

중성자 방사화에 의한 시료중의 크롬, 철, 란탄, 스칸듐 및 아연의 동시정량

李仁鍾 · 金始中* · 李澈

한국 원자력 연구소

(1977. 6. 8. 접수)

A Simultaneous Determination of Chromium, Iron, Lanthanum, Scandium and Zinc in River Water by Neutron Activation

Ihn Chong Lee, Si-Joong Kim* and Chul Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea

(Received June 8, 1977)

요약. 강물 시료속에 함유된 크롬, 철, 란탄, 스칸듐 및 아연의 함량을 방사화 분석법으로 동시 정량하는 방법을 확립하였다. 10 ml의 강물 시료를 사전 처리없이 석영관 속에 밀봉한 다음 열중성 자속이 $1 \times 10^{13} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ 인 곳에서 1주일간 조사하였다. 약 2일간 냉각시킨 후 시료 속에든 원소들을 0.1 M 옥신의 클로로포름용액으로 여러 pH에서 연속적으로 추출하였다. 갑마선 분광분석을 위하여 유기총을 800채널 펄스높이 분석기에 연결된 3'' \times 3'' NaI (T1) 검출기로 계측하였다. 본분석 법에 의하여 대부분의 강물 시료에 ppb 농도범위로 함유된 이들 원소들의 정량이 가능하였다. 추적자를 써서 이들 원소의 정량적 분리를 위한 연구를 수행하였다.

ABSTRACT. A neutron activation method has been developed for the simultaneous determination of chromium, iron, lanthanum, scandium and zinc in river-water samples. The sample is sealed in the silica ampoule without pretreatment and irradiated for a week at a thermal neutron flux of $1 \times 10^{13} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$. After cooling for about two days, the elements in the sample are sequentially extracted at different pH by 0.1 M oxine-chloroform solution. The organic layers are checked by Gamma-ray spectrometry with 3'' \times 3'' NaI (T1) detector connected to a 800-channel pulse height analyzer. The ppb concentration of the elements in most of river-water samples could be determined by this method. The tracer study for the quantitative separation of the elements was also carried out.

1. 서 론

최근 지화학적 및 생물학적 문제와 환경문제에 관련하여 단일 물시료 중에 함유된 여러 미

량성분원소의 동시 분석이 중요시 되고 있다. 그 분석 방법으로서 중성자 방사화분석법, 방출분광사진법, 원자흡수분광법 및 X-선 형광법이 쓰이고 있다. 이들 방법 중 중성자 방사화분석법은 검출효율이 좋은 NaI (T1) 검출기와 조사 후 화학분리를 수반한 분석 방법의 발달¹과 검

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

출효율은 좋지 않으나 분해능이 좋은 Ge(Li) 고체검출기를 사용한 분석방법의 발달²로 그 중요성이 더욱 더 인식되게 되었다.

Ge(Li) 고체검출기를 이용한 방사화분석법에 의해 물시료를 분석할 때 동검출기의 감도가 좋지 않기 때문에 시료를 중성자 조사 전에 증발건고시킨다든지³ 퀼레이트제와 같은 유기시약과 유기공침제를 사용하여 많은 양의 물시료로부터 미량성분원소를 조사 전에 농축 및 분리시키는 방법을 채용하고 있다⁴. 이와 같은 사전 처리에 의하여 부피가 큰 시료의 중성자조사 및 계측이 가능하게 된다.

상기 사전 농축법중에서 증발건고시키는 경우를 생각하여 보면 전처리시 야기되는 오염문제 외에 분해능이 좋은 Ge(Li) 고체검출기로 계측 한다하여도 Na, Cl, Mn 등 높은 방사능을 내는 원소들의 방해때문에 미량성분원소의 검출이 불가능한 경우가 많으며 자연히 계측전에 비교적 장기간 시료를 냉각시켜야 하는 불편과 방사화학적 분리를 필요로 하는 경우가 생기게 된다.

