

A Rapid Method for the Measurement of ^{222}Rn in Groundwater and Hot Spring Water using Ultra Low-Level Liquid Scintillation Counter and Pulse Shape Analysis

Chang-Kyu Kim, Cheol-Su Kim
Korea Institute of Nuclear Safety*

(Received 20 May 1995; Accepted 28 August 1995)

극저준위 액체섬광계수기와 파형분석법을 이용한 지하수 및 온천수중 ^{222}Rn 의 신속측정법

김창규 · 김철수
한국원자력안전기술원

Abstract - For the determination of ^{222}Rn in water by a very simple and time saving liquid scintillation counting method that does not require any chemical separation, an optimum analytical condition has been investigated.

The optimum pulse shape analysis(PSA) level for the measurement of ^{222}Rn using LKB 1220 Quantulus liquid scintillation counter was 110 for Optiphase HiSafe3 cocktail and 90 for toluene-based cocktail.

The counting efficiencies of ^{222}Rn in the window covering α spectra using Optiphase HiSafe3 cocktail were 282.2% for glass vial and 271.6% for Teflon vial, whereas the counting efficiencies in toluene-based cocktail were 262.3% and 247.5% for glass and Teflon vials, respectively. The minimum detectable activity(MDA) in the α window for a 60-min measurement with a Teflon vial using Optiphase HiSafe3 cocktail was 0.30Bq / ℓ .

The analytical method studied from this work was also applied to the determination of ^{222}Rn in some groundwater and hot spring water samples.

Key words: ^{222}Rn , Liquid scintillation counting method, Pulse shape analysis.

요약 - 계측이 간단하며 화학적 분리가 필요 없는 액체섬광계수법을 이용하여 일부 지하수 및 온천수중 ^{222}Rn 의 최적 분석조건을 검토하였다.

^{222}Rn 의 분석을 위한 최적 파형분석(PSA) 준위는 Optiphase HiSafe3 형광체(Cocktail)에서 110, 그리고 톨루엔계열 형광체(Toluene-based cocktail)에서는 90이었다.

^{222}Rn 의 계측효율은 Optiphase HiSafe3 형광체를 이용한 경우 α 영역에서의 계수효율은 유리용기는 282.2%, 테프론용기에서는 271.6%였으며, 톨루엔계열 형광체를 이용한 경우에는 유리용기와 테프론용기에서 각각 262.3%, 247.5%였다. Optiphase HiSafe3 형광체와 테프론용기를 사용하여 60분간 계측하는 경우 α -선 피크영역에서 ^{222}Rn 의 검출하한치는 0.30Bq / ℓ 였다. 또한, 본 연구에서 검토한 분석

법은 일부 지하수 및 온천수중 ^{222}Rn 의 분석에도 응용되었다.

중심어： ^{222}Rn , 액체섬광계수법, 파형분석.

서 론

최근 산업발전에 따른 환경오염으로 인하여 국민들의 환경에 대한 관심이 고조됨에 따라 식수로써 수도물 보다 지하수를 선호하는 경향이 높아지고 있다. 일반적으로 식수로 사용되고 있는 지하수는 여러가지 수질검사등을 통하여 인체 유해여부를 확인하고 있으나, 식수중 방사성핵종에 대한 검사는 그들의 현존농도가 극미량이라는 이유로 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 그러나, 천연 방사성핵종인 ^{222}Rn 은 수도물에 비해 지하수중에 월등히 높은 농도로 존재한다는 점을 주목하지 않을 수 없다. 이러한 관점에서 미국의 EPA(Environmental Protection Agency)에서는 식수중 ^{222}Rn 에 대하여 $11\text{Bq}/\ell$ 의 농도를 규제제안치(Environmental Protection Agency's Proposed Limit)로 권유하고 있다[1, 2]. 몇몇 다른 나라의 경우에도 ^{222}Rn 에 대한 규제제안치를 제시하고 있으나, 우리나라의 경우에는 이에 대한 국민의 관심이 매우 부족하며 규제제안치도 제시되어 있지 않는 실정이다. 이에 따라 국민건강 보호 측면에서 식수에 의한 내부 피폭 선량 평가를 위하여 전국의 지하수에 대한 포괄적인 감시가 필요하다고 판단된다. 본 연구에서는 지하수중 방사능 농도의 기초자료 확보와 이들 핵종에 의한 내부 피폭선량 평가라는 궁극적인 목적을 달성하기 위하여 많은 물시료중 ^{222}Rn 를 간편하고 신속, 정확하게 분석할 수 있는 분석방법을 검토하였다.

일반적으로 ^{222}Rn 의 분석방법으로는 게르마늄 반도체 검출기를 사용하여 그들 핵종의 딸핵종을 직접 측정하는 방법[3]과 ^{222}Rn 를 운반체 가스로 포집하여 전리함으로 직접 측정하거나[4], BaSO_4 공침으로 화학분리한 후 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 섬광계수기[5], 가스비례형계수기[6] 또는 α -선 스펙트로미터를 이용한 방법[7], 그리고 유기용매인 톨루엔에 Rn을 추출한 뒤 액체섬광계수기를 이용하여 측정하는 방법[8]등 여러가지 방법이 알려져 있다. 이러한 종래의 분석법중 액체섬광계수법은 1)계측시료 준비에 있어 화학적 분리가 필요없이 시료준비에 걸리는 시간을 절약할 수 있으며, 2) 시료중에 존재하는 여러가지 매트릭스에 의한 방해효과가 적고, 3) 톨루엔과 같이 Rn에 대한 용해도가 높은 용매를 형광체

성분으로 직접 사용할 수 있어 시료조제가 간단하며, 4) 검출기의 형태가 4π 형이기 때문에 시료로부터 방출되는 거의 모든 하전입자를 감지할 수 있으며, 특히, α 선에 대한 계측효율이 거의 100%에 가깝다는 장점을 지니고 있다[9]. 그러나 종래의 액체섬광계수기를 이용한 ^{222}Rn 의 분석법에서는 형광체로서 휘발성이 높은 톨루엔을 사용하고 있기 때문에 시료를 측정용기에 장시간 보관할 수 없을 뿐만 아니라 온도에 따른 수층 및 유기층에의 Rn의 분배비 변화등 분석조건에 매우 민감한 단점을 지니고 있다[10]. 만일, 물시료중 ^{222}Rn 에 대한 광범위한 환경감시를 수행하는 경우에는 많은 시료를 신속 정확하게 반복적으로 측정할 필요가 있다. 이러한 경우 휘발성이 높은 톨루엔계열의 형광체를 사용하면 분석조건에 민감성 때문에 분석오차를 유발할 가능성이 많다. 따라서 휘발성이 낮고 시료형태가 장시간 안정하게 보존되는 형광체가 요구된다. 이와같은 경우에 대비하여 본 연구에서는 극저준위 액체섬광계수기(LKB 1220 QuantulusTM, Wallac Co.)가 갖고 있는 파형분석(Pulse shape analysis: PSA)기능과 α -선 에너지 영역에서 백그라운드 낮고 계측효율이 높다는 장점을 이용하여 ^{222}Rn 의 최적 측정조건을 검토하였다. 최적 측정조건 설정을 위하여 먼저 α -선 피크와 β -선 피크를 분리할 수 있는 최적 PSA준위를 설정한 다음 톨루엔을 포함한 2종류의 새로운 형광체에서의 ^{222}Rn 의 계측효율을 검토하였다. 또한, 측정용기의 종류에 따른 계측결과와 변화등을 검토하여 많은 시료를 반복적으로 신속 정확히 측정할 수 있는 ^{222}Rn 의 최적 측정조건을 설정하였다. 더불어, 본 연구에서 검토한 분석법을 이용하여 실제로 대덕 연구단지 주변의 일부 지하수 및 온천수중 ^{222}Rn 의 분석을 수행하였다.

