

《解 說》

放射化分析법의 國內現況 및 外國最近傾向*

朴 肯 植

韓國動力資源研究所長

(1987. 6. 12 접수)

I. 序 論

放射化分析法에 관한 國際 學術會議(MARC, International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry)가 美國 原子力學會(American Nuclear Society) 주관으로 금년 4월 5일부터 10일까지 美國 하와이주 코나에서 24개국 약 200명이 參加하여 開催되었다. 放射化分析에 관한 國際 學術會議은 이 會의와 Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry에서 주관하는 放射化分析법의 最近 傾向 學術會議(MTAA, International Conference on Modern Trends in Activation Analysis) 2개로 大分된다. 後者は 1961년에 처음 學術會議을 開催한 뒤 1986년에는 덴마크에서 제 7次 會議가 開催되었다. 이 會議는 東歐羅巴를 包含한 歐羅巴 中心의 會議로서 放射化分析法 그 자체에 重點을 두고 있다. 이에반해, MARC는 금년이 제 2次 會議로서 美國 및 太平洋 地域 國家 中心의 會議로 放射化分析뿐만 아니라 放射性同位元素를 利用한 여러分野를 包含하고 있는데, 금번 會議에서 發表된 論文들은 이 分野에 功績이 큰 科學者들의 招請 論文과 研究 論文들의 發表로 構成되어 있었다. 이 會議는 약 4年 간격으로 開催되는 데 主要 主題는 1) 超極微量 元素의 分析方法(Ultralow Level Radioanalytical Method), 2) 放射化分析과 그 應用(Activation Analysis and Its Applications), 3) 核分裂 軌跡技術(Nuclear Track Techniques), 4) 現場 및 試料內 分析(On-site and In-site Analysis), 5) 放射化學의 分離法(Radiochemical Separation Techniques), 6) 追跡子技術 및 그 應用(Tracer Techniques and Their Applications), 7) 放射性 物質의 廢棄를 위한 放射化學의 方法論(Radiochemical Methodology Applied to Radioactive

Waste Disposal), 8) 環境, 生醫學, 地球化學, 材料科學 및 에너지 관련 문제등에의 放射化分析의 應用(Application to Environmental, Biomedical, Geochemical, Material Science and Energy Related Problems) 등 8개이었다.

MTAA와 MARC 會議에 參席하여, MTAA에서는 研究論文 'Fast Neutron Activation Analysis of Rare-earth Elements in Monazite from Korea'를 發表하였으며, MARC에서는 이 會議의 組織위원으로 參加하여 研究論文 'Determination of U, Th and other Impurities in Molybdenum by Radiochemical Activation Analysis'와 招請論文 'Status of Activation Analysis and its Applications'를 發表하였다. 그 結果 美國 原子力學會로부터 감사장을 수여받았다(그림 1). 이 論文들 中國內의 放射化分析의 現況과 그 應用에 관한 論文을 要約해서 紹介하려고 한다. 또한 上記 두 會議에서 느낀 放射化分析의 最近 傾向을 紹介하려고 한다.

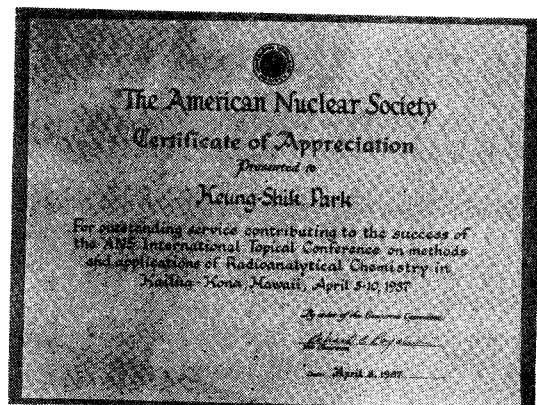


그림 1. 美國 原子力 學會에서 授與받은 感謝狀

* Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry 學術會議 參席 所感.

II. 國內에서의 放射化分析의 現況과 그 應用

國內에서의 放射化分析은 韓國에너지研究所에 TRIGA Mark II 原子爐가 設置된 1962년 부터 시작되었다고 볼 수 있다. 그 후 1971년에 TRIGA Mark III 原子爐가 같은 研究에 設置되었다. 그래서 과거에는 韓國에너지研究所가 放射化分析을 研究하는 唯一한 研究所이었으나 現在는 韓國動力資源研究所, 國立科學搜查研究所, 한양大學校, 서강大學校 등 여러 기관에서 活潑히 遂行되고 있다.

論文 "Effect of Diluents on Thorium Extraction with Tributylphosphate" /1/가 1960년에 國內 最初로 發表된 後 現在까지 약 120편의 論文이 發表되었다. 이 論文들을 發表年度에 따라서 分類하면 그림 2와 같이 5개의 期間으로 分類할 수 있다. 各 期間에 發表된 論文 數는 繼續 增加하고 있으나, 다만 第4 期間에는 反對로 減少 現狀을 나타내었다.

