

'98 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

저준위 액체섬광계수기와 파형분석법을 이용한 수용액중 라돈-222 및 라듐-226  
분석법 연구

**A Study of the Rn-222 and Ra-226 Analysis in Aqueous Samples with a Low-Level Liquid  
Scintillation Counter and Pulse-Shape Analysis**

신현상 · 이창우 · 이명호 · 조영현 · 홍광희 · 최근식

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150번지

**요 약**

액체섬광계수기를 이용하여 수용액시료에 존재하는 라돈-222 및 라듐-226의 분석법을 수립하였다. 라돈 분석을 위해 자이렌계열 형광체 (xylene-based cocktail) 12 mL 를 사용 물시료 (10 mL) 중 라돈을 선택적으로 용매 추출하였다. 추출된 라돈을 측정용기내에서 딸핵종과의 방사 평형을위해 3시간동안 방치한 후 저준위 액체섬광계수기 (Wallac 1220 Quantulus)를 이용하여 측정하였다. 라돈-222의 측정을 위한 최적 파형분석 (PSA) 준위는 바탕시료에 대한 최소 검출하한값 (MDA)을 조사하여 설정하였다. 라듐-226 분석은 물시료중 라듐을 바륨공침법을 이용하여 분리,농축한 후 측정용기내에서 약 20일 동안의 방사평형을 거쳐 생성된 라돈-222 기체를 측정함으로써 수행하였다. 본 실험에서 얻어진 라돈-222의 검출하한값은 자이렌계열 형광체와 저분산-폴리에틸렌용기를 사용하여 50분간 측정하였을 때 알파-피크영역에서 0.24 Bq/L (6.49 pCi) 였다. 형광체에 대한 시료의 부피비, 시료용기의 형태 및 시료용기로 부터 라돈기체의 손실등이 측정치에 미치는 영향을 고찰하였다.

**Abstract**

A method for measuring Rn-222 and Ra-226 in aqueous sample using liquid scintillation counting technique has been studied. In the technique, Rn-222 was extracted easily from the water sample (10 mL) by a 12 mL of xylene based organic scintillant. The decay products of Rn-

222 remain in the water phase whilst Rn-222 was extracted into the organic phase. Before measurement the sample was stored for three hours until equilibrium is reached between Rn-222 and its alpha emitting decay products. The alpha activity from Rn-222 and its decay products were measured in a counting vial with the Wallac 1220 Quantulus liquid scintillation counter. The optimum pulse-shape discrimination (PSA) value was evaluated by using the minimum detectable activity (MDA) criterion. Ra-226 in aqueous sample was determined by coprecipitation of Ra with BaSO<sub>4</sub> using Ba-133 as a yield tracer, transferring the precipitate to carbonate form, dissolving it with 0.1 M HCl and extracting ingrowing Rn-222 into xylene based organic scintillant for counting. Minimum detectable activity (MDA) is about 0.24 Bq/L (6.49 pCi) with a 50 min. counting time at PSA level 100, in which produce the best measurement condition for the low-diffusion polyethylene vial. Experiment on the optimum sample-cocktail volume ratio, type of vial and diffusion of radon from vials were carried out.

## 1. 서론

최근들어 물시료 및 공기중에 존재하는 극미량의 라돈 (Rn) 및 라듐 (Ra) 의 분석에 대한 관심이 고조되고 있다. 미국에서는 실내 공기중에 축적된 Rn 가스가 폐암 발생률을 심각히 증가시킬 수 있다는 보고와 함께 Rn 농도의 규제치를 보다 강화해 나가고 있는 추세이다 [1]. 얼마전 국내에서도 대전지역 지하수내에 기준치를 훨씬 상회하는 농도의 방사성물질 (Rn, 우라늄(U)) 이 발견되었으며[2], 서울 지하철역내 공기중의 Rn 함량 역시 기준치 이상 존재함이 발표된 바 있어 관심이 높아지고 있다. Rn 은 무색, 무취의 기체로서 매우 낮은 화학적 반응성을 가지며, 공기보다 약 여덟 배 더 큰 밀도를 갖고 있다. 특히, Rn-222 가스는 암석, 침전층, 토양 속에 널리 분포되어 있는 고체상태의 화합물인 Ra-226 원자 (반감기 = 1602 년) 의 방사성 붕괴에 의해 만들어진 뒤 호흡이나 먹는 물을 통해 인체 속으로 흡입된다. 흡입된 Rn-222 는 짧은 반감기 (3.82 일) 로 한 달 이내에 99 % 이상이 붕괴되고 22.3 년의 반감기를 가지는 베타 방출체인 Pb-210 로 변형된다.