재료 및 방법

시약 및 시기

형광체 종류에 따른 ^{222}Rn 의 계측효율을 검토하기 위하여 Optiphase HiSafe3 형광체(Wallac Co.)와 톨루엔계열 형광체(PPO, $4\text{g}/\ell + \text{POPOP}$, $0.1\text{g}/\ell$)을 사용하였다. PSA준위 설정을 위하여 ^{241}Am 및 ^{36}Cl 표준선원(Amersham Co.)과 ^{222}Rn

에 대한 계측효율 및 시료용기별 안정도 검토를 위하여 ^{226}Ra 표준선원(Amersham Co.)을 사용하였다. ^{222}Rn 측정에는 액체섬광계수기(LKB 1220 Quantulus™, Wallac Co.)를 사용하였으며, 시료용기로는 20ml 용량의 유리용기(Kimble Co., Cat. No 74500, Borosilicate glass, attached white urea cap). 테프론용기(Flon Chemical Co., No. NR-185) 및 폴리에틸렌용기(Kimble Co., Cat. No. 58515, screw-cap, polyethylene, unattached white urea cap)를 사용하였다.

시료채취

^{222}Rn 분석을 위하여 대덕연구단지 주변에서 식수로 이용되고 있는 13개 지하수를 채취하였다. 지하수는 펌프꼭지를 열어 약 20분 정도 연속적으로 펌핑하여 배관등에 머물러 있는 지하수를 뿜어낸 다음 지하에서 새로이 끌어 올린 시료 8ml를 측정용기에 직접 채취하였다. 한편, 온천원수는 채취가 매우 곤란하여 일반 대중이 목욕수로 이용하는 대중탕의 물을 밀봉이 잘되는 측정용기에 직접 채취하였다. 시료 채취시에는 시료채취 시각으로부터 측정개시 시각까지의 ^{222}Rn 의 붕괴보정을 위하여 모든 시료들의 채취시각을 각각 기록하였으며, ^{222}Rn 의 반감기를 고려하여 가능한 시료채취 후 24시간 이내에 시료를 계측하였다.

표준시료 및 측정시료 조제

1) 최적 PSA 준위 설정을 위한 표준시료 조제

최적 PSA준위 설정을 위하여 약 1000dpm 정도의 α -선 표준선원 (^{241}Am)과 β -선 표준선원 (^{36}Cl) 8ml씩을 각각의 측정용기에 취하고 형광체 12ml를 넣은 후 잘 혼합하여 표준시료를 만들었다.

PSA 준위를 40부터 140까지 10씩 증가시키면서 α -선 및 β -선 피크영역에서 ^{241}Am 과 ^{36}Cl 표준시료에 대한 각각의 계수율을 측정하여 α -선 피크영역에서 ^{241}Am 의 계수율이 최대가 되는 동시에 β -선 피크영역에서 ^{36}Cl 에 대한 계수율이 최대가 되는 점을 최적 PSA 준위로 설정하였다.

^{222}Rn 표준시료 조제

^{222}Rn 에 대한 계측효율 결정을 위하여 이미 알고 있는 방사능 농도의 ^{226}Ra 표준용액 적당량을 가스 세척병에 취한 후 질소가스를 이용하여 버블링시켜 ^{226}Ra 표준용액에 존재하는 잔류 ^{222}Rn 를 완전히 제거시켰다. 이와같은 방법으로 ^{222}Rn 를 완전히 제거한 ^{226}Ra 표준용액을 서로 다른 2개의 측정용기에

각각 8ml씩 취하고 Optiphase HiSafe3 형광체와 톨루엔계열 형광체 12ml 씩을 각각 넣어 잘 혼합한 후 그때의 시각을 기록하고 ^{222}Rn 가 생성되기 전에 신속히 측정하여 이때 얻어진 α -선 피크영역에서의 계수율을 백그라운드 계수율로 하였다. ^{222}Rn 표준시료 조제후 시간별로 계측을 반복하여 시간에 따른 계측효율을 검토하였으며 계측효율은 Optiphase HiSafe3 형광체의 경우 ^{222}Rn 와 그의 딸핵종인 ^{218}Po , ^{214}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi 피크들에 대한 총 계수율로부터 계산하였다. 또한 ^{222}Rn , ^{218}Po 및 ^{214}Po 의 α -선 피크들에 대한 계측효율도 각각 계산하였다. 한편, 톨루엔계열 형광체의 경우에는 α -선 피크영역에서만 나타나는 ^{222}Rn , ^{218}Po 및 ^{214}Po 의 피크를 이용하여 계측효율로 계산하였다.

^{222}Rn 분석용 시료조제 및 계측

계측용 시료는 표준시료 조제와 동일하게 Optiphase HiSafe3 형광체 12ml를 넣은 측정용기에 지하수 8ml를 넣고 1분 정도 흔들어서 잘 혼합한 후 어두운 곳에서 ^{222}Rn 와 그의 딸핵종간에 방사평형이 되도록 3시간 정도 방치한 후 PSA준위 110에서 60-200분 동안 계측하였다. ^{222}Rn 의 방사능 농도는 ^{222}Rn 와 그의 α -선 딸핵종인 ^{218}Po , ^{214}Po 피크에 대한 총 계수율을 적산계수법(Integral counting method)을[11] 이용하여 구한 후 앞 절에서 얻어진 계측효율을 적용하여 계산하였다.

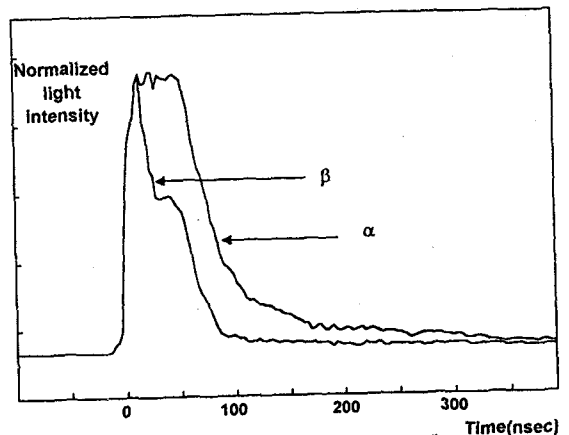


Fig. 1. Scintillation pulse shapes of Am-241(α) and Sr-90(β) samples in Optiphase Hisafe 2 with 10% water content as seen from Wallac 1411 LSC preamplifier. (Ref. 13).

Table 1. Percentage alphas in ^{241}Am and ^{36}Cl standard samples observed in the alpha window as a function of PSA level setting in a Quantulus 1220TM.