第一期間('62~'66)은 放射化分析의 胎動期로서 金分析/2/, 核分裂物質의 放射化學的 分離/3/, 모나자이

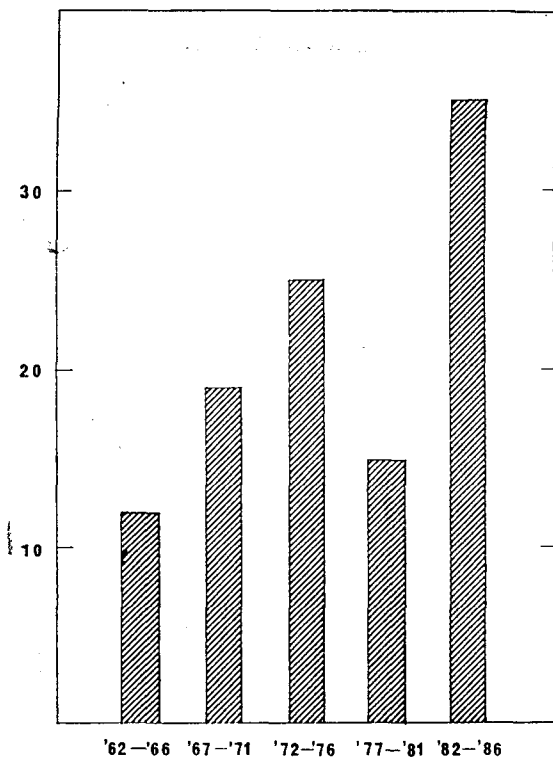


Fig. 2. Number of Literature of Activation Analysis in Korea

트 중의 한 두개 元素의 分析/4/ 등이 發表되었다.

確立 段階인 두번째 期間('67~'71) 동안에는 몇몇 分野에의 應用이 試圖되었다. 즉 鑛物中の Pb, U, Th의 分析/5, 6/, 放射性 追跡자의 利用 研究/7/, 放射化學的 分離法을 利用한 中性子放射分析으로 납 中の Pd, Pt, Rb의 分析/8/ 등이 發表되었다. 또한 國內 一般 鐵絲 中の Mn의 含量을 分析한 結果, Mn의 含量이 恒常 一定하다는 事實이 發見되었다. /9/

3번째 期間('72~'76)은 放射化學的 分離를 隨伴한 放射化分析이 매우 活潑한 期間으로서, 生體 및 環境 試料中の 微量 毒性元素의 分析이 많이 發表되었다. 한가지 흥미로운 結果는 生體 試料를 中性子 照射하는 동안 水銀의 氣化 現像을 調査한 것이다. /10/ IAEA Kale Powder 試料를 여러 照射容器와 分離 裝置를 利用하여 分析한 結果에 의하면, 生體試料 中の 水銀의 약 70%가 中性子 照射동안에 氣化된다. 그러나 石英管을 照射容器로 그리고 Sjostrand의 方法으로 分離하면 大部分의 水銀을 回收할 수 있었다.

環境 試料의 分析으로서 海水 中の 極微量 元素들을 事前 濃縮후 中性子放射化分析法으로 分析하였다. /11/ 이 論文에 의하면 Chelex-100 resin에 Pyrex ball을 混合시켜서 使用하던 海水中の 15개 元素들을 ppb 單位까지 쉽게 分析할 수 있었다. 또한 한강의 重金屬汚染

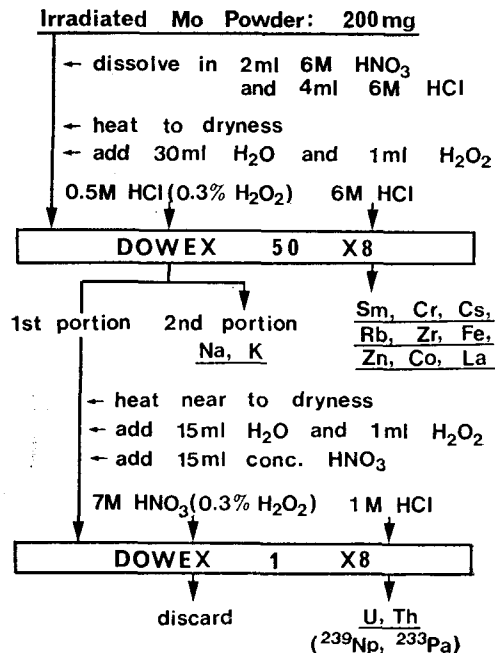


Fig. 3. Flow Chart for the Separation of Impurities

調査로서, 한강의 물, 붕어 등에 함유된 Hg와 Cd을 分析하였는데 /12/, 한강 上流인 의암댐의 경우에는 전혀 汚染이 되지 않았으나 下流의 경우에는 上流에 比해서 10배 이상 많은 含量이 分析되었다. 또한 飲食物에 의하여 重金屬의 攝取量을 調査하기 위하여 韓國人이 먹는 大部分의 飲食物 原料들에 함유된 重金屬을 分析하였는데 /13/, 그 結果에 의하면 韓國人의 하루 平均 重金屬 攝取량은 Hg는 20 μ g, As는 320 μ g이었다. 그 외에 Hg의 汚染源이 될 수 있는 家庭用 煉炭中の 水銀을 分析한 結果 그 含量이 약 1ppm이었다. 1974년에 서울에서 消費한 無煉炭이 6.43 $\times 10^5$ 톤이므로, 煉炭 中の 약 절반의 Hg가 氣化되고 또한 이중 50%가 서울 地域에 蓄積된다고 假定한다면 연간 약 3.22톤의 水銀이 서울 地域에 放出된다. 그 외에 遲發中性子計測으로 U, Th 分析/14/과 U의 同位元素 組成比 分析/5/ 등이 發表되었다.

