

액체섬광계수기를 이용한 저준위 트리튬 분석법연구

윤윤열★ · 조수영 · 이길용 · 김용제

한국지질자원연구원, 지하수지열연구부
(2007. 9. 3. 접수, 2007. 10. 5. 승인)

Low level tritium analysis using liquid scintillation counter

Yoon Yeol Yoon★, Soo Young Cho, Kil Yong Lee, Yongje Kim

Groundwater and Geothermal Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM),
30 Gajung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea, 305-350

(Received September 3, 2007; Accepted October 5, 2007)

요 약: 환경준위의 삼중수소 측정법을 확립코자 극저준위 액체섬광계수기(LSC)와 1 TU(Tritium Unit) 미만까지 측정이 가능한 전기분해 농축 장비의 특성을 연구하였다. 삼중수소의 측정한계를 알기위해 다양한 측정용기에 의한 장비의 바탕값을 조사한 결과 테프론 코팅된 폴리에틸렌 측정용기에서 1.86 cpm 수준이었으며 5 시간동안 계측할 경우 2.01 Bq/L로 17 TU의 검출한계를 얻었다. 400 mL 시료를 전기분해하여 20 mL까지 농축할 경우 0.8 TU의 검출한계를 얻었다. 전해농축시 수소와 삼중수소의 분리효율은 20 이상이었으며, 전해농축과정에 따른 삼중수소 회수율은 약 90%정도였다. NIST 삼중수소 표준시료를 사용하여 LSC의 측정효율을 검증한 결과 10 mL의 시료와 10 mL의 cocktail 용액을 사용한 경우 28.70±0.27%의 측정효율을 얻었다.

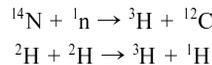
Abstract: Environmental low level tritium analysis was studied using liquid scintillation counter(LSC) and electrolytic enrichment method. To obtain low level blank count, various counting vials were investigated. Among them, teflon coated PE vial had a lower blank count rate (1.86 cpm) and we obtained 2.01 Bq/L detection limit with a 5 hour counting time. Using the electrolytic enrichment device, tritium was recovered about 90% and tritium separation factor was above 20. LSC counting efficiency obtained 28.70±0.27% using the NIST tritium standard water sample.

Key words: tritium, liquid scintillation counter, electrolytic enrichment

1. 서 론

성된다.

삼중수소는 자연계에서 우주선에 의해 생성된 중성자와 대기중 질소와 중수소가 다음의 반응에 의해 생



★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3654 Fax : +82-(0)42-868-3414

E-mail : yyyoon@kigam.re.kr

이론적으로 계산된 대기중 삼중수소의 평균 생성율은 $0.5 \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 로 지구상에 존재하는 평균 삼중수소 양은 3.6 kg 정도로 추정된다.¹ 일반적으로 자연계에 존재하는 삼중수소의 2/3는 성층권에서 만들어지고 나머지 1/3은 대기권에서 생성되어 물과 같은 HTO 형태로 산화되어 강수를 통해 지표로 이동한다. 따라서 지표에서 관측되는 삼중수소 양은 성층권과 대류권을 통해 이동하는 양이 달라지므로 위도 효과가 나타나 북반구에서는 10~20 TU정도이며, 남반구에서는 10 TU 이하를 나타낸다.^{2,3}

자연계에 존재하는 삼중수소의 함량은 1952년부터 1962년까지 대기중 핵실험으로 인하여 약 600 kg의 삼중수소가 발생하여 1963년에는 강수중 삼중수소의 함량이 10,000 TU까지 측정된 경우도 있었다.⁴ 그러나 이후 핵실험금지조약으로 인하여 대기중 삼중수소 함량은 크게 감소하여 현재는 환경준위까지 낮아졌다. 이러한 자연중 북반구에서 삼중수소의 함량변화를 관찰한 결과 예를 Fig. 1에 나타내었다.