PSA level	$^{241}\text{Am}(\alpha)$			$^{36}\text{Cl}(\beta)$		
	cpm in β window	cpm in α window	α percentage*	cpm in β window	cpm in α window	α percentage*
40	0.63	1339	99.95	398	692	63.5
50	0.93	1332	99.93	479	583	54.9
60	1.28	1332	99.90	619	551	47.1
70	2.94	1338	99.78	765	411	35.0
80	3.68	1343	99.73	903	256	22.1
90	4.20	1333	99.69	919	254	21.7
100	7.46	1337	99.45	1111	52.3	4.50
110	16.7	1321	98.75	1154	15.5	1.33
120	44.0	1286	96.69	1169	2.90	0.25
130	103	1246	92.37	1169	0.64	0.06
140	206	1138	84.67	1176	0.30	0.03

* : (cpm in α window / total cpm in α and β windows) \times 100.

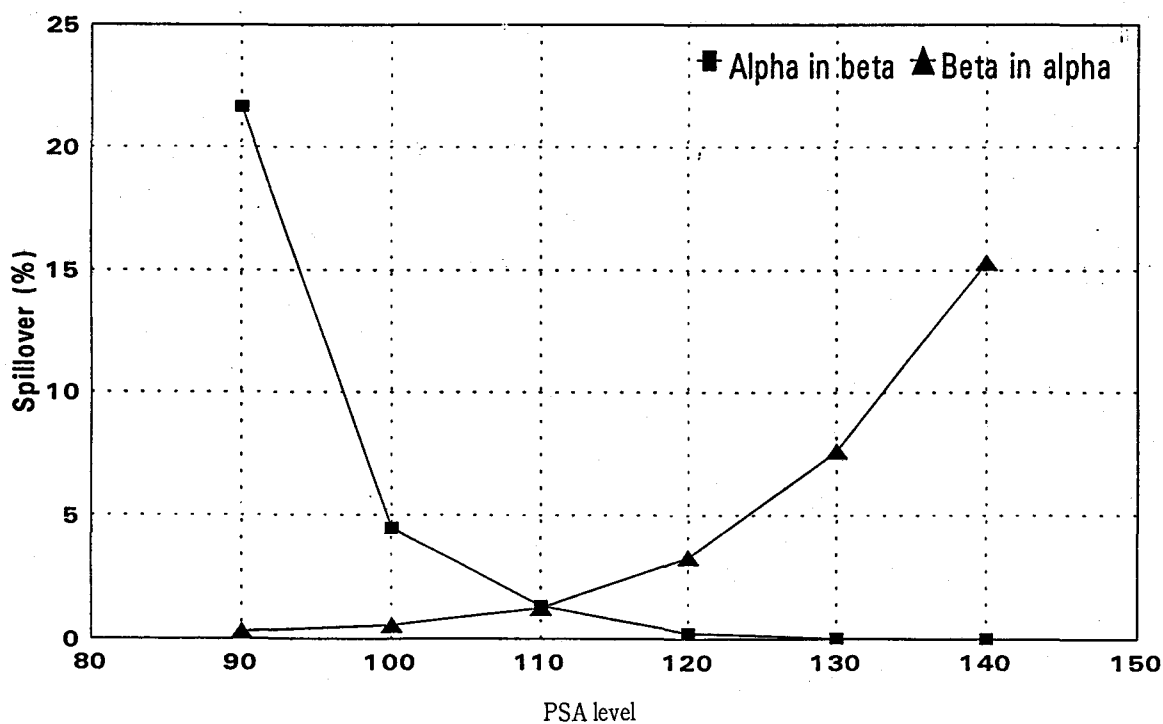


Fig. 2. Typical alpha/beta crossover plot for Am-241 and Cl-36 standards in Optiphase HiSafe 3 cocktail.

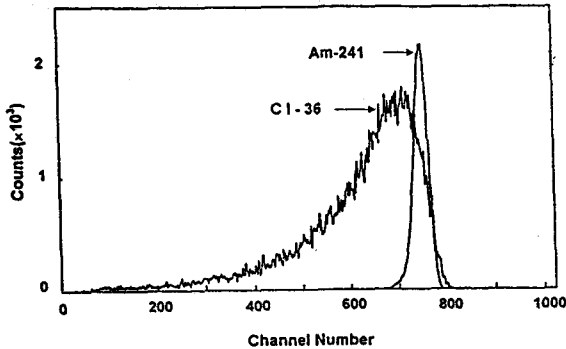


Fig. 3. The alpha spectrum of Am-241 and the beta spectrum of Cl-36 at PSA-level of 110.

결과 및 고찰

PSA의 원리

α 와 β -선 핵종이 혼합된 액체 형광체에서 나오는 펄스는 수명이 수 10^{-9} 초에 해당하는 즉발형광(Prompt fluorescence)에 의한 펄스와 수명이 수백 10^{-9} 초의 지발형광(Slow or delayed fluorescence)에 의해 나타나는 펄스로 이루어진다[12]. 그림 1에서 보는 것처럼 대개 β 붕괴, 전자기선(감마선, X-선)에서 나오는 전자 및 체렌코프(Cerenkov)광으로

부터 나오는 전자는 주로 즉발형광 현상에 의한 펄스를 유발하는 반면, α 입자나 중성자와 같이 무거운 입자들은 지발형광 작용에 의해 지연된 펄스를 유발한다[13]. 이와같이 시간차에 의해 α 와 β -선의 서로 다른 펄스는 두개의 영역으로 구분된 다중채널 분석기(Multi-channel analyzer: MCA)에 입력됨에 따라 α 와 β -선 스펙트럼의 분리를 가능하게 한다. 이러한 파형분석 기능에 의해 α -선 핵종 계측시 β -선 핵종 계측에서 자주 나타나는 우주선, 환경방사선 및 유리용기 구성 성분에 포함되어 있는 ^{40}K 등으로부터 유발되는 펄스를 제거할 수 있어 α -선 피크영역에서의 백그라운드를 현저히 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

최적 PSA준위 설정

Optiphase HiSafe3 형광체를 사용하여 PSA준위 변화에 따라 ^{241}Am 과 ^{36}Cl 표준선원의 α -선 스펙트럼과 β -선 스펙트럼의 중첩정도(Spillover %)를 표1에 나타내었다. PSA준위가 증가함에 따라 ^{241}Am 에 대한 α -선 피크영역에서의 계수율은 점차 감소하고 β -선 피크영역에서의 계수율은 서서히 증가한다. 한편, ^{36}Cl 에 대해서는 반대로 α -선 피크영역에서의 계수율은 PSA준위가 증가함에 따라 감소하고 β -선 피크영역에서의 계수율은 점차 증가를

