

핵분열 트랙기입법을 이용한 반도체급 실리카 분말중의
극미량 우라늄 정량

Determination of Trace Amount of Uranium in Semiconductor Grade
Silica Powder by Fission Track Registration Technique

표 형열, 손 세철, 송 병철, 지 광용

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

반도체급 실리카 분말 중에 포함된 미량 우라늄을 플라스틱 검출기를 이용한 핵분열 트랙기입법으로 분석하였다. 트랙검출기와 binder 내에 존재하는 극미량의 우라늄은 시료와 함께 중성자를 조사시켜 바탕값으로 빼주었다. 고체시료를 분말화하고 binder와 혼합한 후 압착하여 원반형태로 만들고 일정시간 동안 중성자를 조사시켜, 화학 에칭한 후 생성된 핵분열트랙을 광학현미경과 image analyser system으로 계수하였다. 시료의 트랙 수는 표준 시료의 트랙 수와 비교하여 총 우라늄 함량을 결정하였다. 중성자 핵반응을 이용한 본 방법은 복잡한 시료 전처리 없이 0.1 ppb~10 ppm 정도의 우라늄을 쉽게 분석할 수 있다는 장점이 있다.

Abstract

Trace amount of uranium in semiconductor grade of silica powder was determined by the fission track registration technique using a plastic detector. The background uranium content of track detector and binding materials were subtracted from sample counts. After powdered the solid samples, the powder of specimens were mixed with binder and pressed to obtain disk-type specimens. After the irradiation, the detectors were chemically etched. The enlarged fission fragment tracks were counted using optical microscope and image analyzer system. The uranium content of the samples were determined by comparing sample tracks with standard. These homogenized track registration techniques can be applied reliably to the trace analysis of uranium in silica powder, between 0.1 ppb and 10 ppm.

1. 서론

암석 중에 존재하는 우라늄의 평균 함량은 $4\ \mu\text{g/g}$ 정도이며 특히, 실리카 성분의 암석에 많이 존재하는 우라늄은 자연성분으로부터 반도체급 실리카 제조시 미량 포함될 수 있다. 반도체급 실리카를 이용하는 경우에 미량 불순물, 특히, 알파선을 방출하는 우라늄은 반도체 소자에 심각한 지장을 초래하므로 우라늄 오염방지와 제거를 위하여 극미량의 우라늄 함량을 알아야 할 필요가 있다. 이를 위해 우라늄이 열중성자와 핵반응을 일으켜 핵분열 생성물을 방출하는 특성을 이용하여 핵분열 트랙을 감지하는 분석방법을 이용하였다.

분열성 핵물질(fissile material)의 분석기술로는 중성자 방사화분석법, 질량분석법, X-선 형광분석법, 핵분열 트랙기입법(fission track registration technique: FTRT), 전위차 적정법 등이 있다. 이들 가운데 질량분석법이 가장 정밀한 방법으로 평가되고 있으나 이 방법은 사전에 화학적 분리과정을 필요로 한다. 운모, 유리[1] 및 합성된 고분자 물질 등과 같은 절연성 물질에 대한 핵분열 트랙기입 현상이 발견된 이후[2], 다양한 종류의 물질들을 고체트랙 검출기로 이용한 핵분열 트랙기입법이 많이 응용되어 왔다. 특히, 입자형태의 시료 내 혼적량의 분열성 핵물질을 감지하는 방법으로 핵분열 트랙기입법은 매우 유용한 분석법이다. 이 외에도 핵분열 트랙기입 분석기술은 핵분열 단면적과 여기함수의 측정, 핵분열 입자의 분포 측정, 중성자속 측정, 광물내 우라늄 함량[3], 우라늄 농축도 측정[4] 및 대기 부유입자 중의 플루토늄 분석[5] 등에도 이용되고 있다. 또한, 분석비용, 정확도, 분석 소요시간, 분석장비의 가격 및 다량의 시료에 대한 상용분석을 고려할 경우에도 핵분열 트랙기입 분석기술은 정확도가 높고 단순하며 분석비용이 적게 드는 장점이 있어 매우 유리한 방법이다. 핵분열 트랙기입법은 비 핵분열성 원소인 ^{237}Np 혹은 ^{241}Am 같은 높은 방사성 alpha emitter, 또는 낮은 핵분열 단면적을 가진 동위원소에 의하여 방해받지 않으며, 원소의 원자가 상태 역시 핵분열 트랙기입 방법에 영향을 주지 않는다는 큰 장점이 있다. 고체트랙 검출기 표면은 중성자 조사량과 에칭 조건에 따라 표면이 심하게 손상될 수 있으며 일반적으로 고분자 재질의 고체트랙 검출기의 에칭에는 주로 NaOH 용액을 사용한다. 이와 같은 사항들을 고려하여 고체트랙 검출기 선정, 중성자 조사 조건 및 에칭 조건 등의 최적의 트랙관찰 조건을 선택한다면 보다 정확한 트랙을 관찰할 수 있다.