다음으로 유기시약 등을 사용하여 미량성분원소를 사전에 농축 및 분리시키는 경우를 생각하여 보면 시약으로부터 오는 조사전 오염가능성을 줄이기 위한 세심한 주의가 필요하며 퀼레이트제 및 유기공침제와 같은 유기시약은 물론 흔히 쓰이는 산과 염기들도 사용전에 재정제 혹은 재증유하여야 하는 번잡성이 따른다.

물시료의 조사전 처리로 야기되는 이러한 번잡을 피하려면 적은 부피의 물시료를 사전 처리 없이 중성자에 조사하여야 한다. 이때 비교적 적은 부피의 물시료를 사용하게 되므로 자연감도가 나쁘게 된다. 이 경우 Ge(Li) 고체검출기로 계측하면 동검출기의 계측 효율이 좋지 못하기 때문에 감도가 더욱 나쁘게 된다. 그리므로 중성자 조사 후 방사화학적 분리과정을 수반할 경우 비교적으로 분해능이 좋지 않다 하더라도 계측효율이 좋은 NaI(Tl) 검출기를 쓰이 바람직하다.

본 연구에서는 사전처리 없이 조사된 물시료에 함유된 미량성분원소를 퀼레이트제를 함유한 유기용매로 여러 수소이온농도에서 추출함과 동

시 3''×3'' NaI(Tl) 검출기로 계측하는 방사화분석방법을 사용하여 단일 물시료에 함유된 여러 미량성분원소의 동시 분석의 가능성을 연구검토하였다. 퀼레이트제로서 옥신(8-hydroxy-quinoline)을 택하였으며, 이 시약은 대부분의 금속이온과 퀼레이트화합물을 만드는 여러가지 능력이 있음이 알려져 있다⁵. 동 방사화분석법으로 강물시료 중에 함유된 크롬, 철, 란탄, 스칸듐 및 아연의 동시 정량이 가능하였다.

2. 실험

2.1. 장치 및 기구

중성자 방사화는 한국원자력연구소에 있는 TRIGA Mark-III 원자로의 회전식 시료대에서 수행하였다. 원자로가 2MW에서 가동되고 있을 시 그 곳의 열중성자선속은 약 $1 \times 10^{13} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ 이었다.

방사성추적자 실험과 방사화분석을 위해서 800-챈널 펄스높이 분석기(Toshiba Type EDS-3480-N)에 연결된 3''×3'' NaI(Tl) 검출기로 방사능을 계측하였다.

용매추출용 진탕기로는 Griffin and George 회사 제품을 사용하였고, 항온조로는 ±0.5°C의 오차범위로 온도의 조절이 가능한 원자력연구소 공작실에서 만든 것을 사용하였다.

2.2. 시약 및 시료

염산, 암모니아수, 초산, 초산나트륨, 옥신 및 클로로포름 등의 시약은 분석용 특급시약을 그 이상 정제하지 않고 사용하였다.

⁵¹Cr, ⁵⁹Fe, ¹⁴⁰La, ⁴⁶Sc 및 ⁶⁵Zn 등의 방사성 추적자는 다음과 같이 제조하여 사용하였다. 이들 원소들의 산화물 혹은 금속가루 약 20 mg을 정확히 칭량한 다음 폴리에틸렌 봉지에 싸서 다시 폴리에틸렌 바이알에 넣은 다음 조사용 알루미늄 용기에 넣어 원자로에서 1일간 조사하였다. 적당기간 냉각시킨 다음 조사된 시료를 진한 혹은 묽은 질산에 녹여서 적당한 부피의 매스플라스크 속에 옮겨 증류수로 눈금까지 회석하였다.

방사화 분석을 위한 각 원소의 표준물질은 다음과 같이 제조하여 사용하였다. 크롬, 철, 란-

탄, 스칸듐 및 아연 등의 순수한 산화물 혹은 금속(Johnson and Matthey "Specpure") 가루를 친한 질산 혹은 묽은 질산에 녹여서 적당한 부피의 메스플라스크를 사용하여 100 μl 당 0.0225 μg 의 Cr, 63.05 μg 의 Fe, 0.278 μg 의 La, 0.295 μg 의 Sc 및 6.69 μg 의 Zn의 함량이 되도록 회석하였다.

