

# Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)를 이용한 인산석고 야적장 침출수 중의 <sup>226</sup>Ra 분석법 개발

김근호\*, 김용재\*<sup>†</sup>, 장병욱\*<sup>†</sup>

\*과학기술연합대학원대학교, <sup>†</sup>한국원자력안전기술원

2011년 10월 10일 접수 / 2011년 11월 11일 1차 수정 / 2011년 11월 14일 채택

일반적으로 사용되는 액체섬광계수기를 이용한 <sup>226</sup>Ra 분석에는 Ba 공침법을 통해 얻어진 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 침전물을 이용하게 된다. 그러나, 인산석고 침출수의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 등의 이온이 다량 존재하여 순수한 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 침전물을 얻기가 힘들기 때문에 정확한 분석이 매우 어렵다. 본 연구에서는 분석화학에서 금속이온의 분리에 일반적으로 많이 활용되는 Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)를 이용하여 인산석고 침출수에서의 Ba 공침법을 개발하였고 실제 인산석고 야적장 주변 침출수의 분석에 적용하였다. 또한 개발된 분석 방법은 침출수와 유사한 매질의 <sup>226</sup>Ra 모의표준시료를 제조하여 확인하였고 IAEA-434 인증표준물질을 통해 분석 신뢰성을 검증하였다. 실제 인산석고 야적장 침출수를 분석한 결과 0.102 Bq · kg<sup>-1</sup>의 농도를 보였고 검출하한치는 3.4 mBq · kg<sup>-1</sup>였다. <sup>226</sup>Ra 모의표준시료 분석을 통한 측정농도는 첨가한 농도와 1% 내외로 잘 일치하며 좋은 상관관계(R<sup>2</sup>=0.99)를 보였다. 인증표준물질의 분석 결과 인증값과 비교하여 5.8% (k=1)이내로 잘 일치하였다.

중심어 : <sup>226</sup>Ra, 침출수, 인산석고, EDTA, 액체섬광계수기

## 1. 서론

인산석고(Phosphogypsum)는 인산비료산업에서 발생하는 부산물로서 그 속에는 다양한 중금속과 천연기원 방사성핵종이 높은 농도로 함유되어 있으며, 인산비료의 원재료인 인산염광물 속에 포함된 <sup>226</sup>Ra의 약 90%가 인산석고로 이동한다[1,2]. 환경영향 연구에 의하면 인산석고 야적장의 경우 유해한 핵종들이 인산석고 침출수 내에 포함되어 있고 특히, <sup>226</sup>Ra의 경우 상대적으로 높은 농도가 야적장 주변에서 확인되었다[3]. 또한 야적장에서 유출되는 침출수는 주변 환경으로 이동하고 이 때문에 주변 토양이나 지하수, 하천수, 해수로 유입되어 주변 환경을 오염시키고 인간의 생활환경 인근까지 도달하기도 한다[4-7].

한편, 라듐(Ra)은 대표적인 천연방사성 핵종으로 같은 알칼리 토금속인 Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> 및 Ba<sup>2+</sup> 과 화학적 거동이 유사하기 때문에 체내에 유입되었을 때 뼈 속에 축적되어 내부피폭을 일으키게 되며, 특히, <sup>226</sup>Ra의 경우 다른 Ra 동위원소들에 비해 상대적으로 긴 반감기(1,600년) 때문에 매우 유독한 방사성 핵종으로 취급되고 있다[8,9]. 이러한 이유로 환경시료 내 라듐 동위원소는 방사선방호 관점에서 매우 중요하게 다루어진다[10,11].