본 실험에서는 이미 보고된 연구내용[6]을 바탕으로, 극미량의 우라늄을 분석하기 위해 시료를 분쇄하여 분말화 한 후 접합제를 첨가한 다음 일정 틀에 넣어 압축하여 원반형의 시료를 만들었다. 이 시료는 트랙검출기인 Lexan plate에 접착하고 동일한 크기의 Lexan plate와 밀착시킨 다음 중성자 조사, 에칭 및 현미경 관찰 등의 일련의 과정을 수행하였다.

중성자조사한 시편을 이용하여 미량의 우라늄에 의해 생긴 단위 면적당 핵분열 트랙 수와 표준물질을 이용하여 얻은 핵분열 트랙 수를 비교하여 시료 내에 존재하는 극미량의 우라늄을 정량하였다.

2. 실험

2.1 시약

본 실험에서 고체트랙 검출기로는 Lexan(bis-phenyl acetone carbonate: GE사의 model 8010 polished film, 두께: 0.18 and 0.5 mm) plate를 사용하였다. 실험에 사용한 시약은 binder로 methyl cellulose(Aldrich chemical, average M. ca 40,000)사용하고 에칭용액으로는 NaOH 용액을 사용하였다.

2.2 기 기

본 실험에서는 시료와 binder의 혼합을 위하여 분말 혼합기(Spex 8000, mixer/mill)를 이용하였으며, 분말 시료를 원판으로 압착하기 위하여서는 분말 압착기(Beckman 16ton press, Model P16)를 이용하였다. 핵분열 트랙의 관찰 및 트랙의 에칭에는 Optical Microscope (LEICA DMLP, MZ6 with Digital image analysis system)와 Thermostatic water bath을 사용하였으며, 중성자 조사는 한국원자력연구소의 HANARO 연구용 원자로를 이용하였다.

2.3 실험방법

실리카 분말시료 50 mg을 취하여 100 mg의 methyl cellulose와 함께 분말 혼합기를 이용하여 완전히 섞은 후 혼합분말 50 mg을 취해 원판 성형 틀에 넣고 압착기로 압착하여 그림 1-A에 나타낸 바와 같은 지름 13 mm, 두께 1 mm의 원판을 만든 다음 Lexan plate 위에 붙였다. 핵분열 트랙기입 분석을 위하여 준비한 시료와 동일한 크기의 Lexan plate를 테이프로 잘 붙이고 얇은 비닐로 감싸 외부로부터 방사성물질이 오염되는 것을 방지한 후 중성자 조사용 rabbit에 넣어 HANARO 연구용 원자로 내에서 동일한 중성자 선속($\sim 1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$)으로 일정시간 조사시켰다. 시료는 중성자를 조사한 후 총 감마 방사선량이 1 mR/h 이하가 되도록 10일 동안 방치하였다.

중성자 조사량이 10^{16} n/cm^2 이상이 되면 과도한 조사량으로 인하여 Lexan plate의 주 성분인 탄소와 산소 등의 화학결합이 파괴되고 plate 전면이 손상을 입게되어 핵분열에 의한 트랙을 관찰할 수가 없다. 또한, 짧은 조사시간 후 얻은 plate에서는 에칭 후 나타난 트랙을 관찰하여 흔적량의 분열성 핵물질을 확인하는데 어려움이 있다. 따라서, 여러 차례의

사전반복 실험결과 중성자 선속이 $10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 인 HANARO 연구용 원자로에서의 조사시간을 10분 이하로 조절하였다. 에칭 과정은 고체트랙검출기의 입자의 트랙을 크게 하고 그것을 시각적으로 나타내 주기 위한 화학적 에칭기술이다. 다시 말하자면, 확대되어 에칭된 트랙의 크기는 보통의 광학현미경으로 쉽게 관찰할 수 있는 정도의 효과적인 크기로 만들 수 있는 방법이어야 한다. 중성자를 조사한 Lexan plate를 증류수로 씻어 표면의 오염물질을 제거한 다음 60°C 의 6.25 M NaOH 용액에서 10분간 저어 주면서 에칭하였다. 에칭이 끝난 후 증류수가 담긴 ultrasonic bath에서 10분 정도 씻고 증류수로 다시 세척한 후 자연 건조시켰다. 핵분열 트랙의 계수는 광학현미경과 image analyser system을 이용하였다.

2.3.1 1차 실험

시료에 적합한 중성자조사 시간의 선정과 고체트랙 검출기의 바탕 값을 알아보기 위하여 준비한 시료를 10분 동안 중성자조사한 후 에칭하여 트랙을 관찰하였다.

