

'99 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

온라인 용액주입식 유도결합플라즈마 질량분석기를 이용한 환경시료 중
Pu 동위원소의 신속분석법

Rapid Determination of Pu Isotopes in Environmental Samples by
Automated On-line Flow Injection ID-ICP-MS

김철수, 김창규, 이종인

한국원자력안전기술원

대전광역시 유성구 구성동 19

요약

온라인 자동 용액주입식 유도결합플라즈마질량분석기의 동위원소희석법을 이용하여 환경시료 중 Pu 동위원소 및 Pu 동위원소비를 분석하였다. 환경시료 중에 다량으로 존재하는 U-238은 Pu-239 및 Pu-240의 정량 분석에 있어 심각한 간섭효과를 나타내었다. 시료주입장치별 U-238의 방해효는 pneumatic nebulizer, MCN-100[®], USN, USN + Mini-GASS[™], MCN-6000[®] 순으로 높게 나타나 본 실험에서는 MCN-6000를 시료주입장치로 사용하였다. U제거 및 Pu 분리, 농축에는 Sr-spec, spec[®] 및 TEVA-spec, spec[®] 수지를 연속적으로 결합한 방법을 사용하였으며 Pu분리의 신속성, 온라인화 및 재현성 확보를 위하여 자동 용액 처리기인 PrepLab[®]를 사용하였다. 이 때 얻어진 최종 계측시료량은 2.4 mL 이하였으며 화학회수율은 47-68 % 범위였다. 환경준위의 토양 및 해저토 표준시료 1g에 대하여 본 분석방법을 적용한 결과 4시간 내에 Pu 분석이 가능하였으며 실험 결과치는 표준시료의 참고치와 10% 오차범위에 포함되는 신뢰성 있는 결과를 보였다.

Abstract

Automated On-line Flow injection isotope dilution ICP-MS was applied to the determination of Pu isotopes and Pu isotopic ratio in environmental samples. Large amount of U-238 in environmental samples showed severe interference effect on the quantitative analysis of Pu-239 and Pu-240. The interference effect is large in order of pneumatic nebulizer, MCN-100, [®] USN, USN+Mini-GASS[™], MCN-6000[®] among the sample introduction devices. For the removal of U and preconcentration of Pu, Sr-spec-spec and TEVA-spec-spec resin was used

and they are sequentially combined in PrepLab[®], an integrated liquid handing system, in order to accelerate sample throughput, establish the on-line analytical system, increase analytical repeatability. The volume of final elution was 2.4 mL and chemical yield was 70 - 84%. With this method, the determination of Pu isotopes and Pu isotopic ratio in reference soil and sediment of 1g have performed within 4hrs and the results were in good agreement with certified values within 10 % deviation.

1. 서론

Pu 동위원소들은 1960년초 초강대국에 의한 지상 핵실험, 인공위성 및 원자시설 사고 및 핵연료 재처리시설등으로부터 지구환경 중에 방출되었으며 현재 전세계에 걸쳐 골고루 분포되었다. 초우라늄 계열 방사성 동위원소중 Pu 동위원소들은 방사성 독성과 긴 반감기로 인하여 피폭선량 평가에 있어 매우 중요한 동위원소중의 하나로서 그 동안 많은 연구가 진행되었다. 환경중에는 Pu-239, Pu-240, Pu-241 및 Pu-238등이 존재하며 그 중 Pu-239가 가장 중요한 핵종이다. Pu 동위원소비 분석은 Pu의 기원을 밝히는 방법으로 사용되어 왔으며 그 동안 핵사고 발생지역에서 조사된 자료에서 보듯이 중요한 의미를 지니고 있다.^{1,2,3)}

환경시료중에 극 미량으로 존재하는 Pu 동위원소분석에는 알파스펙트로미터를 이용한 분석방법이 보편적으로 사용되어 왔으나⁴⁾ Pu-239와 Pu-240의 알파선 방출 에너지 차이가 매우 작아 이들 핵종 각각을 정량할 수 없는 단점과 분석에 많은 시간이 소요되는 한계를 지니고 있다. 이에 최근에는 유도결합플라즈마질량분석기의 동위원소희석법(ID-ICP-MS)을 이용한 Pu-239와 Pu-240의 정량 분석 및 동위원소비 측정방법에 대한 많은 연구가 이루어 지고 있다^{4,5)}. 이러한 분석법들은 분석의 자동화 및 분석시료량의 최소화하는 방향으로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 ID-ICP-MS를 이용한 Pu 동위원소 분석에는 환경시료중에 다량으로 존재하고 있는 U-238의 간섭효과로 인하여 많은 어려움이 지니고 있으며 Pu의 분리과정이 복잡한 단점이 있다.⁶⁾ 이러한 간섭효과는 U-238의 거대한 피크의 꼬리 부분이 Pu-239 피크영역에 중첩되는 현상과 U-238이 H와 결합 UH⁺형성하여 Pu-239 정량에 영향을 미치는 현상으로 나타나다. 따라서 Pu 분석시 U-238의 간섭효과를 줄이기 위해서는 가능한 최종 계측시료 중의 우라늄함량은 최소화시킬 수 있는 화학 분리과정 및 U-238의 간섭효과를 최소화할 수 있는 ICP-MS의 시료주입방법을 함께 사용해야만 한다.