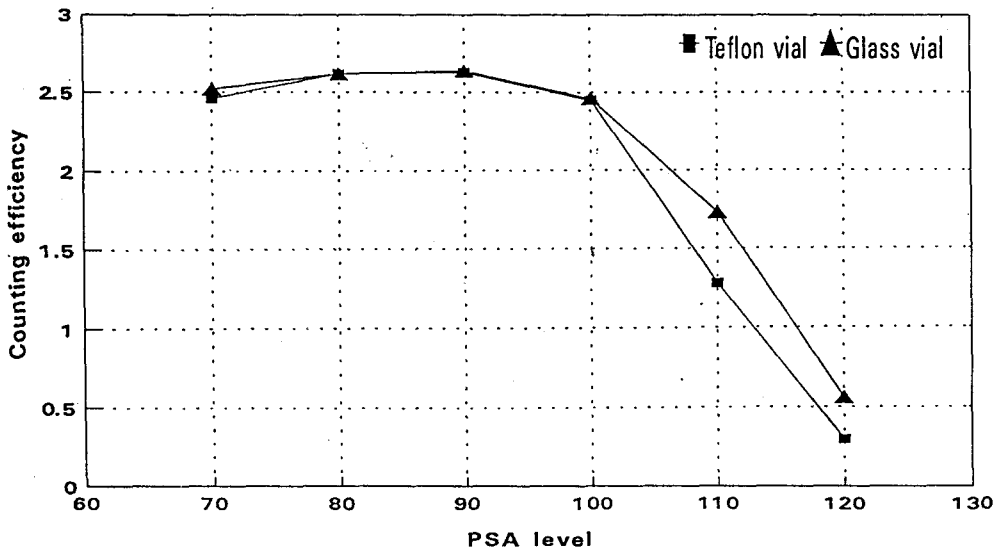


Fig. 4. Counting efficiencies for Rn and its alpha daughters with the PSA level in the toluene-based cocktail(PPO 4g / ℓ , POPOP 0.1g / ℓ).

Table 2. Counting efficiencies of Rn in the window covering the whole spectrum of α and β , or only α for Rn and its daughters on different dates.

LSC cocktail	Vial type	Counting efficiency of Rn(%) on different dates				
		α and β Window(chs. 1-1024)				
Optiphase	Glass	487.7(5d)	486.2(10d)	486.4(15d)	487.1(20d)	487.5(31d)
Hisafe 3	Teflon	477.8(5d)	476.7(10d)	474.5(15d)	476.3(20d)	477.2(31d)
		α Window(chs. 500-773)				
Optiphase	Glass	283.9(5d)	282.2(10d)	281.5(15d)	281.6(20d)	282.0(31d)
Hisafe 3	Teflon	271.1(5d)	271.7(10d)	271.7(15d)	271.6(20d)	271.7(30d)
Toeune based	Glass	262.3(5d)	262.5(10d)	243.4(15d)	230.0(20d)	223.4(31d)
cocktail	Teflon	247.5(5d)	222.3(10d)	210.4(15d)	202.0(20d)	127.2(31d)

Counting efficiencies were obtained by Ra-226 standard sample.

() : Number of days past after sample preparation.

하였다. 따라서, α -선 스펙트럼과 β -선 스펙트럼의 분리를 위한 최적 PSA준위는 α -선 핵종(^{241}Am)에 대해서는 α -선 피크영역에서의 계수율이 가장 높고 β -선 피크영역에서의 계수율은 가장 낮은 반면, β -선 핵종(^{36}Cl)에 대해서는 반대로 β -선 피크영역에서의 계수율이 가장 높고 α -선 피크영역에서의 계수율이 가장 낮은 지점이 될 것이다. 이러한 조건을 만족하는 지점이 표1에서 볼 수 있듯이 PSA 준위 110이며, 이 지점이 α -선 스펙트럼과 β -선 스펙트럼의 중첩정도가 가장 적은 지점이다. PSA 110에서 ^{241}Am 의 경우 α -선과 β -선 피크영역에서의 총 계수율에 대한 α -선 피크영역에서의 계수비율은 98.8%였으며, β -선 계수율비는 1.2%였다. 한편, ^{36}Cl 의 경우는 α -선과 β -선 피크영역에서의 총 계수율에 대한 β -선 피크영역에서의 계수율비는 98.8%였으며, α -선 계수율비는 1.2%였다. 이러한 결과로부터 PSA준위 110에서 α -선 스펙트럼과 β -선 스펙트럼의 중첩정도는 1.2-1.3% 정도임을 알 수 있다. 그림2는 이와같은 α -와 β -선 스펙트럼의 중첩정도를 알기 쉽게 그림으로 나타낸 것이다.

그림3은 PSA준위 110에서 α 및 β -선 표준용액 ^{241}Am 과 ^{36}Cl 에 대한 각각의 스펙트럼을 나타낸 것인데 α 및 β -선 피크영역에서 각각의 독특한 스펙트럼을 나타내는 것을 알 수 있다.

한편, 유기층과 수층으로 분리되는 톨루엔계열

형광체의 경우는 Optiphase HiSafe3 형광체와 달리 Rn만을 유기층에 선택적으로 추출하기 때문에 ^{226}Ra 표준용액의 α -선 스펙트럼만을 이용하여, 최적 PSA준위를 설정하였다. 톨루엔계열 형광체를 사용한 경우에는 그림4와 같이 PSA준위 90에서 최대의 계측효율을 보였으며 PSA준위를 지남에 따라 β -선 핵종에 의한 간섭효과가 점차 증가한다는 것을 의미한다. 유리용기를 사용한 경우가 테프론용기의 경우 보다 다소 높은 계측효율을 나타내고 있으나 이는 유리 성분내에 존재하는 ^{40}K 에 의해 β -선 피크영역에서의 백그라운드 계수율이 증가했기 때문으로 판단된다.

^{222}Rn 의 계측효율

^{222}Rn 에 대한 계측효율을 구하기 위하여 ^{226}Ra 표준용액(200dpm/ml) 8ml를 측정용기에 취하고 Optiphase HiSafe3 형광체 12ml와 잘 혼합한 후 PSA준위 110에서 시간별로 ^{222}Rn 를 계측하였다. 계측효율은 α 와 β -선의 총 피크영역 또는 α -선만의 피크영역에서의 총계수율로부터 각 영역에서의 백그라운드 계수율을 빼서 얻은 순수 계수율로부터 구했으며 그 식은 다음과 같다.

$$E = \frac{R_{\alpha} - R_{\beta}}{A \times 60 \times F}$$

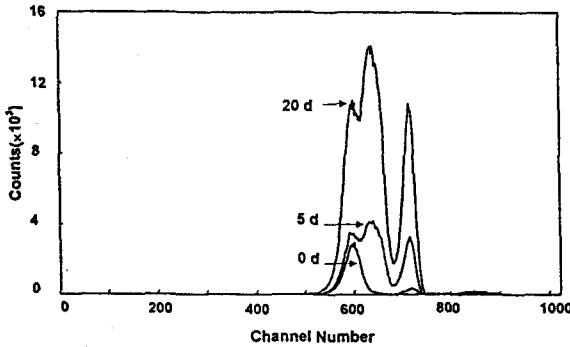


Fig. 5. The alpha spectra of Ra-226 standard sample on Optiphase HiSafe3 at different dates after standard preparation.

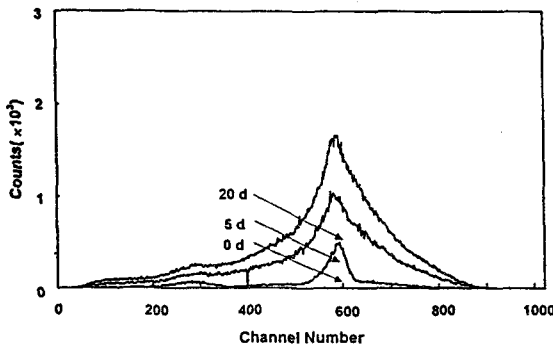


Fig. 6. The beta spectra of Ra-226 standard sample in Optiphase HiSafe3 cocktail at different dates after standard preparation.