액체섬광계수법 (liquid Scintillation Counting Method) 은 이들 방사성물질의 분석에 매우 효과적이다. 일반적으로 수용액 시료중 Rn-222 의 분석은 젤-형태의 섬광체를 시료와 직접 혼합하거나, Rn 에 대해 용해도가 높은 소수성의 추출 섬광체를 사용하여 추출.분석할 수 있다 [3]. Ra-226 은 딸핵종인 Rn-222 방출을 통하여 간접적으로 분석될 수 있다. 바람직한 분석 방법으로는 계측시료의 준비가 용이하고 신속하게 이루어져야 하며, 시료중에 존재하는 매트릭스에 의한 방해효과가 적어야 한다.

본 연구에서는 극저준위 액체섬광계수기와 파형분석기능을 이용하여 Rn-222 의 최적 계측조건을 검토하였다. 최적 계측조건 설정을 위하여 형광체에 대한 시료의 부피비, 시료용기의 형태 및 시료용기로부터 라돈기체의 손실등이 계측치에 미치는 영향을 고찰하였다. 여기서 얻어진 결과를 토대로 극미량의 Ra-226 의 농도 측정기술을 확립하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 시약 및 기기

Rn 용매추출을 위한 자이렌계열 형광체 (xylene-based cocktail)는 섬광급 (scintillation grade)의 자이렌 1 L 에 PPO (2,5-diphenyl oxazole) 5.0 g, POPOP (1,4-bis[2-(5-phenyloxazoly)]-Benzene) 0.05 g 및 나프탈렌 0.5 g 을 혼합하여 자체 제작하였다. Rn-222 에 대한 계측효율을 구하기위해 Ra-226 표준선원 (Amersham Co.) 을 사용하였다. 라돈 함량의 계측을 위해서는 Wallac 사의 Quantlus 1220 저준위 액체섬광계수기 (Liquid Scintillation Counter: LSC) 의  $\alpha/\beta$  분리 모드를 이용하였다. 시료 용기로는 22 mL 용량의 테프론용기 (Packard Co.) 및 저분산-폴리에틸렌 용기 (Packard Co.) 를 사용하였다.

### 나. Rn-222 측정을 위한 시료 조제 및 계측

Rn-222 에 대한 계측효율 결정을 위하여 Ra-226 표준용액 (240 dpm/mL), 10 mL 를 테프론 용기 및 저분산-폴리에틸렌 용기에 각각 넣은 후 질소가스를 이용하여 버블링시켜 Ra-226 표준용액에 존재하는 잔류 Rn-222 를 완전히 제거하였다. Rn-222 이 제거된 두 측정용기에 자이렌계열 섬광용액 12 mL 를 첨가한 후 잘 혼합하였다. 이 때의 시간을 기록하고 Rn-222 가 생성되기 전에 신속히 측정하여 이 때 얻어진  $\alpha$ -선 피크 및  $\beta$ -선 피크 영역에서의 계수율을 백그라운드 계수율로 하였다. Rn-222 표준시료 조제 후 시간별로 계측을 반복하여 시간에 따른 계측효율을 조사하였다. 백그라운드와 계측효율을 고려 최적의 계측치를 내는 시료 대 섬광용액의 부피비를 결정하기 위한 실험을 실시한 결과 10 : 12 의 부피비 (시료 : 섬광용액) 에서 가장 좋은 결과를 주었다. 7 : 15 의 부피비에서는 백그라운드가 다소 낮아진 반면 계측효율이 떨어졌으며, 15 : 7 의 부피비에서는 계측효율이 높아진 반면 백그라운드가 높아졌다. 따라서 계측용 시료는 자이렌계

열 섬광용액 12 mL 를 넣은 측정용기에 수용액 시료 10 mL 를 넣고 약 2 분 동안 혼합한 후 측정기기내에서 딸 핵종과의 방사평형을 위해 3 시간 동안 방치한 후 설정된 PSA 준위에서 약 60 분 동안 계측하였다.