4번째 期間('77~'81)에는 放射化分析이 活發하지 못한 것으로 나타났다. 그러나 陶磁器 등을 產地에 따라 分類하는 등 考古學의 利用/16/, 即發감마선 計測에 의한 붕소의 分析/17, 18/ 등이 發表되었다.

5번째 期間('82~現在)은 放射化分析이 가장 活發한 期間으로서 여러 分野 즉 原子爐 材料物質 中の 不純物 元素들의 分析/18, 19/, 考古學의 利用/20/, 地質學의 利用/21/, 犯罪科學의 利用/22/ 등에 매우 活發하게 利用되었다. 그중 原子爐 材料物質 즉 우라늄, 그라파이트, 鐵鋼, 알루미늄中の 26개 微量 不純物 元素들을 몇 개의 이온交換樹脂를 使用하여 放射化學의 分離를 하여 分析하였다. 또한 金과 코발트 두개의 比較體를 使用한 單一比較體法/21/이 開發 되었다. 이 比較體法을 利用하면 많은 元素들을 同時에 分析하는 경우에 各 元素들의 標準試料없이 各 元素의 含量이 計算된다. 最近에는 中性子 發生 裝置를 使用한 速中性子 放射化分析法으로 모나자이트 中の 9개 稀土類 元素들을 分析하였다./23/

위에서 說明한 것과 같이, 放射化分析法은 과거 25年餘 동안 많은 分野에 利用되었다. 그러나 관련 연구 기관 수가 制限되어 있어서 發表된 論文의 수가 그렇게 많지는 않다. 向後 放射化分析法은 地質學의 分野, 高純度分野, 環境 分野에 많이 利用될 展望이다. 特別히 國內 產業의 發達로 인하여 高純度 分野 및 環境 分野에서 超極微量 元素의 分析法 開發이 가장 時急한 課題가 될 것이다. 이러한 傾向에 맞추어 PIXE(Proton Induced X-ray Emission) 分析法の 開發이 檢討되고 있다.

Ⅲ. 放射化分析의 最近 傾向

若 50年 前까지만 해도 核反應을 分析에 利用할 수 있다고 생각하는 사람은 없었다. 그러나 Niels Bohr 研究所의 Georgy de Hevesy가 그 당시에 처음으로 核反應을 分析에 利用하면 超極微量 元素까지 分析할 수 있다고 發表하였다. 그 후 若 10年 동안에 이에 關聯된 論文은 10여편 뿐으로 可能性 調査에 그치고 있었다. 이 分析法이 급격히 發達하기 시작한 것은 世界 第2次 大戰 이후 原子爐와 粒子 加速機가 순수 物理學 분야 뿐만 아니라 다른 분야에서도 쉽게 利用할 수 있게 됨으로서 可能해졌다. 현재는 極微量 元素 分析에 가장 適合한 分析法의 하나로서 널리 利用되고 있다.

이 分析法은 높은 에너지의 核子 즉 中性子, 陽性子, 重陽性子, α 粒子 혹은 γ -선 등을 元素에 照射하여 核反應을 일으킨 다음 目的 元素로 부터 生成된 放射性核種의 放射能을 測定함으로써 分析하는 方法이다. 核反應에 의하여 生成된 放射性核種의 放射能의 세기는 標의 元素의 量에 比例하므로 그 元素의 含量을 計算할 수 있게 된다. 照射粒子는 보통 中性子를 利用하며, 放射線은 주로 γ -線을 計測한다.

放射化分析法의 特徵은 다음과 같다. 1) 感도가 높아서 微量分析이 可能하다; 放射化分析의 感도는 核의 性質(放射化斷面積, 同位元素 存在比 등)과 實驗條件

Table 1. Limits of Detection for 71 Elements in a Thermal-Neutron Flux of $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (1h. irradiation)

Limit of detection (μ g)	Elements
$1-3 \times 10^{-6}$	Dy
$4-9 \times 10^{-6}$	Mn
$1-3 \times 10^{-5}$	Kr, Rh, In, Eu, Ho, Lu
$4-9 \times 10^{-5}$	V, Ag, Cs, Sm, Hf, Ir, Au
$1-3 \times 10^{-4}$	Sc, Br, Y, Ba, W, Re, Os, U
$4-9 \times 10^{-4}$	Na, Al, Cu, Ga, As, Sr, Pd, I, La, Er
$1-3 \times 10^{-3}$	Co, Ge, Nb, Ru, Cd, Sb, Te, Xe, Nd, Yb, Pt, Hg
$4-9 \times 10^{-3}$	Ar, Mo, Pr, Gd
$1-3 \times 10^{-2}$	Mg, Cl, Tl, Zn, Se, Sn, Ce, Tm, Ta, Th
$4-9 \times 10^{-2}$	K, Ni, Rb
$1-3 \times 10^{-1}$	F, Ne, Ca, Cr, Zr, Tb
10~30	Si, S, Fe