이와같이 만든 각 원소의 표준용액 100 μl 를 람다피펫으로 폴리에틸렌 종이 위에 옮긴 다음 적외선등 밑에서 말려서 접은 다음 이것을 각 원소의 표준시료로 사용하였다.

강물을 방사화분석에 의해 분석하고자 할때 강물시료를 폴리에틸렌용기에 채취하여 즉시 질산으로 pH 1에 맞춘 다음 저장하였다^{5,6}.

2.3. 추적자를 사용한 각 원소의 분리 연구

(1) 여러 pH의 수용액에 미리 평형시켜준 옥신의 클로로포름용액의 제조. 증류수 20 ml 를 50 ml 부피의 용매추출용 병에 넣은 다음 친한 염산 몇 방울을 가하여 pH 0.5가 되게 하였다. 옥신의 농도가 0.1 M인 클로로포름용액 20 ml 를 가하여 이중으로된 폴리에틸렌마개로 막고서 30분간 항온조 내에서 혼들어 주어 수용액총과 유기총을 평형시켰다. 이때 항온조의 온도는 25 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절하였으며 약 10분간 방치하여 2개의 층이 완전히 분리되게 하였다. 유기총 15 ml 를 뽑아서 이것을 pH 0.5의 수용액에 미리 평형시켜준 옥신의 클로로포름 용액으로 사용하였다.

별도로 상기 수용액총에서 약 15 ml 를 뽑아 50 ml 부피의 병에 넣은 다음 4 N 수산화나트륨용액으로 pH 1.5가 되게 맞추었다. 이 병에 0.1 M 옥신의 클로로포름용액을 가하여 앞에서와 같이 30분간 혼들어 주었다. 역시 앞에서와 같이 두개의 층이 완전히 분리된 다음 유기총 15 ml 를 뽑았으며, 이것을 pH 1.5의 수용액에 미리 평형시켜준 옥신의 클로로포름용액으로 사용하였다.

이상과 같은 방법으로 pH 4, 6, 8의 수용액에 평형시켜준 0.1 M 옥신의 클로로포름 용액을 각각 만들어 사용하였다.

(2) 강물시료의 증성자 조사. 질산으로 pH 1

에 맞추어 저장한 강물시료를 0.5 밀리포어 거름종이로 사용직전에 거른 다음 그 중 10 ml 를 안지름이 10 mm인 석영관에 Bowen과 Gibbons의 추천방법에 따라 밀봉하였다⁷. 이 시료를 원자로의 회전시료대에서 1주일간 조사하였다.

(3) 조사된 강물시료로부터 각 원소의 분리를 위한 예비실험. 조사한 시료를 약 2일간 냉각시킨 다음 얼음 중탕에 넣어서 차게하였다. 석영관의 한쪽 끝을 열어 시료를 50 ml 부피의 유리병에 정량적으로 옮겼다. 이 시료용액에 pH 0.5가 되게 친한 염산 몇 방울을 가하고 앞에서 만든 pH 0.5의 수용액에 미리 평형시켜준 0.1 M 옥신의 클로로포름용액 15 ml 를 가하였다. 폴리에틸렌마개로 병을 막고서 30분간 25 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 항온조내에서 혼들어 주어 수용액총과 유기총이 완전히 분리되면 10 ml 의 유기총을 10 ml 의 메스플라스크에 옮겨 800 챔널 펄스높이 분석기에 연결된 3'' \times 3'' NaI(Tl) 검출기로 감마선 분광분석을 위하여 계측하였다. 계측기간은 4,000초이었으며 같은 기간동안의 백그라운드를 기계적으로 빼주었다.

pH 0.5였던 수용액총에서 10 ml 를 뽑아 다른 병에 옮긴 다음 4 N 수산화나트륨용액으로 pH 1.5가 되게 하였다. 이 병에 pH 1.5의 수용액에 미리 평형시켜준 0.1 M 옥신의 클로로포름용액 15 ml 를 가하여 앞에서와 같이 혼들어 주었다. 방치하여 2개의 층이 분리되면 10 ml 의 유기총을 10 ml 의 메스플라스크에 받아 역시 앞에서와 같이 계측하였다.