이에 본 연구는 ID-ICP-MS를 활용한 신속한 Pu 동위원소와 Pu 동위원소비의 분석 및 최소량의 환경시료를 이용한 온라인 분석방법을 개발하기 위하여 수행하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 산추출 과정

사용된 표준시료는 IAEA-375(토양) 및 NIST-4350b(해저토) 였으며, 시료 1g을 취하여 500℃ 회화로에서 약 40분간 회화시킨 후 질산(1+1)으로 40분간 가열판에서 산추출을 실시하였다. 산추출액은 GF/C 여과지로 여과한 후 가열판에서 시료량이 2 mL가 될 때까지 농축한 후 용액조성을 4M 질산으로 조정하였다. 산추출액은 PrepLab 분리용기에 주입하기 전에 NaNO₂(GR, Merk) 0.1 g을

첨가하였으며 2.0 μ m의 주사용 필터를 이용하여 여과하였다.

2.2 ID-ICP-MS 법

환경시료중의 Pu를 동위원소희석법을 이용한 분석을 위하여 Pu-242를 추적자로 사용하였으며 시료 1g 당 98 pg을 주입하였다. 시료중 Pu-239와 Pu-240의 농도는 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$X = (R_s - R_t) \times T$$

여기서, X = ^{239}Pu 의 농도 또는 ^{240}Pu 의 농도

$$R_s = [^{239}\text{Pu}]_s / [^{242}\text{Pu}]_s \text{ 또는 } [^{240}\text{Pu}]_s / [^{242}\text{Pu}]_s \quad (s=\text{시료})$$

$$R_t = [^{239}\text{Pu}]_t / [^{242}\text{Pu}]_t \text{ 또는 } [^{240}\text{Pu}]_t / [^{242}\text{Pu}]_t \quad (t=\text{추적자})$$

$$T = [^{242}\text{Pu}]_t$$

$$[^{239}\text{Pu}], [^{240}\text{Pu}], [^{242}\text{Pu}] = ^{239}\text{Pu}, ^{240}\text{Pu}, ^{242}\text{Pu} \text{의 농도}$$

2.3 분석장치 및 계측 조건

사용된 질량분석기는 Micromass사의 고분해능 유도결합플라즈마질량분석기(HR-ICP-MS, Plasma Tracer 2)였으며 Pu 동위원소 및 U-238에 대한 계측조건은 표1과 같다. 시료주입 장치에 따른 U 간섭효과의 변화를 검출하기위하여 사용된 시료주입장치는 pneumatic nebulizer(Meinhard nebulizer), Ultrasonic nebulizer(USN-5000*, Cetec), USN + Mini-GASS(Perma Pure Inc.), Microconcentric nebulizer-100(MCN-100, Cetec), Microconcentric nebulizer-6000(MCN-6000, Cetec)를 사용하였다.

2.4 자동시료 주입 및 분리장치

사용된 수지는 Elchrome사에서 구입한 가루형태의 Sr-spec,spec(100-150 μ) 과 TEVA-spec,spec(100-150 μ) 수지로서 사용 전 1M 질산에 1일 이상 수화시켰으며, Sr-spec 수지를 Peek 컬럼(30x4.6mm, Phenomenex)에 충전하였고 TEVA-spec 수지는 Borosilicate 컬럼(25x3mm, Bioprosep)에 충전하여 사용하였다. Sr-spec 및 TEVA-spec 용출액으로 사용된 0.8M질산과 2M염산은 고순도 질산과 염산(Tame Pure AA-100, Tama Chemical)을 희석하여 준비하였다. 추출과정 및 세척과정에서 사용된 질산은 반도체용 질산(동우화학, 70%)이었다. 시료 자동분리에는 PrepLab[®](Fison)을 사용하였으며 첫 번째 분리 수지(Sr-spec)과 두 번째 분리 수지(TEVA-spec)는 연속적으로 연결되었으며 2개의 펌프와 밸브 그리고 6-way 밸브를 이용하여 2개의 수지에서 연속적으로 시료의 주입, 세척 및 용출을 차례로 실시하였다. PrepLab은 그림 1과 같이 구성하였으며 각 단계별 사용된 용액조성, PrepLab 작동순서, 용액 유출속도, 시간 및 용액량은 표 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료주입장치별 U 간섭효과 검토

