

中性子放射化分析



정 용 삼

한국원자력연구소하나로센터
방사화분석 이용 연구 /
방사화분석지원 과제책임자

1. 중성자방사화분석의 원리 및 특성

중성자방사화분석법(Neutron Activation Analysis, NAA)은 방사성선원(^{252}Cf , ^{241}Am) 또는 연구용원자로를 이용하여 중성자로 시료를 방사화시킨 후, 시료로부터 방출되는 방사선(주로 감마선) 및 그 방사능의 세기를 측정하여 핵종 및 성분원소를 정량하는 기술로서, 여러가지 핵반응을 이용한 핵분석기술(Nuclear Analytical Techniques)중 가장 큰 비중을 차지하는 분석법이며(그림 1), 각종 시료나 재료로부터 극미량원소를 비파괴·다원소 동시분석할 수 있어 광범위한 분야의 모든 시료에 적용되고 있다. 특히 환경시료, 지질광물시료, 해양시료, 핵재료 및 산업용 고순도재료의 분석에 강점을 갖고 있으며 범죄과학, 고고학 및 농업·생명과학 분야의 기초·응용연구에도 아주 유용한 고감도 분석법이다(표 1). 중성자방사화 분석의 특징은 다음과 같다.

① 방사화 분석은 고감도이다. 통상 사용하

는 분석시료의 양은 수십 μg 에서 수백 mg 으로 분석 원소량은 $10^{-7} \sim 10^{-3}\mu\text{g}$ (ppt-ppm)정도로 원소에 따라 분석감도는 다르다. ② 80여종의 원소를 비파괴 동시 다원소분석할 수 있다. 적당한 분석조건에서 한번에 30~40종의 원소 분석이 가능하다. ③ 정확도 및 재현성이 비교적 좋은 편이며 비파괴분석의 경우에는 전처리 과정에서 발생하는 오차를 줄일 수 있기 때문에 미량 분석인 경우에 타 방법보다 유리하다. 방사성 붕괴 및 방사선계측의 통계적인 오차를 고려해야 한다. ④ 화학적 성질이 유사한 원소의 분석이 가능하다. 희토류 원소, 알카리 원소 등의 분석에 상호 간섭을 받지 않는다. ⑤ 분석에 사용하였던 시료도 방사능 감쇠후에는 재사용이 가능하다. 즉 동일 시료를 타 분석법에 사용할 수 있다. ⑥ 원자로와 같은 대형의 중성자원과 방사선 측정기가 필요하다. 분석비용, 시간 및 지리적 조건에 관계가 있다. ⑦ 원자핵 반응을 이용한 분석법이기 때문에 원소분석에는 적합하지만 원자가나 분자형태 등은 판별할 수 없다.