다. Ra-226 분석을 위한 표준시료 조제 및 분리 실험

수중에 존재하는 방해 원소들을 제거하기 위해서는 Ra 만을 선택적으로 분리시켜야 한다. 수용액에서 Ra 만을 다른 이온으로부터 분리하기 위하여 황산바륨 (barium sulfate) 공침법을 이용하였다[3]. Ra 분석을 위한 시료처리 순서는 그림 1 에 나타내었다.

### 3. 결과 및 토의

그림 2 는 저분산 폴리에틸렌 용기와 테프론 용기를 사용 각각의 시료를 조제한 후 20 일이 경과한 뒤 얻어진 Rn-222 의  $\alpha$ -스펙트럼을 나타낸다. 저분산 폴리에틸렌 용기를 사용해서 얻어진 스펙트럼에서 더 높은 분해능을 보여주었다. 라듐에 의한 피크는 관찰되지 않았다. 이는 본 실험에서 사용한 소수성 섬광용액이 수용액중 라돈만을 선택적으로 추출함을 입증한다. 그림 3 은 Ra-226 표준용액 조제 후 시간이 경과되면서 라듐의 붕괴로 생성된 라돈 농도의 증가를 보여준다. 라돈 농도(activity)는 20 일 후 약 95% 이상의 방사평형에 도달되었다. 저분산-폴리에틸렌 용기를 사용한 경우 약 22 일 이후 부터 라돈의 농도가 감소됨을 보였다. 이는 자이렌의 휘발성과 기체상태의 라돈이 용기로부터 서서히 손실되기 때문으로 저분산 폴리에틸렌 용기를 사용할 경우 약 22 일 이전에 계측을 실시하는 것이 바람직하다.

Rn-222 의 계측을 위한 최적 PSA 준위를 결정하기위해 바탕시료에 대한 최소 검출하한값 (Minimum Detectable Activity: MDA)을 조사하였다. MDA 계산을 위해 Currie 식을 사용하였다 [4]. 저분산-폴리에틸렌 용기에 대한  $\alpha$ - 및  $\beta$ -선 피크영역에서 얻어진 PSA 준위에 따른 MDA 값의 변화를 그림 3 에 나타내었다.  $\alpha$ -선 피크영역에 대하여 PSA 준위 100 에서 0.24 (Bq/L) 로 최소의 MDA 값을 주었다. 테프론 용기를 사용한 경우에는 PSA 준위 110 에서 0.08 (Bq/L) 로 최소의 MDA 값을 주었다. 한편  $\beta$ -선 피크영역에 대해서는 PSA 준위에 따른 MDA 값의 변화에 큰 차이를 보이지 않았다.

위에서 설정된 PSA 준위에서 서로 다른 두 용기에 대하여 계측효율을 조사하였다. 저분산-폴리에틸렌 용기를 사용했을 경우  $\alpha$ - 및  $\beta$ -선 피크 영역 모두에서 테프론 용기를 사용했을 때보다 높은 계측효율을 얻었다.  $\alpha$ -선 피크영역에 대해 얻어진 평균 계측효율은 저분산-폴리에틸렌 용기를 사용한 경우  $250 \pm 5\%$ , 테프론 용기를 사용한 경우  $238 \pm 4\%$  으로 얻어졌으며, Po-214 피크 영역 (채널 수 800 – 870) 에서의 계측효율은 각각 저분산-폴리에틸렌 용기에서  $77 \pm 2\%$ , 테프론 용기에서  $62 \pm 2\%$  로 나타났다.