환경시료에서의 <sup>226</sup>Ra 농도 분석에는 다양한 방법들이

존재한다. 이 중 감마선 분광계측기(γ-Spectrometer)를 이용한 분석, 알파선 분광계측기(α-Spectrometer)를 이용한 분석 그리고 액체섬광계수기(LSC; Liquid Scintillation Counter)를 이용한 분석이 일반적으로 가장 널리 활용되고 있다[12]. 감마선 분광계측기를 이용한 분석은 시료의 전처리가 간단한 반면, <sup>226</sup>Ra의 감마선 에너지(186.11 keV) 방출률(3.59%)이 상당히 낮고 <sup>235</sup>U의 감마선 에너지(185.74 keV)와의 간섭효과 때문에 직접적인 분석이 어렵다[13]. 알파선 분광계측기는 단일 시료로부터 방출되는 라듐동위원소들 동시 측정할 수 있지만 다른 알칼리 토금속 원소들로부터 Ra를 순수 분리하기 쉽지 않다[10,14]. 또한, Ba이 잔류하는 경우 전착표면을 거칠게 만들어 알파 스펙트럼의 해상도를 떨어뜨릴 수 있다. 이 때문에 <sup>226</sup>Ra 분석에는 일반적으로 액체섬광계수기로 계측하는 방법을 이용한다[15-17]. 액체섬광계수기를 이용한 Ra 분석은 이온 교환수지나 공침법을 이용하여 분리된 <sup>226</sup>Ra을 얻은 후 톨루엔 기반의 액체섬광계수용 섬광체와 섞어서 계측하는 방법으로 계측시료의 조제가 간단하며 한 번의 측정으로 Ra 동위원소별 방사능 농도를 동시에 측정 할 수 있다[18]. 그러나 인산석고 야적장 침출수와 같은 다량의 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 존재하는 시료에서 BaSO<sub>4</sub> 공침전을 이용하여 <sup>226</sup>Ra을 분석할 경우, 운반체로 첨가되는 Ba<sup>2+</sup>이 용액중에 균질하게 섞이기 전에 용액에 존재하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 결합하여 BaSO<sub>4</sub> 침전물이 생성된다. 이 때 시료 중에 공존하고 있는 Ca<sup>2+</sup>이 BaSO<sub>4</sub> 침

책임저자 : 김용재, k337kyj@kins.re.kr  
대전광역시 유성구 과학로 62 한국원자력안전기술원 생활환경방사능평가실

전 생성 시 함께 침전되어 BaSO<sub>4</sub> 침전물의 정제가 어려 워진다. 이온교환 수지나 MnO<sub>2</sub> resin을 이용하여 <sup>226</sup>Ra를 정제하는 경우, pH 조절 과정에서 시료 중에 존재하는 다량의 Ca<sup>2+</sup>에 의해 <sup>226</sup>Ra이 CaSO<sub>4</sub>로 공침된다. 또한, 다 량의 Ca<sup>2+</sup>에 의해서 이온 교환이 방해 를 받는다. 이런 이 유로, 인산석고에 빗물과 비슷한 pH로 조절한 증류수를 희석하여 제조한 모의 침출수에서 <sup>226</sup>Ra분석이 시도된 적 은 있으나[19,20] 실제 인산석고 야적장 침출수에 대한 연 구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Ethylenediaminetetraacetic acid (이하 EDTA)를 이용하 여 인산석고 야적장 침출수 중의 <sup>226</sup>Ra를 분석할 수 있는 방법을 개발하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

본 연구의 <sup>226</sup>Ra 분석법은 Kim 등[3]의 suspension gel method을 바탕으로 인산석고 야적장 침출수와 같이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 높은 환경시료에 적용 가능하도록 개발되었다. 본 연구에서 사용된 용액 제조에는 모두 GR 등급의 시

약과 비저항이 18.2 MΩ 이상의 탈이온수(Milli-Q reagent water system, Millipore, Bedford, MA, USA)가 사용되었 다. 액체섬광계수기(1220 Quantulus, EG & G Wallac Oy) 교정을 위한 <sup>226</sup>Ra 표준용액은 Amersham 사에서 구 입하였으며, 본 연구의 분석법 검증을 위해 사용된 인산 석고 인증표준물질은 IAEA-434이었다. 계측시료 제조를 위한 섬광체는 미국 Packard Instrument 사의 Instagel<sup>®</sup> Plus와 UltimaGold<sup>™</sup> AB가 사용되었다.

### 2.2 실험방법

인산석고 야적장 침출수와 같이 Ca<sup>2+</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 높은 물 시료에서 <sup>226</sup>Ra를 분석하기 위해서는 Ba carrier 를 이용한 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 공침이 필수적이나, Ba 운반체가 시료에 첨가되는 즉시 시료에 존재하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 반응하여 BaSO<sub>4</sub> 침전물이 생성되기 때문에 시료에 존재하는 <sup>226</sup>Ra 을 모두 공침시킬 수가 없다. Ba 운반체가 첨가되는 즉시 BaSO<sub>4</sub> 침전물로 생성되는 것을 막고 동시에 시료 내에 대량으로 존재하는 Ca<sup>2+</sup>의 방해를 막기 위하여 시료용액 (인산석고 침출수 500 mL)에 1 M 4Na-EDTA 용액(pH 9.0 이상) 150 mL를 먼저 첨가하였다. 45 mg · g<sup>-1</sup> 농도 의 Ba carrier 1 g을 정확히 넣은 후 첨가된 Ba과 <sup>226</sup>Ra이