삼중수소는 12.43년의 반감기를 갖는 자연방사성 동위원소로 최대 18 keV의 에너지를 방출하며 β -붕괴로 ^3He 를 생성한다. 자연수중 삼중수소 함량은 TU (Tritium Unit)로 표시하며, 1 TU는 10^{18} 개의 H_2O 분자당 HTO 1개가 존재하는 것을 의미한다. 이것은 10^9 톤 H_2O 중에 존재하는 HTO의 양이 1 mg이며 방사능 단위로 0.118 Bq/L에 해당한다.

삼중수소는 자연중에 존재하는 천연 동위원소로 물을 구성하는 원소로 존재하여 100년 미만의 물의 유동연구 및 연대측정에 가장 이상적인 추적자로 1957년 Begemann과 Libby에 의해 지하수 연대측정이 시도된 이후 많은 분야에서 활용하고 있다.⁵⁻¹⁰ 지하수의 연령추정에는 여러 가지 동위원소들이 이용될 수 있으나 강수의 일부분으로 대수층에 유입되는 삼중수소

는 계절별, 년도별로 변하며 물 자체로 이동하므로 지하수 연구에 있어서 매우 유용한 추적자이다. 그러나 그 함량이 대부분 10^{-11} mg/kg 미만으로 극히 적어 일반적으로 사용하는 측정장비인 기체비례계수기나 액체섬광계수기로 직접 분석이 어려워 대부분 전해농축법을 사용하여 삼중수소를 농축하여 측정한다.¹¹⁻¹⁵

본 연구에서는 지하수 유동 및 연대 측정에 활용하고자 삼중수소 분석용 극저준위 액체섬광계수기와 시료전처리를 위한 전해농축장치를 도입하였으며, 삼중수소의 최적분석 조건을 얻기위해 미국 표준연구소인 NIST 삼중수소 표준물을 사용하여 측정장비와 전해농축장치 성능을 검증하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 시약

2.1.1. 실험 장치

삼중수소 측정은 극저준위 Quantulus 1220(Wallc, Perkin Elmer Co., Finland) 액체섬광계수기를 사용하였다. 이 장비는 일반적인 LSC의 단점을 보완하여, 매우 낮고 안정한 백그라운드와 알파, 베타 핵종을 동시에 측정할 수 있는 펄스형태분간법(Pulse Shape Analysis; PSA) 기능을 가지고 있다. 낮은 백그라운드는 검출기 주위를 자연방사성핵종의 농도가 매우 낮은 구리관과 카드뮴관이 내장된 납으로 차폐하고, 반동시계측법(anti-coincidence spectrometry)을 이용한 바탕방사능의 제거기능을 갖추고 있다. 또한 불순물에 의한 소광현상(quenching effect)은 표준소광인자(standard quenching parameter; SQP)를 사용하여 보정을 할 수 있다.

전해농축장치는 12개의 시료를 동시에 처리할 수 있고, 전해분해시 발생하는 열에 의한 시료의 증발을 방지하기 위해 10% ethylene glycol이 첨가된 냉각조에서 4°C 온도를 유지시키는 냉각장치를 갖추고 있다. 전해농축용기는 800 mL 용량의 유리관에 고순도 Ni 전극(99.999%, 350 mmL×63 mmW)을 사용하고 DC 전류공급장치로 이루어져 있다.

2.1.2. 재료 및 시약

실험에 사용한 시료추정용기는 22 mL 용량의 폴리에틸렌 병으로 내부는 테플론으로, 뚜껑은 알루미늄으로 코팅되어 있다. 환경방사능 측정 섬광용액은 용매와 섬광체 및 계면활성제가 혼합된 Perkin Elmer사의 OptimaGold LLT 각테일 용액을 사용하였다. 삼중수

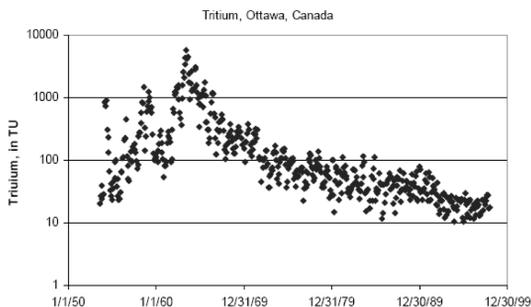


Fig. 1. Concentration of tritium in the northern hemisphere atmospheric precipitation.