2.3.2 2차 실험

1차 실험결과 바탕 값이 높고, 우라늄에 의한 오염여부를 고려하여 시료에 1분간 중성자 조사한 후 에칭하여 트랙을 관찰하였다.

2.3.3 3차 실험

1, 2차 실험결과로부터 시료에 적합한 중성자 조사시간인 5분을 선정하여 중성자 조사한 후 에칭하여 트랙을 광학현미경과 digital image analyzer를 이용하여 계수하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 1차 실험결과

시료 속에 존재하는 우라늄이 1~1,000 ng/g이 있다고 가정하면 적절한 중성자 조사시간(T)은 다음과 같은 식으로부터 계산된다.

$$T = \theta * \eta / (A * \Psi_{th} * \sigma_{th})$$

여기서,

A : 광학현미경 관찰 면적 당 측정가능원판 시료 속의 우라늄 원자 수

Ψ_{th} : 하나로 원자로 열 중성자 선 속 ($\sim 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$)

σ_{th} : 우라늄의 열중성자 흡수 단면적 ($580 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$)

θ : 광학현미경 관찰 면적 당 측정가능 트랙 수 (100 tracks)

η : 고체트랙검출기 효율이다.

고체트랙검출기 효율을 1로 하고 위 식을 적용하여 계산하면 적정 조사시간이 10분 정도이므로 중성자 조사시간을 10분으로 한 결과 전반적으로 그림 1-B에서 보여주는 바와 같이 같이 너무 많은 트랙과 바탕트랙이 생겨 트랙의 계수가 어려웠다. 이와 같은 결과는 주변 우라늄에 의한 오염 때문으로 추정된다.

3.2 2차 실험결과

1차 실험결과를 바탕으로 우라늄 오염을 방지하기 위하여 우라늄을 사용하지 않는 청정 지역에서 시료의 혼합과 압축원판을 만들어 1차 실험시 보다 중성자 조사시간을 줄여 1분간 조사한 결과 단위 면적 당 트랙수가 너무 적게 나타났다.

3.3 3차 실험결과

그림 1-C에는 우라늄 핵분열 생성입자가 만든 크기 5~15 μm 정도의 솔잎 형태의 트랙을 화학적으로 에칭한 후 광학현미경(배율 : 200)으로 관찰한 결과를 나타냈다. 고체트랙검출기인 Lexan plate에 생긴 핵분열 트랙은 광학현미경을 이용하여 현미경 배율을 조정하면서 최적조건으로 트랙을 관찰하고, 표준시료와 시료 중에 나타난 단위 면적 당 솔잎형태의 트랙 개수를 계수하면 각 시료의 면적($200 \times 300 \mu\text{m}^2$)당 트랙 수는 $A = 76 \pm 11$, $B = 91 \pm 7$, $C = 94 \pm 11$, $D = 94 \pm 8$, $E = 111 \pm 7$, $F : 138 \pm 10$, $G = 166 \pm 7$ 이었다. 시료 A와 F에 대하여 ICP-Mass를 이용한 전 분석결과($A = 0.5 \text{ ppb}$, $F = 17 \text{ ppb}$)를 이용하여 핵분열 트랙 수와 관계를 살펴보면 그림 2와 같다. 전분석 결과에서 나타난 우라늄 농도와 트랙 수와의 관계를 이용하여 각 시료에 대한 우라늄 함량을 측정한 결과 $B = 5.3 \text{ ppb}$, $C, D = 6.1 \text{ ppb}$, $E = 10.3 \text{ ppb}$, $G = 23.9 \text{ ppb}$ 임을 알 수 있었으며, 함량측정 결과에 표준편차는 10% 이내였다.

4. 결 론

본 실험에서는 반도체급 실리카 분말 중에 존재하는 극미량의 우라늄을 정량하기 위한 방법 및 핵반응이용기술을 확립하였다. 시료의 혼합과 압축시편 만들기, 중성자 조사 ($1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, 5 min) 및 핵분열 트랙감지를 위한 에칭(6.25 M NaOH, 10 min) 등을 위한 조건을 확립하였다. 또한, 광학현미경과 image analyser system을 이용하여 Lexan 고체트랙검출기내 핵분열 입자에 의한 트랙을 계수하여 표준물질의 트랙 수와 비교 정량하는 기