그림 2과 3는 Pu-239와 Pu-240이 전혀 포함되지 않은 U-238 표준용액으로 얻은 Pu-239와 Pu-240 영역에서의 ICP-MS의 스펙트럼이다. 각 Pu 동위원소 영역에서 U-238 영향으로 인하여 Pu-239와 Pu-240가 존재하는 것과 같은 피크가 나타나며 이러한 U 간섭효과의 크기는 Pu-239와 Pu-240의 농도로 환산하면 비슷하였다. U-238의 간섭효과는 UH⁺형성과 함께 U-238의 거대 피크에서 늘어난 꼬리의 중첩에 의해서 나타나는데 그림 1의 경우 239 amu를 중심으로하여 피크형의 스펙트럼을 보이고 있어 UH⁺에 의해서 상당부분 일어나고 있는 것으로 나타났다. ICP-MS의 시료주입장치에 따라 플라즈마 내에서 산소 및 수소결합물 생성정도의 차이가 발생하는 것으로 알려져있다.^{7,8)} 그림 4는 일반적으로 많이 사용되는 시료주입장치인 pneumatic nebulizer 외에 USN, USN + desolvator, MCN-100, MCN-6000에 대한 U-238의 간섭효과를 U-238의 농도에 따라 비교한 결과를 보여주고 있다. 그 결과 U-238 간섭효과는 MCN-6000 및 USN과 desolvator가 결합된 용액주입장치에서 가장 낮았으며 pneumatic nebulizer는 MCN-6000에 비하여 6배 정도 높았다. 이러한 간섭효과는 700ppt의 U-238을 포함한 계속시료를 pneumatic nebulizer를 사용하여 분석했을 때 경우 실제 Pu-239 농도 보다 50 ppq정도 높은 값을 가지게 하는 오차를 유발시킬 수 있다.

3.2 Sr-spec 및 TEVA-spec 수지를 이용한 Pu 분리방법

최종 계속시료량을 최소화 하는 동시에 U-238의 함량을 최대한 낮출 수 있는 화학분리 방법으로 Sr-spec 및 TEVA-spec수지를 이용한 Pu분리 방법을 검토하였다. Sr-spec 및 TEVA-spec는 각각 스트론튬과 초우라늄계열의 핵종에 대한 선별적 분리 특성을 지니고 있을 뿐만아니라 주입 및 용출액의 조성을 변화시켜 U제거 및 Pu의 분리, 농축을 동시에 만족시킬 수 있는 특성도 지니고 있다. 이에 표 3에서와 같이 용출액의 조성 및 농도에 변화시켜 각 분리과정에서의 Pu의 회수율을 조사하였다. Sr-spec수지의 경우 용출액이 질산계인 경우 0.8M에서 가장 높은 회수율을 보였으며, 염산계인 경우 1M 이상에서 90% 보다 높은 회수율을 보였다. TEVA-spec의 경우 70% 이상의 회수율을 확보하기 위해서는 최소한 1M 이상의 염산용액을 용출액으로 사용해야만 한다. 최종 계속시료량과 계속용액중 U 함량을 최소화 시키기 위해서는 연속적인 2개의 분리과정이 필요하였다. Pu은 질산계를 사용할 경우 1M 이상의 농도에서는 Sr-spec 및 TEVA-spec에 대한 결합력이 큰 반면 염산계는 이들 수지에서 용출액으로 적당하다. Sr-spec 수지의 경우 용출액으로 질산과 염산 모두 사용 가능하나 TEVA-spec 수지는 염산용액만이 가능하였다. 두 개의 수지를 연속적으로 사용 시 첫 번째 수지로는 용출액으로 질산을 사용할 수 있는 Sr-spec수지를 사용하였으며 두 번째 수지로는 TEVA-spec를 사용하였으며 시료 용출액으로는 Sr-spec수지에서는 0.8M질산 그리고 TEVA-spec수지에서는 1M 염산을 사용하였다.

