

# A Rapid Analysis of $^{226}\text{Ra}$ in Raw Materials and By-Products Using Gamma-ray Spectrometry

## 감마분광분석을 이용한 원료물질 및 공정부산물 중 $^{226}\text{Ra}$ 신속분석방법

Chung-Sup Lim<sup>1,2</sup>, Kun-Ho Chung<sup>1,2</sup>, Chang-Jong Kim<sup>1</sup>, and Young-Yong Ji<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989, Yuseong, Daejeon, Republic of Korea

<sup>2</sup>University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

임충섭<sup>1</sup>, 정근호<sup>1,2</sup>, 김창종<sup>1</sup>, 지영용<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

<sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 가정로 217

(Received January 19, 2017 / Revised March 3, 2017 / Approved March 3, 2017)

A gamma-ray peak of  $^{226}\text{Ra}$  (186.2 keV) overlaps with one of  $^{235}\text{U}$  (185.7 keV) in a gamma-ray spectrometry system. Though reference peaks of  $^{235}\text{U}$  can be used to correct the peak interference of  $^{235}\text{U}$  in the analysis of  $^{226}\text{Ra}$ , this requires a complicated calculation process and a high limit of quantitation. On the other hand, evaluating  $^{226}\text{Ra}$  using the correction constant in the overlapped peak can make a rapid measurement of  $^{226}\text{Ra}$  without the complicated calculation process as well as overcome the disadvantage in the indirect measurement of  $^{214}\text{Bi}$ , which means the confinement of  $^{222}\text{Rn}$  gas in a sample container and a time period to recover the secular equilibrium. About 93 samples with 6 species for raw-materials and by-products were prepared to evaluate the activity of  $^{226}\text{Ra}$  using the correction constant. The results were compared with the activity of  $^{214}\text{Bi}$ , which means the indirect measurement of  $^{226}\text{Ra}$ , to validate the method of the direct measurement of  $^{226}\text{Ra}$  using the correction constant. The difference between the direct and indirect measurement of  $^{226}\text{Ra}$  was generally below about  $\pm 20\%$ . However, in the case of the phospho gypsum, a large error of about 50% was found in the comparison results, which indicates the disequilibrium between  $^{238}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the materials. Application results of the contribution ratio of  $^{226}\text{Ra}$  were below about  $\pm 10\%$ . The direct measurement of  $^{226}\text{Ra}$  using the correction constant can be an effective method for its rapid measurement of raw materials and by-products because the activity of  $^{226}\text{Ra}$  can be produced with a simple calculation without the consideration of the integrity of a sample container and the time period to recover the secular equilibrium.

Keywords:  $^{226}\text{Ra}$ , Gamma-ray spectrometry, Correction constant, Raw material, By-Product

\* Corresponding Author.

Young-Yong Ji, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: [yyji@kaeri.re.kr](mailto:yyji@kaeri.re.kr), Tel: +82-42-868-4958

### ORCID

Chung-Sup Lim <http://orcid.org/0000-0002-7647-0805>

Kun-Ho Chung

<http://orcid.org/0000-0002-8223-1755>

Chang-Jong Kim <http://orcid.org/0000-0002-8399-9053>

Young-Yong Ji

<http://orcid.org/0000-0002-9076-6645>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