pH 1.5였던 상기 수용액총에서 약 10 ml 를 뽑아 다른 새병에 옮긴 다음 친한 초산 1 ml 를 가하고 4 N 수산화나트륨용액으로 pH 4로 맞추었다. 앞에서와 같이 pH 4의 수용액에 미리 평형시켜준 0.1 M 옥신의 클로로포름용액 15 ml 를 가하여 혼들어 주었다. 방치하여 두 개의 층이 분리되면 10 ml 의 유기총을 10 ml 의 메스플라스크에 받아 앞에서와 같이 계측하였다.

상기 수용액총을 같은 방법으로 pH 6 및 pH 8의 수용액에 미리 평형시켜준 0.1 M 옥신의 클로로포름 용액으로 계속 추출한 다음 각각 계측하였다.

강물시료로부터 각 원소의 분리를 위한 이상의 예비실험의 결과로 유기층으로 추출되어 나오는 pH의 범위는 Stary가 지적한대로³ 원소에 따라 다르며 Cr, Fe, Sc, La 및 Zn 등의 원소가 추출되어 검출됨을 알게 되었다. 이를 각 원소들이 추출되는 pH 범위 및 유기층으로의 회수율을 검토하기 위하여 혼합 방사성 추적자를 사용한 실험을 다음과 같이 수행하였다.

(4) 혼합 방사성 추적자를 사용한 추출 실험.
⁵¹Cr, ⁵⁹Fe, ¹⁴⁰La, ⁴⁶Sc 및 ⁶⁵Zn 등 방사성 추적자의 혼합용액을 앞에서 기술한 방법으로 제조한 각방사성동위원소의 용액으로부터 만들었다.

이 방사성 추적자의 혼합용액 15 ml를 50 ml 용적의 추출용 병에 넣은 다음 pH 0.5가 되게 진한 염산 몇 방울을 가하였다. 2.3.(3)의 예비 실험의 과정에 따라 pH 0.5의 수용액에 미리 평형시켜준 0.1M 옥신의 클로로포름용액 15 ml로 추출하였다. 마찬가지로 같은 수용액층을 pH 1.5, 4, 6 및 8에서 추출하였으며, 각 원소의 추출되는 pH 범위와 유기층으로의 회수율은 각 유기층과 수용액층을 계측하여 얻은 각 핵종의 특성 감마선의 피아크 면적을 조사하므로써 검토

하였다.

(5) 사용한 방사성 핵종의 핵데이터. 본 분석에서 사용한 방사성 핵종과 그 핵종의 특성감마선은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 추적자를 사용하여 얻은 각 원소의 분리 결과

중성자로 조사한 강물시료로부터 각 원소의 분리를 위한 예비실험과 혼합 방사성 추적자를 사용한 추출실험 결과로 얻은 각 원소들의 추출되는 pH 범위는 Fig. 1과 같다. pH가 서로 다른 여러 과정에서 얻은 각 유기층과 각 수용액 층을 계측하여 얻은 각 핵종의 특성 감마선의 피아크 면적을 조사하므로써 유기층으로의 전환 수율을 검토하였다. 그 결과로 Fig. 1의 pH 범위에서 각 원소가 정량적으로 추출됨을 알았으며 각 원소의 회수율을 Table. 2에 나타냈다.

Fig. 1에서의 pH 값은 두용매층의 평형이 이루어진 후 측정하여 얻은 수용액의 pH 값을 나타내고 있다. 즉 pH 0.5인 수용액이 0.1M 옥신의 클로로포름용액과 평형되고 난 다음 Fig. 1

에서와 같이 pH 값이 0.8로 변함을 나타내고 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH 0.5에서는 Fig. 1의 어떤 원소도 추출되지 않음을 알 수 있으며, pH 1.7 정도에서 추출하면 텅스텐만이 정량적으로 추출됨을 알 수 있다. pH 8 정도에서 추출하-

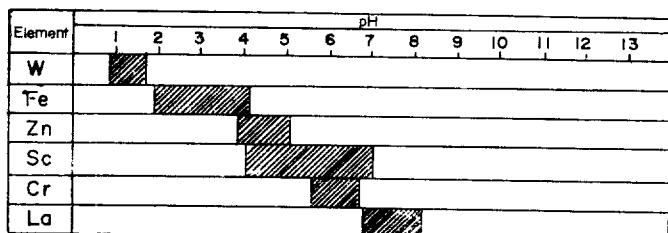


Fig. 1. The pH range used for the extraction of each element.