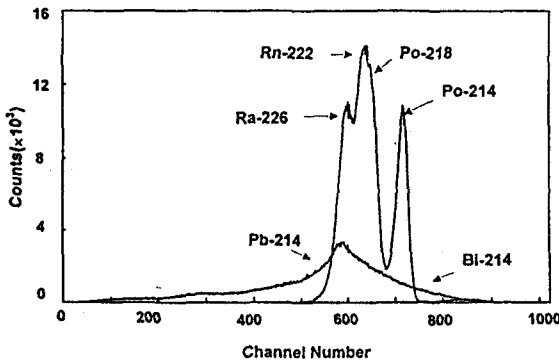


Fig. 7 The spectra of Ra-226 standard for which its short lived, alpha-active daughters (Rn-222, Po-218 and Po-214) and beta-active daughters (Pb-214 and Bi-214) grew in equilibrium for a month after sample preparation.

A = Ra 표준선원의 방사능 (Bq)

$R_{\alpha t}$ = α 와 β -선의 총 피크영역 또는 α -선만의 피크영역에서의 총 계수율(cpm)

R_{Bst} = α 와 β -선의 총 피크영역 또는 α -선만의 피크영역에서의 백그라운드 계수율(cpm)

$$F = 1 - e^{-\frac{-0.693t}{3.82}}$$

t = 표준시료 조제시점부터 측정 중앙시간까지의 경과시간(일)

^{226}Ra 표준용액을 이용하여 만든 ^{222}Rn 측정효율 보정용 시료에 대한 시간경과별(5, 10, 15, 21, 31 일) 측정효율을 표2에 나타내었다. α 및 β -선 피크 영역에서의 측정효율은 시간별로 큰 차이 없이 테프론 및 유리용기에서 각각 487.0%와 476.5%의 평균치를 나타내었다. 이 값은 이론적 최대치인 500%($3\alpha: ^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}, ^{214}\text{Po} : 2\beta: ^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi}$)에 비하여 약 3-4%정도 낮은 값으로 이러한 결과는 α -선 에너지가 큰 ^{214}Po 의 이온화 소광(Quenching), 표준선원 방사능농도의 불확실성 그리고 계수 오차등에 의한 것으로 판단된다[14]. 또한 α -선 핵종($^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}, ^{214}\text{Po}$)에 대한 측정효율은 Optiphase HiSafe3 형광체를 사용한 경우에는 유리용기 및 테프론용기에서 각각 282.2% 및 271.6%의 평균 측정효율을 나타내었다. 그림5는 ^{226}Ra 표준시료 제조후 시간경과에 따른 α -선 스펙트럼의 변화를 검토한 것이다. ^{222}Rn 및 그의 α -선 딸핵종들이 시간경과에 따라 서서히 생성되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 그림6은 ^{222}Rn 의 β -선 딸핵종($^{214}\text{Po}, ^{214}\text{Bi}$)들에 대한 β -선 스펙트럼을 나타낸 것이다. α 스펙트럼의 경우와 마찬가지로 시간경과에 따라 ^{222}Rn 의 β -선 딸핵종들이 서서히 생성되고 있음을 알 수 있으며 β -선 스펙트럼의 중앙부근에서 약간 날카로운 피크형태를 보이는 것은 α -선 핵종의 간섭효과에 의한 것으로 볼 수 있다[15].

그림7은 ^{226}Ra 표준시료 제조후 1달간 방치시켜 그 딸핵종과 방사평형이 되게한 후 얻어진 α 및 β -선 스펙트럼으로서 3개의 α -선 딸핵종과 2개의 β -선 딸핵종에 대한 피크들을 볼 수 있으며 $^{226}\text{Ra}, ^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}$ 는 부분적으로 겹쳐 보이나 에너지가 큰 ^{214}Po (7.68MeV)는 다른 핵종과는 구별되는 뚜렷한 피크를 갖고 있음을 알 수 있다.

한편, 톨루엔계열 형광체를 사용한 경우에는 시간경과에 따라 측정효율이 계속 감소되었으며, 이는 톨루엔의 휘발성과 가스상태의 Rn가스가 용기로부터 서서히 유실되기 때문으로 판단된다. 이러

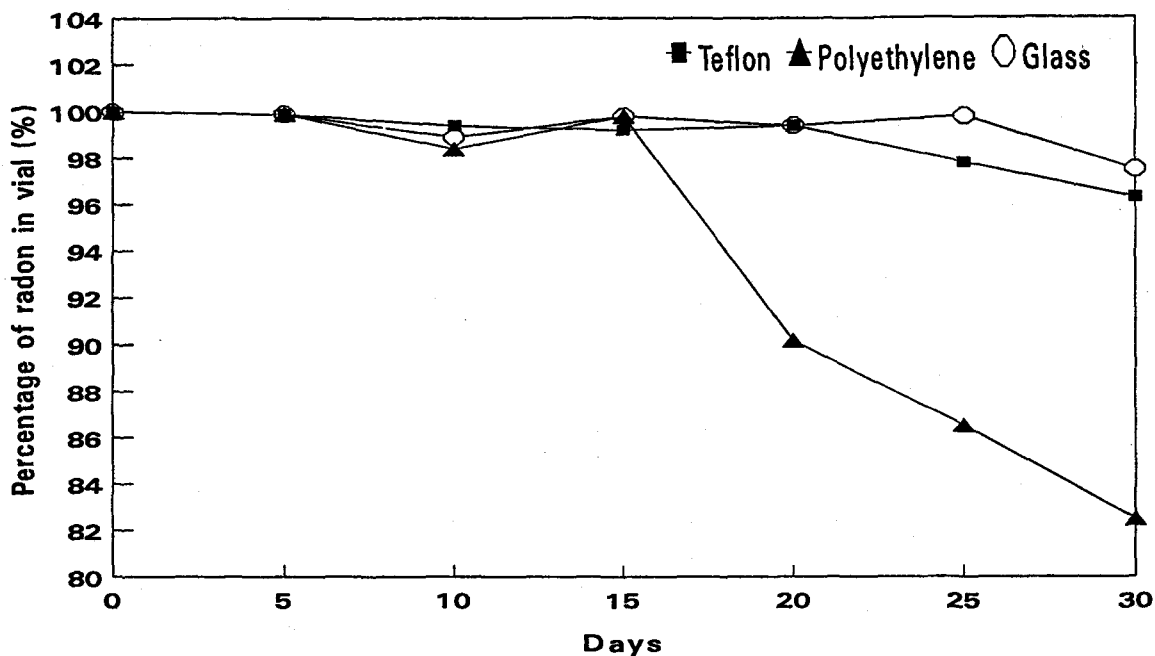


Fig. 8. Percentage of radon remaining in Teflon, polyethylene and glass vials with the lapse of time after sample preparation (Optiphase HiSafe3 cocktail)