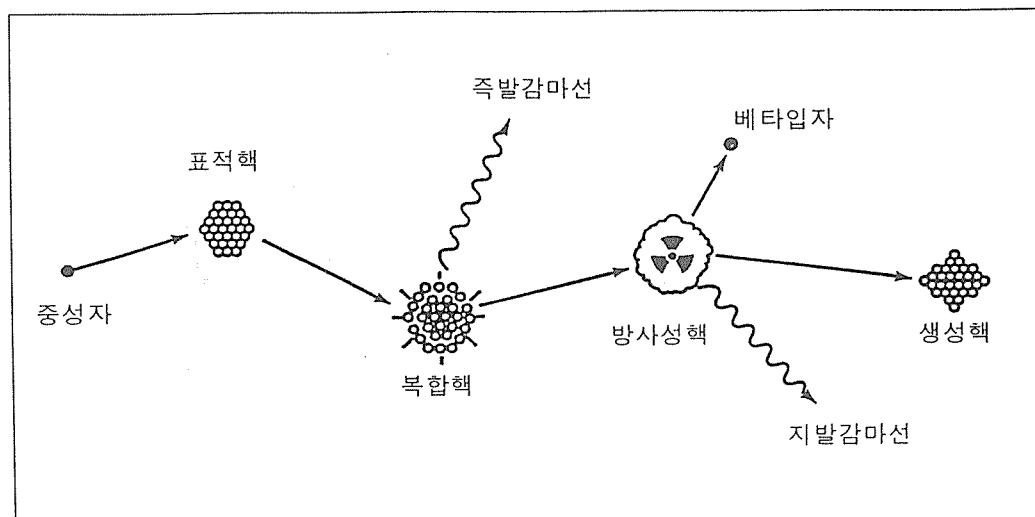


그림 1. 중성자방사화분석의 원리(전형적인 중성자 포획반응 과정)



부핵반응 : (n, α), (n, p), (n, n), (n, 2n), etc.

중성자로 표적원자핵을 조사하는 동안 방출되는 즉발감마선 또는 조사가 종료된 후 붕괴과정에서 방출하는 지발감마선을 이용하여 측정한다. 주로 후자를 이용하여 80여종의 원소분석이 가능하다.

표 1. 중성자방사화분석의 감도(열중성자속 : $10^{13}\text{n/cm}^2\text{s}$, 조사시간 : 5시간, 계측시간 : 100분)

검출감도, μg	분석원소
$1 \sim 3 \times 10^{-1}$	In, Eu, Dy
$4 \sim 9 \times 10^{-7}$	Ho
$1 \sim 3 \times 10^{-6}$	Mn, Sm, Au
$4 \sim 9 \times 10^{-6}$	Rh, Lu, Re, Ir
$1 \sim 3 \times 10^{-5}$	Co, Cu, Ga, As, I, Cs, La, Er, W, Hg, U
$4 \sim 9 \times 10^{-5}$	Na, V, Br, Ru, Pd, Sb, Yb, Th
$1 \sim 3 \times 10^{-4}$	Sc, Ge, Sr, Te, Ba, Nd, Ta
$4 \sim 9 \times 10^{-4}$	Cl, Cd, Gd, Se, Tb, Tm, Pt, Hf
$1 \sim 3 \times 10^{-3}$	Al, Zn, Mo, Ag, Sn, Ce, Os
$4 \sim 9 \times 10^{-3}$	K, Ti, Cr, Ni, Rb, Y, Pr
$\sim 10^{-2}$	Mg, Zr
$\sim 10^{-1}$	F, Ca, Nb
$\sim 10^0$	Fe, Si, S
$\sim 10^1$	Pb

2. 중성자방사화분석의 이용

국내에서는 1960년대초에 연구용원자로 (TRIGA Mark-II, 100kW)가 처음으로 건설 가동되고부터 실질적으로 중성자방사화분석의 이용 및 응용연구가 시작되었고, 지금까지 원자력관련 물질, 지질광물시료, 고고학시료, 범죄수사시료, 동식물시료 등의 분석 및 기초 연구에 주로 이용되어 왔다. 최근에는 환경, 생명과학분야에의 활용이 증가되고 있는 추세이고 수많은 이용연구결과가 보고되고 있다. 여기에서는 이 분야의 이용현황을 몇가지 예를 들어 중점적으로 기술하였다. 이용기술로는 조성분석, 오염원소 검출, 금속원소의 체내대사의 해석, 질병요인이 되는 원소의 규명, 금속효소의 구조해석, 핵의학진료, 윤액성분의 조제 및 검사, 임상검사, 환경화학시료의 분석, 제약 등 각 분야에 적용할 수 있다.

2.1 환경과학

대기 및 수질환경은 인간의 삶과 밀접한 관계를 갖고 있고 최근 이에 대한 관심이 고조되고 있다. 대기분진이나 물, 동식물시료 등 환경시료에는 수많은 원소들이 미량으로 함유되어 있고 환경감시를 위한 이들 시료의 지속적인 관측은 필수적이다. 중성자방사화분석은 이들 시료의 미소량분석에 아주 적합한 분석기술로 선진 외국에서 적극적으로 활용하고 있으며 분석품질보증 및 분석기술 향상을 위한 국제협력도 꾸준히 진행중에 있다.