(照射粒子的線束密度 등)에 의하여 좌우되는데 實驗的으로 確認된 感度는 表 1과 같다. 2) 汚染 可能性이 적다; 試料를 照射하여 放射化 시킨 후 放射化學的 分離를 遂行하기 때문에 試藥, 器機, 周圍環境 등에 의한 汚染은 分析結果에 影響을 미치지 않는다. 3) 選擇性이 있다; 稀土類 元素, 白金族 元素 등과 같이 化學的 性質이 類似한 元素는, 他 分析法에서는 서로 방해하기 때문에 分析전에 化學的 分離가 必要하다. 그리고 이들 元素들은 化學的 性質의 類似性 때문에 相互 分離가 容易하지 않은 경우가 대부분이다. 放射化分析에서는 核的 性質을 利用하기 때문에 化學的 性質이 類似할지라도 核的 性質이 다르면 相互間에 방해하지 않는다. 4) 非破壞 分析이 可能하다; 目的元素의 核的 性質과 共存하는 元素의 核的 性質이 매우 類似하지 않은 경우 照射時間과 冷却時間을 適當히 選擇하면 放射化學的 分離를 하지 않고 試料의 放射能을 직접 計測하여 그 元素의 含量을 分析할 수 있다. 특히 分解能 이 좋은 Ge 반도체 檢出器를 使用하는 경우, 20~30 개의 많은 元素들을 非破壞的으로 分析할 수 있다. 5) 많은 元素들의 同時 分析이 可能하다; 一般的으로 감마線 分光 分析器를 使用하여 放射能을 計測하는데 各 元素의 特性 에너지가 대부분 다르기 때문에 20~30개의 元素들을 同時에 計測할 수 있다. 6) 運搬體를 使用함으로써 回收率을 구할 수 있다. 이 때문에 回收率의 補正이 可能하며 定量的 分離가 必須 條件이 아니기 때문에 實驗 操作이 간편하다.

放射化分析法的 發達は II節 '國內에서의 放射化分析法的 現況과 그 應用'에서도 알 수 있듯이 1960年代末까지는 放射化學的 分離에 의한 中性子放射化分析法 (Radiochemical Neutron Activation Analysis)이 주로 利用되었다. 그 주된 이유는 γ -線 檢出器로서 NaI(Tl) 檢出器를 使用하였는데, 이 檢出器는 分解能이 나쁘기 때문에 計測할 때는 各 放射性核種을 放射化學的으로 分離한 후 γ -線을 計測하여야 하였다. 그래서 含量計算法도 標準試料를 分析하려는 試料와 함께 中性子 照射한 후 放射能의 세기를 相互比較하는 比較法(relative method)를 使用하였다. 1970年代초에 分解能이 좋은 Ce 반도체 檢出器를 使用할 수 있게 됨으로서 放射化學的 分離를 隨伴하지 않고 非破壞的으로 많은 元素를 同時에 分析(Non-destructive 혹은 Instrumental Neutron Activation Analysis)할 수 있게 되었다. 또한 最近에는 標準試料 없이 많은 元素들의 含量을 同時에 分析할 수 있는 單一比較體法(Single Comparator Method) 즉, 絕對分析法이 開發됨으로서 放射化分析法은 여러 分野에서 널리 이용되게 되었다.

이상에서 說明한 것과 같이 放射化分析法的 發達로 $\mu\text{g/g}$ 혹은 ppm 單位의 微量元素들을 容易하게 分析할 수 있게 되었다. 또한 모든 分析過程을 電算化시킬 수 있게 됨으로서 많은 微量元素들을 同時에 容易하게 分析하는 것이 可能하게 되었다.

最近에는 產業界의 發達로 인하여 새로운 素材의 開發 즉 半導體 素材인 高純度 硅素와 그 외에 高純度 금속 등의 開發 이 時急한 課題로 등장하고 있다. 이러한 變化에 따라서 ppm 이하 즉 ppb 혹은 그 이하의 極微量 元素의 分析의 必要性이 急激히 增加하고 있다. 즉, 分析의 檢出限界를 낮추기 위한 研究가 매우 活潑히 進行되고 있는데, 그 커다란 動機로서 1) 高純度 物質 등 新素材의 開發로 인하여 그 物質의 技能上의 特徵을 糾明할 必要性이 增加하였으며 또한 2) 生命 工學과 環境分野에서 超極微量으로 存在하는 元素의 役割의 重要性이 糾明됨으로서 超極微量 元素 分析法開發이 分析者들의 重要한 課題로 대두되었다.

이러한 傾向은 今般 MARC 學會에서 發表된 論文들을 分類해 보면 쉽게 理解할 수 있다. 약 150편의 論文들이 發表되었는데 이 論文들은 그 內容에 따라 分析하면 環境 放射能 測定 및 評價, 環境 중의 極微量 元素의 分析, 放射化分析의 方法 開發, 地質學的 應用, 放射能 計測 技術, 核分裂 軌跡 分析 등으로 分析할 수 있다. '環境 放射能'에서는 소련의 Chernobyl 原子力 發電所事件 이후 世界 各國의 放射能 落塵의 分析 및 그 影響 評價가 주로 發表되었으며, '環境 중의 極微量 元素의 分析'에서는 海水 및 澮水 중의 超極微量 우라늄, 토륨과 그 子核種들의 濃縮 후 分析法이 '放射化 分析法的 方法'에서는 超高純度 금속 혹은 生命體 내의 ppb單位나 그 이하의 超極微量 元素들의 分析을 위한 放射化 分離法이 紹介되었다. 이 分野의 論文중 'Determination of U, Th & other Impurities in Molybdenum by Radiochemical Neutron Activation Analysis'를 부록 1에 수록하였다. 또는 '地質學的 應用'에서는 地質 試料 중의 稀土類 元素들의 分析 및 그 含量 分布에 따른 地質化學的 解析이, '放射能 計測 技術'에서는 放射線 計測 특히 γ -線 스펙트럼의 解析技術 및 그 電算코드의 開發 그리고 核分裂 軌跡에 의해서 ppb 單位 이하의 우라늄과 토륨의 含量 分析 技術과 考古學的 利用에 關하여 紹介하고 있다. 이상에서 發表된 論文들 중 超極微量 元素의 分析技術 開發 즉 放射文學的 分離에 關聯된 論文들만을 整理한다면 약 90여편으로 全體 論文의 약 60%를 차지하고 있었다.

