

중성자방사화분석방법에 의한 희토류원소들의 분석

우영남, 리철

희토류원소들의 합금이나 화합물들은 발화제, 형광제, 강자석, 레이저, 발광2극소자, 촉매제, 중성자흡수체 등으로 널리 이용[2, 7]되고있는데 그 화학적성질이 매우 비슷하다. 따라서 희토류광물속에 들어있는 개별적인 희토류원소들의 함량을 정확히 알아내는것은 매우 중요한 문제로 제기된다.

희토류원소분석방법에는 중성자방사화분석법[2], X선형광분석법[6], 분광광도법[1] 등이 있는데 여기에서 중성자방사화분석방법은 다른 분석방법들에 비하여 감도가 높고 스펙트르분해능이 좋으며 거의 모든 희토류원소들을 방사화시켜 분석할수 있다.

우리는 중성자방사화분석방법으로 희토류원소들을 동시정량하는 방법을 확립하였다.

실험 방법

중성자방사화분석방법 중성자방사화분석방법으로는 (n, γ)반응에 기초한 γ 선스펙트르측정으로 자연계의 약 70%의 원소들을 정성 및 정량분석할수 있다. 방사화분석은 원자로나 표준중성자원천의 열중성자마당속에 시편을 설치하고 조임하는 단계(조임시간 t_0)와 조임시편을 해체하고 일정한 시간동안 랭각시킨 후(랭각시간 $t_1 - t_0$) 검출기에 설치하는 단계, 방출되는 γ 선을 측정하고(측정시간 $t_2 - t_1$) 스펙트르를 분석하는 단계로 나눌수 있다.

조임시간이 t_0 일 때 시편속의 방사성핵수변화는 $N(t_0) = N_0 \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t_0}) / 2$ 와 같다. 여기서 N_0 은 초기핵의 수, σ 는 방사화자름면면적(b), ϕ 는 열중성자속, λ 는 붕괴상수이다.

$S = 1 - e^{-\lambda t_0}$ 은 포화결수로서 포화방사능을 결정한다.

중성자조임후 시편에서는 방사성핵이 생성되지 않으며 붕괴법칙 $N(t) = N(t_0)e^{-\lambda(t-t_0)}$ 에 따라 붕괴만 한다. 시편을 랭각시킨 후 방출되는 γ 선을 측정한다.

중성자방사화분석방법에는 절대측정방법, 상대측정방법, 단일표준측정방법이 있다.

절대측정방법[3, 8]에서는 중성자흐름밀도, 검출기의 절대효율, 해당한 핵특성량들이 높은 정확도로 주어져야 분석이 가능하다.

상대측정방법은 표준시편을 측정시편과 함께 같은 조건에서 중성자조임하고 두 시편에서 방출되는 γ 선을 측정비교하는 방법으로 정량분석하는 방법이다.

단일표준측정방법[8]에서는 분석전에 어떤 원소를 기준원소로 선택하고 기준원소시편과 다른 원소시편을 함께 조임하고 같은 측정조건에서 γ 선을 측정하여 정량분석한다.

시료속에 들어있는 정량하려는 원소의 질량은 다음과 같이 표시된다.

$$W_x = W_s \cdot \frac{N_x}{N_s} \cdot \frac{C_s}{C_x} \cdot \frac{S_s}{S_x} \cdot \frac{D_s}{D_x} \cdot \frac{\eta_s}{\eta_x} \cdot \frac{M_x}{M_s} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_x} \cdot \frac{\sigma_s}{\sigma_x} \cdot \frac{f + Q_s}{f + Q_x} \cdot \frac{\epsilon_s}{\epsilon_x}$$

여기서 N 은 γ 선붕우리의 면적, η 는 동위원소의 존재비, M 은 원소의 원자량, γ 는 γ 선의 방출률, f 는 열중성자속과 초열중성자속의 비, ε 은 검출기효율, $C=1-e^{-\lambda(t_2-t_1)}$, $S=1-e^{-\lambda t_0}$, $D=e^{-\lambda(t_1-t_0)}$, $Q=I/\sigma$ 이며 첨수 x 는 측정시편, s 는 표준시편을 의미한다.