환경연구의 지표로서 제일차적인 시료는 대기와 물이지만, 동물·식물의 분석데이터도 중요하다. 동물이나 식물은 상황에 따라 인간 이상으로 고농도의 유해물질에 노출되어 있으며 그 영향으로 큰 피해를 나타내기도 한다. 따라서 동·식물의 생태에 신중한 주의를 기울이지 않으면 인간이 받을지도 모르는 중대한 영향을 사전에 방지하거나 최소화할 수 없다. 한편, 미량원소의 섭취경로의 대부분은

식품에 의한 것이며, 식품은 동·식물을 원료로 하기 때문에 식품의 분석도 아주 중요하다. 동·식물시료의 중성자방사화분석은 그 역사가 길지 않아서 그 예가 비교적 적은 편이나 최근에 활발히 이용되고 있다.

대기, 토양 등과 함께 환경물질의 하나로서 물은 가장 없어서는 안될 것 중의 하나이고, 수질오염 조사는 아주 오래전부터 실시되고 있다. 그러나 수권역의 수질오염에 관한 원소의 존재 농도는 일반적으로 아주 낮고, 오염 수에서 조차 수 ppb로부터 그 이하의 농도를 취급하는 경우가 많다. 이러한 낮은 농도의 원소 분석법으로서는 지금까지는 원자흡광법이 이용되어 왔지만, 중성자방사화분석법은 분석감도도 높고, 기기적 비파괴분석으로 다원소 동시 정량이 가능하기 때문에 강력한 분석법의 하나로 앞으로는 중요하게 될 것으로 전망된다.

중성자방사화분석을 가장 적용하기 쉬운 시료는 모발과 대기분진이며 동일 시료로부터 40종 이상의 미량원소를 정량할 수 있다. 이외에도 석탄, 석탄재, 암석, 토양, 식물, 하천수, 우수 등의 분석에도 효과적이며, 분석결과로부터 얻는 정보 및 자료의 질과 양은 다른 분석법에 비교해 보아도 손색이 없다. 예를 들면, 국제적으로 환경모니터링을 위한 분석 도구로 활용되고 있다. 특히 미국, 일본, 호주 등 선진국의 환경기관에서는 중성자방사화분석법을 주로 이용하고 있으며 수집된 대기분진 시료중에서 Ag, Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sm, Th, Ti, V, W, Zn 등을 정량하여 대기오염의 실태를 파악하는 중요한 자료로 이용하고 있다. 한편 핵무기 또는 핵폐기물의 처리에 지속적으로 직면할 때 이를 통제하기 위한 분석기술을 개발해야 하고, 일정 농도의 악티나이드와 희토류원소가 함유될 수 있는 광범위한 시료매질을 특성화하는데 이용하여야 한다. 중성자방사화분석과 감마선

분광학은 이를 위해 중요한 기술이다. 예를 들면 열외증성자방사화분석은 넓은 농도범위 (ppb-%)에 걸쳐 희토류원소함량이 10% 이상인 시료에서 우라늄을 특성적으로 검출할 수 있는 우수한 방법임을 보였다.

