

A Study of ^{222}Rn and ^{226}Ra Analysis in the Groundwater by LSC

Hyung-Joo Woo, Yoon-Yeol Yoon, Soo-Young Cho, Sang-Ki Chun
Korea Institute of Geology Mining and Materials

(Received 1 September 1995; Accepted 3 January 1996)

액체섬광계수기에 의한 지하수중의 ^{222}Rn 및 ^{226}Ra 분석법 연구

우형주, 윤윤열, 조수영, 천상기
한국자원연구소, 분석연구부

Abstract—PERALS(Photon Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation) spectrometry coupled with solvent extraction method has been set up for the analysis of ^{222}Rn and ^{226}Ra in the groundwater. This analytical method offers low background, better energy resolution and lower quenching problem than the other techniques. By the analysis of NIST SRM 4966 ^{226}Ra standard, the analytical accuracy and precision were found to be 3% and 1%, respectively, and the relative standard deviation of the recovery of Rn extraction between pH2 and pH10 was 7%. Detection limits of ^{222}Rn and ^{226}Ra for 10 hours counting were counted to be 0.42 pCi/ℓ and 0.016 pCi/ℓ, respectively.

For the test analysis of ^{222}Rn and ^{226}Ra in the groundwater, hot spring water samples of 17 regions were analyzed. The concentration of ^{222}Rn were in the range of 90~5200 pCi/ℓ and average value was 1470 pCi/ℓ. ^{226}Ra concentration showed a peak value of 97.9 pCi/ℓ in a Kangwon region, but the average value was 1.14 pCi/ℓ except that region.

Key word : LSC, PERALS ^{226}Ra , ^{222}Rn , ground water, environmental radioactivity.

요약— α 선 액체섬광계수기인 PERALS(Photon Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation) 분광기를 측정수단으로 사용하고 용매추출법을 이용하여 지하수중의 ^{222}Rn 과 ^{226}Ra 분석기술을 확립하였다. 이로서 기존의 액체섬광계수법에서 문제가 되었던 고준위 백그라운드, 낮은 에너지 분해능 및 소광현상(quenching) 문제를 극복하였다. 표준 ^{226}Ra 물질인 NIST SRM 4966을 이용하여 ^{226}Ra 의 방사능을 분석한 결과 정밀도는 약 1%, 정확도는 약 3%로 나타났으며, pH 2~10 사이에서 pH에 따른 Rn 추출의 재현성은 7%이었다. 계측시간 10시간을 기준으로 ^{222}Rn 과 ^{226}Ra 의 검출 하한값은 각각 0.42 pCi/ℓ, 0.016 pCi/ℓ 이었다.

지하수중의 Ra과 Rn의 방사능을 측정하기 위하여 전국 17곳의 온천수를 시험분석대상으로 택 하였다. Rn의 방사능은 90에서 5200 pCi/ℓ까지의 범위를 보이며, 평균 방사능은 1470 pCi/ℓ 이었다. Ra의 방사능은 강원도 한 곳에서 97.9 pCi/ℓ의 높은 수치를 보이며, 이를 제외한 평균함량은 1.14 pCi/ℓ 이었다.

중심단어 : 액체섬광계수기, PERALS, ^{226}Ra , ^{222}Rn , 지하수, 환경방사능

서 론

지하수는 지각구성 원소들의 이동 및 재배치에 중요한 역할을 담당하므로 지하화학연구, 광물탐사 연구에 지하수중의 천연방사성 핵종 측정기술이 유용한 수단이 될 경우가 많다. 또한 미국 EPA (Environmental Protection Agency)에 의한 환경 방사능 규제제안치에 따르면 음용수중의 ^{222}Rn 및 ^{226}Ra 농도측정이 필수적이다. 환경방사성 핵종중 ^{222}Rn 은 인체에 대한 방사선 피폭의 주 요인으로 알려져 있으며, (1) Rn과 자핵종의 흡입 및 음용수중의 ^{222}Rn 에 의한 체내 피폭선량에 대한 연구가 계속되고 있다. (2) 미국 EPA는 1991년 ^{222}Rn 을 음용수 제한핵종에 추가하여 규제 제한치를 300 pCi/ℓ 로 정하였으며, ^{226}Ra 과 ^{228}Ra 에 대한 규제 제안치는 각각 20pCi/ℓ 로 대폭 증가시킬 방침을 정한 바 있다. (3)

수중의 ^{226}Ra 측정에 가장 널리 쓰이는 방법은 라돈방출법으로 (4), ^{226}Ra 의 자핵종인 ^{222}Rn 과 방사평형에 이르게 한 다음 ^{222}Rn 의 농도를 Lucas cell (ZnS(Ag)) 등의 섬광셀에서 측정하는 간접정량법이다. 이 라돈방출법은 가장 보편적인 방법이나 저준위 시료의 경우 대량의 시료가 요구되고, 라돈증식에 소요되는 시간이 긴 단점이 있으며, 적용 가능한 방사성핵종이 ^{222}Rn 과 ^{226}Ra 에 국한된다.

