

Study of the determination of ^{226}Ra in soil using liquid scintillation counter

Yoonhee Jung, Hyuncheol Kim[★], Kun Ho Chung and Mun Ja Kang

Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989, Yuseong, Daejeon, Korea

(Received December 23, 2016; Revised March 20, 2016; Accepted April 20, 2016)

액체섬광계수기를 이용한 토양 중 ^{226}Ra 분석 방법 연구

정윤희 · 김현철[★] · 정근호 · 강문자

한국원자력연구원 환경방사능평가실

(2015. 12. 23. 접수, 2016. 3. 20. 수정, 2016. 4. 20. 승인)

Abstract: This study presented an analytical method for detecting radium in soils using a liquid scintillation counter (LSC). The isotope ^{226}Ra was extracted from soil using the fusion method and then separated from interfering radionuclides using the precipitation method. Radium was coprecipitated as sulfate salts with barium (Ba) and then converted into $\text{Ba}(\text{Ra})\text{CO}_3$, which is soluble in an acidic solution. The isotope ^{222}Rn , the decay progeny of ^{226}Ra , was trapped in a water immiscible cocktail and analyzed by LSC. The pulse shape analysis (PSA) level was estimated using ^{90}Sr and ^{226}Ra standard solutions. The figure of merit was the highest at PSA 80, while the alpha spillover was the lowest at PSA 80. The counting efficiency was $243 \pm 2\%$ in a glass vial. This analytical method was verified with International Atomic Energy Agency (IAEA) reference materials, including IAEA-312, IAEA-314, and IAEA-315. The recovery ranged from 60–82%, while the relative bias between the measured value and the recommended value was less than 10%. The minimum detectable activity was 2.1 Bq kg^{-1} with dry mass 1 g, the background count rate of 0.02 cpm, the recovery rate of 70% and counting time of 30 min.

요약: 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter, LSC)를 이용한 토양 중 ^{226}Ra 분석 방법에 대해 연구하였다. 용융법으로 토양에서 Ra를 추출하고, $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 로 침전시켜 방해핵종과 Ra를 분리하였다. $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 를 산에 녹일 수 있는 $\text{Ba}(\text{Ra})\text{CO}_3$ 로 변환시키고, 라돈 가스를 포집할 수 있는 소수성 섬광용액과 혼합한 다음, LSC로 분석하였다. ^{226}Ra 과 ^{90}Sr 표준시료를 이용하여 최적의 PSA(Pulse shape analysis, 파형분석) 준위를 설정하였다. FOM(Figure of merit, 성능지수)이 최대이고 알파선 중첩정도가 최소로 나타나는 PSA 80을 최적값으로 결정하였다. Glass vial을 사용했을 때 계측 효율은 $243 \pm 2\%$ 이다. 본 연구에서 개발한 분석법은 IAEA-312, IAEA-314, IAEA-315를 이용하여 그 신뢰도를 평가를 하였다. 회수율은 60~82%이며, 측정값과 참고값과의 상대편의가 10% 이내였다. 최소검출농도는 토양 1 g, 바탕 계수율 0.02 cpm일 때, 회수율 70%, 계측시간 30 분을 기준으로 2.1 Bq kg^{-1} 이다.

Key words: radium-226, soil, radon emanation, liquid scintillation counter, PSA

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)+82-(0)42-868-4461 Fax : +82-(0)42-863-1289

E-mail : hckim3@kaeri.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

방사성 동위원소 라듐(Ra)은 퀴리 부부에 의해 1898년 처음 세상에 알려졌다.¹ Ra은 지구 환경에서 매우 쉽게 발견되는 천연방사성 핵종이며, 약 20 개의 동위원소를 포함한다. 주기율표상에서 2 족 원소인 Ra은 Ca과 화학적 거동이 유사하기 때문에 인체 내에 축적될 가능성이 높다.² Ra 동위원소 중 ²²⁶Ra은 반감기가 1600 년으로 길고, 딸핵종으로 ²²²Rn($T_{1/2}=3.2$ d), ²¹⁸Po($T_{1/2}=3.1$ m), ²¹⁴Po($T_{1/2}=162.3$ μ s) 등의 알파 핵종을 생성한다. ²²²Rn이 지구상에서 인간이 피폭 받는 평균 자연 방사선량 2.4 mSv의 약 54%를 기여하고 ²²⁶Ra의 딸핵종인 것을 고려할 때, 환경 중 ²²⁶Ra 분석은 중요하다.³⁻⁵ 세계적으로 천연방사성핵종에 대한 관심과 건강에 대한 우려가 점점 높아지면서, ²²⁶Ra 및 ²²²Rn에 대한 체계적인 관리의 필요성이 요구되고 있으며, 2012년 국내에서도 천연방사성핵종에 대한 국민의 안전성 확보를 위해 ‘생활 주변 방사선 안전 관리법’이 시행되면서 이에 대한 관심이 매우 높아졌다.⁶

