

방사성폐기물 시료 내 ^3H 및 ^{14}C 시험방법의 유효성

손세철, 송병철, 한선호, 지광용, 송규석
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 nscsohn@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력 관련 시설이나 방사성동위원소 사용기관 등에서 발생하는 방사성폐기물의 종류는 다양하며, 방사성폐기물의 종류에 따라 이들에 존재하는 방사성 핵종의 종류도 다르고 농도도 또한 크게 차이가 있다. 따라서 방사성폐기물 시료 내 핵종을 정밀·정확하게 분석하기 위해서는 시험분석 대상 시료의 특성에 적합한 표준화된 시험방법을 적용하는 것이 매우 중요하다. 측정 또는 분석에 적용되는 시험방법의 표준화에 관해서는 국제표준화기구(International Organization of Standardization, ISO)에서 제공하고 있는 ISO/IEC 17025:2005 지침서 등을 비롯한 세계 여러 기관에서 제공하고 있는 문헌들에 자세하게 기술되어 있다[1, 2]. 시험방법을 표준화하기 위해서는 적용하고자 하는 방법에 대한 유효성을 평가하는 과정이 필요하다. 문헌에 의하면, 유효성을 확인하기 위해서는 시험방법이 시험목적에 적합한지의 여부를 검증하는 유효성 수행인자의 평가가 우선 필요하다. 측정 및 시험방법의 유효성 확인의 첫 번째 단계는 무엇을 측정하고자 하는 지를 정의하는 것이며, 이는 측정할 존재에 대한 정성적인 설명 및 양을 뜻한다. 유효성 확인의 두 번째 단계는 성능 변수라고도 불리는 성능 특성을 결정하는 것이다. 이러한 성능 특성에는 선택성, 직선성, 매질 효과, 감도, 정확도, 정밀도(반복성 및 재현성), 진도 또는 편의, 인증표준물질 또는 표준물질, 첨가 시료, 참조 방법, 검출 및 정량한계, 범위, 둔감도 및 측정불확도와 같은 변수들이 있다.[3, 4]

본 논문에서는 방사성폐기물 시료 내 핵종 분석과 관련하여 본 연구실에서 자체 개발하여 적용하고 있는 ^3H 및 ^{14}C 시험방법에 대한 유효성을 평가하고 그 결과를 제시하고자 하였다.

2. 본론

가. 시험방법의 요약

방사성폐기물 시료를 산화제 및 보조 산화제와 황산용액으로 산화·용출시키는 과정에서 ^{14}C 는 He 기체 운반체를 사용해서 Carbo-sorb 용액으로 포집하여 ^{14}C 측정에 사용하고, 증류 용기에 남아있는 용액 중에서 일정량을 증류하여 ^3H 측정에 사용한다. 증류 용액은 일정량의 각테일에 혼합한 후 액체섬광계수기로 방사능을 계측하여 ^3H 와 ^{14}C 의 방사능을 측정한다.

나. 장치 및 시약

방사성폐기물 시료로부터 ^3H 및 ^{14}C 를 회수하기 위해 500 mL의 등근바닥 플라스크가 장치된 증류 시스템을 이용하였다. 산화제로는 기본적으로 sodium peroxodisulfate와 보조 산화제 silver nitrate를 사용하고, 계측용 각테일로는 Ultima-Gold XR(^3H)와 Permafluor E*(^{14}C)를 사용하였으며, 이산화탄소 흡수제로는 Carbo-Sorb 용액을 사용하였다. 방사능 계측기에는 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter, model 2560 TR/XL, Packard)를 이용하였다. 측정시스템은 ^3H , ^{14}C 및 백그라운드 비소광 표준물질을 이용하여 자체 보정하였다. 소광 정도에 따른 계측효율을 구하기 위해 소광 표준물질을 이용하여 QIP(Quenching Indicator Parameter)에 따른 계측효율을 계산하였다.

다. 시험방법의 유효성 확인

방사성폐기물 시료 내 ^3H 및 ^{14}C 시험방법에 인용된 참조 방법은 ISO/IEC 17025:2005에서 제시하고 있는 1) 국제규격, 국가규격 또는 지역규격으로 사용되는 방법, 2) 저명한 과학기술 기관이 발표한 방법, 3) 관련 과학 서적이나 학술지에 발표된 방법을 기준으로 작성하고 이를 시험분석에 적용하였다.