액체섬광계수법은 주로 β선 측정에 초점을 두고 개발되었으나 α선 측정에 액체섬광계수법을 활용하고자 하는 연구가 Horrocks와 Studier에 의해 시발이 되었으며 (5), 주로 표준섬광체를 사용하는 방법에 대한 연구를 수행해 왔다. (6) Rn의 경우 톨루엔에 대한 용해도가 크므로 톨루엔이 용매인 섬광체로서 ^{222}Rn 을 추출하여 액체섬광계수기로 측정하는 방법이 유용하다. (7) 이 방법은 시료처리 시간이 짧고, 검출효율이 큰 장점이 있으며 이러한 소수성 섬광용액의 개발은 알파섬광계수법의 실용화에 크게 기여하였다. 최근 Oak Ridge National Laboratory의 Health Physics Division에서는 McDowell에 의해 고안된 액체섬광계수법 개발에 주력하여 왔으며, (8, 9) 이는 고에너지 분해능과 낮은 백그라운드를 갖는 분광기 개발과 용매추출법을 α선 액체섬광분석에 활용하고자 하는 것이다.

본 연구에서는 알파섬광계수법을 이용한 수질 시료중의 ^{222}Rn , ^{226}Ra 의 농도측정기술확립을 목표로 하였으며, PERALS 분광기를 측정수단으로 사용하며 톨루엔과 crown ether를 이용하여 Rn과 Ra를 선택적으로 용매추출하는 방법을 사용하였다. 핵종별로 시료채취, 처리기술, 정확도, 정밀도 및 검출감도(Sensitivity)를 조사하였으며, 시험분석의 일환으로 전국에 산재되어 있는 온천수중의 ^{222}Rn 과 ^{226}Ra 방사능 농도를 측정하였다.

실 험

장치 및 시약

1) 장치

PERALS(model 8100AB)분광기는 미국의 OR-DELA(Oak Ridge DEtector LABoratory, Oak Ridge, Tennessee)사에서 제작한 α선 전용 액체섬광분석기이다. (10, 11) 계측시스템은 반사체, 광전자증배관, 전치증폭기, 주증폭기, PSD(Pulse Shape Discrimination)회로 및 MCA(Multi-Channel Analyzer)로 구성되어 있다. 반사체와 광전자증배관 사이의 섬광셀은 형광포집을 극대화하기 위한 반구형의 구조로 되어 있으며, 내부에는 UV투과성이 양호하며 굴절율이 시료관과 유사한 실리콘 오일(polysiloxanes with 50 centistokes)로 채워져 있다. 파형차등법(PSD)을 사용하여 α검출효율은 99.7% 정도 유지하면서, β-γ에 의한 백그라운드를 99.9% 이상 제거할 수 있다. 에너지 분해능은 6MeV 에너지에서 FWHM이 250keV 정도로서 기존의 액체섬광계수기의 1 MeV에 비해 월등히 개선되었다. (9) 또한 소수성 추출섬광체를 사용하여 quenching문제를 해결하였으며, 파형차등법을 이용한 β/γ 제거 및 선택적인 Ra 추출에 의해 ^{226}Ra 스펙트럼 영역에서의 외부 백그라운드계수율을 0.002 cpm 정도로 낮추었다.

에너지분해능 및 PSD 성능개선을 위해 기체세정 장치를 제작하였으며, 톨루엔이 포화된 건조한 알곤가스로 시료 및 섬광용액을 세정함으로써 화학적 quencher로서 가장 문제가 되는 산소를 제거하였다. 또한 용매추출시 추출효율의 재현성을

확보하기 위해 회전형 교반기를 변위 60cm, 진동 주기 1Hz 정도의 왕복운동형 교반기로 개조하여 사용하였다.

2) 추출용 섬광용액

Rn 용매추출을 위해 섬광급(scintillation grade)의 톨루엔, 나프탈렌, PBBO(2-4-biphenyl-6-phenylbenzoxazole)를 혼합한 섬광추출제를 제작하였다. Ra분석을 위해서는 미국 ETRAC(East Tennessee RAdiometric Chemicals)에서 제작하여 판매하는 Ra추출용 섬광체인 RADAEX를 구입하여 사용하였다. RADAEX는 neo-carboxyl acid, HMHN(2-methyl-2-heptyl-nonanoic acid)와 DC21C7(crown ether dicyclohexano-21-crown-7)를 톨루엔에 녹인 용액으로서, 섬광체로서 PBBO와 나프탈렌이 함유되어 있다. Ra분석시 Ba과의 공침수율을 알기 위해 ¹³¹Ba(~1000 dps)을 사용하였으며, ¹³¹Ba은 BaNO₃을 TRIGA Mark III 원자로에서 11시간 중성자조사시켜 제조하였다.

시료채취 및 분리 실험

시료의 채취방법은 정확하고 재현성있는 결과를 얻기 위하여 상당히 중요하다. 지하수 및 온천수의 경우 채수밸브를 몇분동안 충분히 틀어 주어 관속의 오래된 물을 제거함으로써 가능한 수질의 대표성을 확보하는 것이 중요하다. 특히 Rn의 경우 기체상태로 존재하므로 채수중 와류나 과다한 공기중의 노출을 피하고, 가능한 용기를 물속에 완전히 담근상태에서 시료용기내에 공기방울이 없이 완전히 채운 다음 밀봉을 하였다.