환경 시료 중 ²²⁶Ra 분석법은 감마분광분석기 (γ -spectrometry), 알파분광분석기(α -spectrometry), 액체심광계수기(LSC)와 같은 방사분석기기를 이용한 방법이 가장 일반적이다.^{7,8} 감마분광분석법은 시료를 파괴하지 않는 간단한 전처리법이 필요하고, ²²⁶Ra 외에도 ²³⁸U, ²³²Th, ⁴⁰K 등의 천연핵종들을 동시에 분석할 수 있다. ²²⁶Ra의 감마선(186.2 keV)은 ²³⁵U에서 방출하는 감마선(185.7 keV)의 간섭을 받아 중첩 피크를 형성하기 때문에 감마분광분석법으로 ²²⁶Ra을 직접 분석하는 것은 쉽지 않다.⁹ 감마분광분석법을 이용한 ²²⁶Ra 간접 분석법은 ²²⁶Ra과 영속평형에 이른 딸핵종 ²¹⁴Pb(351.9 keV)나 ²¹⁴Bi(609.3 keV)를 분석한다. 반감기가 짧은 ²¹⁴Pb($T_{1/2}=26.8$ m)나 ²¹⁴Bi($T_{1/2}=19.9$ m)은 시편 준비 후 세 시간이 지나면 ²²²Rn과 방사평형에 도달하고, 3주가 지나면 ²²⁶Ra은 ²²²Rn과 방사평형에 도달한다. 이때, 시편용기가 라돈 가스를 완전히 가둬두지 못한다면 실제값보다 저평가되기 때문에, 이에 대한 보완책이 필요하다. 알파분광분석법은 ²²⁶Ra을 직접 분석하는 방법으로서, ²²⁶Ra, ²²⁴Ra 등의 Ra 동위원소를 측정할 수 있고, 바탕계수율이 가장 낮은 방법이다. 그러나 알파분광분석법 특성상 자가 흡수(self-absorption), 후방 산란(backscattering), 스펙트럼 중첩, 검출기 오염의 영향을 제거하기 위해, 매우 얇고 무게가 적으며 균질한 시편을 준비해야 한다. 이를 위해 순수하게 Ra 동위원소만을 정제하는 화학분리 과정이 반드시

필요하며, 최종 시편은 전기전착(electrodeposition)법으로 준비한다.⁸ LSC는 알파/베타 핵종을 동시에 분석할 수 있고, 알파선 영역에서 바탕 계수율이 매우 낮으며 알파핵종의 계측효율이 매우 높다(> 90%). 자동샘플러 기능이 포함되어 많은 양의 시료를 한 번에 처리할 수 있다. ²²⁶Ra을 직접 분석하거나, ²²⁶Ra에서 붕괴되어 생성한 ²²²Rn과 그 딸핵종을 분석하는 라돈 발산법이 있다. 직접분석법은 시료에서 Ra을 제외한 알파 핵종들이 완벽하게 제거되지 않을 경우, 실제 값보다 과평가 될 수 있다. LSC 분석 결과에서, 우라늄과 토륨 등의 알파스펙트럼이 ²²⁶Ra 및 그 딸핵종의 알파스펙트럼과 뚜렷하게 분리되지 않기 때문이다. 알파핵종 중 딸핵종을 가스형태로 생성하는 핵종은 Ra 동위원소가 유일하므로 라돈 발산법은 Ra에 대한 선택도를 향상시킬 수 있지만 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다.

토양 중 ²²⁶Ra 분석을 위한 전처리 방법으로 강산을 이용한 산분해추출법과¹⁰ NaOH, Na₂CO₃, KF, LiBO₂ 등을 용제로 사용하는 용융법이 있다.¹¹ 질산, 불산, 염산 등을 이용한 산분해추출법은 시간이 오래 걸리고, 시료 중 천연방사성핵종을 완전히 추출하기 어렵다. 토양을 구성하는 광물질 중 zircon, topaz, sillimanite, rutile 등은 산분해에 강한 특성을 보이기 때문에, 산분해 과정에서 Ra이 완전하게 추출되지 않는다.¹¹ 용융법은 시료를 완전히 분해함으로써 관심핵종의 손실을 최소화할 수 있다. 반면, 용융과정에서 알칼리성 용제를 과량 사용하고, 토양을 구성하는 모든 광물이 분해되기 때문에 시료 매질이 복잡해진다.¹² 앞서 서술한 용융법 중 LiBO₂를 용제로 사용한 방법이 상대적으로 처리 절차가 짧고 용융된 시료를 다루기 쉽다. 용액화된 시료 중 Ra은 Ba(Ra)SO₄ 침전법이나,^{13,14} TBP(tributyl phosphate)를 이용한 용매추출법¹⁵, 이온교환법^{16,17}에 의해 분리, 정제할 수 있다. 그 중 Ba(Ra)SO₄ 침전법은 U이나 Th 등의 시료 매질에서 Ra을 매우 선택적으로 분리할 수 있어서 가장 널리 사용되는 Ra 농축 방법이다. Ba(Ra)SO₄는 산에 잘 용해되지 않기 때문에 EDTA용액에 용해시킨 뒤에 LSC로 분석할 수 있다. 그러나 EDTA에 완전히 용해되지 않은 Ba(Ra)SO₄ 침전물이 시간이 지날수록 가라앉으면서 시편이 균질하지 못하게 된다.¹³ 이 방법에서는 Ra 정제 후 분석되기까지 시간이 길어질 경우, 계측 효율을 정량적으로 적용하기 어려운 단점이 있다. 한편 알파분광분석법으로 ²²⁶Ra을 분석하기 위해서는 LSC 법보다 복잡하고 많은 단계의 화학분리 절차가 필요하다. 토양 시료를 용액으로 만든 후에, U과 Th은 TBP를 이용한

용매추출법으로 분리한다. U이나 Th이 TBP 유기용매에 잘 용해되는 반면, Ra은 용해되지 않는 성질을 이용한 것이다.¹⁵ Ra은 안정동위원소가 없기 때문에, 침전법으로 Ra을 농축하기 위해서는 같은 2 족 원소로서 거동이 유사한 Ba을 운반체로 사용한다. 그러나 기술한 바와 같이, 알파분광분석용 시편은 Ra 동위원소 이외의 방해물질을 반드시 제거해야 한다. 양이온 교환수지와 1,2-cyclohexylenedinitrilotetraacetic acid monohydrate 용액을 이용하여 Ra과 Ba을 분리한다.¹⁷ 정제된 Ra 용액은 2~4 시간 정도 걸리는 전기전착 과정을 거쳐야 최종 분석용 시편을 제작할 수 있다. 화학분리 절차나 분석용 시편 제작 측면에서, 알파분광 분석법은 LSC 분석법에 비해 복잡하다는 단점을 갖고 있다.