이 방법의 측정정확도는 상대측정방법과 비슷하다.

우리는 단일표준측정방법을 리용하여 희토류원소들을 정량하였다.

표임시료준비와 중성자표임 희토류원소들의 방사화자름면면적이 비교적 크다는것을 고려하여 표임원천으로는 중성자속밀도가 10^{13} 개/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)인 중성자원천을 리용하였다.

측정에 리용한 반도체검출기는 동축형고순도Ge반도체검출기(분해능 1.33MeV에서 1.77keV, 122keV에서 0.89keV; 상대효율 1.33MeV에서 30.4%)이며 다통로분석기의 최대통로수는 8 192, 컴퓨터결합방식은 RS-232, USB이다.

표임시편은 시편에서의 중성자세기감소와 방출되는 γ 선의 약화를 고려하여 길이 30mm, 너비 25mm, 두께 0.5mm인 폴리비닐박막으로 된 주머니에 1g의 분석시료를 넣어 만들었다. 직경이 30mm이고 길이가 200mm인 폴리비닐판의 바깥벽에 표임시편을 붙여 중성자원천의 활성구역에서 균일한 중성자표임을 하였다.

실험결과 및 해석

희토류원소들의 핵물리적특성 흡수자름면면적, 방사화자름면면적[4, 5]들을 비롯한 일부 희토류원소들의 핵물리적특성값들은 표 1과 같다.

표 1. 일부 희토류원소들의 핵물리적특성값

원소	질량 수	포함량 %	흡수자름면면적/b	방사화자름면면적/b	생성 핵종	반감기	γ 선에너지/keV
^{57}La	139	99.9	—	8.93	140	40.2h	328.8(20.3%), 487(45.5%), 751.6(4.33%), 815.8(23.3%), 925.2(6.9%), 1 596.5(95.5%)
	138	0.25	9	0.6	139	137.6d	165.85(80%)
^{58}Ce	140	88.48	0.66	0.57	141	32.5d	145.44(48.2%)
	142	11.07	1	0.95	143	33.7h	293.3(42.8%), 350.6(3.23%)
^{59}Pr	141	100	11.3	10.8	142	19.2h	1 575.9(3.7%)
^{60}Nd	146	17.19	10	1.4	147	11d	91.1(27.9%), 531.0(13.1%)
	148	5.76	3.4	2.5	149	104min	211.3(25.9%), 270.2(10.7%)
	151	47.8	—	3 300	152m	9.3h	344.3(2.38%), 970.4(0.59%), 1 314.7(0.93%)
^{63}Eu	153	52.2	—	312	154	8.593y	123(40.8%), 247.9(6.95%), 756.8(4.6%), 996.3(10.6%), 1 005(18%), 1 274(35.2%)
	152	0.2	—	<125	153	241.6d	97.4(29.5%), 103.2(21.1%)
^{64}Gd	157	15.68	254 000	—	—	—	—
	158	24.84	—	2.2	159	18.5h	226.0(0.2%), 363.6(11.4%)
	160	21.86	—	0.77	161	3.66m	102.3(14%), 283.6(5.95%), 360.9(60.1%)

표 1의 자료로부터 다음과 같은 문제점들을 찾아볼수 있다.

첫째로, Pr(방사성원소)를 제외한 모든 희토류원소들의 방사화자름면면적이 비교적 크므로 방사화분석방법으로 분석할수 있다.

둘째로, Gd는 중성자흡수자름면면적이 대단히 크므로 이 원소가 많이 포함되어있는 경

우에는 시료제조와 측정때 특별한 주의를 돌려야 한다.