시료채취는 전국의 17곳의 온천지역에서 이루어졌으며, Rn의 손실을 극소화하기 위하여 가능한한 온천수 취수공에서 바로 시료를 채취하였다.

Rn의 경우 채취한 시료는 전처리 없이 40 ml EPA vial에 35 ml의 시료와 5 ml의 섬광추출제를 넣은 다음 실험실로 운반하였다. Rn추출을 위해 약 5분동안 교반한 다음 원심분리기를 사용하여 유층과 수층의 상분리를 시켰다. 상 분리된 시료에서 1 ml의 유층을 취하여 계측용 borosilicate tube에 담은 후 실리콘 마개로 밀봉하였다. 약 3시간동안

방치하여 Rn과 자핵종의 방사평형에 도달하면 PERALS분광기로 계측하였다.

수중에는 여러가지 원소들이 녹아 있으므로 Ra을 분석하기 위해서는 Ra만을 선택적으로 분리시켜야 한다. 수용액에서 Ra을 다른 이온들로부터 분리하기 위하여 Ra을 barium sulfate와 함께 공침을 시키고, sulfate를 carbonate로 치환시킨 다음 이 용액을 증류수로 녹인 후 추출 섬광체(extractive scintillator)를 사용하여 Ra만을 선택적으로 용매추출하는 방법을 사용하였다. Ra분석을 위한 시료처리 순서는 그림 1에 나타내었다.

계측된 Ra의 방사능농도로부터 물 시료 내에 함유된 Ra의 방사능은 다음 식으로부터 계산하였다.

$$^{226}\text{Ra} = \frac{C_T \cdot V_{OT} \cdot 1000}{V_{OC} \cdot Fr \cdot V_S} \quad (1)$$

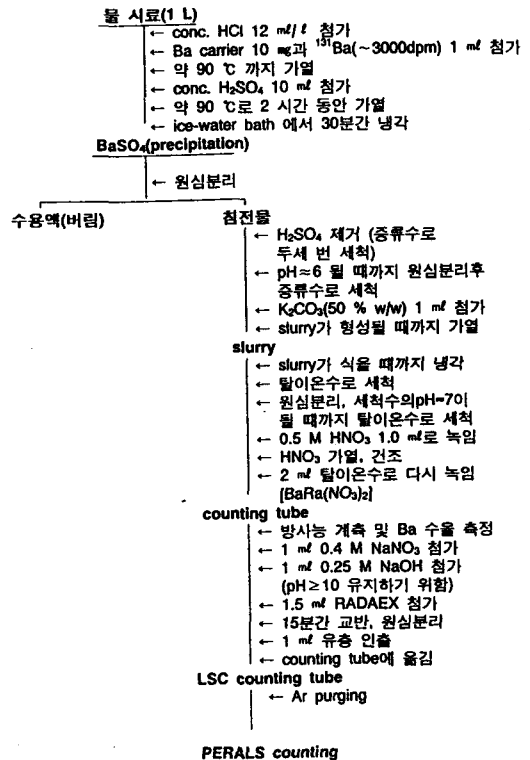


Fig. 1. Flow diagram of the analytical approach used for chemical separation of radium isotopes from natural waters.

여기서, $C_T(S^{-1})$ 은 진계수율, $V_{or}(ml)$ 및 $V_{oc}(ml)$ 는 각각 추출섬광액의 총 부피 및 계측에 사용된 섬광체의 부피, Fr 은 화학적수율, 그리고 $V_s(ml)$ 는 초기 시료의 부피이다.

결과 및 논의

PERALS 분광기의 특성조사

본 연구에 의해서 수질 시료중의 α 선방출핵종 분석을 위한 액체섬광계수법의 감도나 정량성이 재래식 방법에 비해 크게 개선이 되었다. PERALS 분광기를 이용한 Rn 측정법은 최근 미국 EPA에서 시험되고 있으며, ^{222}Rn 이 규제대상으로 선정될 경우에 예상되는 대량분석 수요를 감당할 수 있는 유용한 수단이 될 것으로 기대된다. 지난 40여년간 ORNL(Oak Ridge National Laboratory)에서 집중적으로 원자력기술을 위해 개발된 용매추출법은 우라늄분석을 위해 현재 사용중인 미국 EPA공인 방법인 라돈방출법보다 우수한 것으로 알려져 있

으며(12), PERALS분광기를 측정수단으로 사용함으로써 음용수중의 우라늄분석상 신속성, 경제성 및 정량성이 뛰어난 것으로 입증되어 있다. 그러나 베타선 방출체인 ^{228}Ra 분석에는 α 전용인 PERALS 분광기가 효과적이 되지 못함이 하나의 단점으로 지적된다.