본 연구에서 사용한 LSC는 알파/베타 핵종을 동시에 측정할 수 있는 PSA(pulse shape analysis)기능을 가지고 있다. 알파/베타 핵종은 여기 상태에서 기저 상태로 전이되면서 에너지를 방출한다. 이때 방출된 알파/베타입자는 섬광용액과 반응하여 광자를 방출한다. 알파입자에서 방출된 광자는 전자의 스핀이 같은 방향인 삼중항 상태, 베타입자에서 방출된 광자는 전자의 스핀이 다른 방향인 단일항 상태로 여기 된다. 삼중항 상태보다 단일항 상태에서 전자의 전이가 빠르게 진행되며, 그 차이 때문에 베타입자는 즉발형광에 의한 펄스, 알파입자는 지발형광에 의한 펄스를 유발한다.¹⁸ 이와 같이 시간차에 의해 발생된 펄스붕괴시간(pulse decay time)이나 펄스길이(pulse length)를 측정하여 알파/베타 핵종을 분리하는 기준을 PSA 준위라 한다. PSA 준위가 높아지면 알파선(alpha spectrum)이 베타선(beta spectrum)으로 분석되고 이와 반대로 PSA 준위가 낮아지면 베타선이 알파선으로 분석되는 현상이 발생한다. 전자를 베타선 중첩정도(beta spillover, %)라 하고, 후자를 알파선 중첩정도(alpha spillover, %)라 한다. 그러므로 LSC를 이용한 알파 핵종 분석에서, 최적의 PSA 준위를 설정하는 것은 매우 중요하다.¹⁹

이 연구에서, 알파선 영역의 바탕계수율이 낮고 높은 계측효율을 보이는 LSC를 이용하여 ^{226}Ra 의 최적 분석조건을 검토하였다. 토양 시료 중 Ra을 분리하기 위한 기존의 화학분리 과정을 LSC 분석에 맞도록 적용하였다. 토양 중 Ra은 용용법으로 완전히 추출되고, 침전법으로 Ra을 분리하였다. Ra에 대한 선택도가 높은 라돈발산법으로 ^{226}Ra 을 분석하였다. IAEA에서 배포한 표준물질(reference material)을 대상으로, 참고값

(recommended value)과 측정값을 비교한 상대편의를 평가하여 본 분석법을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 시약은 분석 등급(analytical grade)의 LiBO_2 , LiBr , BaCl_2 , K_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 이고 Sigma-aldrich사와 Merck millipore사에서 각각 구매하였다. 초순수(MilliQ-Plus 18 M Ω)를 이용하여 각 시약을 희석하였다. PSA 준위 설정을 위한 ^{90}Sr 과 계측효율 측정을 위한 ^{226}Ra 표준용액은 미국표준기술원(NIST, National Institute of Standards and Technology)에서, 추적자로 사용한 ^{133}Ba 은 Eckert & Ziegler에서 각각 구매하였다. 전처리를 위해 자동용융장치 K2 PRIME (Katanax, Canada)을 이용하였다. 토양 시료에서 화학분리된 ^{226}Ra 은 물에 섞이지 않는 섬광용액(Maxilight, Hidex)과 혼합한 뒤에, LSC (Quantulus 1220, Perkin Elmer)로 분석되었다. LSC 분석용 시료 용기는 20 mL potassium free glass vial (Wheaton, USA)을 사용하였다. 회수율 측정을 위한 ^{133}Ba 표준시료는 ^{133}Ba 표준선원 4 Bq을 20 mL glass vial에 넣은 뒤, 총 부피가 10 mL 되도록 0.05 M HNO_3 을 넣고 섬광용액 10 mL를 혼합하였다. 화학 분리 후 준비된 LSC 분석용 시편은 ^{133}Ba 표준시료와 함께 감마분광분석기 (HPGe, ORTEC Advanced Measurement Technology Inc, Oak Ridge, USA)로 측정하여 회수율을 평가한다.

토양 중 ^{226}Ra 분석법의 타당성 평가를 위해 ^{226}Ra 의 참고값(recommended value)을 가지고 있는 IAEA-312 (stream sediment), IAEA-314 (soil), IAEA-315 (marine sediment)를 사용하였다. IAEA 시료의 ^{226}Ra 참고값은 인증값(certified value)은 아니지만 여러 실험실의 교차분석을 통해 95 % 신뢰수준의 범위에서 제시되었다.²⁰⁻²²

2.2. 시료 전처리

110 °C에서 토양 시료를 밤새 건조하였다. 건조한 시료를 용융하여 완전한 용액으로 만들었다. 건조시킨 시료 1 g, LiBO_2 1.2 g과 LiBr 0.25 g을 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고, 자동용융장치로 옮긴다. 시료를 용융하기 30 분 전에, 장비를 700 °C 까지 미리 예열시킨다. 1000 °C에서 완전한 용융이 이뤄지고 용융 과정은 약 30 분 걸린다(Fig. 1). 용융된 시료는 장치 내에서 0.5 M HNO_3 100 mL가 들어있는 Teflon 비이

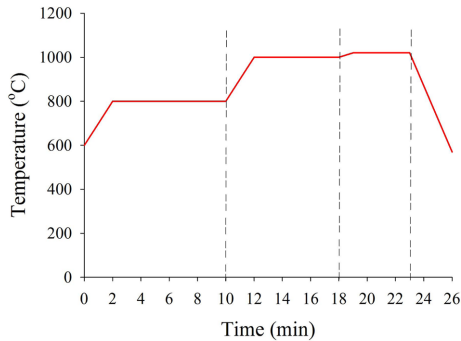


Fig. 1. Temperature profile in fusion.