즉, 放射化分析法 發達 過程에서 나타난 바와 같이

초기에는 放射化學의 分離法을 利用한 分析으로 시작되어서 非破壞的인 單一比較法에 의한 中性子 放射化 分析法으로 發展해 왔는데, 最近에는 ppb 單位 이하의 分析의 必要性이 增大하므로써 放射化學의 分離法의 開發이 다시 研究되고 있다.

IV. 結 言

MARC 學會에서 韓國의 放射化分析의 發達過程과 그 現況을 紹介하였는데, 先進國에 比하여 充分치 못한 여건 아래에서도 많은 成果가 있었다는 事實을 確認할 수 있었다.

最近 產業界에서 많이 使用되고 있는 半導體 素材 등의 高純度 新素材의 開發과 生蠶工學의 產業的 利用에 必須不可缺한 超極微量 元素의 特性 糾明 등을 위하여 超極微量 元素의 分析 技術이 活潑히 研究되고 있었으며 또한 그 重要性이 強調되고 있었다. 그래서 放射化分析 뿐만 아니라 모든 分析方法에 의한 超極微量 元素의 分析研究를 위하여 이 分野의 새로운 學會의 創設을 서두르고 있었다.

研究 分野 뿐만 아니라 產業 分野에도 分析이 매우 重要的 役割을 하고 있다. 特히 高純度 尖端 素材의 境遇에는 그 重要性이 더욱 強調되고 있다. 다시 말하면 모든 일이 分析으로 시작되어서 分析으로 끝난다고 해도 過言이 아닐 것이다. 즉 doughnut theory가 放射化分析을 包含한 모든 分析 分野에 適用되게 된다. 國內의 研究와 產業이 急激히 增加되고 있기 때문에 放射化分析 分野도 많은 發展이 期待된다.

끝으로 韓國에서 放射化分析 分野에서 일하고 있는 모든 분에게 感謝드린다.

V. 參 考 文 獻

1. K.S. Park, 'KAERI Yeongu Yeonbo-1960,' p. 231, 1960.
2. J.I. Kim, J.K. Kim and W.P. Chang, J. Kor. Chem. Soc., 7, 165 (1963).
3. K.S. Park and C. Lee, J. Kor. Nucl. Soc., 6, 53 (1966).
4. K.S. Chung and C. Lee, J. Kor. Chem. Soc., 8, 88 (1968).
5. M. SankarDas, W.I. Kim and C. Lee, KAERI Rep. 8, 192 (1968).
6. C. Lee, W.J. Cho and K.S. Park, J. Kor. Nucl. Soc., 9, 17 (1970).
7. K.S. Park, J. Hoste, et al., J. Radioanal. and Nuclear Chem., 5, 31 (1970).
8. K.S. Park, J. Hoste, et al., ibid., 5, 43 (1970).
9. M. SankarDas, W.I. Kim and C. Lee, J. Appl. Radia. and Isotopes, 20, 746 (1969).
10. C. Lee, N.B. Kim and I.C. Lee, J. Kor. Chem. Soc., 19, 163 (1975).
11. C. Lee, N.B. Kim, I.C. Lee and K.S. Chung, Talanta, 24, 241 (1977).
12. N.B. Kim, C. Lee and H.I. Bak, J. Kor. Nucl. Soc., 8, 41 (1977).
13. C. Lee, N.B. Kim and I.C. Lee, J. Kor. Nucl. Soc., 8, 195 (1976).
14. C. Lee, H.J. Kim and H.I. Bak, J. Kor. Nucl. Soc., 6, 80 (1974).
15. H.I. Bak, C. Lee and N.B. Kim, New Physics, 14, 199 (1974).
16. C. Lee, N.B. Kim, et al., Milulcharyo, 20, 41 (1977).
17. N.B. Kim and H.I. Bak, J. Kor. Nucl. Soc., 13, 229 (1981).
18. N.B. Kim, Thesis, Department of Nuclear Engineering, Seoul National University, 1983.
19. N.B. Kim, H.I. Bak and C. Lee, J. Kor. Nucl. Soc., 12, 29 (1980).
20. C. Lee, O.C. Kwun, et al., Bull. Kor. Chem. Soc., 6, 241 (1985).
21. N.B. Kim, H.W. Chung and K.Y. Lee, IAEA-TECDOC-330, p.169, IAEA, Vienna, 1985.
22. N.B. Kim, K.S. Park and H.I. Bak, J. Kor. Nucl. Soc., 18, 85 (1986).
23. K.S. Park, N.B. Kim, Y.S. Kim and K.Y. Lee, 'Collected Papers Preprints, MTAA-7,' p.1254, Riso, Denmark, 1986.
24. R.T. Kurnik, S.K. Kline and French, Chemical Engineering, 81, 30 (1985).
25. F.W.E. Strelow, C.R. Vanzyl and C.J.C. Bothma, Anal. Chem., 37, 106 (1965).
26. N.B. Kim, H.I. Bak and C. Lee, J. Kor. Nucl. Soc., 12, 29 (1980).
27. J.P. Faris and R.F. Buchanan, Anal. Chem., 36, 1157 (1964).
28. K.A. Kraus and F. Nelson, Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 7, 113, 1956.