셋째로, ^{140}La 이 방출하는 γ 선들은 130~1 600keV의 측정대역에서 비교적 높은 방출률을 가진다. 모나즈석이나 세리움광석을 비롯한 대부분의 희토류광석에는 La가 적지 않게 포함되어있으므로 이 원소를 눈금새김원소로 리용할수 있다.

표준원소의 선택 γ 선측정체계의 에너지 및 검출기효율의 눈금새김에는 일반적으로 ^{57}Co 이나 $^{152\text{m}}\text{Eu}$ 을 비롯한 표준방사성원천들을 리용하고있다. 그러나 표준원천이 없는 조건에서 ^{140}La 을 표준원소로 선택하였는데 그 근거는 다음과 같다.

- ① 거의 모든 희토류광석들에 적지 않은 양으로 포함되어있다.
- ② 중성자흡수자름면면적은 작지만 방사화자름면면적이 비교적 크므로 쪼임시편에서 중성자의 세기약화를 거의 무시할수 있다.
- ③ 방출되는 γ 선의 에너지가 130~1 600keV까지 고르게 분포되어있다. 즉 에너지 및 효율눈금새김에 리용할수 있다.

④ 반감기가 40.2h로서 희토류원소들의 분석에 적합하다. 즉 분석하려는 원소의 핵물리적특성에 따라 결정되는 쪼임시간, 냉각시간, 측정시간의 선정에 적합하다.

⑤ 자연계에서 ^{140}La 은 다른 동위원소들의 영향을 거의 받지 않는다.

이러한 ^{140}La 의 특성을 고려하여 La가 0.975% 포함되어있는 광석을 보드랍게 분쇄하고 여기에 중성자흐름밀도감시자로서 Au를 0.007 5% 넣어 표준시편을 준비하였다.

표준시편의 γ 선스펙트르를 측정한 결과 표준시편에는 Mn 0.1%, Na 2%, K 0.05%정도 포함되어있으므로 스펙트르분석에 영향을 미친다. 그러나 ^{56}Mn 의 반감기는 2.6h, ^{24}Na 는 15h, ^{42}K 는 12.4h이므로 24h 또는 3일동안 냉각시키면 방사능이 줄어들어 방해하지 않는다.

에너지 및 검출기의 효율눈금새김 표준시료의 γ 선스펙트르에 기초하여 에너지 및 효율눈금새김을 진행하였다. 에너지눈금새김식은 $E = 0.344\ 8 + 0.405\ 1N$ 이다. 여기서 N 은 통로수이다. 검출기의 효율(실험값)은 130~1 600keV에서 지수함수적으로 작아져 22%까지 떨어진다. 실험값에 기초하여 계산한 검출기효율눈금새김식은 $\varepsilon(E) = 256.56 - 31.84\ln E$ 이다.

희토류원소들의 분석 광석을 200 μm 이하로 분쇄하고 1g 취하여 분석시편으로 준비하고 표준시편과 함께 중성자원천의 활성구역에서 24h동안 중성자쪼임하고 3일동안 냉각시킨 후 10min동안 측정하였다.

쪼임 및 냉각시간은 측정대상인 희토류원소들이 중간정도의 반감기를 가진 원소들이라는것과 현장측정조건을 고려하여 선택하였다. 측정한 γ 선스펙트르는 그림과 같다.