#### 4. 결론

극저준위 액체섬광계수기를 이용한 수용액 시료중 Rn-222 및 Ra-226 분석을 위한 최적 계측조건을 설정하였다. 측정용기에 따른 계측조건을 검토한 결과 본 실험조건에서 저분산-폴리에틸렌 용기를 사용했을 때 테프론 용기를 사용했을 경우에 비해 더 높은 분해능과 계측효율을 얻을 수 있었으며, 시료 조제 후 약 20 일 (약 95% 이상 방사평형 도달) 의 경과 시간 뒤에 계측을 실시함으로써 저분산-폴리에틸렌 용기를 통한 Rn-222 기체의 손실을 피할 수 있었다. 따라서 환경시료중 Rn-222 및 Ra-226 의 분석시 저가의 저분산-폴리에틸렌 용기를 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다. 바탕시료에 대한 최소 검출하한값을 조사함으로써 Rn-222 의 계측을 위한 보다 정확한 최적 과형분석 준위를 결정할 수 있었다.

앞으로 본 연구를 통하여 확립된 분석법을 토대로 수용성 환경시료 중 Rn-222 및 Ra-226 에 대한 포괄적인 조사를 실시하고자 한다

#### 5. 참고문헌

- [1]. S.Y. Lee “Risk of Naturally Occuring Radionuclides in Drinking Water”, in *Private Communication* (1998).
- [2]. J. H. Han and K. H. Park, “Abundances of Uranium and Radon in Groundwater of Taejeon Area”, *Econ. Environ. Geol.*, **29**, 589 (1996).
- [3]. E. L. Cooper, R. M., Brown and G. M. Milton, “Determination of  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in Environmental Waters by Liquid Scintillation Counting”, *Environ. Inter.*, **14**, 335 (1998)
- [4]. L. Currie, “Limits of Qualitative Detection and Quantitative Determination”, *Analyt. Chem.*, **40**, 586 (1968)