Table 1. Solubility product values of divalent sulfate (at 25 °C)

	K_{sp}		K_{sp}
BaSO ₄	1.08×10^{-10}	CaSO ₄	4.93×10^{-5}
RaSO ₄	3.66×10^{-11}	SrSO ₄	3.44×10^{-7}
PbSO ₄	2.53×10^{-8}		

커에 부어져 완전히 용해된다.

2.3. 화학 분리

용융된 시료 중 Ra는 침전법을 이용하여 분리한다. Ra는 안정동위원소가 존재하지 않기 때문에, 화학적 거동이 매우 유사한 Ba과 함께 Ra을 공침시킨다. 용융을 이용한 전처리 방법은 짧은 시간이 필요한 반면, 토양 시료를 구성하는 모든 원소를 이온화시켜 방해 요인을 증가시킨다. Ra을 sulfate 염으로 침전시켜, 시료에서 분석에 방해가 되는 핵종들과 Ra을 분리 한다. Ba과 Ra의 sulfate 염에 대한 용해도곱 상수(K_{sp} , solubility product)는 각각 1.08×10^{-10} , 3.66×10^{-11} 으로 매우 낮아, 다른 2 족 원소들에 비해 쉽게 침전한다(Table 1).²³ 생성된 Ba(Ra)SO₄은 보통의 산에서 용해되지 않기 때문에, 복분해(Metathesis) 반응을 이용하여 산에 녹을 수 있는 Ba(Ra)CO₃ 형태로 바꾸었다.²⁴ 본 연구에서 사용한 토양 중 Ra 화학 분리법의 모식도를 Fig. 2에 나타냈고, 각 절차를 아래에 서술하였다.

- 분리 절차 -

1. 용융된 시료에 Ba 용액 1 mL($10 \text{ mg of Ba mL}^{-1}$)을 넣는다.
2. 회수율 측정을 위한 ¹³³Ba 4 Bq을 넣는다.
3. H₂SO₄ (98%) 10 mL를 넣고 30 분간 혼합하여 Ba(Ra)SO₄ 침전시킨다.

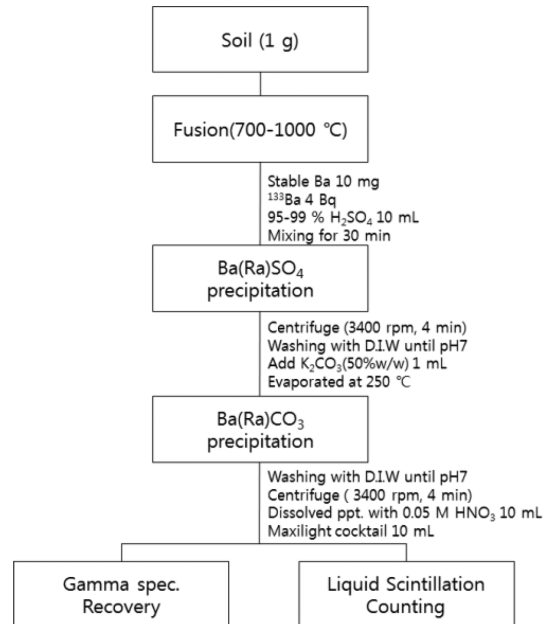


Fig 2. Counting rate of ²²⁶Ra standard sample with time.

4. 초순수를 침전물과 혼합하여 원심분리 한 뒤에 상등액을 제거한다. 이 과정은 남아있는 sulfate 이온을 제거하기 위한 것으로서 상등액의 pH가 7이 될 때까지 반복한다.

5. K₂CO₃ (50 % w/w) 1 mL를 넣고 250 °C에서 가열하여 증발건고시킨다.

6. 초순수를 5의 침전물과 혼합하여 원심분리 한 뒤에 상등액을 제거한다. 상등액의 pH가 7이 될 때까지 반복한다.

7. Ba(Ra)CO₃을 0.05 M HNO₃ 10 mL로 용해하고 섬광용액 10 mL와 혼합한다.

8. 감마분광분석을 통해 회수율을 측정한다.

9. LSC를 이용하여 ²²⁶Ra의 농도를 구한다.

2.4. 표준시료 준비

LSC에서 최적의 PSA 준위와 계측효율을 설정하기 위하여, ²²⁶Ra 표준선원 1 Bq과 ⁹⁰Sr 표준선원 8 Bq을 사용하였다. 각 표준선원을 20 mL glass vial에 옮긴 뒤, 최종 부피가 10 mL 되도록 0.05 M HNO₃을 혼합하였다. ²²⁶Ra 표준시료의 경우, 30 분 이상 질소 가스를 불어 넣어, 이미 존재하고 있는 ²²²Rn를 완전히 제거하였다. 섬광용액 10 mL를 혼합한 다음 LSC로 분석하였다. 마당시료는 0.05 M HNO₃ 10 mL와 섬광용액 10 mL를 혼합하여 준비하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. LSC 분석 조건