Table 1. Nuclear data.

Stable nuclide	Abundance (%)	Radioisotope formed	Half life	Activation cross section (barn)	Gamma-ray energy (MeV)
⁵⁰ Cr	4.31	⁵¹ Cr	27.8 d	15.9	0.32
⁵⁸ Fe	0.33	⁵⁹ Fe	45 d	1.2	1.10, 1.29
¹³⁹ La	99.9	¹⁴⁰ La	40.2 h	9.55	1.60
⁴⁵ Sc	100	⁴⁶ Sc	84 d	23	0.89, 1.12
⁶⁴ Zn	48.9	⁶⁵ Zn	245 d	0.47	1.12
¹⁸⁶ W	28.4	¹⁸⁷ W	23.8 h	38	0.69, 0.48

면 Fig. 1의 모든 원소가 정량적으로 추출됨을 나타내고 있다. 이상의 분리결과를 이용하여 다음과 같이 강물시료를 분석하였다.

3.2. 강물의 방사화분석. 강물시료 10 ml를 분석코자 하는 각 원소의 표준시료 (시약 및 시료참조)와 함께 앞에서 기술한 바와 같은 과정으로 1주일간 조사하였다.

조사된 동일 시료로부터 pH를 변화시켜 가면서 앞서 기술한 바와 같이 0.1 M 옥신의 클로로포름용액을 사용하여 원소들을 추출하였으므로 추출도중 두 층의 용액의 부피변화가 없다고 간주하였다. 매추출마다 15 ml의 클로로포름용액을 사용하였고 평형후 유기층에서 10 ml를 피펫으로 뽑아 10 ml의 베스플라스크에 받아 계측하였다. 15 ml의 클로로포름용액에서 10 ml만을 뽑아 계측하였으므로 이로부터 생기는 계측수의 손실을 보정하여 각 핵종의 특성 감마선의 전파이크 면적을 산출하였다. 마찬가지로 수용액층으로부터 그 일부만을 뽑아 계측한다든지 추출할 경우 생기는 손실도 필요에 따라 같은 방법으로 보정하여 주었다.

Table 2. Recoveries of trace elements by the extraction.

Elements	Amounts added (mg/l)	Amounts found (mg/l)	Recoveries (%)
Cr	0.45	0.44	98
Fe	83.1	82.7	99
La	0.52	0.51	98
Sc	12.0	11.8	98
Zn	5.50	5.42	99

포름용액 15 ml로 원소들을 수회에 걸쳐 추출하였으며, 추출되어 나오는 핵종들이 내는 감마선을 4,000 초 동안 계측하였다. 이와 같이 하여 얻은 감마선 스펙트럼의 예를 Fig. 2에 나타내었다.

추출시 앞에서 기술한 바와 같이 여러 pH의 수용액과 미리 여러 pH에서 평형시켜준 0.1M 옥신의 클로로포름용액을 사용하여 원소들을 추출하였으므로 추출도중 두 층의 용액의 부피변화가 없다고 간주하였다. 매추출마다 15 ml의 클로로포름용액을 사용하였고 평형후 유기층에서 10 ml를 피펫으로 뽑아 10 ml의 베스플라스크에 받아 계측하였다. 15 ml의 클로로포름용액에서 10 ml만을 뽑아 계측하였으므로 이로부터 생기는 계측수의 손실을 보정하여 각 핵종의 특성 감마선의 전파이크 면적을 산출하였다. 마찬가지로 수용액층으로부터 그 일부만을 뽑아 계측한다든지 추출할 경우 생기는 손실도 필요에 따라 같은 방법으로 보정하여 주었다.

