD, %)	Value (RSD, %)	Value	Value
2709a	San Joaquin Soil	0.00754 (0.03 %)	0.000056 (0.15 %)	0.0485	1.045
2710a	Montana I Soil	0.00754 (0.10 %)	0.000058 (0.22 %)	0.0485	1.068
2711a	Montana II Soil	0.00754 (0.13 %)	0.000054 (0.05 %)	0.0485	0.995
1646a	Estuarine Sediment	0.00754 (0.09 %)	0.000060 (0.31 %)	0.0485	1.114
8704	Buffalo River Sediment	0.00753 (0.10 %)	0.000063 (0.05 %)	0.0484	1.157

0.0054%에 비해 0.29%, 0.0017%로 상대적으로 낮기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 전체 측정시간 동안 약 1% 미만의 변동으로 안정적인 신호세기를 나타내며 우라늄 동위원소비 분석 결과의 신뢰성을 확인할 수 있었다.

다음의 Table 4에 다양한 토양 및 퇴적물의 CRM 시료에 대한 우라늄 동위원소비 측정결과를 나타내었다.  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 의 동위원소비는 5개 시료 모두 알려진 자연존재비인 0.72%와 가까운 0.75% 값을 보여주었다. 한편  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 의 질량비는 0.000054%로 매우 낮으나 이때의 방사능을 비로 환산하여 비교하면 1에 가깝게 된다.  $^{234}\text{U}$ 는  $^{238}\text{U}$ 의 자핵종으로 모핵종과 영속 평형을 이루기 때문에 일반적으로 닫힌 계 내에서 둘의 방사능 같아지기 때문이다. 하지만 알파 붕괴 시 발생하는 되튐현상(alpha recoil)과 그에 의한 반동(Gun and bullet effect)은 격자 구조에 결함 및 미세균열을 유발하고 이로 인해  $^{234}\text{U}$ 의 선택적인 풍화침식을 가속시킬 수 있다. 결국 이러한 작용은 두 핵종 간 방사능의 불일치를 유발할 수 있으며 pH 변화나 수분의 존재 같은 환경조건에 따라 그 정도가 달라 수 있다.<sup>31</sup> 따라서 토양 중의  $^{234}/^{238}\text{U}$ 의 방사능 비율은 1에 근접하나 주변 환경조건에 따라 다양한 범위의 값을 나타낼 수 있으며 본 연구의 실험결과에서의 방사능 비는 0.995에서 1.114 사이에서 조사 되었다.

#### 4. 결론

원자력 시설 주변 환경 또는 일반 환경에서의 우라늄 농도와 동위원소비의 감시는 핵 활동 여부나 인위적인 오염의 지표로 활용될 수 있어 매우 중요하다. 하지만 환경 시료 중 우라늄 분석은 복잡한 분리 절차와 긴 분석 시간으로 인해 많은 노동력과 시간이 요구되는 까다로운 작업이다. 이러한 특성은 좀 더 면밀하고 주기적인 환경 감시를 어렵게 한다. 따라서 본

연구에서는 ICP-MS를 이용하여 환경시료 중의 우라늄의 정량분석 및 동위원소비 측정을 위한 신속분석법을 확립하고 그 유효성을 평가하고자 하였다.

연구를 통해 토양 및 퇴적물 시료를 알칼리 용융법을 이용하여 1시간 이내에서 처리할 수 있는 신속처리방법을 확립하였으며 공침 또는 불산처리 과정 등의 매질 분리 작업 없이 UTEVA 레진을 이용하여 단순화 하였다. 토양 및 퇴적물 인증표준물질을 이용하여 우라늄 신속분석법의 유효성을 평가한 결과 전체 시료에 대한 상대오차는 -3.9%로 약 96% (95.1% ~ 97.8%) 정도의 분석 정확도를 나타내었으며 분석 상대표준편차는 약 2.4% (0.58% ~ 3.90%)로 나타나 분석방법의 정확성과 재현성을 확인할 수 있었다. 기기의 우라늄 동위원소비 측정 능력을 확인하기 위해 NPL의 숙련도시험용 시료를 분석하였으며 그 결과  $^{235/238}\text{U}$ 에 대한 상대오차가 1.1%,  $^{234/238}\text{U}$ 에서는 3.4% 수준으로 나타나 높은 정확도를 확인하였으며 이때의 분석상대오차는 각각 0.24%, 0.38%로 정밀한 측정이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 확립된 신속분석법에 따라 환경시료의 용액화에서 분리, ICP-MS를 이용한 측정까지 모두 3시간 이내 완료되었으며 분석 시간은 크게 줄이면서도 분석 정확도와 정밀도는 극대화 할 수 있었다. 따라서 본 분석법을 원자력시설 주변 및 환경 모니터링 연구에 활용한다면 분석 처리능력 제고를 통한 시료 수와 감시지점 확대가 가능할 것으로 판단되며, 이를 통해 좀 더 면밀한 감시와 평가를 수행할 수 있을 것으로 기대한다.