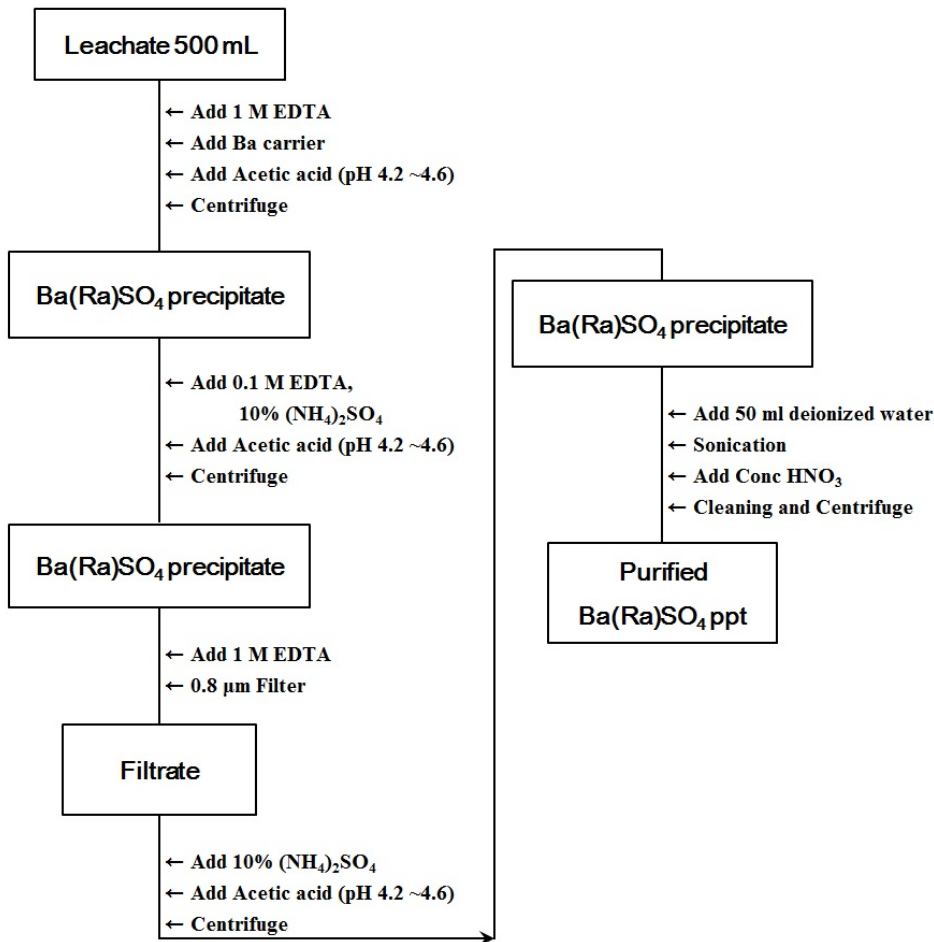


Fig. 1. Preparation procedure of the purified Ba(Ra)SO<sub>4</sub> precipitate

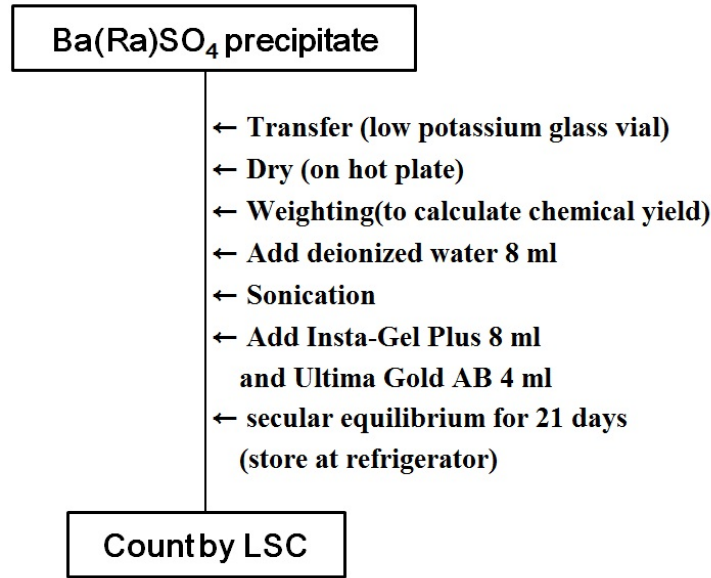


Fig. 2. Procedure for sample preparation for liquid scintillation counter (LSC)