PERALS분광기의 α 스펙트럼의 특성을 알아보기 위하여 NIST 표준 ^{226}Ra 시료를 준비하여 α , β/γ 시간스펙트럼을 측정해 보았다. 그림 2(a)에서 PERALS 분광기로 ^{226}Ra 을 측정한 시간 스펙트럼을 볼 수 있는데 앞부분의 β/γ 와 뒷부분의 α 피크가 완전히 분리되어 있다. 또한 ^{137}Cs γ 선원($10 \mu Ci$)을 사용하여 강한 γ 백그라운드를 형성시킨 후 에너지 스펙트럼을 측정해 보았다. 그러나 PSD값을 α 와 β/γ 피크 사이인 2.4에 설정하면 99.9% 이상의 β/γ 백그라운드를 없앤 그림 (3)a와 같은 ^{226}Ra α

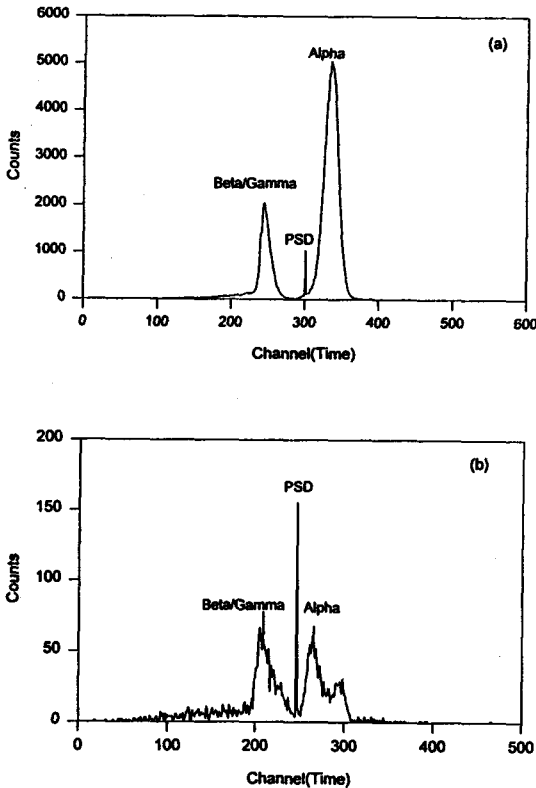


Fig. 2. Time spectra for (a) ^{226}Ra and (b) ^{222}Rn .

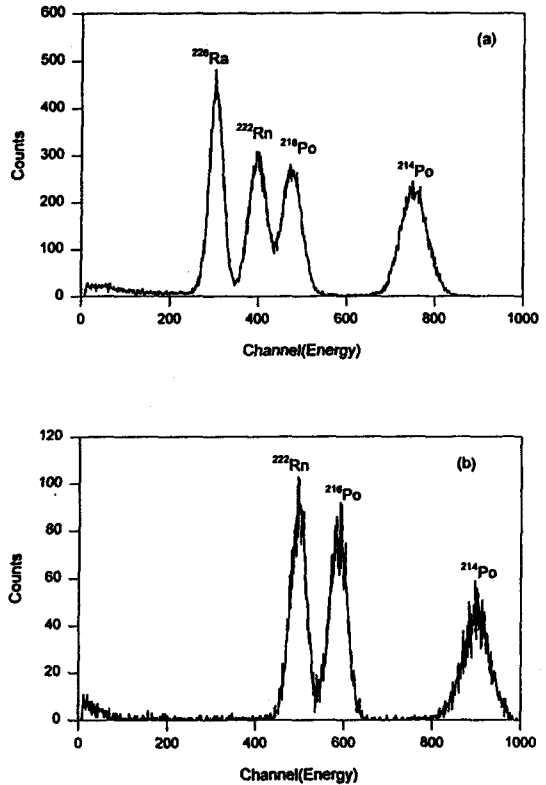


Fig. 3. Energy spectra of (a) ^{226}Ra and ^{222}Rn with their alpha-emitting daughters in the extracting scintillators after sufficient time to approach secular equilibrium times.

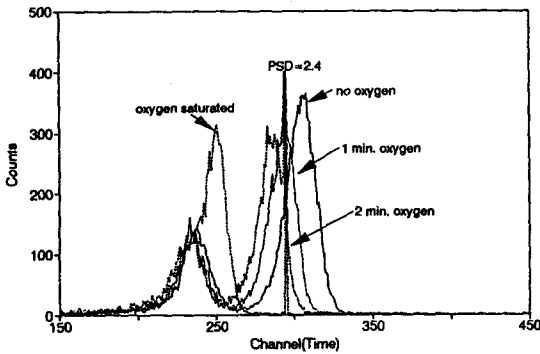


Fig. 4. The effect of time resolution of oxygen quenching.

에너지 스펙트럼을 얻을 수 있다.