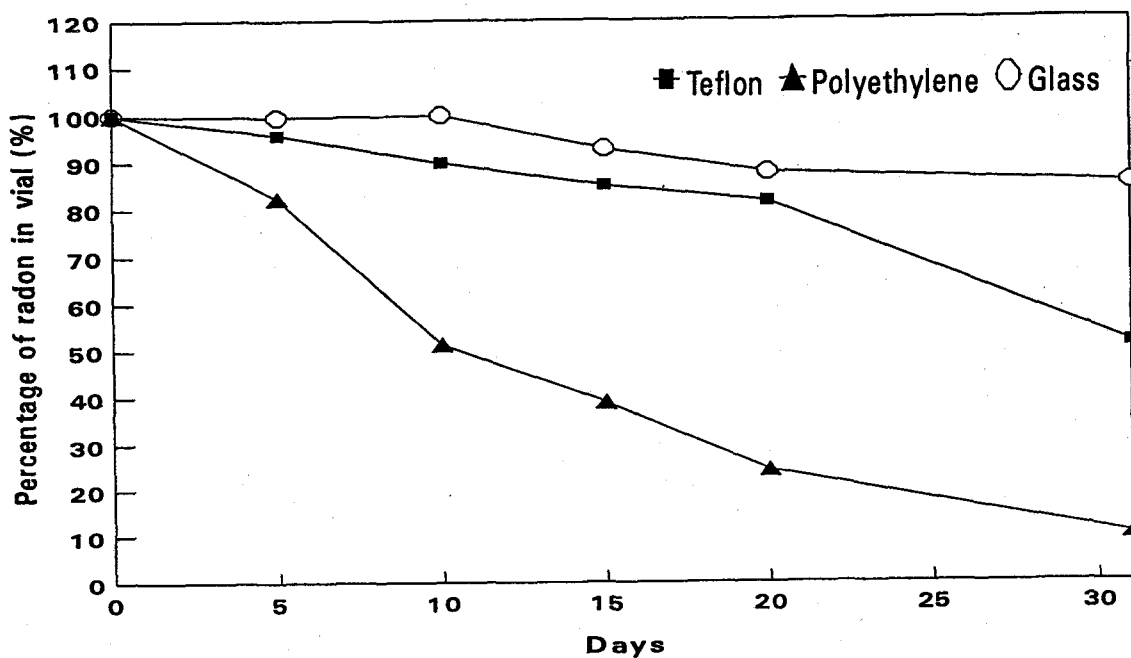


Fig. 9. Percentage of radon remaining in Teflon, polyethylene and glass vials with the lapse of time after sample preparation (toluene-based cocktail).

Table 3. Minimum detectable activity(MDA) at 95% confidence level.

LSC cocktail	Vial type	MDA(Bq / ℓ) T _b =T _s =60min	MDA(Bq / ℓ) T _b =T _s =200min
α and β window			
Optiphase	Gkass	1.38(27.9)	0.74(26.9)
Hisafe 3	Teflon	0.88(10.7)	0.46(0.08)
α window			
Optiphase	Glass	0.41(0.73)	0.23(0.82)
Hisafe 3	Teflon	0.30(0.34)	0.17(0.40)
Toluene based cocktail	Glass	0.079(0.008)	0.043(0.0015)
	Teflon	0.054(0.001)	0.024(0.002)

() : Background count rate [cpm].

T_b : Background counting time.

T_s : Sample counting time.

한 가스 유실현상은 표2에서 알수 있듯이 밀봉이 잘되는 유리용기의 경우가 테프론이나 폴리에틸렌 용기에 비해 계측효율 감소가 다소 적은 것을 알 수 있다.

시료용기별 ²²²Rn에 대한 안정도 검토

²²²Rn 분석시 형광체의 휘발성에 의해 측정용기로부터 Rn이 유실될 가능성이 많기 때문에 적절한 측정용기의 선정이 매우 중요하다. 따라서 측정용기로부터 Rn의 유실여부를 확인하기 위하여 유리용기, 테프론용기 및 폴리에틸렌용기등 3가지 측정용기를 이용하여 형광체의 종류별로 시간경과에 따른 Rn농도 변화를 검토하였다. 휘발성이 낮은 Optiphase HiSafe3 형광체를 사용한 경우 그림8과 같이 유리, 테프론, 폴리에틸렌용기 순으로 시료용기로부터의 Rn 유실에 대한 안정도를 보였으며 ²²²Rn의 분석오차를 약 10%까지 허용한다면 유리용기 및 테프론용기에서는 약 30일 까지도 ²²²Rn의 농도가 거의 변화하지 않지만 폴리에틸렌용기의 경우에는 안정도가 약 20일까지 유지된다고 볼 수 있다. 한편, 툴루엔계열 형광체를 사용할 경우는 그림9에서 보는 것처럼 Optiphase HiSafe3 형광체에 비하여 각 시료용기에서의 Rn에 대한 안정도가 훨씬 떨어지는 것을 알 수 있다. 이것은 툴루엔의 휘발성에 의한 것으로 ²²²Rn의 분석오차를 10%정도 허용하는

경우 유리용기는 30일, 테프론용기는 20일까지 안정하며 폴리에틸렌용기는 불과 3일정도 밖에 안정도를 유지하지 못하였다.

계측조건별 검출하한치

형광체, 시료용기 및 계측시간에 따른 검출하한치(Minimum detectable activity: MDA)를 검토하였으며 검출하한치는 아래와 같은 식을 이용하여 계산하였다[16, 17].

$$MDA = \frac{4.66 \left(\frac{R}{t_b + t_s} \right)^{1/2}}{E \times V \times 60} (Bq/L)$$

R = 백그라운드 계수율 (cpm)

t_b = 백그라운드 계측시간(분)

t_s = 시료계측시간(분)

E = α 와 β-선의 총 피크영역 또는 α-선만의 피크영역에서의 계측효율

V = 시료량(ℓ)

α-선 피크영역에서의 백그라운드 계수율은 표3에서도 알수 있듯이 α 와 β-선을 포함한 전체 피크영역에서의 백그라운드 계수율에 비하여 훨씬 낮은 값을 보이고 있다. 이는 우주선, 광자, X-선, 컴프톤전자 등에 의한 β-선 스펙트럼상에 나타나는 백그라운드 때문이며, 특히 유리용기의 경우 1.3MeV 의 β-선을 방출하는 ⁴⁰K이 재질중에 존재하기 때문에 전체 영역에서의 백그라운드 계수율이 높게 나타난다. Optiphase HiSafe3 형광체를 사용한 경우 계측시간 60분에서 α 와 β-선의 전체 피크영역에서 검출하한치는 유리용기와 테프론용기에서 각각 1.38, 0.88Bq / ℓ 였고, α-선만의 피크영역에서는 각각 0.41, 0.30Bq / ℓ 로서 ²²²Rn 분석의 경우 α 와 β-선 전체 피크영역보다 α-선 피크영역에서 분석한다면 보다 낮은 농도까지 분석이 가능하며, 유리용기의 경우보다 테프론용기의 경우 검출하한치가 낮은 것을 알 수 있다. 한편, 툴루엔계열 형광체를 사용한 경우는 Optiphase HiSafe3 형광체에 비해 6배 정도 낮은 검출하한치를 보였으며 이는 툴루엔계열 형광체의 유기상에 ²²²Rn이외에 백그라운드를 증가시키는 다른 방해핵종이 존재하지 않기 때문이다. 툴루엔계열 형광체를 사용한 경우 계측시간 60분에서 α-선 피크영역에 대한 검출하한치는 유리용기와 테프론용기에서 각각 0.079, 0.054Bq /