29. J.I. Kim, J. Radioanal. Chem., 63 121 (1981).
 30. N.B. Kim, K.S. Park and H.I. Bak, J. Kor. Nucl. Soc., 18, 85 (1986).
 31. M.J. Koskelo, P.A. Aarnio and J.T. Routti, Computer Phys. Commun., 24, 11 (1981).
 32. E. Browne, J.M. Dairiki, R.E. Doebler, "Table of Isotopes," 7th edition, ed. by C.M. Lederer and V.S. Shirley, publ. by John Wiley & Sons, Inc., 1978.
 33. S.F. Mughabghab, M. Divadeenam and N.E. Holden, "Neutron Cross Section," Vol. 1, Part A, Academic Press, 1981.
 34. S.F. Mughabghab, "Neutron Cross Section," Vol. 1, Part B, Academic Press, 1984.

〈附錄 I〉

中性子 放射化 分析法를 利用한 물리브덴 中の 우라늄, 토륨 그리고 그 외의 不純物들의 含量 決定

抄 錄

放射化學的 分離法을 利用하여 金屬 물리브덴 中の U, Th 그리고 그 외의 不純物 元素들을 分析하였다. Na, K, Sm, Cr, Zr, Cs, Rb, Zn, Fe, Ca, La 등의 不純物은 陽이온 交換수지를 利用하여 分離하였다. 分離하였다. 分離된 각 元素들의 含量은 Au와 Co를 모니터로 利用한 單一比較體法으로 決定하였다.

1. 序 論

최근, 酸化金屬 半導體에 使用되고 있는 Al 素材는 Mo으로 대체되고 있다. /24/ Mo 金屬을 이러한 目的에 使用할 수 있기 위해서는 不純物 元素들 특히 U과 Th은 자체 放射能 때문에 그 含量이 極微量까지 規制되고 있다. 中性子 放射化 分析法은 洋도가 매우 좋기 때문에 이들 元素들의 極微量 分析에는 매우 有用한 方法이나, 主成分 元素인 Mo과 主 不純物 元素이 W이 높은 放射能을 生成하기 때문에 放射化學的 分離方法이 隨伴되어야 한다.

U과 Th이 中性子捕獲反應에 의해서 生成되는 Np과 Pa은 Mo, W와 함께 鹽酸溶媒下에서 陽이온 交換수지에 매우 약하게 吸着된다. /25, 26/ 한편, 窒酸溶媒下에서는 이 두 元素들은 陰이온 交換수지에 강하게 吸着되고, Mo, W은 거의 吸着되지 않는다. /27, 28/

이러한 사실을 利用하여 물리브덴에 含有된 U, Th 그리고 그 외의 不純物들을 放射化學的 分離法으로 分離하였으며, 각 元素들의 含量은 Au, Co를 모니터로 한 單一比較體法으로 決定하였다. /29, 30/

2. 實 驗

1) 이온 交換수지 컷팅

H⁺置換形態의 Dowex 50×8수지 (100~200mesh)를 유리관(內徑 12mm)에 부어 높이를 14cm 되게 하였다. 그후 充分한 量의 0.5M 鹽酸溶液을 수지 통에 2ml/min의 流速으로 통과시켰다. 陰이온 交換수지 통은 OH 置換形態의 Dowex 1×8수지 (100~200mesh)를 使用하여 陽이온 交換수지 때와 同一한 方法으로 만들었다. 充分한 量의 7M 窒酸溶液을 수지 통에 2ml/min의 流速으로 통과시켰다.

2) 防害 放射化 生成物로 부터의 微量元素의 分離

약 200mg의 물리브덴 분말을 6M 窒酸과 6M 鹽酸의 混合溶液에 녹인후 적당한 放射能의 追跡子들인 ⁹⁹Mo, ¹⁸⁷W, ²³³Pa, ²³⁹Np, ²⁴Na, ⁵⁹Fe, ⁶⁵Zn 그리고 ¹⁴⁰La 등을 함께 넣었다. 加熱하여 乾燥시킨 후, 1ml의 過酸化水素를 含有한 20ml 蒸溜水에 다시 녹였다. 이 試料 溶液을 陽이온 交換 수지통에 통과시킨후, 다시 0.3%의 過酸化水素를 包含한 0.5M 鹽酸溶液 280ml를 통과시켰다. 계속해서 6M 鹽酸溶液 160ml를 통과시켰다. 溶出液은 20ml씩 받아서 각 核種의 特性 放射能을 計측하여, 初期에 넣어준 放射能과 比較하였다. 그 結果는 2表와 같은데, ⁹⁹Mo과 ¹⁸⁷W는 0.5M 鹽酸의 溶出液 中初期 160ml로 완전히 溶出되었고, ²⁴Na은 그 후 120ml로 定量的으로 溶出되었다. ⁵⁹Fe, ⁶⁵Zn 그리고 ¹⁴⁰La은 6M 鹽酸 溶液 160ml로 定量的으로 溶出할 수 있었다. 그러나 ²³³Pa과 ²³⁹Np는 ⁹⁹Mo과 ¹⁸⁷W와 함께 溶出되었다.