소 바탕시료로 사용한 시료는 지하 500 m에서 채수한 오래된 지하수시료(DW; dead water)로서 C-14 연대측정법을 사용하여 약 2500년정도 되었음을 확인하였다. 전해제로 특급시약 Na₂O₂를 사용하여 전해농축시 물시료에 1%를 첨가하여 0.26M NaOH 용액이 되도록 하였다.

2.2. 실험방법

액체섬광계수기의 성능을 알기 위해 측정장비의 삼중수소 검출한계를 조사하였다. 사용한 표준 물시료는 HTO 형태로 미국 NIST 표준시료 SRM 4926E 이다. 표준물 시료를 DW 200 mL에 희석하여 방사능이 15.92 Bq/g인 표준물 시료를 준비하였다. 지하수 시료와 동일한 조건으로 실험하기 위하여 250 mL 용량 플라스크에 DW 100 mL를 넣은다음 삼중수소 표준용액 1 mL를 첨가하였다. 분광간섭영향을 없애기 위하여 KMnO₄ 0.1 g과 Na₂O₂ 소량을 첨가한 다음 증류장치를 사용하여 시료가 마르기 전까지 가열하였다. 증류된 초기 10 mL는 버리고 이후의 용액은 삼중수소 측정용액으로 사용하였다. 장비의 검출하한값은 증류한 바탕시료 10 mL에 섬광체 10 mL를 혼합하여 측정하였다.

검출한계를 낮추기 위한 전해농축과정은 다음과 같다. 증류장치를 사용하여 정제한 물 400 mL에 전해질 Na₂O₂ 4 g과 표준용액 1 mL를 첨가하고 전체 무게를 측정하였다. 전해 농축시 기화에 의한 삼중수소의 손실을 방지하기 위하여 전해장치는 4°C로 유지되는 냉각수 속에서 실험하였다. 전류량에 따른 삼중수소 분리효율을 알기 위하여 전류량을 변화시키며 전기분해를 실시하고, 총전하량은 물의 전기분해속도인 0.3361 g/Amp·hr를 고려하여 최종 시료량이 약 25 mL 정도가 되도록 1120 Amp·hr까지 전기분해를 실시하였다.

전기분해가 완료된 시료는 NaOH를 제거하기위해 고순도 CO₂를 흘려주어 Na₂CO₃로 침전시킨후 증류장치로 정제한 다음 10 mL 시료에 섬광용액 10 mL를 혼합한 후 LSC로 삼중수소의 β 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계측효율 측정

삼중수소의 계측효율을 구하기 위하여 표준시료를 DW 100 mL에 첨가하여 시료 전처리과정을 거쳐 LSC로 측정된 스펙트럼은 Fig. 2와 같다. 측정된 삼중수소의 스펙트럼에서 구한 순계수율을 이용하여 계측효율을 다

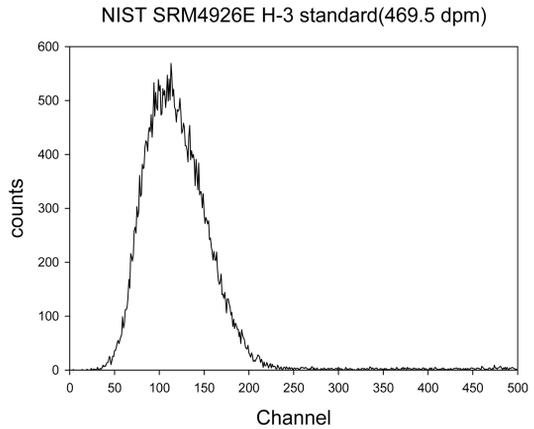


Fig. 2. Tritium beta spectrum of the NIST standard tritiated water.