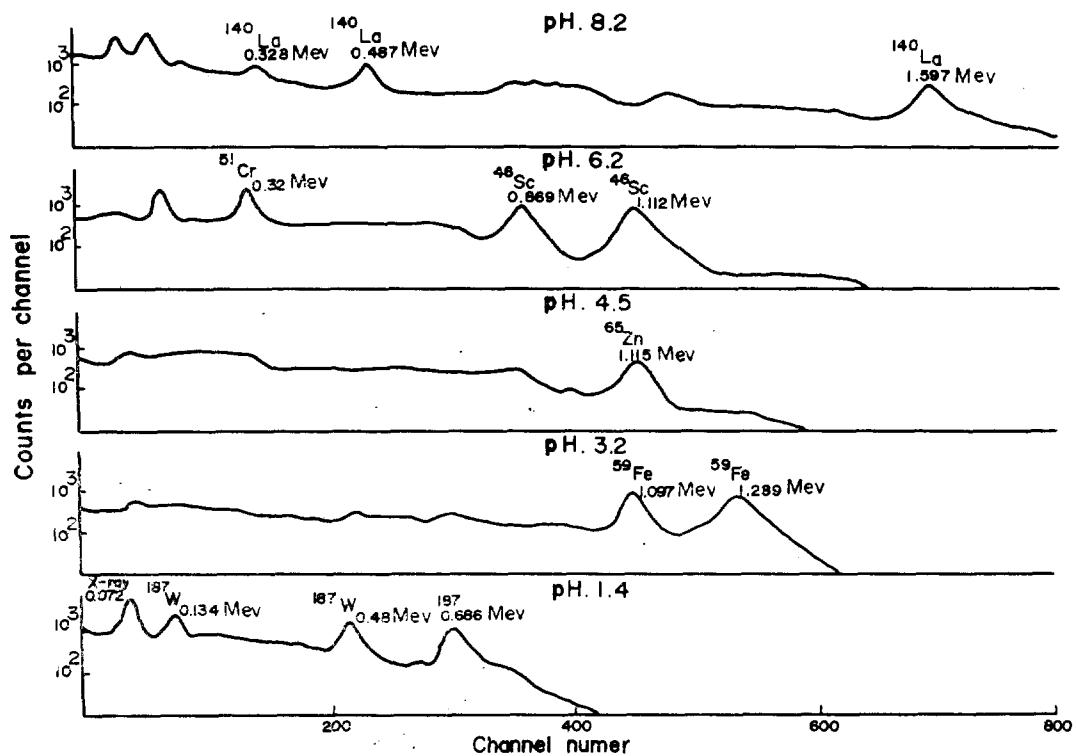


Fig. 2. Gamma-ray spectra obtained from organic layers after equilibration with aqueous layers of different pH.

위에서 알 수 있는 바와 같이 시료는 10 ml의 폐스플라스크에 넣은 상태로 계측하였고, 표준 시료는 점원 (Point Sources)으로 계측되었다 할 수 있다. 즉 두 시료의 기하학적 계측조건이 같지 않으므로 두 계측조건에서 각각 별도로 얻은 Fig. 3과 같은 계측효율곡선을 사용하여 그 차를 보정하여 주었다.

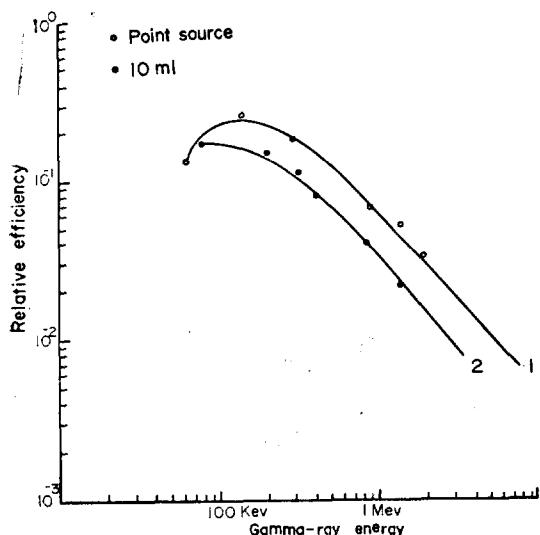


Fig. 3. Counting efficiency at different geometry; curve 1, point source contacted with the detector; curve 2, 10 ml volume of volumetric flask contacted with the detector.