2.2 의학·의료학

이 분야에서 중성자방사화분석은 생체조직의 원소분석, 후 방사화분석(Activatable Tracer Method), 생체내방사화분석(In-Vivo activation analysis) 그리고 공중위생환경분석 등에 이용되고 있다. 암은 인간에게 피할 수 없는 커다란 질병중의 하나로 특정원소와도 상관성이 있음이 알려져있고 예방과 치료를 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 예를들면, 질병과 금속과의 동태를 파악하기 위해서 간암, 유방암조직을 후 방사화분석법으로 분석하였고 종양조직은 정상조직에 비해 Ca, K의 농도는 증가하고, Fe는 감소하는 것으로 확인되었다. 이외에도 Pt, Au, Se 등을 함유한 금속화합물은 항암활성과 관계된 것으로 나타났다. 신장질환과 관련된 원소는 Al, V, B, Br 등이고 신부전증이 있을 경우는 배설되지 않고 신장에 축적되기 쉬운 것으로 알려져 있다. 한편 V는 혈액투석시 물로부터 유입될 수 있다. 뼈와 관련하여 고령이 되면 Ca의 농도는 감소하고 Cd의 농도는 증가하며 이것은 골다공증의 원인이 된다. 노인성치매인 알츠하이머병은 Al이 뇌에 과량으로 축적되어 발생하며 음료수중의 Al의 농도가 높은 지역에서 발병할 확률이 높은 것으로 알려져 있다. 이외에도 윌슨병과 Cu의 관계, 백내장과 Se의 관계, 담석증과 미량원소와의 관계 등 식생활 및 환경에 의한 요인을 연구하는데 중성자방사화분석을 이용하고 있다.

장기조직의 금속축적성연구와 관련하여 중성자방사화분석으로 Na, Mg, Cl, K, Ca, Mn, Cu, Br, Fe, Co, Zn, Se, Rb, Cd, Hg 등의 원소를 정량하였고 특정원소가 특정장기조직에 축적됨이

알려졌다. 금속과 단백질간의 상관성연구에서는 유해원소가 수시간내에 배위결합을 형성하여 포집되는 것으로 알려졌다. 희토류원소의 장기축적 여부와 관련한 보건물리학, 위생학 연구 및 이를 원소의 세포내 이동현상을 규명하는 생리활성연구 등에 이용하고 있다.

모발, 손톱, 발톱 등은 신체조직의 일부로 장기조직이나 혈액 등과 같이 중금속원소 및 미량원소가 특이적으로 농축되어 있는 반면, 중성자방사화분석에 방해가 되는 Na, P, Cl, Br 등의 원소농도는 반대로 다른 장기나 혈액 및 뇨에 비해서 아주 낮고 시료채취가 용이하기 때문에 중성자방사화분석에 가장 적합한 시료이다. Cd, Hg 등의 독성원소를 포함해서 약 40종의 미량원소를 0.1 g 정도의 시료로부터 비파괴적으로 ppb 수준으로 정량할 수 있다. 이와 같은 특징적인 생체분석의 결과는 그 관점에 따라서 환경과학, 생리학, 영양학, 병리학, 역학, 독극물학, 재판과학 등 많은 분야에 이용되고 있다. 현재까지 중성자방사화분석법을 이용하여 모발중의 축적된 원소농도 뿐만아니라 환경이나 식생활, 지역별, 직업별, 성별, 난령과의 관계 등에 대한 수많은 조사보고가 있으며 최근에는 질병이나 영양상태를 진단하는 기술도 개발되어 상업적으로 활용하고 있다.

2.3 치의학

치과임상분야에서 금속피복물의 화학적 거동을 파악하기 위해 금속을 정량할 필요가 있다. 금속은 용해되어 황화물을 형성함으로서 치육을 변색시키고 상태를 약화시킬 수 있다. 치과재료중 Ag, Au, Pt, Pb, 할로겐원소 등의 분석에 중성자방사화분석을 이용할 수 있다.

2.4 약학

의약품에 함유된 특정원소의 체내에서의 거동을 중성자방사화분석을 이용하여 연구하고 있다. 예를 들면, Ag, Ce는 항균활성이 우

수하기 때문에 감염방지를 위한 쿠리제에 사용하고 있다. Ag는 생체와의 친화성이 커서 장기에 축적되기 쉬우며 Ce는 대량으로 섭취할 경우 간장해를 일으키기 쉬운 원소로 알려져 있다.

식물성 생약중에 존재하는 미량원소는 식물을 재배하는 토양, 환경과 밀접한 관계가 있기 때문에 생육환경을 추정하고 유효성분의 효과를 밝히기 위해 식물의 줄기나 뿌리에 함유된 미량원소를 분석하고 있다.