0.5M 鹽酸 溶出液 中 初期의 160ml는 거의 乾燥될 때까지 加熱한 후 1ml 過酸化水素를 包含한 15ml의 蒸溜水에 다시 녹였다. 이 溶液을 陰이온 交換수지 통에 통과시켰다. 계속해서 0.3% 過酸化水素를 含有한 7M 窒酸溶液 200ml 그리고 1M 鹽酸溶液 160ml를 통과시켰다. 溶出液은 20ml씩 모아서 放射能을 計測하고 回收率을 조사하였다. 이 結果도 역시 表 2에 收錄하였는데, U과 Th의 分離에 主防害核種인 Mo와 W는 7M 窒酸溶液 200ml를 溶出し킴으로서 완전히 分離可能하였으며, ²³³Pa과 ²³⁹Np은 계속해서 溶出し킨 1M 鹽酸溶液에 의하여 定量的으로 溶出 되었다.

確立된 方法; 豫備 實驗의 結果로 부터 그림 3와 같

Table 2. Separation of Impurities from Interfering Elements, % yield
Cation Exchange Resin Column

Nuclide	From successive 40ml portions of 0.5M HCl							From successive 40ml portions of 6M HCl				Total	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4		
Mo-99	64.0	34.2	1.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0
W-187	94.3	5.2	0.5	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	100.1
Pa-233	8.7	20.7	53.9	2.9	—	—	—	—	—	—	—	—	86.2
Np-239	10.1	88.4	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0
Na-24	—	—	—	—	52.7	44.5	3.0	—	—	—	—	—	100.2
Fe-59	—	—	—	—	—	—	—	86.0	14.0	0.2	—	—	100.2
La-140	—	—	—	—	—	—	—	0.1	25.0	71.3	3.4	—	99.8
Zn-65	—	—	—	—	—	—	—	15.8	68.9	15.2	—	—	99.9

Anion Exchange Resin Column

Nuclide	From successive 40ml portions of 7M HNO ₃					From successive 40ml portions of 1M HCl					Total	
	1	2	3	4	5	1	2	3	4			
Mo-99	0.2	42.5	48.0	9.0	—	—	—	—	—	—	—	99.7
W-187	12.4	75.0	9.5	2.9	0.1	—	—	—	—	—	—	99.9
Pa-233	—	—	—	—	—	28.7	65.3	5.9	0.1	—	—	100.0
Np-239	—	—	—	—	—	30.4	68.7	1.0	—	—	—	100.1

Table 3. Recovery of Impurities Determined in This Work

Element	Added, μg	found, μg	Yield, %
Th	42.9	36.0 \pm 3.6	84.1 \pm 8.4
U	21.1	20.7 \pm 1.0	98.1 \pm 4.7
Na	22.8	21.8 \pm 1.3	95.6 \pm 5.7
K	123.7	122.9 \pm 1.2	99.4 \pm 1.0
Sm	15.4	15.9 \pm 0.7	103.0 \pm 4.5
Cr	120.4	117.4 \pm 6.5	97.8 \pm 5.4
Zr	251.3	251.9 \pm 2.5	100.2 \pm 1.0
Cs	27.0	26.6 \pm 0.8	98.5 \pm 3.0
Rb	83.6	80.1 \pm 4.5	95.8 \pm 5.4
Zn	45.6	44.8 \pm 1.9	98.2 \pm 4.2
Fe	203.8	191.7 \pm 11.4	94.1 \pm 5.6
Co	3.80	3.77 \pm 0.03	99.2 \pm 0.8
La	1.15	1.16 \pm 0.03	100.9 \pm 2.6

Table 4. The Analytical Result of Impurity Elements in Molybdenum Metal (ppm)

Element	Content
Th	1.8 \pm 0.4
U	0.089 \pm 0.008
Na	34 \pm 1
K	8.2 \pm 0.6
Sm	0.0032 \pm 0.0001
Cr	1.7 \pm 0.2
Zr	86 \pm 16
Cs	5.2 \pm 0.3
Rb	7.7 \pm 0.5
Zn	35 \pm 2
Fe	149 \pm 6
Co	1.4 \pm 0.1
La	0.082 \pm 0.008

은 方法이 Mo 中 不溶物 元素들의 分離方法으로 確立 되었다. 약 200mg의 몰리브덴 분말을 칭량하여 石英 유리관에 넣어 密封한 후 TR-IGA Mark III 原子爐의 Rotary Specimen Rack에서 금과 로발트의 두 모니터 와 함께 9시간 동안 照射하였다. 照射된 試料는 6M 窒酸과 6M 鹽酸에 녹인 후 加熱하여 乾燥시켰다. 1ml

過酸化水素를 含有한 20ml 蓄溜水에 다시 녹인 후, 상기의 方法과 같이 處理했다. 陽이온 交換수지 桶으로 부터 두번째로 溶出된 0.5M 鹽酸溶液과 6M 鹽酸溶液, 그리고 陰이온 交換수지 桶으로 부터 溶出된 1M 鹽酸溶液은 濃縮시켜 50ml 容量 플라스크에 옮겼다.