3.3 자동시료 주입 및 분리조건

표2 와 같은 조건에서 환경시료를 분리한 결과 최종용액 중 U-238의 농도가 100ppt 이상으로 U이 충분히 제거되지 않았다. 이와 같은 U-238농도는 최종시료 중 Pu 최종농도가 100ppq인 경우 U-238에 의한 간섭효과로 인하여 5% 이상의 오차를 유발시킬 수 있다. 온라인 자동 용액주입장치의 두 번째 분리용 수지로 사용된 TEVA-spec의 용출액으로 사용된 염산은 표 3에서와 같이 1M에서 2M 까지의 염산 농도에서 Pu에 대한 회수율은 큰 차이가 나지 않았지만 U에 대한 분배계수에 있어서는 많은 차이가 존재하는 것으로 보고되었다. 그림 5는 이와 같은 TEVA-spec의 특성을 이용하여 U 함량을 더욱 낮추기 위한 조건실험으로서 1M에서 2M까지의 염산농도에서

TEVA-spec수지에 시료가 주입되는 시점부터 최종 Pu 용출액이 나오는 지점까지의 용출곡선을 나타낸 것이다. 1M 염산을 사용한 경우 Pu이 용출되는 시점에 U-238도 함께 용출되었으나 2M 염산농도를 사용한 경우 염산 1M 및 1.5M에 비하여 U 용출 비율이 매우 낮게 나타났다. 그림 6는 2M 염산을 최종 용출액으로 사용하였을 때 시료주입단계로부터 최종 Pu 용출 단계까지의 Pu-242와 U-238에 대한 용출 곡선이다. U-238의 경우 Sr-spec수지 분리단계에서 대부분 제거되고 남아있는 소량의 U-238은 TEVA-spec수지의 시료주입단계에서 제거됨을 알 수 있으며, Pu의 경우 TEVA-spec 용출 단계전에 Sr-spec 수지의 시료주입단계와 TEVA-spec 수지의 시료주입단계에서 소량씩 용출되어 손실이 발생하고 있음을 알 수 있다. 으며 약 180 초 동안의 염산용액으로 Pu 충분히 용출시킬 수 있음을 알 수 있었으며 이는 시료 약 2.4 mL에 해당된다.

3.4 표준시료를 이용한 검증실험

표 4는 토양 및 해저토 표준시료인 IAEA-375 및 NIST-4350b 표준시료 1g을 사용하여 얻은 Pu 동위원소비와 Pu-239,240의 방사능 농도 및 표준시료의 참고치를 비교하여 나타내었다. 표준시료에 대한 참고치는 Pu-239와 Pu-240의 총방사능인 반면 실험치는 Pu-239와 Pu-240 각각의 함량 농도로부터 Pu-239와 Pu-240의 총방사능을 구하여 비교한 것으로써 참고치와 10% 이내의 오차 범위를 보였으며, 동위원소비는 3개의 동일 시료에서 10% 내에서 일정한 값을 보임으로써 Pu 동위원소비 및 Pu 동위원소분석에 대한 본 분석법의 신뢰성을 검증하였다.

4 결론

본 연구에서는 ID-ICP-MS를 이용한 토양 및 해저토중 Pu 동위원소분석법을 확립하였으며 Pu 분리 및 시료주입은 Sr-spec과 TEVA-spec 수지가 결합된 온라인 시료주입장치를 사용하여 자동화하였다. 산추출 과정을 포함한 Pu 분석에는 4 시간 정도의 시간이 소요되었으며, 환경준위의 토양 및 해저토의 경우 1g 시료를 사용하여 Pu 동위원소 분석이 가능하였다. 따라서 본 분석법은 기존의 분석법에 비하여 분석시간을 획기적으로 단축하였을 뿐만 아니라 소량의 시료로 Pu 동위원소의 정량 및 동위원소비 분석이 가능하였다. 본 분석법은 다른 종류의 환경시료에 대한 활용을 위한 연구가 더욱 진행될 것이며 이미 확립된 온라인 시료주입장치 및 동위원소희석법은 다른 종류의 방사성 핵종 분석을 위한 기초기술로 활용될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. W.McCarthy & T.M. Nicholls(1990) Mass-spectrometric analysis of Pu in soils near Sellafield, J. Environ. Radioactivity, 12, 1-12.
2. IAEA-SM-199/39(1977). Mass isotopic composition of global fall-out Pu in soil.
3. C.K.Kim, Y. Oura, Y.Takaku, H.Nitta, Y.Igarashi, N.Ikeda(1989) Measurement of Pu-240/Pu-239 ratio by fission track method and ICP-MS. J. Radioanal. Nucl.Chem., Letters 136, 353-362.
4. P.J. Kershaw, K.E.Sampson, W.McCarthy, R.D.Scott (1995) The measurement of the isotopic

composition of Pu in an Irish sea sediment by mass spectrometry, J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 198(1), 113-124.