2.5 동물학·수의학

동물의 조직, 체액, 모피 등의 분석 및 동물의 질병과 미량원소와의 상관성 및 거동을 연구하기 위하여 중성방사화분석 또는 동위원소의 이용이 비교적 용이한 후 방사화분석법을 이용하고 있다. 예를들면, 소의 백혈병, 방사성추적자(⁵⁹Cr)를 이용한 가축의 순환혈액량 측정, ⁵⁹Fe을 이용한 빈혈진단기술 개발, 파충류의 장기내 미량원소 분석에 의한 계통분류와 미량원소의 분포, 동물세포막(Na⁺-K⁺ATPase)과 V와의 연관성 연구, 이온선택성의 확인 등에 이용하고 있다.

2.6. 식물학·농학

식물의 영양학적, 환경학적 관점에서 토양원소의 분석, 식물성장과 원소와의 관계, 수목에서 미량원소의 동태, 식물체의 동위원소비의 측정, DNA의 손상과 금속과의 관련성에 대한 연구를 위해 중성자방사화분석법이 이용되고 있다. 예를들면, 식물에 따라 특정원소(Au, U, Ba 등)를 다량으로 농축하는 선택능력이 있어 광물탐사에 이용할 수 있고 수목의 연령이나 산림생태계에서의 미량원소의 거동 및 침투압 조절물질에 관한 해석 등이 있다. 생물체에 함유된 원소의 동위원소비는 일반적으로 질량분석법으로 측정되지만 이끼류에서 Fe의 동위원소존재비(⁵⁴Fe, ⁵⁵Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁵⁸Fe)를 측정하기도 하였다. 트리튬

³H이나 구리이온에 의한 DNA 절단과 항암활성물질과의 관련성에 대한 연구도 활발히 이뤄지고 있다.

2.7 영양학

미량원소와 무기영양물은 인간과 동물의 건강에 아주 중요하다. 중성자방사화분석법은 광범위한 시료로부터 이를 원소함량을 정량하는데 이용되어 왔다. 세포수준에서 기본의 영양학적 필요조건을 중성자방사화분석 및 방사성추적자를 이용하여 연구할 수 있다. 또한 농축된 안정동위원소를 사용하여 인체내의 영양학적이고 생물학적인 유효성과 필수미량원소의 흡수를 연구하는데 이용될 수 있다.

2.8. 해양생물학

금속원소의 생체 농축과 관련하여 프랑크톤이나 해조류의 P, N원소의 농축, 어류의 중금속 농축, 명개와 같은 원색동물의 V농축에 대한 연구와 조개류의 껌질 형성시에 환경수증의 Mn, Br, I 등 물의 미량원소의 농축에 관한 연구가 있었다. 또한 U, Hg, Cu, Au, V 등의 이온교환수지의 금속흡착능력에 필적하는 미생물의 종류와 생체농축 및 생체내 거동을 연구하여 학문적 해석을 시도하고 있다.

2.9 생화학

중성자방사화에 의해 만들어지는 고비방사능의 방사성추적자는 작은 동물모형에서 생화학적과정을 연구하는데 아주 성공적이었다. 예를들면, 1000Ci/g의 비방사능을 갖는 ⁷⁵Se는 독립효소와 다른 생화학적으로 중요한 단백질의 발견에 이용되었다.