잘 섞이도록 약 30 분간 저어주었다. 초산을 이용하여 시료용액의 pH를 4.2 - 4.6으로 조정하여 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 침전물이 생성되도록 하였으며 원심분리 하여 침전물을 회수하였다. 침전물에 함께 침전된 일부 2족 원소들을 제거하기 위하여 회수한 침전물을 비이커로 옮기고 1 M 4Na-EDTA 용액 10 mL를 넣어 가열하면서 시료를 녹인 후 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 5 mL를 넣은 후 초산으로 pH를 4.2 - 4.6으로 조정하여 Ba(Ra)SO<sub>4</sub>를 재침전 시켰으며 원심분리 하여 침전물을 회수하였다. 침전물에 존재하는 불용성 불순물 제거를 위해 같은 방법으로 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 침전물을 다시 녹이고 0.8 μm 멤브레인 필터(Millipore 사)로 여과하였고, 여과액에 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 5 mL를 넣고 초산으로 pH를 4.2 - 4.6으로 조정하여 Ba(Ra)SO<sub>4</sub>를 재침전 시켰다. 침전물에 잔류하고 있는 라듐 동위원소의 딸핵종을 제거하기 위해, 원심분리하여 회수한 침전을 비이커로 옮기고 약 50 mL의 탈이온수와 1 mL 진한 질산을 넣어 약 5분 간 끓인 다음 하루 동안 방치한 후 원심분리하여 상등액을 버렸다. 침전물에 잔류하는 질산과 EDTA 제거를 위하여 원심분리 용기에 탈이온수를 넣어 세척한 후 원심분리하여 상등액은 버렸다(2회 반복). 최종적으로 회수된 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 침전물을 소량의 탈이온수를 이용하여 미리 무게를 잰 20 mL 용량의 액체섬광계수기용 유리병에 옮기고 증발 건조시켰다. 건조된 침전물이 담겨있는 바이얼의 무게를 측정하여 회수율을 구한 다음 탈이온수 8mL 와 Instagel<sup>®</sup> Plus 8 mL 그리고 Ultima Gold<sup>™</sup> AB 4 mL를 넣고 중탕하여 침전물과 섬광체가 잘 섞이도록 흔들어 주었다. 얼음물로 급냉시켜 젤이 형성되도록 한 다음 후 <sup>226</sup>Ra의 방사평형을 위해 21일 동안 냉장 보관하였다. Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 침전물을 생성하고 계측시료를

만드는 과정은 그림 1, 2와 같다. 측정은 액체섬광계수기를 이용하여 30분씩 5회 반복하였다. <sup>226</sup>Ra의 농도는 액체섬광계수기를 통하여 얻어진 분당 계수 값을 기기의 효율과 회수율로 보정하여 계산하였다. 최적 PSA(Pulse Shape Analysis)는 알파핵종인 <sup>241</sup>Am과 베타핵종인 <sup>36</sup>Cl 표준선원을 이용하여 설정하였고 그 값은 96이다.

개발된 분석법의 검증을 위한 모의 시료 제조는 2010년 한국지질지원연구원에서 분석한 인산석고 야적장 침출수의 주성분원소 분석결과[21]를 근거로 수산화칼슘 5.46 g, 인산 50.3 g, 질산알루미늄 2.94 g, 황산망간(II) 0.17 g, 황산아연 0.09 g, 염화나트륨 11.7 g, 황산암모늄 17.3 g을 탈이온수에 넣은 후 전체 부피를 2 L로 맞추었다. 이렇게 제조된 모의시료는 각 300 mL 씩 6개의 시료로 나눈 후 각각에 다른 농도의 <sup>226</sup>Ra 표준용액(0, 2.86, 5.72, 8.54, 11.4, 14.2 Bq · g<sup>-1</sup>)을 넣어 총 6개의 모의표준시료를 제조하여 침출수 분석과 동일한 방법으로 <sup>226</sup>Ra를 분석하여 모의 표준용액 농도와 비교하였다.

또한, 인증표준물질 분석의 경우 <sup>226</sup>Ra에 대한 적절한 액체 표준물질이 없어 IAEA 인산석고 인증표준물질 (IAEA -434)을 녹여 사용하였다. 인산석고 인증표준물질 1 g을 Teflon<sup>®</sup> beaker에 넣고 10 mL의 진한 불산과 진한 질산을 각각 넣고 증발 건조시켰다. 시료 건조물에 잔류하는 불산 및 유기물 제거를 위해 10 mL의 발연질산을 넣고 다시 증발 건조시킨 후 진한 염산 약 20 mL과 탈이온수 약 50 mL을 사용하여 건조물을 용해시켰다.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1 <sup>226</sup>Ra 순수분리 조작