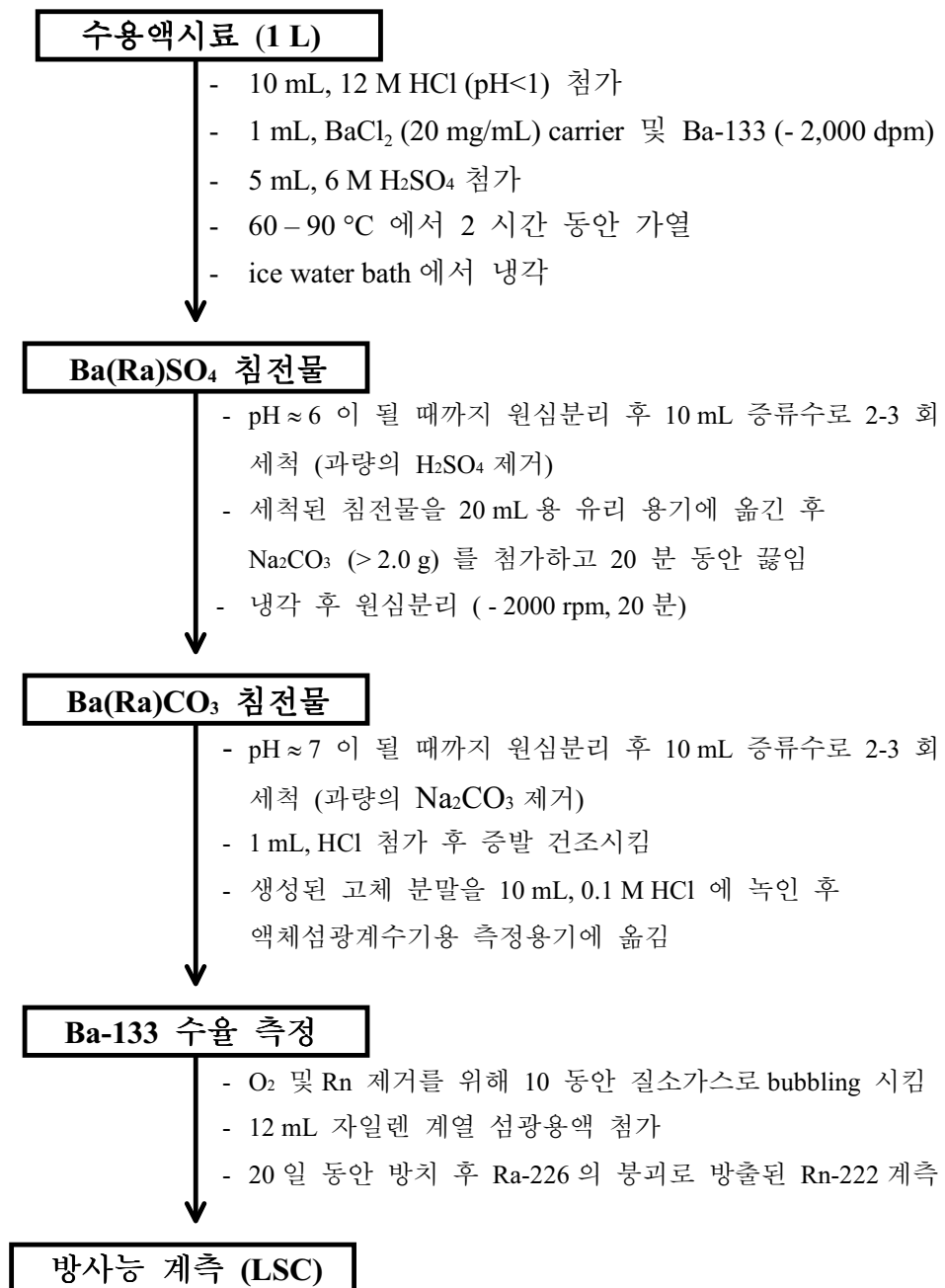


Fig.1. Schematic flow-sheet of the chemical separation of <sup>226</sup>Ra in water