²²⁶Ra은 방사 붕괴를 하면서 ²²²Rn, ²¹⁸Po, ²¹⁴Po의 알파 핵종과 ²¹⁴Pb(T_{1/2}=26.8 m), ²¹⁴Bi(T_{1/2}=19.9 m)의 베타 핵종을 생성한다. ²²²Rn 이하의 딸핵종은 반감기가 짧아 약 세 시간이 지나면, 모핵종 ²²²Rn과 방사평형을 이룬다. 알파/베타 동시 분석이 가능한 LSC로 ²²⁶Ra를 분석하면, 알파선과 베타선을 동시에 관측할 수 있다(Fig. 3). 라돈발산법에서 ²²⁶Ra의 알파스펙트럼은 ²²²Rn, ²¹⁸Po, ²¹⁴Po의 알파선에 의해 나타난다. 분리 후 세 시간이 지나면, ²²²Rn과 딸핵종 ²¹⁸Po, ²¹⁴Po은 방사평형에 이른다. LSC의 알파선 계측효율이 거의 100%인 것을 생각하면, 라돈발산법에서 ²²⁶Ra의 계측효율은 300%에 이를 수 있다. 그러나 시편 특성이나, PSA 준위 등을 고려하면 실제로 300% 이하의 계측효율을 얻게 된다. 계측효율은 식 (1)로 결정하였다.

$$\epsilon = \frac{N_{net}}{A_{Ra226}(1 - \exp^{-\lambda t_{m \rightarrow s}})} \quad (1)$$

N_{net} : net count rate(cps)

A_{Ra226} : ²²⁶Ra activity(Bq)

λ : decay rate of ²²²Rn(d⁻¹)

t_{m→s} : time period from separation to measurement(d)

PSA 준위에 따라, ²²⁶Ra의 베타 딸핵종인 ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi에 의한 알파선 중첩 가능성이 있다. 모핵종 ²²²Rn과 평형을 이룬 ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi는 항상 ²²²Rn과 일정한 비율로 계측되기 때문에, LSC의 계측효율에 알파선 중첩정도가 이미 반영되어 있다. 따라서 이 경우, ²²²Rn의 베타 딸핵종의 알파선 중첩정도를 고려할 필

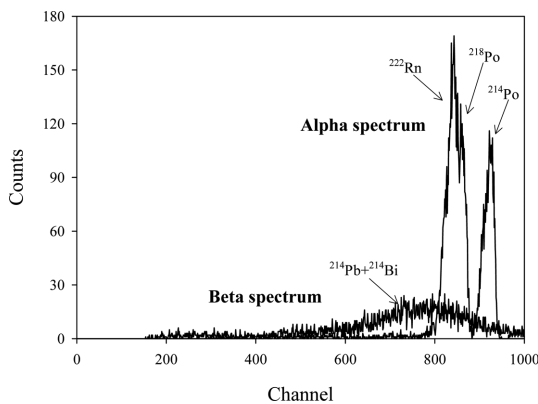


Fig. 3. Alpha/beta spectrum of ²²⁶Ra standard sample.

요는 없다. 최적의 PSA 준위를 결정하기 위해, 바탕 시료와 ²²⁶Ra 표준시료를 이용하여 PSA 준위별 FOM을 평가하였다(식 2).

$$FOM = \frac{\epsilon^2}{N_B} \quad (2)$$

ε : 계측효율(%)

N_B : 바탕 계수율(cpm)

PSA 준위가 낮을수록 알파선 영역(alpha window)에서 바탕 계수율이 높아진다(Fig. 4-a). 이것은 glass vial에 포함된 ⁴⁰K이 방출하는 베타선의 일부가 알파선으로 중첩되었기 때문이다. 낮은 PSA 준위에서, ²¹⁴Pb와 ²¹⁴Bi의 베타선 일부가 알파선으로 측정되었기 때문에 알파선 영역의 계측효율이 높게 나타난 반면, PSA 준위가 높아질수록 ²²²Rn을 포함한 알파핵종의 알파선 일부가 베타선 영역으로 중첩되었기 때문에 계

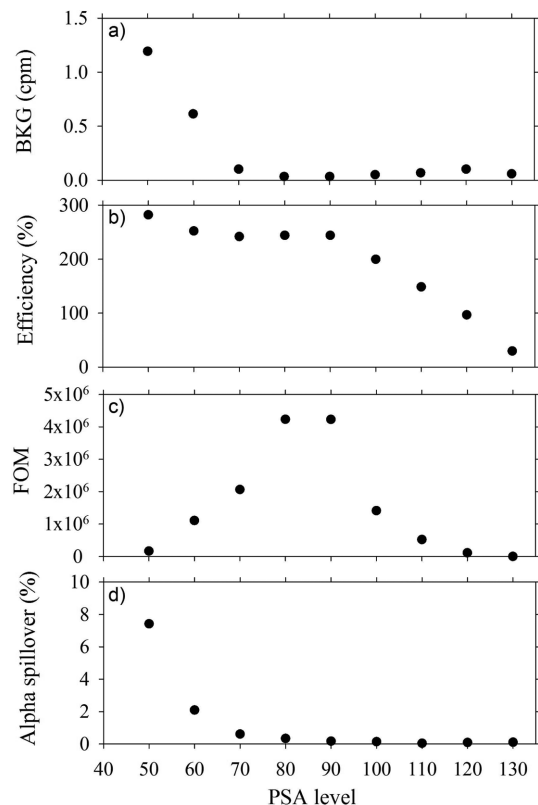


Fig. 4. Optimum PSA level a) count rate of blank sample in alpha window, b) counting efficiency of ²²⁶Ra standard sample in alpha window, c) figure of merit, d) alpha spillover of ⁹⁰Sr standard sample.