본 연구에서 개발된 분석법은 전술한 바와 같이, EDTA를 사용하여 2족 원소들(Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ra<sup>2+</sup>)을 EDTA에 결합시켜 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과의 침전물 생성을 억제시켜 인산석고 야적장 침출수와 같이 Ca<sup>2+</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>농도가 높은 물 시료에서 <sup>226</sup>Ra 분석하기 위한 순수한 Ba(Ra)SO<sub>4</sub>를 얻는 방법이다. 일반적으로 EDTA는 유기화합물의 일종으로 화학식은 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>이다(그림 3). 여섯 개의 리간드로 작용할 수 있으며 금속 이온과 결합하여 대칭성을 가진 킬레이트 화합물을 만들어 Ca<sup>2+</sup> 등을 포함한 대부분의 금속 양이온들과 1:1의 강한 착물을 형성하는 능력을 가지고 있다. 이런 이유로 EDTA는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 다량 존재하는 시료에 Ba 공침법을 적용 할 때 Ra의 운반체로 첨가된 Ba<sup>2+</sup>가 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 결합하는 것을 억제하여 첨가된 Ba이 시료중의 <sup>226</sup>Ra과 균일하게 섞일 수 있도록 해준다. 또한 인산석고 침출수와 같이 Ca<sup>2+</sup>이 함께 다량으로 존재할 경우 다량의 CaSO<sub>4</sub> 침전물 생성을 억제하여 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 침전물을 정제과정을 쉽게 해주는 역할을 한다. 또한 이 특성을 이용하여 BaSO<sub>4</sub> 침전물을 EDTA로 녹인 후 재침전 시키는 과정을 반복할 경우 BaSO<sub>4</sub> 침전물은 순수하게 정제될 수 있다. 이는 다음과 같은 이온들 간의 반응식을 통하여 시료 내 EDTA와 금속 이온들이 공존 할 경우 각각의 거동 특성을 확인 할 수 있다.

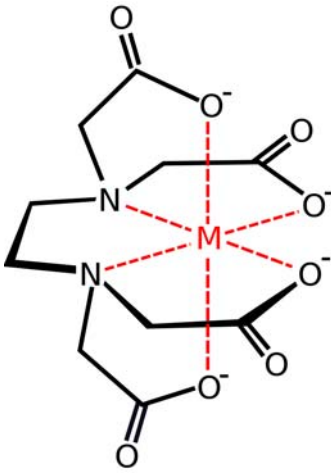
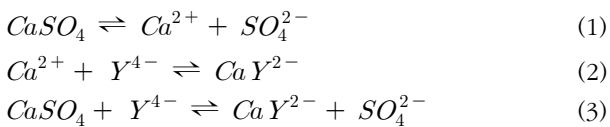


Fig. 3. Structure of Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

용액 시료 중에 EDTA는 pH에 따라 H<sub>6</sub>Y<sup>2+</sup>, H<sub>5</sub>Y<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>Y, H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, HY<sup>3-</sup>, Y<sup>4-</sup>의 여러 가지 이온종으로 존재하는데 금속이온과의 결합에는 주로 Y<sup>4-</sup>이 관여한다. Y<sup>4-</sup>와 Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 공존할 경우 일어날 수 있는 반응식은 다음과 같다.



그리고 식 3으로부터의 평형상수(K)는 다음 식 4와 같다.

$$K = \frac{[CaY^{2-}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4][Y^{4-}]} \quad (4)$$

한편, CaSO<sub>4</sub>의 용해도곱상수(K<sub>sp</sub>)는 식 5와 같고,

$$K_{sp}(CaSO_4) = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2.8 \times 10^{-5} \quad (5)$$

(단, [CaSO<sub>4</sub>]=1 (∴고체))

CaY<sup>2-</sup>의 생성상수(K<sub>f</sub>)는 식 6과 같다[22].

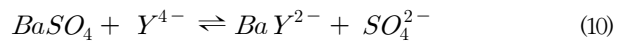
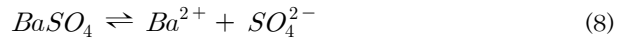
$$K_f(CaY^{2-}) = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} = 5.0 \times 10^{10} \quad (6)$$

그리고 식 5와 6을 식 4에 대입하면 다음과 같이 식 3의 평형상수 K 값이 계산된다.

$$K = K_{sp}(CaSO_4) \cdot K_f(CaY^{2-}) = 1.4 \times 10^6 \quad (7)$$

즉, CaSO<sub>4</sub>와 EDTA가 공존할 경우 반응식 3의 평형상수(K)는 1.4×10<sup>6</sup>로 계산되어지므로 대부분의 Ca<sup>2+</sup>는 EDTA와 결합한다.