Rn 의 경우 시간스펙트럼을 그림 2(b)에서 볼 수 있으며, 이 때 측정된 에너지 스펙트럼은 그림 3(b)에 나타내었다. 시간 스펙트럼에서 α 와 β/γ 피크가 완전히 분리되지 않고 겹쳐져 나오는 이유는 Rn 추출시 수중의 산소, 이산화탄소 등이 함께 추출되어 quenching효과를 나타내기 때문이다. 측정 효율을 떨어뜨리는 quenching효과를 보기 위해 ^{226}Ra 시료에 산소를 넣어주어 시간 스펙트럼을 측정해 보았다. 그림 4에서 보듯이 산소의 양이 증가할수록 점점 α 피크와 β/γ 피크가 겹쳐지는 것을 볼 수 있다.

Rn측정기술

1) 최적측정 조건

Rn 의 시간스펙트럼에서 α 와 β/γ 피크가 완전히 분리되지 않으므로 α 피크의 손실과 백그라운드를 극소화하기 위한 최적의 PSD설정값을 구하였다. 또 수중의 Rn 추출효율을 높이기 위한 최적시료의 조성비 및 실험조건을 조사하였으며, Rn 의 손실을 극소화하기 위한 시료채취방법도 조사하였다.

가) 계측효율 및 검출하한

Rn 의 경우 시간스펙트럼상의 α , β 간의 경계가 불확실하므로 PSD값에 따른 계측효율 및 바탕값(blank count)을 측정하였으며, 이 결과에 의해 PSD값에 따른 검출하한치를 Currie(13)의 방법을 이용하여 계산하였다.

Table 1. Detection limits with PSD setting values.

PSD set	B/G (cpm)	relative efficiency	detection limit (pCi/l)
0.0	1.69	1.0	4.5
1.7	0.018	0.989	0.47
1.8	0.015	0.997	0.42
1.9	0.01	0.594	0.58
2.0	0.002	0.575	0.27

PSD값에 따른 계측효율과 검출하한은 표 1에 나타내었으며 이때 계측시간은 600분이며 Rn 의 분배비(distribution coefficient)는 50으로 가정하였다. 표 1에서 상대측정효율(relative efficiency)은 PSD값이 0일때의 측정효율을 1로 가정한 경우이며 PSD값이 1.8일때 Rn 의 측정효율은 거의 100%로 보존이 되면서 검출하한도가 극소화됨을 알 수 있다.

나) 특성조사

(1) 섬광용액 제작

Rn 추출용 섬광체는 섬광급 톨루엔에 나프탈렌과 PBBO를 녹인 용액으로서, 본 실험에서는 섬광체를 자체 제작하여 사용하였다. GC/MS를 이용한 성분분석 결과 톨루엔, 나프탈렌, PBBO의 상대적 성분비가 ETRAC사에서 시판하는 RADONS의 경우 33:66:0.9이고 자체제작한 섬광용액은 32:67:0.4이었다. 톨루엔과 나프탈렌의 상대비는 비슷하였으며, PBBO는 RADONS에 비하여 제작한 섬광체의 경우 함량이 절반정도이었으나 Rn 추출시험 결과 성능상에는 거의 차이가 없음을 확인하였다.

(2) 재현성 및 pH 의존도

동일 시료를 5회 추출하여 계측해 본 결과 재현성은 5% 정도이었다. 지하수의 pH는 시료채취 지역에 따라 다르므로 Rn 추출시 pH의존도 실험은 증류수에 염산 또는 수산화나트륨을 첨가하여 원하는 pH로 맞춘 후 Rn 이 함유된 지하수를 첨가하는

Table 2. Reproducibility test with changing pH values.

pH	^{222}Rn (pCi/L)	average	RSD (%)
2.5	5326 ± 158		
6.5	5452 ± 160		
8.5	4928 ± 150	5009 ± 370	7.4
9.5	4577 ± 144		
10.5	4763 ± 148		

방법을 사용하였다. 표 2와 같이 pH 2~10영역에서 pH가 동일한 시료를 2개씩 취하여 얻은 평균값으로 Rn 추출율을 비교하였다. 그 결과 pH에 따른 추출율의 상대오차는 7%정도로 나타났으나, 국내 지하수는 대개 약알칼리(pH 7~9)군에 속하므로 pH에 따른 오차는 이보다 적을 것으로 예상된다.

(3) 정량성검토

NIST의 SRM 4966 (^{226}Ra activity=7.25 nCi/g) 표준 ^{226}Ra 시료를 30일 동안 방치시켜 평형상태가 된 ^{222}Rn 의 방사능 측정결과로 PERALS 분광기의 측정효율을 교정하였다. 그러나 실험결과 예상값의 71.3% 측정값을 얻었으며, 오차 원인으로는 Rn의 분배계수, 표준시료의 회석률과 증식과정의 Rn손실 등을 들 수 있다. 그러나 Rn을 추출한 시료를 다시 추출하여 1차와 2차 추출비를 비교하므로써 50에 근접한 분배계수를 얻을 수 있었고, 또한 ^{226}Ra 분석결과 표준시료의 회석률에 의한 오차는 무시 가능함을 알 수 있었다. 이와같이 간접적으로 Rn 추출분석의 정량성은 확인할 수 있었으나 ^{222}Rn 이 증식되는 과정에서의 Rn 손실에 대한 문제점을 계속 검토해야 할 것으로 생각된다.