이상과 같이 세계적으로 환경, 생명과학분야에서 중성자방사화분석법을 광범위하게 이용하고 있다. 인체를 비롯한 모든 생물체내에는 거의 모든 원소가 존재하지만 이러한 원소들이 생물체 내에서 어떠한 거동을 하는지,

그 생물활성이 명확하지 않은 것이 많다. Mo, Cu, Zn 등의 미량원소는 생체내 대사계통에서 중요한 기능을 가지고 있지만 미량으로 존재하는 원소의 성장에 대한 필수성, 생리활성 등을 알지 못하는 경우가 많다. 이러한 미량원소의 생체내에서의 역할을 밝히므로서 인간의 건강문제 및 환경문제를 해명하고, 여러가지 bio-industry의 비약적인 발전을 도모하리라 생각한다. 이밖에도 첨단산업의 급속한 발전에 따른 초전도체, 반도체, 기능성합금, 원자력관련 신소재에 희토류원소가 다량으로 사용되고 사용량도 증가됨에 따라 이러한 원소의 생물에 대한 독성 및 생물활성이 문제가 되고 있지만 충분히 해명되지 않는 점이 많다. 향후 희토류원소의 생물활성 및 약리활성에 대해서는 생명과학분야에서 중요한 연구과제가 될 것으로 예상된다.

현재 생명과학분야의 연구에서는 미량원소 분석법으로 원자흡광분석, ICP, ICP-MS 등이 이용되고 있지만 이러한 분석법에서는 생체시료를 분해하여 적당한 용매에 용해시켜 액체상태로 만드는 전처리과정을 필요로 하는 경우가 많다. 또한 건식회화처리로 시료를 조제하는 경우 Se, Hg, Au 등과 같은 휘발성 원소는 손실될 우려가 있고 조작도 복잡하다. 중성자방사화분석법은 생체의 특정한 미소조직을 비파괴 다원소 동시분석 할 수 있고, 후방사화분석법을 이용하여 생체내에서 원소의 거동을 적절히 추적할 수 있다는 잇점을 갖고 있어서 생체내 미량원소의 연구에는 아주 우수한 분석도구이다.

향후 이와 같은 중성자방사화분석을 이용하여 생명과학분야의 새로운 연구가 비약적으로 발전될 것을 기대한다.

국내에서 방사화분석이용연구를 수행하고 있는 연구기관은 연구용원자로(HANARO Research Reactor, 30MW)를 보유하고 있는 한국원자력연구소의 방사화분석그룹과 한국자원연구소의 방사화분석그룹이며, 주로 분석

법의 개발 및 응용연구를 전담하고 있으며, 여러 산업체, 대학, 연구소, 병원 등이 이용자로서 산업재료 및 공산품의 품질관리, 기초과학 및 산업이용을 위한 연구개발업무에 적극 활용하고 있다. 한국원자력연구소에서는 중장기 원자력연구개발과제로 기반, 응용기술 개발을 수행하고 있으며, 수탁사업으로 응용연구 및 방사화분석지원사업을 병행하고 있다. 최근에는 환경오염연구분야에 중점적으로 이용하여 국제협력공동연구와 함께 분석법의 표준화와 실용화에 적용하고 있다.

한편, 1994년 9월에 학계, 연구소 및 산업체의 관련전문가를 중심으로 산·학·연 협동 연구회를 조직하여 지금까지 운영해오고 있으며 첨단 방사화분석기술의 개발, 활용성 제고, 이용연구의 활성화 및 이용자의 저변확대를 목표로 이용연구사례의 발표, 중점 활용분야의 빌굴, 관련 정보의 교류, 국제협력사업 참여 등을 통하여 장기적인 이용계획 및 발전방안을 마련하려고 노력하고 있다(방사화분석기술이용연구회, 한국원자력연구소/방사화분석연구팀).

【참 고 문 헌】

1. Z. B. Alfassi, Activation Analysis, Volume I and II, CRC Press, 1990.
2. De Soete, D. r. Gijbels and J. Hoste, Chemical Analysis by Nuclear Method, John Wiley & Sons, New York, 1994.
3. W. D. Ehmann, D. E. Vance, Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis, John, Wiley & Sons, New York, 1991.
4. Takashi Sakaguchi, Radioisotopes, 43, 2, 99 (1994)
5. 放射化分析에 의한 環境調査, 日本同位元素協會.
6. 橋本芳一, 放射化分析의 實際, 講. 論社.