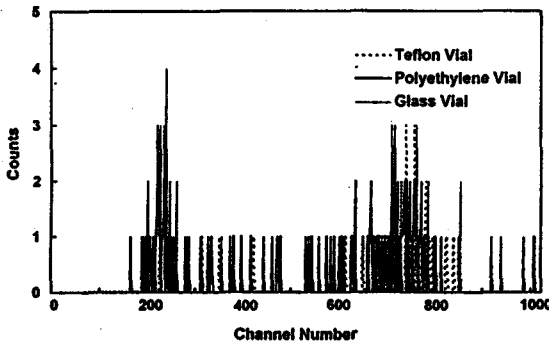


Fig. 10. The alpha spectra of background samples in Optiphase HiSafe 3 cocktail.

로서 특히 테프론용기를 사용한 경우에 매우 낮은 값을 나타내었다. 그러나, 틀루엔계열 형광체를 사용한 경우 앞서 언급한 바와 같이 용기로부터의 Rn의 유실 가능성이 있으므로 세심한 주의가 필요하다. 따라서 환경감시를 목적으로 다수의 시료를 손쉽게 처리해야 하는 경우에는 휘발성이 낮은 형광체와 백그라운드가 낮은 테프론용기를 사용하는 것이 적합하다고 판단된다.

그림10은 Optiphase HiSafe3 형광체와 질소가스를 이용한 버블링 방법으로 ²²²Rn를 완전히 제거한 증류수를 백그라운드 시료로 사용하여 α-선 피크영역에서 얻어진 시료용기별 백그라운드 스펙트럼이다. 유리용기의 백그라운드 계수율이 테프론용기 및 폴리에틸렌용기에 비하여 높았으며 이러한 현상은 유리용기 재질중에 미량 존재하는 우라늄, 토륨과 같은 α 핵종에 의한 것이며 이들 백그라운드는 유리용기 표면을 통과하면서 일부 에너지를 잃어 에너지가 낮은 저채널쪽으로 이동되어 나타나는 것을 알 수 있다[18].

지하수 및 온천수중 ²²²Rn의 농도분포 조사

²²²Rn농도는 적산계산법을 이용하여 다음식으로부터 구하였다.

$$C = \frac{R_s - R_B}{E \times V \times 60 \times f} \text{ (Bq / } \ell \text{)}$$

C = ²²²Rn 농도 (Bq / ℓ)

R_s = α-선 피크영역에서의 시료에 대한 계수율 (cpm)

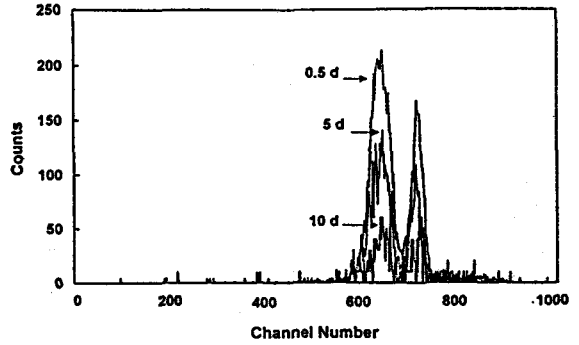


Fig. 11. The alpha spectra of Rn-containing groundwater in Optiphase HiSafe 3 at different dates after sample preparation.

R_B = α-선 피크영역에서의 백그라운드 계수율 (cpm)

E = α-선 피크영역에서의 계측효율

V = 시료량(ℓ)

$$f = e^{-\frac{-0.693t}{3.82}}$$

t = 시료채취일로부터 계측 중앙시간까지의 경과시간(일)

Rn을 포함한 지하수를 이용하여 시료조제후 0, 5, 10일이 지난 시점에서 각각의 α-선 스펙트럼을 그림11에 나타내었다. ²²²Rn와 그의 α-선 딸핵종들의 피크가 시간경과에 따라 감소하는 것을 알 수 있으며 이러한 시간경과에 따른 감소율로부터 α-선 피크영역에 나타난 피크가 ²²²Rn 피크임을 확인하였다. 또한, ²²²Rn는 3.82일의 짧은 반감기를 가지고 있음을 고려하여 시료채취후 가능한 신속히 계측을 실시해서 ²²²Rn농도가 높게 유지되게 함으로써 계측의 신뢰성을 높일 수 있었다.

표4, 5는 대덕 연구단지 주변의 13개 지하수 및 전국 일부지역의 온천수중 ²²²Rn의 농도를 조사한 결과를 나타낸 것이다. 지하수중 ²²²Rn는 53.3-336Bq / ℓ의 농도분포를 나타내었다. 본 연구에서 조사된 지하수중 ²²²Rn 농도는 미국 동부지역(2.5-63 Bq / ℓ)보다는 높지만 서부지역 (0.8-2200 Bq / ℓ)의 농도에 비해 낮은 값을 보이고 있다[19]. 이는 ²²²Rn가 천연 우라늄으로부터 생성되는 핵종으로 각 지역의 지각조성에 따라 큰 영향을 받기 때문으로 판단된다. Saito[20]에 의하면 일본 동경

Table 4. Concentration of Rn-222 in some groundwater collected at daeduk science complex, Taejon.

Sample No.	Concentration of Rn-222 (Bq / ℓ)
1	108±1.2*
2	175±2.0
3	96.2±1.2
4	116±1.3
5	102±1.0
6	151±1.5
7	134±1.5
8	336±5.0
9	104±1.0
10	220±2.3
11	162±1.5
12	53.3±0.7
13	155±1.2

* : Counting Error(1 σ)

Table 5. Concentration of Rn-222 in hot spring water.

Sample No.	Concentration of Rn-222 (Bq / ℓ)
1	26.8±0.60*
2	3.57±0.22
3	85.1±0.85
4	11.3±0.34
5	3.34±0.20
6	59.3±0.59
7	108±1.0

* Counting error (1 σ)

및 주변지역의 지하수중 ^{222}Rn 의 농도는 화강암 지질의 경우 30-290Bq/ℓ, 우라늄 광산 지대는 170-860Bq/ℓ, 퇴적암 지질은 0.5-45Bq/ℓ 그리고 Ra 광천수지역은 300Bq/ℓ 이상의 농도분포를 나타내고 있다고 보고하고 있다. 본 연구에서 얻어진 지하수중 ^{222}Rn 의 농도는 일본의 화강암 지질에서 조사된 값과 매우 유사한 농도범위를 보이는 것을 알 수 있다.