반면, 용액 시료 중에 Y<sup>4-</sup>와 Ba<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 존재할 경우 이들 간의 반응식은 다음과 같다.



BaSO<sub>4</sub>의 용해도곱상수는 1.1×10<sup>-10</sup>, BaY<sup>2-</sup>의 생성상수는 5.8×10<sup>7</sup>이고 이를 Ca<sup>2+</sup> 반응식과 동일한 방법으로 정리하면 평형상수는 6.3×10<sup>-3</sup>으로 계산되어진다. 즉, BaSO<sub>4</sub>와 EDTA가 공존할 경우 Ba<sup>2+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 결합한다. 따라서 Ca<sup>2+</sup>과 Ba<sup>2+</sup>, 그리고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 존재하는 시료에 EDTA를 첨가하면 Ca<sup>2+</sup>는 Y<sup>4-</sup>와 결합하여 용액 속에 존재하고 Ba<sup>2+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 결합하여 BaSO<sub>4</sub>로 침전된다. 그러나 pH가 상승하게 되어 Y<sup>4-</sup>의 비율이 상대적으로 높아지게 되면 Ba<sup>2+</sup>역시 EDTA와 결합하여 착물을 형성한다. 이런 EDTA의 특성 때문에 9 이상의 높은 pH에서는 Ba<sup>2+</sup>과 Ra<sup>2+</sup>은 이온상태로 존재하여 시료 내에 균일하게 섞일 수 있고 4.2 - 4.6 정도의 낮은 pH에서는 Ca<sup>2+</sup>은 EDTA와 결합한 상태를 유지하고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와의 결합은 억제되며, 반면 Ba<sup>2+</sup>은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 결합한다.

#### 3.2 환경시료 적용 및 분석법 검증

본 연구에서 개발된 분석법은 동일한 인산석고 야적장 침출수를 4개로 나누어 적용하였고 분석결과는 표 1과 같다. 4개의 시료에 대한 분석결과 평균 0.102 Bq·kg<sup>-1</sup>,

상대표준편차 7.37%를 보였으며 회수율은 대부분의 시료에서 70% 이상이었다. 이는 스페인의 분석 결과(0.1 - 0.5 Bq · kg<sup>-1</sup>)와 인도의 분석한 결과(0.07 - 0.53 Bq · kg<sup>-1</sup>)와 유사한 범위 내에 있다[19, 20]. 시료 500 g에 대한 검출하한치는 3.4 mBq · kg<sup>-1</sup> 이었다[23].

본 연구에서 검토된 분석법의 타당성 평가를 위하여 표준모의시료와 표준인증물질을 분석한 결과는 표 2, 3과 같다. 표준모의시료의 경우 첨가한 농도와 1% 내의 에서 잘 일치하였으며, 그림 4에 나타낸 바와 같이 첨가된 농도와 분석된 농도 간의 상관계수제곱(R<sup>2</sup>)은 0.99로 매우 좋은 상관관계를 보여줬다. 표준인증물질의 경우 5회 반복 분석한 결과, 평균 739 Bq · kg<sup>-1</sup> 이고, 인증값과는 평균 4.3%의 차이를 보여주었다. 각각의 분석값은 최대 5.8% (k=1)이내에서 잘 일치하였으며, 상대표준편차는 1.9% 였다.

**Table 1.** The Analytical Results of <sup>226</sup>Ra Concentration in Environmental Samples using Liquid Scintillation Counter (LSC).

Sample ID	Activity results (Bq·kg <sup>-1</sup> )
Leachate-1	0.106 ± 0.012*
Leachate-2	0.091 ± 0.013*
Leachate-3	0.105 ± 0.013*
Leachate-4	0.105 ± 0.012*
<b>Average</b>	<b>0.102 ± 0.007†</b>

\* : 불확도 (k=1)

† : 각 분석결과와 표준편차

**Table 2.** The Analytical Results of <sup>226</sup>Ra Concentration in Simulated Sample using Liquid Scintillation Counter (LSC)

Sample ID	Measured Concentration (Bq)	Added Value (Bq)	Bias (%)
Simulated Sample-1	2.77 ± 0.12*	2.86	1.0
Simulated Sample-2	6.21 ± 0.28*	5.72	0.9
Simulated Sample-3	8.07 ± 0.36*	8.54	1.1
Simulated Sample-4	11.6 ± 0.5*	11.4	1.0
Simulated Sample-5	12.7 ± 0.6*	14.2	1.1