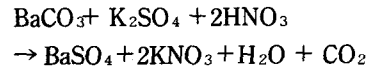
Ra 측정기술

1) 시료처리

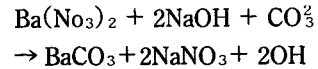
채취한 물시료를 90°C로 가열시켜 결정을 크게 형성시킨다. 만약 침전물의 결정 크기가 미세하면 용액을 버릴때 침전물이 손실되어 Ba공침에 의한 수율이 60% 미만일 수 있다. 공침된 Ba은 탈이온수로 충분히 씻어주어 pH 7 정도로 한다. 만약 SO_4^{2-} 이온이 남아 있으면 K_2CO_3 가 소모된다.



그러나 과량의 K_2CO_3 을 사용하면 침전물을 녹이기 어렵고 K^+ 이온의 크기(1.33 Å)가 Ra^{2+} 이온의 크기(1.40 Å)와 비슷하기 때문에 나중에 Ra추출시에 방해가 된다. K_2CO_3 에 의해 carbonate 형태로 변한 slurry($\text{Ba}(\text{Ra})\text{CO}_3$)를 증류수로 씻어주어 과량의 K_2CO_3 과 K_2SO_4 를 제거한다. 만약 과량의 K_2CO_3 과 K_2SO_4 를 제거하지 않으면 녹지 않는 Ba 침전물이 생성된다.



대기중의 CO_2 가 NaOH 용액에 녹아 들어간 경우 CO_2 에 의해 BaCO_3 침전물이 생성된다.



그러므로 NaOH 용액은 사용하기 전에 소량의 BaCl_2 용액을 첨가하여 BaCO_3 침전을 시켜 정화시킨 후 사용할 필요가 있다.

2) 스펙트럼 분석

Ra추출 직후의 스펙트럼 상에는 ^{226}Ra 피크만이 관찰이 된다. 그러나 시간이 지날수록 자핵종인 ^{222}Rn , ^{218}Po 및 ^{214}Po 의 피크가 형성되어 방사평형에 이르게 되며, 전 피크를 고려할 때 이론적인 계측효율은 400%가 되어 특히 저준위의 시료 계측시에는 감도를 개선할 수 있다. 그러나 계측용 기내의 공기층에 기체상 자핵종인 Rn가스가 분배되므로 실제 계측효율은 다소 작게 관측되며, 본 실험에서는 NIST표준 ^{226}Ra 시료를 사용하여 실험한 결과 362%의 계측효율을 얻었다.

3) 스펙트럼 간섭

Ra추출시에 ^{226}Ra 외에 다른 Ra동위원소가 동시에 추출됨으로써 발생할 수 있는 간섭을 고려해야 한다. 함께 추출되는 Ra동위원소는 ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra 이 있으나 어떤 핵종이나 그 자핵종도 ^{226}Ra 의 피크와 겹치지 않는다. 그러므로 ^{226}Ra 정량시 주피크(4.78 MeV)만을 사용하는 경우 피크간섭을 일으키지 않는다. 또한 ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3.64$ d), ^{223}Ra ($t_{1/2} = 11.68$ d)의 반감기가 ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1620$ yr)경우에 비해 상대적으로 짧기 때문에 충분한 시간이 경과한 후에는 ^{226}Ra 의 자핵종에 의한 피크도 함께 정량에 사용할 수 있다. 그러나 ^{224}Ra 의 경우 모핵종인 ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5.75$ yr)에 의해 생성되므로 ^{228}Ra 이 시료내에 다량 함유되어 있는 경우 ^{224}Ra 의 방사능이 증가하게 된다. 따라서 ^{226}Ra 정량에 자핵종을 함께 고려할 경우 추출후 계측전까지 장시간 보관해서는 안된다. 자핵종을

포함한 총방사능이 ^{226}Ra 정량에 이용되는 경우 ^{224}Ra 및 그 자핵종에 의한 간섭영향을 최소화하기 위해서 20~30일 정도의 시료보관 기간이 적절하다.

그 외에 섬광용액에서의 quenching 효과는 추출 과정에 의해 물과 대부분의 유기물이 Ra과 선택적으로 분리가 되며, Ar가스로 purging하므로 산소, 이산화탄소 등 quenching을 유발시키는 물질이 제거가 되므로 거의 문제가 되지 않는다.

4) 정량성 및 검출한계

PERALS 분광기를 이용한 ^{226}Ra 분석법은 EPA에서 액체섬광계수기 상호비교 측정용으로 제공한 시료의 측정결과 기존의 EPA 공인방법인 Rn방출법에 비해 정확도 및 정밀도가 우수한 것으로 확인된 바 있다(14).