이상의 과정에 의해 시료 및 표준시료로부터 얻은 각 핵종의 특성 갑마선의 피아크 면적을 상호 비교하여 강물시료 중의 각 원소의 함량을 환산하였다.

상기 분석방법을 이용하여 여러가지 강물시료를 분석하여 보았더니 대부분의 시료에서 크롬, 철, 란탄, 스칸듐 및 아연의 분석이 가능하였다. 강물을 세번 분석한 분석결과와 그 평균치의 한 예를 Table 3에 나타내었다.

시료에 따라 텅스텐이 검출되는 경우도 있었으므로 이 원소가 추출되는 pH 범위와 이 원소의 핵적 성질을 각각 Fig. 1과 Table 1에 포함시켰다. 동분석방법으로 얻은 크롬, 철, 란탄,

Table 3. Analytical results obtained from a water sample.

Element	Analytical results, $\mu\text{g/l}$		
	Data obtained	Average value	
Cr	1.7	1.5	2.1
Fe	450	420	450±20
La	2.9	2.6	3.2
Sc	1.0	1.2	0.9
Zn	53	62	47
			54±8

스칸듐 및 아연의 검출한계를 Currie의식⁹. $L_D = 2.71 + 4.65 \sqrt{\mu B}$ (Working Expression for Radiactivity on Paired Observations)을 사용하여 환산하였더니 각각 0.19, 40, 0.15, 0.11 및 7.4 ppb이었다. 여기서 L_D 와 μB 는 각각 검출한계 및 백그라운드 값이다.

4. 결론

이상에서 기술한 바와같이 10ml의 강물시료를 1주일간 조사한 다음 그 속에 함유된 미량원소들을 옥신의 클로로포름용액으로 pH를 변화시켜 가면서 추출하였다. 유기층으로 추출된 각 원소들을 800채널 필스높이 분석기에 연결된 3''×3'' NaI(Tl) 검출기를 사용하여 계측하였다.

이상의 분석방법으로 동일한 강물시료에 함유된 크롬, 철, 란탄, 스칸듐 및 아연의 동시분석이 가능하였다. 동방사화 분석에서는 시료를 사전 처리없이 조사하였으므로 시약에 의한 오염의 염려가 거의 없다는 장점을 가지고 있다. 동분석방법에 의한 크롬, 철, 란탄, 스칸듐 및 아연의 검출계는 각각 0.19, 40, 0.15, 0.11 및 7.4 ppb이었다.

REFERENCES

- K. Ljunggren, B. Sjöstrand, A. G. Johnels, M. Olsson, G. Otterlind and T. Westermark, Proc. of the IAEA Sympos. on Nucl. Tech. in Environmental Pollution, P. 373 (Salzburg, 1970).
- S. K. Bhagat, W. H. Funk, R. H. Filby and K. R. Shah, Journal WPCF, 43, 2414 (1971).
- T. Mamuro, Y. Matsuda, A. Mizohata, T. Takeuchi, and A. Fujita, Radioisotopes, 20, 111 (1971).

4. T. Fujinaga, Y. Kusaka, M. Koyama, H. Tsuji, T. Mitsui, S. Imai, J. Okuda, Y. Takamatsu and T. Ozaki, *J. Radioanaly. Chem.*, **13**, 301 (1973)
5. R. A. Carr and P. E. Wilkniss, *Environmental Science and Technology*, **7**, 62 (1973).
6. G. Tölg, *Talanta*, **19**, 1489 (1972)
7. H. J. M. Bowen and D. Gibbons, "Radioactivation Analysis", Clarendon, Oxford, 1963.
8. J. Stary, *Analy. Chimica Acta*, **28**, 132 (1963).
9. L. A. Currie, *Anal. Chem.*, **40**, 586 (1968).