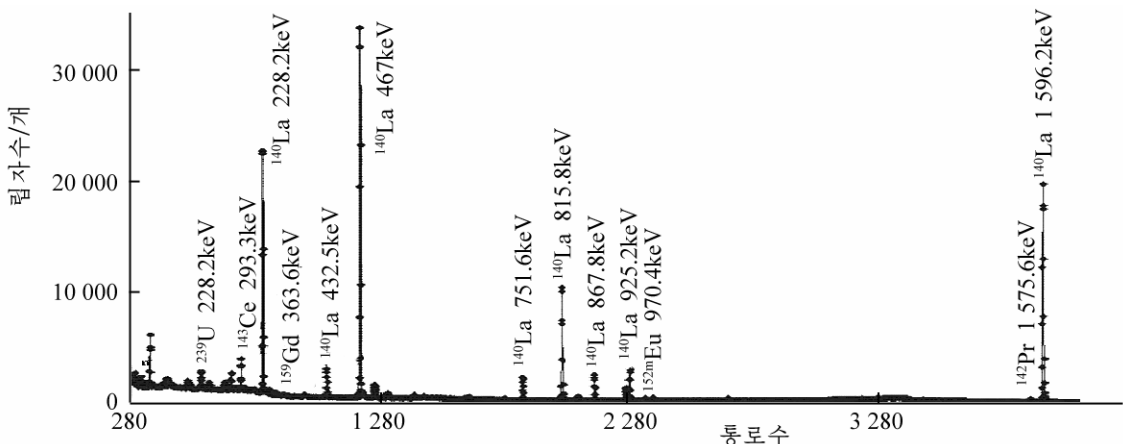


그림. 희토류시료의 γ 선스펙트르

단일표준법으로 결정 한 희토류시편에 대한 분석결과는 표 2와 같다.

표 2. 희토류시편에 대한 분석결과

원소	생성핵	반감기/h	γ 선에 에너지/keV	포함량/%
La	^{140}La	40.2	1 596.5	0.996 3
Ce	^{143}Ce	33.7	293	0.867 8
Pr	^{142}Pr	19.2	1 576	0.157 6
Eu	^{152m}Eu	9.3	970.4	0.004 8
Gd	^{159}Gd	18.5	363.6	0.044 7
U	^{239}U	56.4	228.2	0.009 6

계산에 필요한 동위원소포함비 η 와

γ 선에 에너지, 방출률, 방사화자름면면적 σ , 검출기효율 ε , 반감기 $T_{1/2}$, S , D , C 는 표 1로부터, 스펙트르봉우리면적 N 은 그림에서 얻거나 계산할수 있다.
 $(f + Q_s)/(f + Q_x)$ 는 중성자에너지 스펙트르와 관련된 량이며 표준시료와 분석시료의 실험조건이 같으므로 1이다.

분석결과를 분광광도법에 의한 분석결과와 비교한 결과 3%의 오차범위에서 잘 일치하였다.

맺는 말

모나즈석속에 포함되어있는 희토류원소들에 대한 방사화분석에 ^{140}La 을 기준원소로 하는 단일표준분석법을 적용할수 있다. 이 방법으로는 여러 희토류원소들을 동시분석할수 있다.

참고 문헌

- [1] 홍성운; 분석, 1, 20, 주체91(2002).
- [2] Jorjani Esmaeil et al.; Iran. J. Chem. Chem. Eng., 26, 4, 33, 2007.
- [3] H. R. Verma; Atomic and Nuclear Analytical Methods, Springer, 247~253, 258~260, 2007.
- [4] Table for Identification of Nuclides Formed in Nuclear Reactors, Dubna, 47, 2000.
- [5] Lawrence Berkeley; Table of Isotope, University of California Press, 120, 1999.
- [6] Zhu Wu Rong et al.; PTCA, 49, 12, 1514, 2013.
- [7] 王林; 内蒙古科技与经济, 286, 12, 18, 2013.
- [8] 赵国庆; 核分析技术, 原子能出版社, 5~32, 1989.

주체105(2016)년 9월 5일 원고접수

Analysis of Rare Earth Elements by Neutron Radioactivation Analysis Method

U Yong Nam, Ri Chol

We made the neutron radioactivation analysis of rare earth elements in monazite using the single standard analysis method in which ^{140}La in rare earth mineral is the reference element.

This method can be applied to the simultaneous analysis of several rare earth elements.

Key words: neutron radio activation analysis, rare earth element