3) 각 元素 含量에 대한 放射能 計測 및 含量計算

두 모니터, 금과 코발트의 放射能과 50ml 容量 플라스크 放射能은 4096Ch. 파고 分析機 (S-90, CANBERRA, U.S.A)와 連結된 70cc HPGe 檢出機(FWHM at 1.332MeV of $^{60}\text{Co}=1.9\text{KeV}$, CANBERRA)로 計測하였다. ^{24}Na 와 ^{42}K 는 陽이온 交換수지 통의 0.5M 鹽酸 溶出液에서 計測되었고, ^{152}Sm , ^{51}Cr , ^{95}Zr , ^{134}Cs , ^{86}Rb , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{65}Zn 그리고 ^{140}La 등 9개 核種은 6M 鹽酸溶液의 溶出液에서 計測되었다. ^{233}Pa 와 ^{239}Np 는 陰이온 交換수지에서 溶출된 1M 鹽酸溶液에서 計測되었다. 각 核種의 포토피이크 面積은 SAMPO-80 컴퓨터 코드 /31/로 計算하였다.

試料中 각 元素의 含量은 單一 比較體法을 利用하여 포토피이크 面積, 檢出效率, 試料 무게, 照射時間, 冷却時間 그리고 관련된 核種의 核的 데이터 /32-34/ 등으로 부터 計算하였다.

4) 分析한 元素들의 回收率

不純物 元素들의 分析에 使用한 本 實驗 方法의 正確度를 조사하기 위하여 回收率 實驗을 다음과 같이 하였다.

약 30mg의 각 金屬 혹은 金屬酸化物(Johnson & Matthey, 'Spec. Pure')을 精確히 측량하여 뜨거운 진한 窒酸 혹은 왕수 3ml에 각각 녹인후 再蒸溜水로 50ml로 묽혔다. 이 溶液들로부터 적당량을 취하여 標準 混合溶液을 만들었다. 이 標準溶液 1ml를 試料의 경우와 同一한 方法으로 中性子 照射시켰다. 이 溶液을 몰리브덴 분말 200mg에 가했다. 각 元素들은 상기 "確立된 方法"에서와 같이 分離하였고, 각 元素의 含量은 상기 "分離한 각 核種의 放射能 計測 및 含量計算"과 同一한 方法으로 하였다.

3. 結果 및 考察

몰리브덴中의 우라늄, 토륨 그리고 그의 다른 不純

物들의 含量 決定에 있어서 몰리브덴 그 자체와 主 不純物인 텅스텐이 수된 防害元素였다. 表 2에서와 같이 우라늄, 토륨은 陽이온 交換수지 통에 0.5M 鹽酸을 160ml 溶出시키면 몰리브덴, 텅스텐과 同時에 溶出되고, 反面 Na, K, Sm, Cr, Rb, Zn, Fe, Co, La 등 다른 不純物들은 전혀 溶出되지 않았다. 이 元素들은 0.5M 혹은 6M 鹽酸溶液을 계속해서 통과시키면 溶出되었다. 우라늄과 토륨은 陰이온 交換수지 통을 利用하여 몰리브덴과 텅스텐으로부터 分離할 수 있었다. 몰리브덴과 텅스텐은 7M 窒酸溶液 200ml로 定量的으로 除去되었으며, 우라늄과 토륨은 1M 鹽酸溶液 160ml을 통과시키면 定量的으로 溶出되었다. 이 溶出液 中에는 微量의 텅스텐이 남아있었지만, 그 放射能은 充分히 적어서, 우라늄과 토륨의 放射能을 防害할 程度는 아니었다.

不純物들의 回收率에 관한 實實驗의 結果는 그들의 標準偏差 값과 함께 나와 있다. 表 2과 3의 回收率에 의하면 Th, Na, Rb, Fe를 除外하고는 모든 追跡子들이 定量的으로 回收되었다. Na, Rb 그리고 Fe의 回收率 또한 94%가 넘는 것으로 비교적 滿足스러운 結果이다. 그러나 토륨의 경우, 陽이온 交換수지 통에서 0.5M 鹽酸溶液에 의한 分離 收得率이 약 86% 程度이었고, 放射能 追跡子에 의한 實驗에서의 回收率은 84.1%이었다. ^{233}Pa 의 損失分은 6M 鹽酸溶液의 溶出液에서 發見되었다. 이것은 아마도 Pa의 몇가지 다른 酸化狀態에 기인하는 것 같다. 또한 分離 收提率은 試料를 窒酸과 鹽酸의 混合溶液에 녹인 후 완전히 乾燥시킨 후 實驗을 계속하는 경우에는 일정한 收得率을 얻을 수 있었다.

平均純度가 99.9%나 되는 몰리브덴 분말 中의 不純物을 分析한 結果는 表 4와 같다. 토륨의 含量은 收得率을 보정한 값이며, 誤差는 5回 反復한 實驗結果들의 標準 偏差이다.