Ra정량시의 정량성은 통계오차를 제외하면 정밀도는 주로 시료처리 과정에서의 추출효율에 의존하는데 바륨공침효율은 8회의 반복실험결과 평균 $84 \pm 8\%$ 의 결과를 얻었으나 매번 실험마다 ^{131}Ba 추적자를 사용하므로 공침 효율은 보정이 된다. 그러나 Ra의 추출효율은 보정이 되지 않으므로 일상분석을 위한 정확도, 정밀도 확인 및 개선이

중요하다. 실험의 정확도를 확인하기 위하여 NIST 표준 ^{226}Ra 시료를 사용하여 Ra추출실험을 3회 실시하였다. 측정결과는 $7.06 \pm 0.08 \text{ nCi/g}$ 로서 공인값과 2.6%의 편차를 보이며, 정밀도는 1% 정도로서 정확도와 정밀도에서도 만족한 결과를 얻었다.

PERALS분광기에서 외부 백그라운드 준위는 섬광체만으로 PSD값을 2.4로 설정하고 600분동안 측정하였을 때 ^{226}Ra 영역에서 $0.0017 \pm 0.0006 \text{ cpm}$ 이고 전 스펙트럼영역에서는 $0.0064 \pm 0.0012 \text{ cpm}$ 정도이나, Ra은 여러가지 추출용 시약을 사용하기 때문에 Ra추출용 시약에 의한 백그라운드값을 알아야 Ra의 검출하한값을 계산할 수 있다. Ra분석시 시료에 의한 백그라운드를 알기 위하여 Ra blank 시료로 탈이온수를 사용하여 Ra추출실험을 수행

Table 3. Concentration of ^{222}Rn in different water samples.

Sample	Rn (pCi/ℓ)
ground water (depth 20m)	1806 ± 85
ground water (depth 180m)	4124 ± 136
tap water	1.9 ± 0.4
river water	2.8 ± 0.5
spring water	2142 ± 64

Table 4. Concentration of ^{222}Rn and ^{226}Ra in hot spring water samples.

Sample	pH	temp. (°C)	depth (m)	Rn(pCi/ℓ)	Ra(pCi/ℓ)	conductivity (μS/kΩcm)
1	8.44	51	—	1316 ± 51	1.02 ± 0.06	540
2	9.32	27	—	934 ± 42	3.97 ± 0.22	270
3	8.3	50	250	851 ± 43	0.63 ± 0.07	1400
4	9.35	27	600	167 ± 17	0.57 ± 0.03	300
5	8.35	42	—	348 ± 25	0.47 ± 0.03	470
6	9.5	70	—	92 ± 13	0.46 ± 0.03	1700
7	6.18	28	270	5179 ± 136	97.9 ± 7.5	1200
8	8.85	40	450	2307 ± 82	5.51 ± 0.43	1400
9	9.14	42	—	2289 ± 76	1.06 ± 0.10	270
10	9.4	45	270	90 ± 20	0.58 ± 0.05	300
11	8.22	40	400	308 ± 25	0.99 ± 0.09	4000
12	8.3	28	280	1240 ± 50	0.67 ± 0.07	380
13	7.5	49	290	435 ± 30	0.39 ± 0.04	510
14	8.55	39	250	2397 ± 78	0.74 ± 0.07	340
15	8.37	52	150	2947 ± 79	0.46 ± 0.05	420
16	8.1	27	250	1889 ± 62	0.36 ± 0.02	340
17	7.8	27	230	2259 ± 74	0.47 ± 0.02	280

하였다. 바탕계수율은 ^{226}Ra 영역에서 0.013 cpm, Ra과 자핵종을 포함한 에너지 영역에서 0.049 cpm 이었으며, 검출한계를 Currie에 의한 방법으로 계산한 결과 ^{226}Ra 검출 에너지 영역에서 0.016 pCi/ℓ, 자핵종을 포함한 스펙트럼영역에서는 0.0068 pCi/ℓ 값을 얻었다.

지하수시료 시험분석

지역에 따른 Rn농도는 섭광체가 담긴 vial에 현장에서 시료를 취하여 얻은 시료의 측정결과를 사용하였고, 모든 변수에 대한 오차를 고려하여 최종방사능 농도에 대한 오차를 계산하였다. 아래 표 3은 시료의 종류와 지역에 따른 Rn농도를 비교한 것이다. 하나의 일례에 불과하지만 동일지역에서 깊이에 따른 Rn의 농도 차이를 확인할 수 있다. 또한 수면이 공기중에 장시간 노출되어 있는 상태인 강물의 경우 Rn의 양이 비교적 적은 것을 알 수 있으며, 수돗물의 경우 강물의 화학적, 물리적 처리과정과 아울러 별도의 시간경과를 고려할 때 Rn의 방사능 농도가 가장 적은 수질시료중의 하나임을 쉽게 예상할 수 있다.