시험방법의 정확도(회수율) 및 정밀도는 표준물질을 사용하여 확인하였으며, 방사성동위원소 폐기물을 예로 들어 확인한 결과는 다음과 같다. ^3H 의 경우에는 표준물질을 일정량 취하여 황산 매질에서 충분히 반응을 시킨 후 증류된 ^3H (HTO)를 포집용기에 포집하여 ^3H 를 분리하였다. 포집된 시료 중에서 일부를 취하여 각테일 (Ultima-Gold XR)과 혼합한 후 LSC를 이용하여 계측하였으며, 이때 계측효율은 35 %이었다. ^3H 분석에 관한 시험결과와 정확도를 계산한 결과, 회수율은 $(98.7 \pm 2.0) \%$ 로 나타났으며,

시험결과에 대한 정밀도는 $\pm 5\%$ 이내인 것으로 확인되었다. ^{14}C 의 경우에는 표준물질을 일정량 취하여 증류장치에 가한 후 He 기체를 계속 흘려주면서 환류 및 가열하여 $^{14}\text{C}(^{14}\text{CO}_2)$ 를 흡수체가 첨가된 포집 용기에 포집하였다. 포집한 시료는 각테일 (Permafluor E')과 혼합한 후 LSC를 이용하여 계측하였으며, 이때 계측효율은 약 80 %이었다. ^{14}C 분석에 관한 시험결과와 정확도를 계산한 결과, ^{14}C 의 회수율은 $(92.5 \pm 3.6)\%$ 로 나타났으며, 측정 결과에 대한 정밀도는 $\pm 7\%$ 이내인 것으로 확인되었다.

방사능 계측의 최소검출방사능은 주어진 신뢰도에서 검출될 수 있는 최소 방사능을 말하며 이는 계측 장비의 백그라운드, 계측효율, 계측시간 및 시료 양 등에 의해 결정된다[5]. 방사능의 검출한계를 낮출 수 있는 가장 효과적인 방법은 시료 양을 크게 하거나 계측시간을 길게 하는 방법이 있으나 시험조건에 따라서 상호보완적이어야 한다. 방사성동위원소 폐기물 시료를 대상으로 액체섬광계수에 의한 ^3H 및 ^{14}C 핵종의 최소검출방사능 농도는 각각 0.02 Bq/g 및 0.01 Bq/g로 계산되었다. 방사선 계측 장비는 방사성 표준물질에 의하여 바탕값 및 측정효율 등이 보정되어야 한다. 사용된 표준물질은 Perkin Elmer사로부터 구입한 ^3H Ultima Gold Quenched Standard 및 ^{14}C Ultima Gold Quenched Standard이었으며 이들은 모두 소급성이 확인된 인증표준물질이었다.

방사성 핵종분석에 활용되는 시험방법 및 계측장비에 대해서는 주기적인 점검을 통해 품질관리를 수행하였다. 품질관리는 표준물질을 이용한 회수율을 측정하여 결과로부터 품질관리도를 작성하고 이를 통해 시험방법 및 계측 장비에 대한 신뢰도를 평가하였다.

측정불확도 추정[6]에는 바탕값 시료, 시료 중 핵종 회수, 방사성 표준시료로부터 회수한 시료 및 방사성 표준시료에 대한 핵종 방사능량 측정, 표준시료의 회수율 측정, 실제시료 중 핵종 방사능량 측정 등에서 오는 불확도 요인 등을 평가하였다. 측정불확도 추정결과, 방사성폐기물 시료 내 ^3H 및 ^{14}C 시험방법에 대해 합성 상대표준불확도는 시료의 유형에 따라 (2~10) % 범위인 것으로 계산되었다.

3. 결론

본 논문에서는 방사성폐기물 시료 내 핵종 분석과 관련하여 본 연구실에서 자체 개발하여 적용하고 있는 ^3H 및 ^{14}C 시험방법에 대한 유효성을 평가하고 그 결과를 제시하였다. 유효성 평가 항목에 대한 확인결과, 방사성폐기물 시료 내 ^3H 및 ^{14}C 시험방법에 인용된 참조 방법은 ISO/IEC 17025:2005 지침에서 제시하고 있는 기준에 적합하고 유효성이 검증된 시험방법인 것으로 판단된다. 또한 시험방법에 대한 정확도, 정밀도(재현성 및 반복성), 검출한계, 품질관리도 및 측정불확도 등의 확인을 통해 시험방법의 유효성을 확인을 위한 기본적인 요소들에 대해 검토하였다.

참고문헌

1. ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories", ISO, 2005.
2. "Guide to Quality in Analytical Chemistry", CITAC/ Eurachem Guide 2003.
3. KOLAS G-015, "화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 KOLAS 지침", 기술표준원, 2008.
4. M. Thompson, S. R. Stephen, and R. Wood, "Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis", Pure & Appl. Chem., 74, 835-855, 2002.
5. Michael F. L'Annunziata, "A Handbook of Radioactivity Analysis", pp. 316-318, Academic press, San Diego (1998).
6. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", ISO, 1993.