음의 식으로 구하였다.

계측효율(E_c) =

$$\frac{{}^3\text{H의 순계수율 (cpm)}}{{}^3\text{H 표준용액의 방사능 (dpm)}} = \frac{N_{ST}}{A_{ST}} = \frac{N_{GST} - N_B}{A_{ST}} \quad (1)$$

여기서 N_{ST} = N_{GST} - N_B

$$N_{GST} = \sum_{i=1}^n \frac{N_{GST,i}}{n}$$

$$N_B = \sum_{i=1}^n \frac{N_{B,i}}{n}$$

N_{ST}; net count rate of the standard (cpm)

N_{GST}; average gross count rate of the standard (cpm)

N_{GST,i}; individual gross count rate of the standard (cpm)

n; number of individual measurements of the standard

N_B; average gross count rate of background (cpm)

A_{ST}; activity of the standard (dpm)

표준용액의 방사능과 측정된 순계수율을 비교한 결과 트리튬 계측효율은 28.70±0.27%를 얻었다.

3.2. 전기분해 특성

물시료중 삼중수소를 농축하는 방법으로 전기분해법을 사용하였다. 음극에서 발생하는 수소는 동위원소 분별효과에 의해 대부분 삼중수소가 함유된 물은 전기분해되지 않고 수소로 구성된 물만 전기분해되어 수소가 방출된다. 이렇게 분리되는 삼중수소 농축율(β; enrichment parameter)은 식 (2)를 사용하여 구하였다.

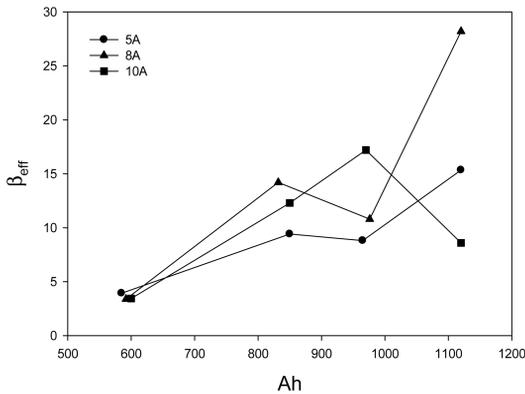


Fig. 3. Effective tritium separation factor for the electric charge passed through the cell (Amp·hr).

$$\beta = \frac{[H/T]_{gas}}{[H/T]_{liq}} = \left(1 - \frac{\ln(A_f/A_i)}{\ln(V_f/V_i)} \right)^{-1} \quad (2)$$

여기서 A_i 및 A_f 는 농축전후의 삼중수소의 방사능을 나타내며, V_i 및 V_f 는 농축전후 물의 량을 나타낸다. 전해셀에 가한 전류량을 5A, 8A, 10A로 변화시키며 전류밀도 변화에 따른 삼중수소 분리효율(β)의 결과는 Fig. 3과 같다. 전류밀도 변화 결과에서 600 A·hr 까지는 초기에 가한 전하량이 적어 2배 농축 될때까지 전류밀도에 상관없이 β 값이 큰 차이를 보이지 않으나, 1120 A·hr까지 전하를 가하여 시료를 농축한 결과 전류량이 적은 경우에 비해 큰 전류를 흘려준 경우 삼중수소 분리효율도 증가하였으나 과도한 전류를 흘려준 경우는 오히려 증발에 의한 삼중수소 손실이 발생하여 분리효율이 감소하였다.