4. Diane Beauchemin and August A. Specht(1997), On-line isotope dilution analysis with ICPMS using reverse flow injection, Anal. Chem, 69, 3183-3187.
6. Stefan Sturup, Henning Dahlgaard and Steffen Chen Nielsen(1998), HR-ICP-MS for the trace determination of Pu isotopes and isotope ratios in environmental samples, J. of Analytical Atomic Spectrometry.
7. Neil Fitzgerald, Julian F.Tyson and David A. Leighty(1998), Reduction of water loading effects in ICP-MS by a Nafion membrane dryer device, J. of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 13-16.
8. Michael G. Minnich and R.S.Houk (1998), Comparison of cryogenic and membrane desolvation for attenuation of oxide, hydride and hydroxide ions and ions containing chlorine in ICP-MS, 13, 167-174.

Table.1 Operating conditions of the ICP-mass spectrometer

ICP conditions					
RF power(kW)	1350				
Coolant gas flow(L/min)	14				
Type of Nebulizer	Pneu. nebulizer	MCN-100	USN	USN+de-solvator	MCN-6000
Auxiliary gas flow(L/min)	2.2	2.5	2.3	2.1	2.5
Carrier gas flow(L/min)	0.80	0.75	0.85	0.90	1.15
Soln. Uptake rate(mL/min)	0.95	0.085	1.35	1.35	0.07
Interface conditions					
Load coil to aperture(mm)	7				
Aperture diameter(mm)	1				
Data acquisition					
Element	U-238	Pu-239	Pu-240	Pu-242	
Mass range(a.m.u)	237.8 - 238.6	238.5 - 239.6	239.4 - 240.5	241.4 - 242.6	
Dwell time(ms)	20	200	200	100	
Width Points	100	100	100	100	
Peak widths	2	2	2	2	
Scans	1	1	1	1	
Resolution Power	400				
Total analysis time (sec)	4	40	40	20	

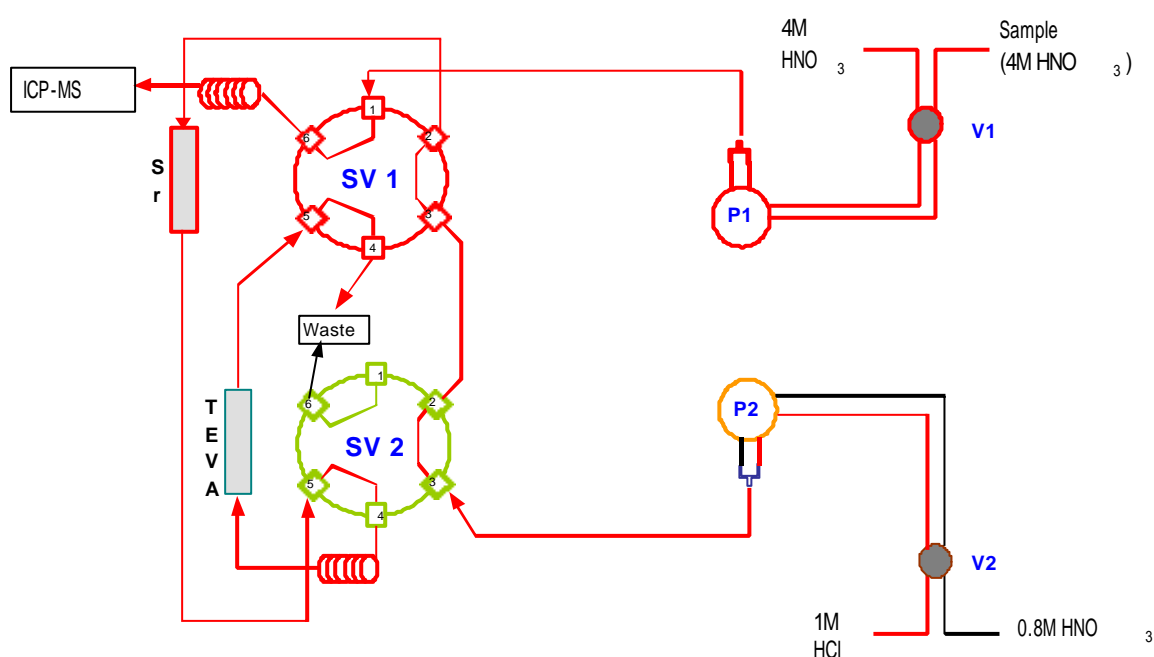


Fig.1 Schematic diagram of the on-line flow injection sample pretreatment system, P1 and P2, peristaltic pumps; V1 and V2, open-close valve; SV1 and SV2, 6-way valve.

Table.2 Automated on-line flow injection operating conditions.