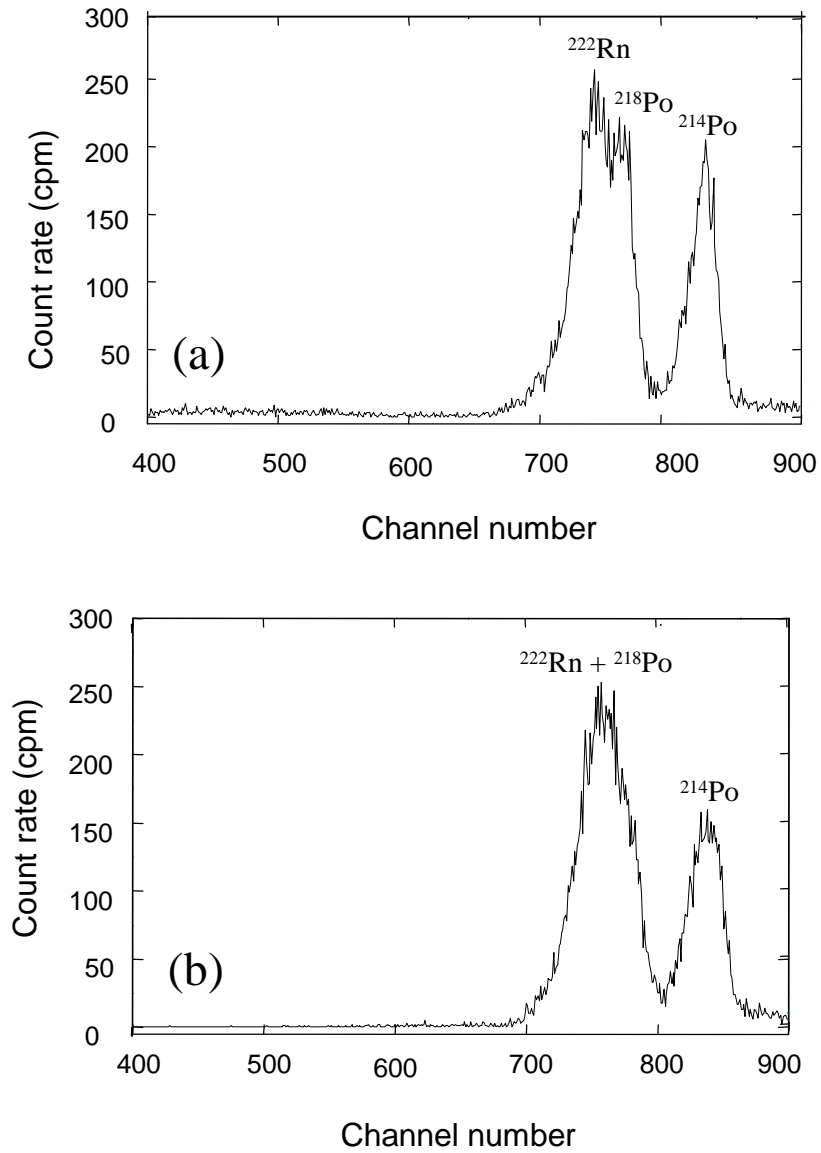


Fig. 2 Alpha spectra of  $^{226}\text{Ra}$  standard source in xylene based cocktail solution. (a) Low-diffusion PE vial. (b) Teflon vial. Two region of interest are marked: channel number 650 - 870 for  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  and  $^{214}\text{Po}$ , and channel number 800 - 870 for  $^{214}\text{Po}$

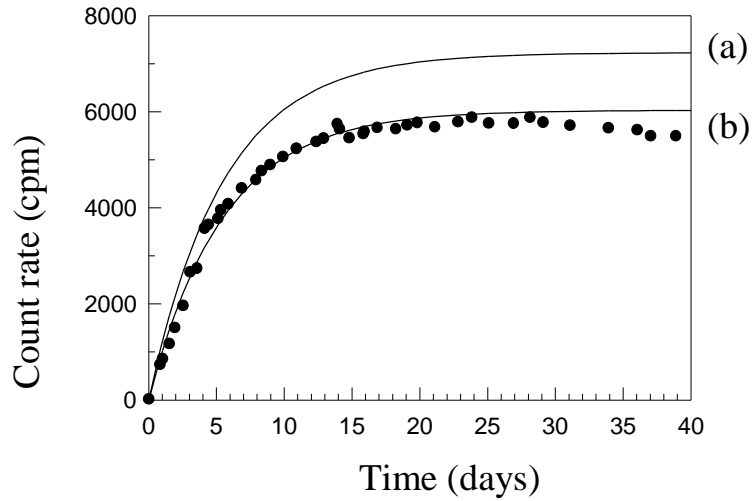


Fig. 3. Temporal evolution of the activity of Rn-222 and its daughters (Po-218 and Po-214) in the Ra-226 standard sample solution prepared in the low-diffusion PE vial. (a) Theoretical curve. (b) Experimental curve

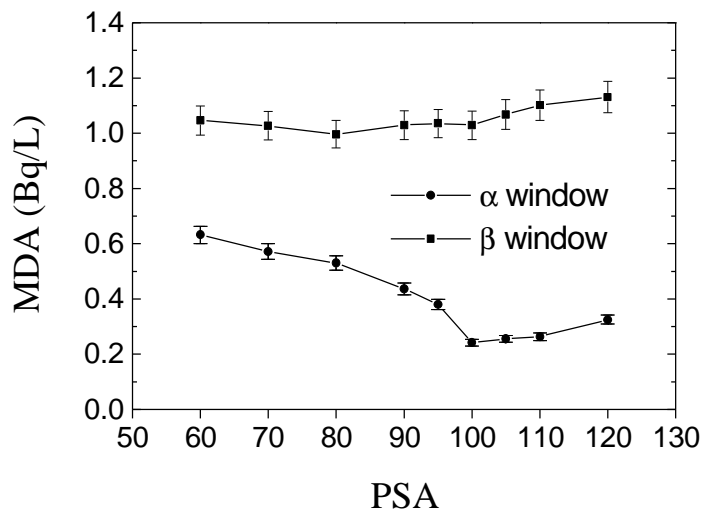


Fig. 4. Variation of MDA (Minimum Detectable Activity) with PSA level in the low-diffusion PE vial