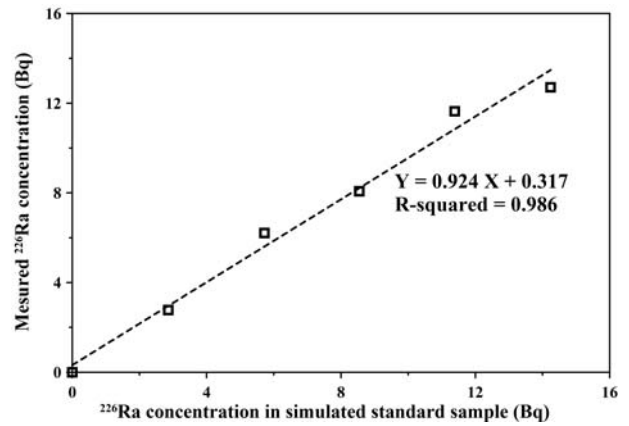
\* : 불확도 (k=1)

**Table 3.** The Analytical Results of <sup>226</sup>Ra Concentration in Reference Sample (IAEA-434) using Liquid Scintillation Counter (LSC)

Sample ID	Activity results (Bq·kg <sup>-1</sup> )	Reference Value (Bq·kg <sup>-1</sup> )	Bias(%)
IAEA 434-1	739 ± 38*	780 ± 31*	5.3
IAEA 434-2	771 ± 40*		1.2
IAEA 434-3	735 ± 60*		5.8
IAEA 434-4	745 ± 52*		4.5
IAEA 434-5	745 ± 53*		4.5
<b>Average</b>	<b>747 ± 14†</b>		<b>4.3</b>

\* : 불확도 (k=1)

† : 각 분석결과와 표준편차



**Fig. 4.** Correlation between <sup>226</sup>Ra concentration in simulated standard sample and measured <sup>226</sup>Ra concentration

## 4. 결 론

본 연구에서는 기존의 BaSO<sub>4</sub> 침전분리법을 응용하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 다량으로 존재하는 인산석고 야적장 침출수 중의 <sup>226</sup>Ra 분석을 위한 방법을 개발하였다. EDTA를 사용하여, BaSO<sub>4</sub> 침전의 생성을 조절하여 운반체로 첨가된 Ba 이 Ra과 균질하게 섞일 수 있도록 하고, 다량으로 함께 공침되는 CaSO<sub>4</sub> 침전물 생성을 억제하였다. 500 mL의 침출수를 분석했을 때 검출하한치는 3.4 mBq · kg<sup>-1</sup>이었고, <sup>226</sup>Ra 표준용액을 첨가한 모의표준시료와 인산석고 인증표준물질을 분석 결과는 첨가한 농도와 인증 농도와 잘 일치하였다. 향후 본 연구의 분석법은 인산석고 야적장 침출수가 환경에 미치는 영향을 평가하기 위한 <sup>226</sup>Ra 분석에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

## 감사의 글

이 연구는 교육과학기술부가 시행한 원자력기술개발 중장기 세부연구과제 “생활환경중의 방사선 영향평가 (2007 - 2011)”의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Rutherford PM, Dudas MJ, Samek RA. Environmental impacts of phosphogypsum. Sci. Total Environ. 1994;149:1-38.
2. Bolivar JP, Garcia-Tenorio R, Garcia-LeonM. On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. J. Radional. Nucl. Chem. Lett. 1996;214: 77-78.
3. 이길재, 고상모, 장병욱, 김통권, 김용욱. 인광석 사용업체 주변 환경시료의 자연방사능 조사. 자원환경 지질. 2011;44(1):37-48.
4. May A, Sweeney JW. Evaluation of Radium and Toxic Element Leaching Characteristics of Florida Phosphogypsum Stockpiles. U.S. Bureau of Mines.