Column type	Sr-spec(C-1)	TEVA-spec(C-2)
Column size	30 x 4,6mm (0,50 mL)	25 x 3mm(0,17 mL)
Column material	PEEK	Borosilicate
Loading solution	4M HNO ₃	0,8M HNO ₃
Washing solution	4M HNO ₃	0,8M HNO ₃
Elution solution	0,8M HNO ₃	1M HCl

Automated on-line conditions					
Step	Pump in operation	Valve position	Flow rate(mL/min.)	Sol'n volume(mL)	Running (sec)
Washing(C-2)	2	2 open	2,3	6	240
Preconditioning(C-2)	2	2 close	2,3	6	240
Washing(C-1) + Preconditioning(C-1)	1	1 close	2,3	8	240
Sample loading(C-1)	1	1 open	0,8	11	660
Washing(C-1)	1	1 close	2,3	12	420
Elution(C-1)-Loading (C-2)	2	2 close	0,8	10	720
Washing(C-2)	2	2 close	2,3	10	300
Elution(C-2)	2	2 open	0,8	3	160
Elution(C-2)	2	2 open	0,8	3	180
Total running time(min)					45 min.

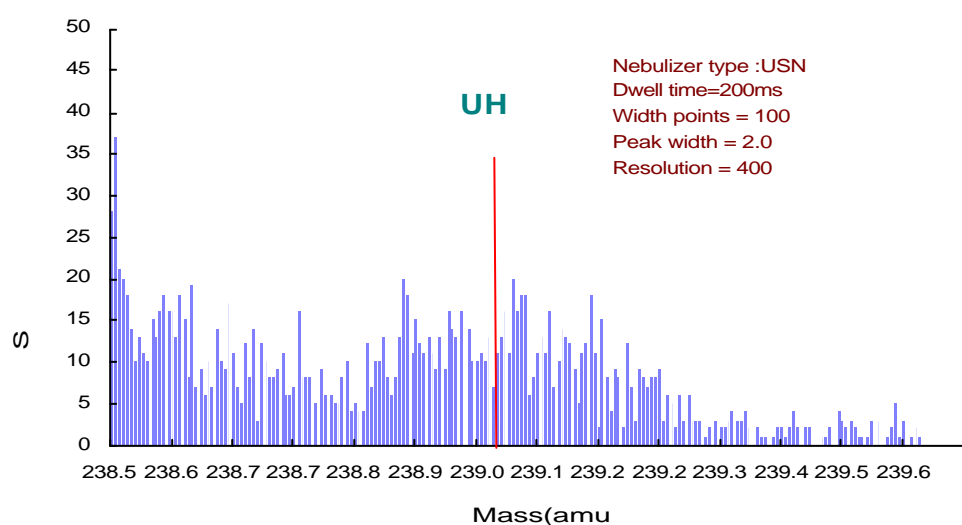


Fig.2 UH peak at 239 amu formed by 1,420 ng/mL U-238 standard solution.