## References

1. Z. Karpas, 'Analytical chemistry of Uranium', 1<sup>st</sup> Ed., CRC Press, NY, 2014.
2. R. Taylor and S. M. McLennan, 'Continental Crust: Its Composition and Evaluation', Blackwell Scientific Publishers, London, 1985.
3. J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. D. Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, and T. Prohaska, "Isotopic Compositions of Elements 2013(IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. chem.*, **88**(3), 293-306 (2016).
4. T. P. Rao, P. Metilda, and J. M. Gladis, *Talanta*, **68**, 1047-1064 (2006).
5. A. Dirican and M. Şahin, *Appl Radiat Isot.*, **109**, 189-192 (2016).
6. K. H. Park, C. W. Nam, and H. H. Kim, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **24**(1), 3-11, (2015).
7. T. R. Dulski, 'A Manual for Chemical Analysis of Metals', 1st Ed., ASTM, PA, 1996.
8. M. Luo, S. Xing, Y. Yanga, L. Song, Y. Ma, Y. Wang, X. Daia, and S. Happel, *J. Environ. Radioact.*, **187**, 73-80 (2018).
9. I. Croudace, P. Warwick, R. Taylor, and S. Dee, *Anal. Chim. Acta.*, **371**, 217-225 (1998).
10. N. Vajda and C. K. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **284**, 341-366 (2010).
11. C.W. Sill, *Health Phys.*, **29**, 619-626 (1975).
12. S. Uchida, R. G. Tenorio, K. Tagami, and M. G. León, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 889-892 (2000).
13. K. S. Song *et al.*, 'Establishment of Ultra Trace Nuclear Material Analysis System', Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI/RR-3710/2013, 2014.
14. K. H. Chung *et al.*, 'Environmental Radiation Monitoring Around the Nuclear Facilities', Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI/RR-4204, 2017.
15. J. Y. Yoon *et al.*, 'The Annual Report on the Environmental Radiological Surveillance and Assessment around the Nuclear Facilities', Korea Institute of Nuclear Safety, KINS/AR-140, 2016.
16. Korea Electric Power Corporation Nuclear Fuel, 'Environmental Radiation Monitoring around Korea Nuclear Fuel Company', KEPCO NF-2016, 2017.
17. Environmental Radiation Monitoring around Korea Nuclear Fuel Company
18. G. Choppala, A. Kunhikrishnan, B. Seshadri, J. H. Park, R. Bush, and N. Bolanc, *J. Geochem. Explor.*, **184**, 255-260 (2018).
19. American Society for Testing and Materials International, 'Standard Test Method for Radiochemical Determination of Uranium Isotopes in Soil by Alpha Spectrometry', ASTM Standard C1000-11, 2011.
20. US Environmental Protection Agency, 'Isotopical determination of plutonium, uranium, and thorium in water, soil, and biological tissue', EPA method EMSL-33, 1982.
21. US Environmental Protection Agency, 'Rapid Method for Fusion of Soil and Soil-Related Matrices Prior to Americium, Plutonium, and Uranium Analyses for



- Environmental Remediation Following Radiological Incidents', EPA-600-R-12-636, 2012.
22. T. H. Elmer and M.E Nordberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(12), 517-520 (1958).
  23. E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, and G. Diamond, *Anal. Chim. Acta.*, **266**, 25-37 (1992).
  24. J. J. Charlton, M. J. Sepaniak, A. K. Sides, T. G. Schaaff, D. K. Mann, and J. A. Bradshaw, *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 711-718 (2013).
  25. A. Fujiwara, Y. Kameo, A. Hoshi, T. Haraga, and M. Nakashima, *J. Chromatogr. A.*, **1140**, 163-167 (2007).
  26. S. L. Maxwell, Rapid Separation Methods to Characterize Actinides and Metallic Impurities in Plutonium Scrap Materials at SRS, US Department of Energy Report, WSRC-MS-98-00122, 1998.
  27. International Atomic Energy Agency, ALMERA Proficiency Test: Determination of Natural and Artificial Radionuclides in Soil and Water, IAEA-TEL-2011-04, 2011.
  28. Thompson M, Wood R. Pure and R. Wood, The International harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 2123-2144, 2006.
  29. C. C. Shen, R. L. Edwards, H. Cheng, J. A. Dorale, R. B. Thomas, S. B. Moran, S. E. Weinstein, and H. N. Edmonds, *Chem. Geol.*, **185**, 165-178 (2002).
  30. J. M. Lim, H. Lee, C. J. Kim, M. Jang, J. Y Park, and K. H Chung, *Anal. Sci. Tech.*, **30**(5), 252-261 (2017).
  31. T. L. Spano, A. Simonetti, E. Balboni, C. Dorais, and P. C. Burns, *Appl. Geochem.*, **87**, 277-285 (2017).
  32. P. J. Potts, 'A handbook of silicate rock analysis', 1st Ed., p463, Blackie & Sons, London, 1987.