한편, 온천수중 ^{222}Rn 의 농도는 3.34-85.1Bq/ℓ

범위로서 지하수에 비해 낮은 농도분포를 나타내었다. 온천수중 ^{222}Rn 의 농도가 지하수에 비해 낮은 이유로는 채취된 온천수는 지하로부터 직접 흘러나오는 온천수가 아닌 일반대중이 사용하는 온천탕의 물로서 상당 시간 대기중에 노출되어 있어 ^{222}Rn 가 증발되었을 가능성과 지하의 온천수 원액이 온천탕에 공급되기전까지 저장탱크에서의 저장시간 및 배관에 머무는 시간등에 의해 반감기가 짧은 ^{222}Rn 가 붕괴되어 방사능 농도가 감소한 것으로 추측된다.

결 론

극저준위 액체섬광계수기를 이용하여 물시료중 ^{222}Rn 의 신속 측정을 목적으로 최적 계측조건을 검토하여 실제 지하수 및 온천수중 ^{222}Rn 의 분석에 응용하였다.

α 및 β -선 핵종분리를 위한 최적 PSA준위는 Optiphase HiSafe3 형광체를 이용한 경우 110이였으며, 톨루엔계열 형광체에서는 90이였다. α -선 피크영역에서의 계측효율은 Optiphase HiSafe3 형광체를 사용한 경우 유리용기와 테프론용기에서 각각 282.2%와 271.6%였으며, 톨루엔계열 형광체를 사용한 경우는 각각의 용기에서 262.3%와 247.5%였다.

^{222}Rn 에 대한 측정용기의 안정도를 검토한 결과 Optiphase HiSafe3 형광체에서는 유리용기 및 테프론용기의 경우 약 30일 정도까지 ^{222}Rn 의 안정한 분석이 가능하였고, 톨루엔계열 형광체를 이용한 경우에는 유리용기, 테프론용기, 폴리에틸렌용기에서 각각 30일, 20일, 3일의 안정도를 보였으며 전체적으로 Optiphase HiSafe3 형광체에 비해 안정도가 떨어졌다. 따라서, ^{226}Ra 를 분석하는 경우처럼 한달간의 방치 기간이 필요한 경우에는 유리용기 및 테프론용기가 적합하다고 판단된다.

테프론용기를 사용하여 α -선 피크영역에서 60분간 계측할 경우 검출하한치는 Optiphase HiSafe3 형광체와 톨루엔계열 형광체에서 0.30Bq/ℓ, 0.054Bq/ℓ로 Optiphase HiSafe3 형광체에 비해 톨루엔계열 형광체의 경우 약 1/6정도 낮은 검출하한치를 나타내고 있으나, 톨루엔의 휘발성에 의한 ^{222}Rn 의 유실 가능성등을 고려하면 환경감시를 목적으로 다수의 시료를 반복 처리하는 경우에는 휘발성이 낮은 Optiphase HiSafe3 형광체가 편리하다고 판단된다.

대덕 연구단지 주변 지하수 및 전국 일부지역의 온천수중 ^{222}Rn 농도는 각각 53.3-336Bq/ℓ 와 3.34-

10.8Bq/l의 범위였으며, ^{222}Rn 는 지하 형성물질 우라늄으로부터 생성되기 때문에 지하수와 온천수 주변의 암반의 조성에 따라 상당한 농도차를 보이는데, 본 연구에서 얻어진 지하수중 ^{222}Rn 농도는 일본의 화강암 지질에서 조사된 농도와 비슷한 값을 나타내었다.

앞으로, 본 연구를 통하여 확립된 분석법을 토대로 전국의 지하수 및 온천수중 ^{222}Rn 및 ^{226}Ra 에 대한 포괄적인 조사를 실시하여 국민 건강 보호 측면에서 이들 핵종에 의한 내부 피폭선량 평가를 위한 기초자료를 확보해 나갈 계획이다.

참고문헌

1. U. S. Environmental Protection Agency, *National Primary Drinking Water Regulations for Radionuclides*, Washington, DC, U. S. Government Printing Office, EPA/570/9-91/700 (1991).
2. H. Jiang and R. B. Holtzman, "Simultaneous determination of ^{224}Ra , ^{226}Ra , and ^{228}Ra in large volume well waters", *Health Phys.*, 57, 167-189 (1989).
3. J. Michel, S. M. Willard and T. K. Philip, " γ -ray spectrometry for determination of ^{226}Ra and $^{226}\text{Radium}$ in natural waters", *Anal. Chem.* 53, 1885-1889 (1981).
4. K. Kametani, "Determination of ^{226}Ra by means of measurement of ^{222}Rn radioactivity with a proportional counter", *Radioisotopes*, 24, 59-62 (1974).
5. H. Higuchi, M. Uesugi, K. Satoh, and N. Ohashi, "Determination of radium in water by liquid scintillation counting after pre-concentration with ion-exchange resin", *Anal. Chem.*, 56, 761-763 (1984).
6. J. H. Harley, EML Procedure Manual (HASL-300).
7. G. J. Hancock and P. Martion, "Determination of Ra in environmental samples by α -particle spectrometry", *Appl. Radiat. Isot.*, 42, 63-69 (1991).
8. F. Schönhofer, "Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in mineral water and drinking water-a survey in Austria", *Analyst*, 114, 1345-1347 (1989).
9. 野口正安, "액체 신틸레이터에 의한 라돈의 방사능 측정", *Radioisotopes*, 13, 362-367 (1964).
10. E. Vitz, "Toward a standard method for determining waterborne radon", *Health Phys.*, 60, 817-829 (1991).
11. Y. Homma and Y. Murakami, "Study on the applicability of the integral counting method for the determination of ^{226}Ra in various sample forms using a liquid scintillation counter", *J. Radioanal. Chem.*, 36, 173-184 (1977).
12. D. L. Horrocks, *Application of LSC*. New York, Academic Press, 346 (1974).
13. H. Kojola, H. Polach, J. Nurmi, T. Oikari and E. Soin, "High resolution low-level liquid scintillation β -spectrometer", *Int. J. Appl. Radiat. Isotope*, 35, 949-952 (1984).
14. L. Salonen, "A rapid method for monitoring of uranium and radium in drinking water", *The Science of the Total Environment*, 130/131, 23-25 (1993).
15. J. M. Pates, G. R. Cook, A. B. Mackenzie and J. Thomson, "The relation between photomultiplier tube output pulse shapes and alpha/beta separation efficiency", in: *Proc. Int. Confer. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, Radiocarbon, 225-232, Univ. of Arizona, USA (1993).
16. IAEA: Technical Report Series, *Measurement of Radionuclides in Food and the Environment*, No. 295, 58-61 (1989).
17. B. S. Pasternack and N. H. Harley, "Detection limits for radionuclides in the analysis of multi-component gamma-spectrometer data", *Nucl. Instrum. Methods*. 91, 533-540 (1971).
18. J. Suontausta, T. Oikari and S. Webb, "A metabolite thermoplastic scintillator", in: *Proc. Int. Confer. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, Radiocarbon, 173-178, Univ. of Arizona, USA (1993).
19. J. E. Watson, Jr., J. P. Evans, and A. M. Mabry, "Analysis of ^{222}Rn concentration in North Carolina household water supplies derived from private wells", *Health Phys.*, 65, 156-160 (1993).

20. M. Saito, S. Takata, Y. Okano, Y. Koike, T. Suzuki and M. Handa, "Distribution of ground water ^{222}Rn in Tokyo and the vicinity", *Radioisotopes*, 42, 273-278 (1993).