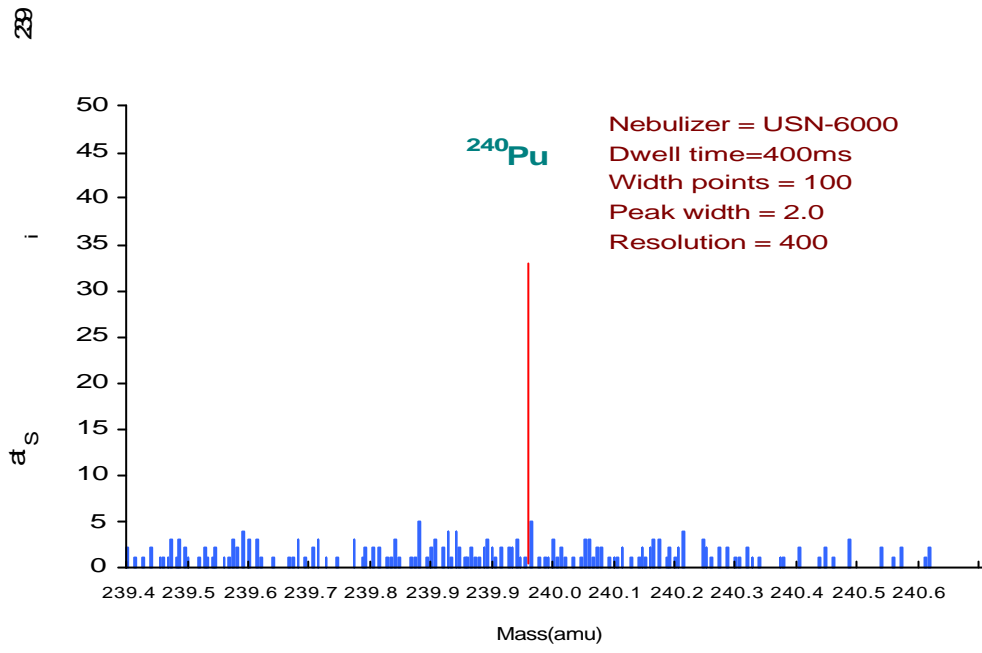


Fig.3 A peak at 240 amu formed by 1,420 ng/mL U-238 standard solution.,

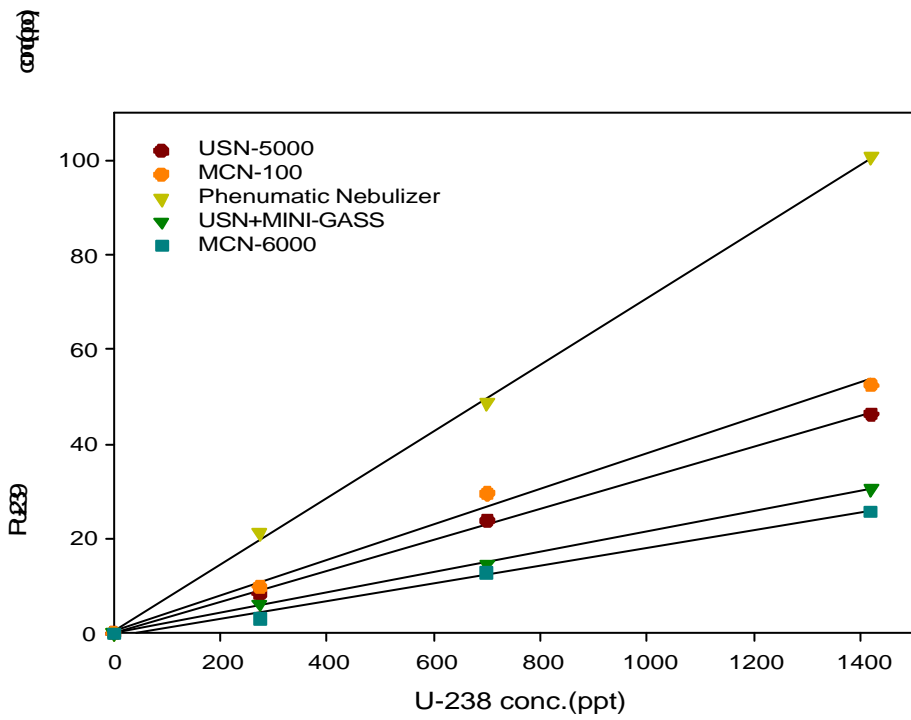


Fig.4 Interference effect of U-238 at 239 amu depends on various nebulizers.,

Table.3 Chemical yield for Pu isotopes in separation of Pu using Sr-spec and TEVA resins(classical column method).

Sr-spec				TEVA-spec			
Loading, Washing	Yield(%)	Elution composition	Yield(%)	Loading, Washing	Yield(%)	Elution composition	Yield(%)
4M HNO ₃	16	0.8 M HNO ₃	81.4	1M HNO ₃	51.7	0.5 M HCl	54.8
4M HNO ₃	21.3	1 M HNO ₃	77.2	1M HNO ₃	41.9	0.75 M HCl	64.9
4M HNO ₃	38.4	1.2 M HNO ₃	59.5	1M HNO ₃	22.6	1.0 M HCl	79.6
4M HNO ₃	18.6	0.8 M HCl	78.9	1M HNO ₃	48.4	1.5 M HCl	57.9*
4M HNO ₃	18.9	1 M HCl	91.0	1M HNO ₃	33.7	2.0 M HCl	72.1
4M HNO ₃	13.4	1.2 M HCl	91.3	-	-	-	-

* 실험도중 약 20% 의 손실이 있었음.