측효율이 점점 감소한다(Fig. 4-b). 바탕 계수율이 낮고, ^{222}Rn 을 포함한 ^{218}Po , ^{214}Po 의 계측효율이 높을수록 FOM 값이 크고, 최대 성능을 보인다. 그 결과 PSA 80, 90 범위에서 최대 FOM 값을 보였다(Fig. 4-c).

본 분석법은 Ra를 Ba과 함께 sulfate염, carbonate염으로 침전시키는 과정을 포함한다. Ra과 같은 2 족 원소인 Ca이나 Sr도 함께 침전된다. 만약 시료에 ^{40}Ca 이나 ^{90}Sr 과 같은 베타 핵종이 포함되어 있다면, 본 분석법으로 ^{40}Ca 과 ^{90}Sr 을 완벽하게 분리하기는 어렵다. 앞서 실험방법에서 준비한 ^{90}Sr 표준시료를 PSA 별로 측정된 다음, 알파선 중첩정도를 Fig. 4-d에 나타냈다. PSA 70 이상에서, 알파선 중첩정도가 0.5% 이하인 것이 확인되었다. 즉, PSA 80에서, 최대의 FOM 값과 최소의 알파선 중첩정도를 보인다. 따라서 화학 분리 과정에서 2 족의 베타핵종이 Ra과 함께 남아 있더라도, 본 연구의 Ra 분석법은 그 영향을 제거할 수 있다.

PSA 80 일 때, ^{222}Rn 과 그 딸핵종의 알파선 스펙트럼이 나타나는 720~970 channel과 전체 channel에서 바탕 계수율은 각각 0.02 ± 0.03 cpm과 0.30 ± 0.15 cpm으로 계측되었다. 720~970 channel과 전체 channel 사이에서 각각 $243 \pm 2\%$, $253 \pm 2\%$ 으로 나타났다. 바탕 계수율과 계측효율의 최소검출농도에 대한 기여도를 비교하면, 바탕 계수율의 기여도가 더 높다. 그러므로 더 낮은 바탕 계수율을 갖는 720~970 channel을 ROI(region of interest)로 설정하였다. 추적자로 사용한 ^{133}Ba 의 감마선은 저에너지영역대의 알파스펙트럼으로 검출되며, 이는 100~700 channel에 해당한다. 그러므로 720~970 channel의 ROI는 추적자로 사용한 ^{133}Ba 의 영향을 배제할 수 있는 영역이다.

시간에 따른 ^{226}Ra 표준시료의 LSC 계수율을 그래프로 나타냈다(Fig. 5). 20 일째 측정된 계수율은 ^{226}Ra 과 ^{222}Rn 이 영속평형이 된 이후의 계수율의

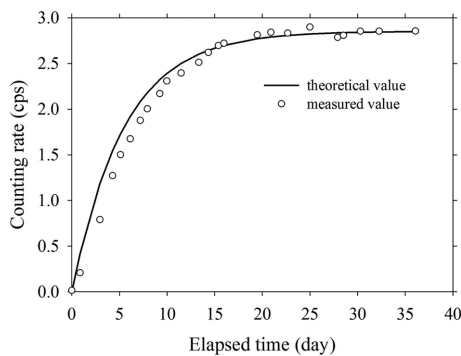


Fig 5. Counting rate of ^{226}Ra standard sample with time.

97%에 도달하였다. 그러므로 분리 후 약 20 일이 지나 분석하여도 최대의 계수율을 얻을 수 있다. 또한 이는 본 분석법이 ^{224}Ra 과 ^{226}Ra 을 구별하지 못하는 단점을 극복할 수 있도록 도와준다. 시료 중 ^{232}Th 농도가 높을 경우, ^{232}Th 계열인 ^{224}Ra 이 존재할 수 있다. ^{224}Ra 은 붕괴하면서 ^{220}Rn 을 생성한다. 이것이 ^{226}Ra 분석 결과가 과평가 될 수 있는 요인이 된다. 그러나 ^{224}Ra 의 반감기가 3.6 일로 짧기 때문에, 약 20 일이 지나면 ^{224}Ra 의 98% 이상이 붕괴된다. ^{220}Rn 의 반감기가 55 초로서, ^{224}Ra 가 모두 붕괴되면 더 이상 ^{226}Ra 분석에 영향을 주지 않는다.

톨루엔 계열의 섬광용액을 사용한 경우, 톨루엔의 휘발성으로 인해 라돈 가스가 용기 밖으로 빠져나가 계수율이 감소한다.¹⁹ 이 연구에서 사용한 섬광용액은 Diisopropyl naphthalene (DIN) 계열로 톨루엔에 비해 용기와의 반응성이 약하다. Fig. 5에서, ^{222}Rn 의 생성율을 고려한 기대값(theoretical value)과 측정값(measured value)의 변화가 일치하며, 30 일이 지나도 계수율의 감소가 나타나지 않았다. 이는 라돈 가스가 용기 밖으로 빠져나가지 않는 것을 의미한다.