국내의 17곳의 온천수중의 Rn 및 Ra 농도 결과는 표 4와 같다. 현재 수질중의 방사성핵종의 농도에 관한 기준값 설정은 물론 이에 관한 개념정립조차 되어 있지 않은 시점에서 자료공개는 시기상조라는 판단하에 시료채취 장소는 기록하지 않았다. 시료는 온천수가 용출되는 곳에서 직접 5ℓ 유리병에 채수하여 상온으로 식힌 후 실험실로 운반하였다. 채수한 시간으로부터 2일 안에 1ℓ를 취하여 Ra 분석실험을 실시하였다. Ra정량시 가장 큰 오차요인은 Ba의 회수율에서 나타난다. ^{131}Ba 추적자의 반감기가 11.8일로 비교적 짧으므로 제조 후 수십일이 지난 경우 Ba의 방사능이 약해져 약 10% 정도 회수율상에 오차가 발생하게 되지만, 약 1000 dpm정도의 방사능이 가해진 경우는 약 2% 가량의 오차요인이 발생한다.

Rn의 농도는 90에서 5200 pCi/ℓ 까지 넓은 범위의 분포를 보이며, 평균농도는 1473 pCi/ℓ 이다. ^{226}Ra 농도를 보면 강원도지역인 7번시료의 농도가 97.9 pCi/ℓ 로서 현격히 높으며, 이 시료를 제외하는

경우 평균 1.14 pCi/ℓ, 포함시키는 경우 6.83 pCi/ℓ 로 급증한다.

결 론

수질시료에 함유되어 있는 환경방사성 핵종들의 방사능을 측정하기 위한 시스템을 확립하였다. 주로 α 방출 핵종인 환경방사성 핵종 측정수단으로 에너지분해능, 검출감도, 정량성이 뛰어난 PERALS α 전용 액체섭광 계수기를 사용하였다. 파형차등법을 사용하여 α선 검출효율은 99.7% 정도로 유지하면서 β/γ백그라운드는 99.9% 이상 제거할 수 있었다. 추출섭광체만을 사용한 외부 백그라운드 계수율은 ^{226}Ra 영역에서 0.002 cpm정도로 측정이 되었다. NIST표준 ^{226}Ra 시료인 SRM 4966을 사용하여 분석시험한 결과 정밀도는 1%, 정확도는 3%로 나타났으며, 동일조건에서 Rn 추출의 재현성은 약 5%이며, pH 2~10사이에서 pH에 따른 재현성은 약 7%이었다. 시료 1ℓ를 사용하고 10시간 계측한 경우 검출하한치는 ^{222}Rn 의 경우 0.42 pCi/ℓ, ^{226}Ra 의 경우 0.016 pCi/ℓ 이었다.

전국 17개소의 주요 온천수중의 Rn과 Ra농도를 조사한 결과 ^{222}Rn 의 경우 90에서 5200 pCi/ℓ까지의 범위를 보이며, 평균 1470 pCi/ℓ 이었다. Ra의 경우 0.36에서 97.9 pCi/ℓ까지의 범위를 보이며, 강원도 한 곳에서 검출된 97.9 pCi/ℓ의 높은 수치를 제외한 평균농도는 1.14 pCi/ℓ 이었다.

REFERENCES

1. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radioactive Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation, Report E 88.09.07 United Nations, New York, (1988).
2. D.J. Crawford-Brown, "Age-Dependent Lung Doses from Ingested Rn-222 in Drinking Water", Health Physics, 52(1987).
3. American Water Works Association, "Optimization of Methods for Analyzing Radionuclides in Drinking Water", Lowry Engineering, Inc.
4. H.F. Lucas, "Improved Low Level Alpha Sci-

- ntillation Counter for Radon”, *Rev. Sci. Instrum.*, **28**, 680(1978).
5. D.L. Horrocks and M.H. Studier, “Low Level Plutonium-241 Analysis by Liquid Scintillation Techniques”, *Anal. Chem.*, **30**, 1747(1958).
 6. J.H. Thorngate and D.J. Christian, “Optimization of the Detector and Associated Electronics Used for High Resolution Liquid-Scintillation Alpha Spectrometry”, *Health Physics*, **33**, 443(1977).
 7. H.M. Prichard and T.F. Gessel, “Rapid Determination of Radon-222 Concentrations in Water with a Commercial Liquid Scintillation Counter”, *Health Physics*, **33**, 577(1977).
 8. W.J. McDowell, “Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting”, ed. D.L. Horrocks and L.T. Peng, New York, Academic Press, 937(1971).
 9. W.J. McDowell, “Photon/Electron-Rejecting Alpha Liquid Scintillation(PERALS) Spectrometry: A Review”, *Radioact. Radiochem.*, 3(2), 26(1992).
 10. J.W. McKlveen, “Liquid Scintillation Alpha Spectrometry Techniques”, *Nucl. Instrum. Meth.*, **223**, 372(1984).
 11. J.R. Cadieux, “Evaluation of a Photoelectron-rejecting Alpha Liquid Scintillation(PERALS) Spectrometer for the Measurement of Alpha-Emitting Radionuclides”, *Nucl. Instrum. Meth.*, **A299**, 119(1990).
 12. W.C. Burnett and W.C. Tai, “Determination of Radium in Natural Waters by α Liquid Scintillation”, *Anal. Chem.*, **64**, 1091(1992).
 13. L.A. Currie, “Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination”, *Anal. Chem.*, **40**, 586(1968).
 14. EPA Radium in Water Intercomparison Report, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Las Vegas, Nevada, July(1990).