3.3. 삼중수소 분석

삼중수소 바탕값을 알기 위해 사용한 DW는 원자력연구소에서 C-14 측정법을 사용하여 지하수 연대를 측정 한 결과 2450 ± 270 년으로 삼중수소의 반감기를 고려하면 지하수에 삼중수소가 존재하지 않는 지하수임이 확인된 시료였다. 극저준위 액체섬광 계수기의 측정한계를 알기 위해 다양한 시료를 측정 한 스펙트럼은 Fig. 4와 같다. 바탕스펙트럼은 각테일 용액이 없는 null과 폴리에틸렌 측정용 바이알을 사용 하였으며, 각테일 용액이 함유된 지하수, DW 및 제조사에서 제공한 unquenched blank 바이알 시료를 사용하여 측정하였다. 삼중수소 스펙트럼에서 유리 바이알을 사용한 unquenched blank 바이알 시료를 제외하고 비슷한 스펙트럼을 나타내었으며, 유리 바

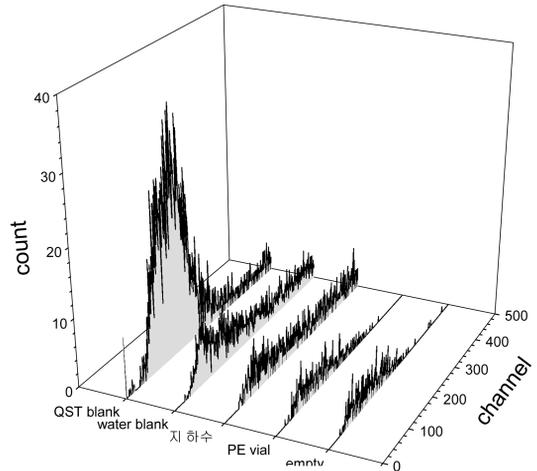


Fig. 4. Tritium background beta spectrum with different samples. (QST blank:unquenched blank vial sample, water blank:dead water blank sample)

이알은 유리재질에 함유된 K-40의 영향으로 삼중수소 영역의 바탕값이 상승하였다. 장비의 바탕 스펙트럼으로부터 얻은 바탕값은 1.86 cpm 이었으며, 삼중수소 측정영역에서 S/B ratio는 560 정도 되었다. 이 바탕값으로 검출한계식 (3)에 의해 300분동안 측정 할 경우 2.01 Bq/L의 바탕값을 가지게 되어 17 TU 이상의 함량을 가져야 삼중수소 측정이 가능함을 알 수 있었다.

$$L_d = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B \cdot T}}{T \cdot V \cdot \epsilon_t} \quad (3)$$

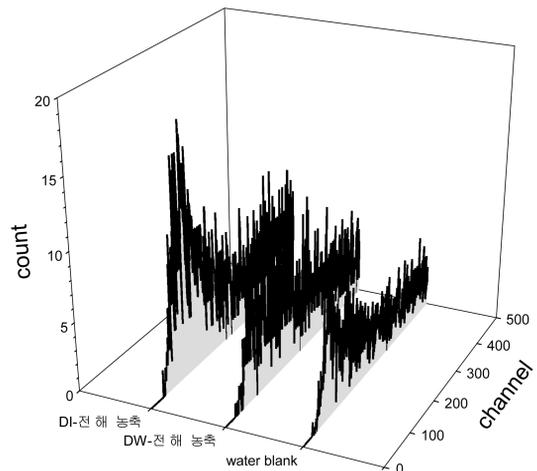


Fig. 5. Tritium spectrum of the water samples before and after electric enrichment.(DW; dead water, DI; deionized water)

여기서, B는 바탕값(Bq), T는 측정시간, V는 시료량(L), ϵ_r 은 계측효율을 나타낸다. 이러한 검출한계 결과로 Fig. 4에서 측정된 지하수 시료에서 삼중수소를 검출할 수 없었던 이유가 자연계에 존재하는 삼중수소의 함량이 대부분 10 TU 미만으로 장비의 검출한계인 17 TU 보다 낮아 농축 과정을 거치지 않으면 삼중수소의 측정이 불가능함을 알 수 있다.