- Report No. 8776 1983:1-19.
5. Carter OC, Scheiner BJ. Investigation of metal and non-metal migration through phosphogypsum. In: Richardson, P.E., El-Shall, H. (Eds.). AIME Proceedings on the Symposium on Emerging process Technologies for a Cleaner Environment. 1992:205-210.
  6. Berish CW. Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida. In: Proceedings of the third international symposium on phosphogypsum. Orlando, FL, FIPR Pub. No. 01060083; 2. 1990:1-29.
  7. Reijnders L. Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials, A review. Build. Environ. 2007;42(2):1036-1042.
  8. Vasile M, Benedik L, Altitzoglou T, Spasova Y, Wätjen U, González de Orduña R, Hult M, Beyermann M, Mihalcea I.  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  determination in mineral waters — Comparison of methods. Appl. Radiat. Isot. 2010;68:1236-1239.
  9. Jia G, Torri G, Innocenzi P, Ocone R, Di Lullo A. Determination of radium isotopes in mineral water 12samples by  $\alpha$ -spectrometry. International Congress Series 1276. 2005;412-414.
  10. Kim YJ, Kim CK, Lee JI. Simultaneous determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in groundwater and soil samples by using the liquid scintillation counter - suspension gel method. Appl. Radiat. Isot. 2001;54:275-281.
  11. MANJÓN G, VIOQUE I, MORENO H., GARCÍA-TENORIO R, GARCÍA-LEÓN M. Determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in Drinking Waters by Liquid Scintillation Counting. Appl. Radiat. Isot. 1997; 48(4):535-540.
  12. Shakhashiro A, Sansone U, Wershofen H, Bollhöfer A, Kim CK, Kim CS, Kis-Benedek G, Korun M, Mouné M, Lee SH, Tarjan S, Al-Masri S. The new IAEA reference material: IAEA-434 technologically enhanced naturally occurring radioactive materials (TENORM) in phosphogypsum. Appl. Radiat. Isot. 2011;69:231-236.
  13. 한국원자력안전기술원. 전국 실내 라돈 농도 및 공간 감마선량률 준위 조사. 과학기술부. 2005.
  14. Karamanis D, Ioannides KG, Stamoulis KC. Determination of  $^{226}\text{Ra}$  in aqueous solutions via sorption on thin films and  $\alpha$ -spectrometry. Anal. Chim. Acta. 2006;573-574:319-327.
  15. Higuchi H, Uesugi M, Satoh K, Ohashi N. Determination of radium in water by liquid scintillation counting after preconcentration with ion-exchange resin. Anal. Chem. 1984;56:761-763.
  16. JCAC Radioactivity Measurement series No. 19, Analysis of Radium (in Japanese). Science and Technology Agency Japan, Japan 1991.
  17. Kuo Y, Lai S, Huang C, Lin U. Activity concentrations and population dose from radium-226 in food and drinking water in Taiwan. Appl. Radiat. Isot. 1997;48:1245-1249.
  18. Lasheen Yasser F., Seliman Ayman F., Abdel-Rassoul AA. Simultaneous measurement of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in natural water by liquid scintillation counting. J. Environ. Radioact. 2007;95:86-97.
  19. Aguado JL, Bolívar JP, San Miguel EG, García-Tenorio R. Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha-particle spectrometry. Radioactivity in the environment 2005;7:160-165.
  20. Haridasan PP, Maniyan CG, Pillai PMB., Khan AH. Dissolution characteristics of  $^{226}\text{Ra}$  from phosphogypsum. J. Environ. Radioact. 2002; 62:287-294.
  21. 한국지질자원연구원, 천연방사성산업물질실태조사, 한국원자력안전기술원, 2010:18-28.
  22. Harris Daniel C. Quantitative Chemical Analysis. 7th ed. New York; W.H.Freeman & Co, 2006: 283-309.
  23. U.S. Department of Energy. Quality Control and Detection Limits In: EML HASL-300 Procedure Manual. 28th ed. New York; U.S. Department of Energy, 1997:1-18.

## Determination of $^{226}\text{Ra}$ Isotope in the Leachate around Phosphogypsum Stack Using Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA)

Geun-Ho Kim\*, Yong-Jae Kim<sup>\*,†</sup>, and Byung-Uck Chang<sup>\*,†</sup>

\*University of Science and Technology, <sup>†</sup>Korea Institute of Nuclear Safety

**Abstract** - Ba is the most useful element to get the Ba(Ra)SO<sub>4</sub> precipitate. However, when the high concentrations of ions such as sulfate, calcium are existed in the leachate of phosphogypsum stack, it is difficult to get the Ba(Ra)SO<sub>4</sub> precipitate. Since this reason, the developed method for the Ba coprecipitate using EDTA was performed to determine the  $^{226}\text{Ra}$  concentration in the high sulfate sample. The average concentration of  $^{226}\text{Ra}$  in a leachate of phosphogypsum using this method was 0.102 Bq · kg<sup>-1</sup> and the minimal detectable activity is 3.4 mBq · kg<sup>-1</sup>. The  $^{226}\text{Ra}$  stock solution and the CRM (Certified Reference Material) were analyzed to verify this method. In analyzed  $^{226}\text{Ra}$  stock solution, bias with added concentration was approximately 1% and the correlation curve between  $^{226}\text{Ra}$  concentration in simulated standard sample and measured  $^{226}\text{Ra}$  concentration showed good agreement with a correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.99. In analyzed CRM, maximum bias with reference value was 5.8% (k=1) and the analytical results were in good agreement with the reference value.

**Keywords** : Radium, Leachate, Phosphogypsum, EDTA, LSC