3.2. IAEA 표준시료 중 ^{226}Ra 분석

3.2.1. ^{226}Ra 방사능 농도

본 분석법의 신뢰도 평가를 위해 IAEA-312, IAEA-314, IAEA-315를 이용하였다. 약 1 g의 시료를 3 개씩 준비하여 전처리부터 LSC 분석까지 동일한 방법으로 실험하였다. 각 시료 중 ^{226}Ra 방사능 농도는 식 (3), (4)과 같이 계산되었다.

$$A = \frac{N_{\text{net}}}{\varepsilon \times R \times f \times W_{\text{emp}}} \quad (3)$$

A : activity concentration of ^{226}Ra (Bq kg⁻¹)

N_{net} : net count rate(cps)

ε : counting efficiency

R : recovery

f : ingrowth factor of ^{222}Rn

W_{samp} : weight of sample(g)

$$f = 1 - e^{(\lambda_{222\text{Rn}} \cdot t_{\text{m} \rightarrow \text{s}})} \quad (4)$$

$\lambda_{222\text{Rn}}$: decay rate of ^{222}Rn (d⁻¹)

$t_{\text{m} \rightarrow \text{s}}$: time period from separation to measurement(d)

Table 2에서, IAEA-312와 IAEA-315의 ^{226}Ra 농도는 각각 269 ± 32 Bq kg⁻¹ (상대편차 8%), 13.7 ± 1.8 Bq kg⁻¹ (상대편차 13%)이다. 위 결과를 IAEA-312의 참

Table 2. The analytical results of IAEA reference materials

	^{226}Ra (Bq kg $^{-1}$)		
	Reference value ^a	Measured value ^b	Recovery (%)
IAEA-312 (stream sediment)	269 ^c	264±17	80
		295±20	60
		249±20	65
	mean±1σ	269±23	
IAEA-314 (soil)	732 ^c	669±40	60
		785±46	60
		650±36	76
	mean±1σ	701±73	
IAEA-315 (marine sediment)	13.8 ^d	15.2±2.5	82
		14.1±2.7	68
		11.8±2.2	71
	mean±1σ	13.7±1.8	

^arecommended value suggested by IAEA, ^bvalue±combined uncertainty (k=1), ^creference date(30th Jan, 1988), ^dreference date (1st Jan, 1993)

고값 269(250~287) Bq kg $^{-1}$ (95 % 신뢰수준), IAEA-315의 참고값 13.8(13.0~14.6) Bq kg $^{-1}$ (95 % 신뢰수준)과 비교하면 무시할 만큼의 상대편의(< 1%)를 보인다. IAEA-314의 ^{226}Ra 농도는 701±73 Bq kg $^{-1}$ 이고, 10%의 상대편차를 보인다. 참고값 732(678~787) Bq kg $^{-1}$ (95 % 신뢰수준)과 비교하면, -4%의 상대편의를 보인다. IAEA 표준물질 중 ^{226}Ra 분석한 결과, 회수율은 평균 70% (60~82%, n=9)이다. 상대편의는 아래 식 (5)를 이용해 결정하였다.

$$B_r = \frac{V_{\text{mean}} - V_{\text{exp}}}{V_{\text{exp}}} \times 100 \quad (5)$$

V_{mean} : 분석 결과 평균값

V_{exp} : 표준시료의 기댓값

3.2.2. 불확도

불확도란 측정결과의 신뢰도를 나타내는 정량적인 지표를 말한다. 식 (3)에서, ^{226}Ra 방사능 농도의 불확도 요인은 N_{net} , ϵ , R , f , W_{smp} 이다. 불확도 전파 원리에 따라, ^{226}Ra 방사능 농도의 불확도를 아래와 같이 계산하였다.

$$\left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 = \left(\frac{u(N_{\text{net}})}{N_{\text{net}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\epsilon)}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(f)}{f}\right)^2 + \left(\frac{u(W_{\text{samp}})}{W_{\text{samp}}}\right)^2 \quad (6)$$

^{222}Rn 의 생성율을 나타내는 f 와 시료 1 g의 무게값의 상대표준불확도는 1% 이하로서 무시할 수 있다. ^{226}Ra 방사능 농도의 불확도는 계측효율, 계수율과 회수율의 불확도로 결정된다. 식 (6)을 이용하여 계산한 각 시료의 불확도를 Table 2에 나타냈다. IAEA 표준물질 분석 결과, 6~19% (k=1)의 불확도를 보였다. IAEA-315의 분석 불확도(16~19%)가 다른 표준물질에 비해 큰 이유는 ^{226}Ra 의 방사능 농도가 낮은 편인데다, 다른 표준물질과 동일한 측정시간 동안 분석하여서 계수율에 의한 불확도가 크게 나타났기 때문이다. 측정 시간을 늘림으로써, 계수율의 불확도 기여도를 줄일 수 있다.

3.2.3. 검출하한치(MDA)

최소검출농도(MDA, Minimum detectable activity)는 Currie²⁵의 식 (7)을 이용해 평가되었다. 토양 시료 1 g, 회수율 70%, 계측시간 30 분을 기준으로, ^{226}Ra 최소검출농도는 2.1 mBq g $^{-1}$ 이다. NaOH를 이용한 용융법으로 토양 시료를 전처리하고, resin으로 Ra를 화학분리한 뒤에 알파분광분석법을 적용한 Maxwell and Culligan은 시료 1 g, 계측시간 8 시간을 기준으로 1.5 mBq g $^{-1}$ 의 최소검출농도를 보고하였다.²⁶ LSC 분석법은 알파분광분석법에 비해 바탕계수율이 높지만, 계측효율이 7 배 이상 높기 때문에 비슷한 MDA 수준을 보인다. 최소검출농도를 기준으로 볼 때, 시료 처리능력이 뛰어난 LSC를 사용한 본 분석법이 더 효과적일 수 있다.

$$MDA = \frac{2.71 + \sqrt{N_B \times t}}{t \times \epsilon \times R \times W_{\text{samp}}} \quad (7)$$

N_B : 바탕 계수율(cps)

t : 계측시간(min)

ϵ : 계측효율

R : 회수율

W_{samp} : 시료량(g)

4. 결 론

토양 중 ^{226}Ra 를 분석하기 위한 전처리, 분리 방법 및 LSC를 이용한 분석법을 연구하였다. LiBO₂ 용융법으로 시료 중 Ra를 완전히 추출하였으며, Ba(Ra)SO₄ 공침법을 이용해 Ra를 방해핵종으로부터 분리하였다. ^{226}Ra 딸핵종인 ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po 를 계측하여 ^{226}Ra 의 농도를 분석하는 라돈 발산법을 LSC에 적용하였다.