전해농축법을 사용하여 시료를 농축한 경우 바탕값 변화를 알기 위하여 탈이온수(DI)와 DW를 1120 A-hr 전하량을 가한 후 삼중수소를 분석한 결과는 Fig. 5와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 탈이온수와 DW의 경우 전해분해전에는 거의 같은 베타 스펙트럼을 나타내고 있으나 전해분해 과정을 거친후 탈이온수의 경우 일반적인 지표수와 비슷한 삼중수소 함량인 6.8 TU를 나타내었으며 DW는 전해분해전과 거의 같은 값을 나타내었다.

3. 결 론

저준위 액체섬광기와 전기분해법을 이용한 농축법을 사용하여 자연계의 물중에 존재하는 극저준위 삼중수소의 분석법을 연구하였다. 표준물시료를 이용한 삼중수소의 검출특성을 연구한 결과 측정효율은 $28.70 \pm 0.27\%$ 이었으며, 5시간동안 계측할 경우 2.01 Bq/L의 검출한계를 얻어 물시료를 직접 분석할 경우 17 TU 이상의 삼중수소 함량을 측정할 수 있었다. 전해농축법을 사용한 결과 물중의 삼중수소 분리효율은 Ni전극을 사용한 경우 20 이상을 얻을 수 있었으며, 400 mL의 시료를 25 mL까지 농축시키면 0.8 TU까지 검출한계를 낮출 수 있었다. 또한 전해농축시 전류밀도 변화에 따른 삼중수소 분리효율을 연구한 결과 전류밀도가 높을수록 분리효율도 증가하나 전하량이 증가하면 10A의 전류를 가한 경우 증발에 의한 손실이 발생하여 오히려 분리효율이 감소함을 알 수 있었다. 확립된 삼중수소 분석법을 활용하여 탈이온수를 전해농축시켜 분석한 결과 6.8 TU의 삼중수소 함량을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '청정

대용량 지하수자원 확보 기술개발(07-3211)'과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. K. Solomon and P. G. Cook, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, 397, P. G. Cook, A. L. Herczeg Ed., Kluwer Academic Pub., Boston, 2000.
2. H. Buttler and W. F. Libby, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 75 (1955).
3. IAEA, *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*, Technical Reports series No. 91, IAEA, Vienna, 1983.
4. L.L. Thatcher and B.R. Payne, *Proc. 6th Int'l Conf., Pullman, USAEC*, 604 (1965).
5. G. A. Kazemi, J. H. Lehr and P. Perrochet, "Groundwater Age", 84, WileyNew Jersey, USA, 2006.
6. I. D. Clark and P. Fritz, "Environmental Isotopes in Hydrology", 328, Lewis Publishers, New York, 1999.
7. L. Pujol and J.A. Sanchez-Cabeza, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242** 391 (1999).
8. P. I. Mitchell, L. L. Vint, A. Omarova, M. Burkitbayev, H. J. Npoles and N. D. Priest, *J. Radiol. Prot.*, **25** 141 (2005).
9. N. Momoshima, T. Kaji, I. T. Poppy, N. Inoue and Y. Yakashima, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **150** 163 (1991).
10. M. Villa and G. Manjin, *J. Radiat. Isotop.*, **61** 319 (2004).
11. C. B. Taylor, *Proceedings of the International Conference of Low Radioactivity Measurements and Applications*, Bratislava, Slovenske pedagogicke nakladatelstvo, 131 (1977).
12. P. Benzi, F. Nebbia, R. Righetti and P. Volpe, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **196** 15 (1995).
13. Y. Sakuma, Y. Ogata, N. Tsuji, H. Yamanish and T. Iida, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 325 (2003).
14. 佐竹 洋, 竹内 誠治, 富山 大學 トリチウムセソタ科學研究報告 **7**, 73 (1987).
15. W. Plastino, I. Chereji, S. Cuna, L. Kaihola, P.D. Felice, N. Lupsa, G. Balas, V. Mirel, P. Berdea and C. Baciuc, *Radiat. Measure.*, **42**, 68 (2007).