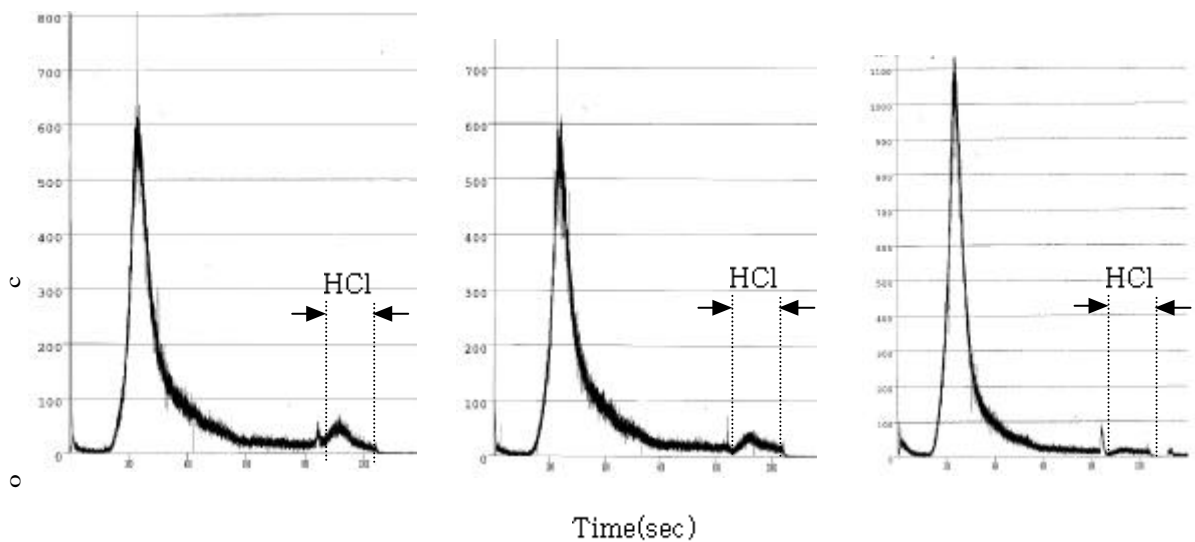


Fig5 Elution curve of U-238 depend on the concentration of elution(HCl).

□

□

□

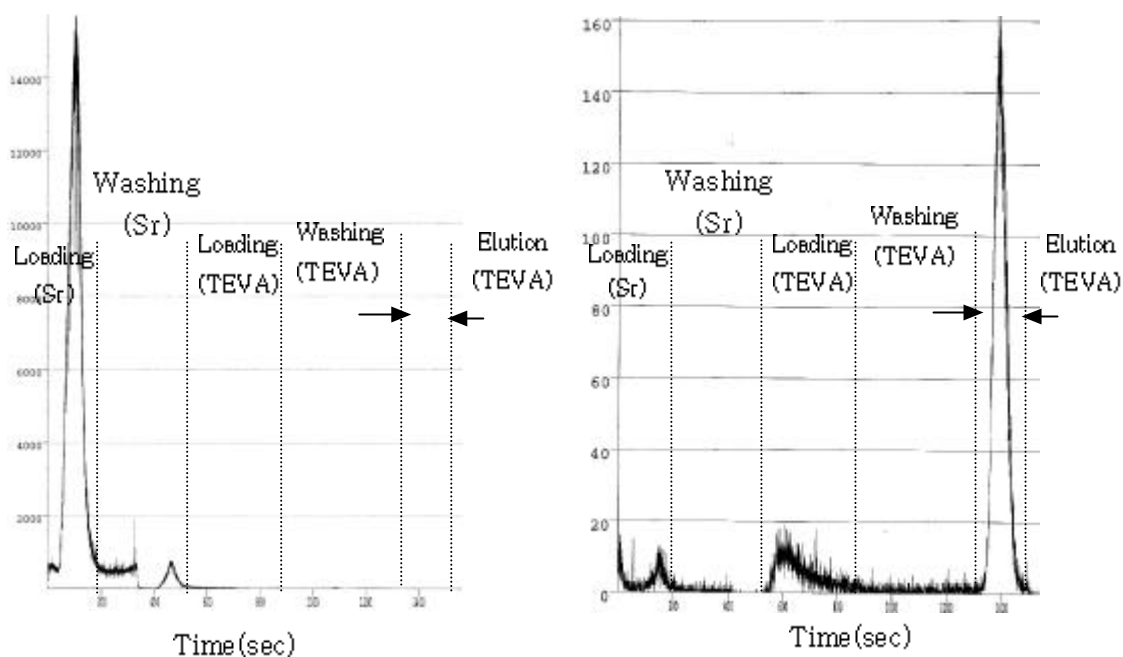


Fig.6 Elution curve of U-238 and Pu-242 in full separation time in on-line flow injection system.

Table.4 Results of the determination of Pu-239, Pu-240 in certified reference materials obtained by automated on-line flow injection ID-HR-ICP-MS.

Sample Name	Yield(%)	U-238 conc.(ppt)	Pu-240/Pu-239 isotopic ratio	Pu-239+Pu240		
				Present work(Bq/kg)	Reference values(Bq/kg)	Present work/Reference
IAEA-375-1	47,3	68	0,99	0,29	0,30	0,99
IAEA-375-2	68,3	39	1,01	0,28	0,30	0,94
IAEA-375-3	56,9	32	0,87	0,33	0,30	1,10
NIST-1	47,4	76	0,40	0,49	0,51	0,96
NIST-2	58,6	39	0,42	0,52	0,51	1,02
NIST-3	65,2	45	0,40	0,54	0,51	1,07