이 분석법은 토양 시료 중 U, Th 등의 천연방사성핵종과 Ra를 뚜렷하게 분리할 수 있다. 시료 중 ^{224}Ra 의 농도가 높을 경우 ^{226}Ra 분석 결과가 과평가 될 수 있지만, ^{224}Ra 이 붕괴할 때까지 기다린 후 측정함으로써 ^{224}Ra 의 영향을 제거할 수 있다. 본 연구에서, LSC를 이용한 라돈 발산법을 활용하기 위해 최적의 PSA 준위를 설정하였고, 낮은 최소검출농도 도출을 위한 ROI 범위를 제시하였다. IAEA에서 제공한 토양 표준 물질을 이용하여, 분석법의 신뢰도를 검증하였다. 본 연구에서 제시한 LSC 방법의 단점은 ^{226}Ra 과 ^{222}Rn 의 방사평형까지 걸리는 시간 때문에 길어진 분석시간이다. 그러나 LSC는 감마분광분석법보다 바탕계수율이 낮고, 알파분광분석법보다 단순한 화학분리 절차가 필요하며, 자동샘플러 기능이 있어 시료처리능력이 매우 우수하다. 향후 천연방사성핵종농도 분석이 필요한 원료물질이나 공정부산물 중 ^{226}Ra 분석에 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

References

1. P. Curie and M. Curie, 'Bémont G. Sur une nouvelle substance fortement radio-active contenue dans la pechblende', *C. R. Acad. Sci. Gen.*, **127**, 1215-1217 (1898).
2. G. V. Alexander, R. E. Nusbaum and N. S. Macdonald, *J. Biol. Chem.*, **218**(2) 911-919 (1956).
3. World Health Organization, http://www.who.int/ionizing_radiation/env/en, Accessed 12 Oct 2015.
4. S. S. Oh, S. B. Koh and S. J. Yong, *J. Korean Med. Assoc.*, **55**(3), 223-229 (2012).
5. WHO, 'WHO handbook on indoor radon: a public health perspective', Switzerland, 2009
6. Nuclear Safety and Security Commission No. 2012-212(2012.6.14.), Republic of Korea.
7. C. H. Chung, 'Development of methods for the determination of $^{235,238}\text{U}$, ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in raw materials or by-products', KINS/HR-1315, KAERI-CR-529/2013 (2013).
8. G. Jia and J. Jia, *J. Environ. Radioact.*, **106**, 98-119 (2012).
9. Y. Y. Ji, K. H. Chung, J. M. Lim, C. J. Kim M. Jang, M. J. Kang and S. T. Park, *Appl. Radiat. Isot.*, **97**, 1-7 (2015).
10. H. P. Moreno, A. Absi, I. Vioque, G. Manjon and R. Garcia-Tenorio, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245**(2), 309-315 (2000).
11. R. Bonjanowski, Z. Radecki and R. Piekos, *SCI. WORLD J.*, **2**, 1891-1905 (2002).
12. H. Lee, J. M. Lim, Y. Y. Ji, K. H. Chung, M. J. Kang, G. S. Choi and J. H. Lee, *JNFCWT*, **13**(2), 113-122 (2015).
13. IAEA, 'A Procedure for the Rapid Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Drinking Water by Liquid Scintillation Counting', Vienna, Austria, (2014).
14. H. J. Woo, Y. Y. Yoon, S. Y. Cho and S. K. Chun, *J. Korean Asso. Radiat. Prot.*, **20**(4), 275-283 (1995).
15. A. Baeza, L. M. Del-Rio and A. Jimenez, *Rdiachim. Acta.*, **83**(2), 53-60 (1998).
16. A. M. Volpe, J. A. Olivares and M. T. Murrell, *Anal. Chem.*, **63**(9), 919-916 (1991).
17. G. Jia, G. Torri and R. Ocone, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **273**, 779-783 (2007).
18. Cho, J. S. 'A study of the uncertainty of ^{222}Rn concentration in ground water' Ph.D. Dissertation, Pusan National University, Geumjeong, Pusan, 2014.
19. C. K. Kim and C. S. Kim, *J. Korean Asso. Radiat. Prot.*, **20**(2), 103-115 (1995).
20. V. Strachnov, V. Valkovic, R. Zeisler and R. Dekner, 'Report on the Intercomparison Run IAEA-312: ^{226}Ra , Th and U in soil', IAEA/AL/036 (1991).
21. V. Strachnov, V. Valkovic, R. Zeisler and R. Dekner, 'Report on the Intercomparison Run IAEA-314: ^{226}Ra , Th and U in soil', IAEA/AL/038 (1991).
22. S. Ballestra, J. Gastaud, P. Parsi and D. Vas, 'Report on the Intercomparison Run IAEA-315: Radionuclides in Marine Sediment', IAEA/AL/065 (1996).
23. http://www4.ncsu.edu/~franzen/public_html/CH201/data/Solubility_product_constants.pdf, Accessed at 17 Mar 2016.
24. W. C. Burnett and W. C. Tai, *Anal. Chem.*, **64**(15), 1691-1697 (1992).
25. L. A. Currie, *Anal. Chem.*, **40**(3), 586-593 (1968).
26. S. L. Maxwell and B.K. Culligan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **293**, 149-156 (2012).