술을 확립하였다. 이와 같은 기술을 바탕으로 향후 실험에서는 지하수와 같은 용액시료에도 적용하여 미신고 핵 활동을 감지할 수 있는 기술과 환경시료 중의 방사능 오염정도를 파악할 수 있는 방법을 확립하는 실험에 적용할 수 있는 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. E.C.H. Silk and R.S. Barnes, *Phill. Mag.* **4**, 970 (1959).
2. R.L. Fleischer and P.B.Price, "Tracks of charged particles in High Polymers", *Science*, **140**, 1221 (1963).
3. D.E. Fisher, "Homogenized Fission Tracks Determination of Uranium in Whole Rock Geological Samples", *Anal. Chem.*, **42**, 414 (1970).
4. O.Y. Mafra, M. F. Cesat, L. P. Geraldo, E. M. Tanaka and C. Renuer, "Determination of The ^{235}U Content in Enriched Samples by The fission Track Registration Techniques", *Nuclear Instruments and Methods* (1977)
5. B. Center and F.H. Ruddy, "Detection and Characterization of Aerosols Containing Transuranic Elements with The Nuclear Track Technique", *Anal. Chem.*, **48**, 2135 (1976).
6. W.H. Kim et al., "Chemical Analysis for Nuclear Material", KAERI-NEMAC/RR-142/94, (1994).

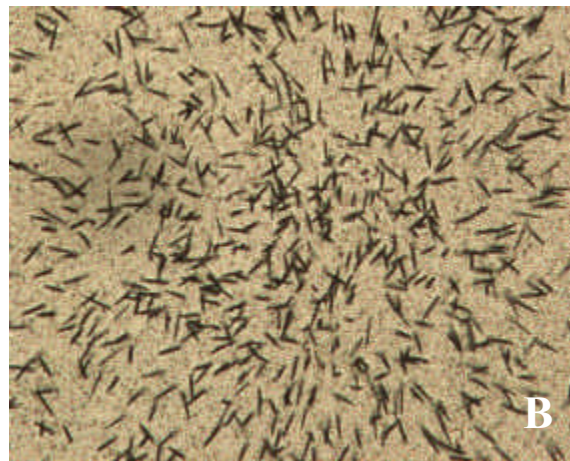
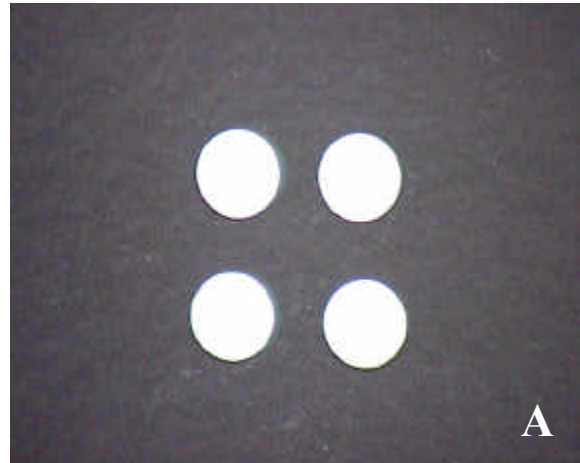


그림1. 원판시료와 트랙검출기(A), 10분간 중성자 조사하여 얻은 핵분열트랙(B) 및 적정시간 중성자 조사하여 얻은 핵분열트랙(C)의 광학현미경 사진.

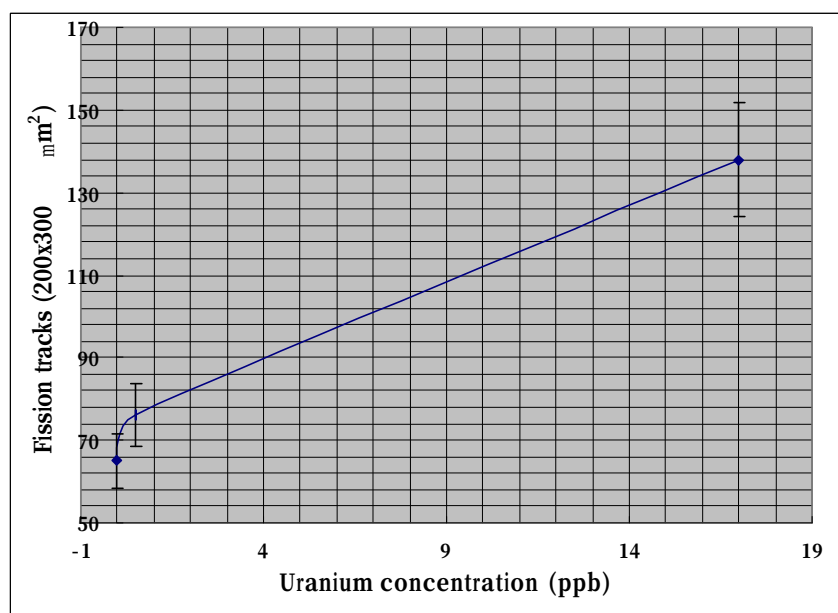


그림 2. 우라늄 농도에 따른 핵분열 트랙 수의 도시.