감마분광분석 시스템 상에서는  $^{226}\text{Ra}$ (186.2 keV)과  $^{235}\text{U}$ (185.7 keV)가 방출하는 감마선 에너지의 피크 중첩이 발생한다.  $^{226}\text{Ra}$ 의 직접분석을 위해서는 중첩된 피크로부터  $^{235}\text{U}$ 의 기여를 제거해주거나 보정상수를 이용하여 실제  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 값으로 보정 해주어야 한다.  $^{235}\text{U}$ 가 방출하는 다른 감마선 피크를 참조하여  $^{235}\text{U}$ 의 기여를 제거할 경우 복잡한 수계산이 필요하며, 참조피크에서 기인하는 큰 불확도로 인해 높은 정량한계를 갖는다. 반면에 보정상수를 이용하여  $^{226}\text{Ra}$ 을 평가할 경우 간단한 계산으로 평가가 가능하며, 간접측정시 요구되는  $^{222}\text{Rn}$ 의 용기건전성과 방사평형 복구기간이 필요하지 않아  $^{226}\text{Ra}$ 의 신속 측정시 유용한 방법이다. 따라서 해당 방법을 통해 원료물질 3종과 공정부산물 3종, 총 93여개 시료에 대해서 보정상수로 산출된  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 농도와 방사평형 된  $^{214}\text{Bi}$ 의 방사능 농도의 비교를 통해 유효성을 확인하였다. 대부분  $\pm 20\%$  내에서 유효하였지만 인산석고의 경우 약 50%의 오차를 보였다. 이는 보정상수를 유도하기 위한 가정 중  $^{238}\text{U}$ 과  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사평형 관계가 달라진 것으로 판단된다. 특이성을 반영한 보정상수를 적용하여  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 농도에 대한 유효성을 평가한 결과 약  $\pm 10\%$ 로 좀 더 정밀한 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 산출된 보정상수를 통한  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 농도 평가 방법은 복잡한 수계산이 필요하지 않고 용기선택으로부터 자유로우며 방사평형 복구를 위한 기간이 필요하지 않아 원료물질 및 공정부산물의  $^{226}\text{Ra}$ 의 신속한 농도 분포 평가시 유효한 방법이다.

중심단어:  $^{226}\text{Ra}$ , 감마분광분석, 보정상수, 원료물질, 공정부산물

## 1. 서론

천연방사성핵종 중  $^{238}\text{U}$ 과 붕괴계열 핵종들은 암석과 토양 중 다양한 농도로 존재한다. 이 중  $^{226}\text{Ra}$ 과 딸핵종들은 인간이 받는 자연방사선 중 상당부분의 피폭을 일으키며, 특히  $^{222}\text{Rn}$ 은 불활성 기체로써 흡입으로 인해 발생하는 피폭량은 일반적인 거주 형태의 인간이 받는 연간 평균 유효선량 2.4 mSv 중 약 53%에 이른다[1]. 이러한 위험성으로 인해 생활주변방사선안전관리법에서는 천연방사성핵종에 대한 체계적인 안전관리 준수 및 종사자 및 일반인의 방사선피폭 방지 또는 저감을 위해  $^{226}\text{Ra}$ 에 대한 방사능 농도 분석이 점차 증가하고 있는 실정이다[2].

$^{226}\text{Ra}$ 은 붕괴 당 3.55%의 확률로 186.2 keV의 감마선 에너지를 방출하는 핵종이다. 그러나 감마분광분석 시스템 상에서  $^{235}\text{U}$ 가 방출하는 185.7 keV의 감마선 에너지와 피크 중첩이 발생한다.  $^{226}\text{Ra}$ 이 방출하는 감마선 피크로부터 직접적인 측정을 위해서는 반드시 중첩된 간섭피크(peak interference)를 제거 해야만 한다[3]. 이러한 제거과정은 복잡한 수계산을 수반하며 결과값에 대해 높은 정량한계를 가지고 있어  $^{226}\text{Ra}$ 의 평가를 위해 주로 간접측정법(indirect method)이 사용된다[4]. 간접측정법은 딸 핵종의 농도로 모 핵종의 농도를 추정하는 방법이다.  $^{226}\text{Ra}$ 의 딸 핵종 중 지표핵종

(indicator)으로 사용되는 핵종은 비교적 감마분광분석이 용이한  $^{214}\text{Bi}$ 와  $^{214}\text{Pb}$ 를 이용한다. 그러나 간접측정을 위해서는  $^{226}\text{Ra}$ 와  $^{214}\text{Bi}$  사이에 존재하는 불활성 기체인  $^{222}\text{Rn}$ 의 누설에 대한 용기 건전성이 반드시 확보되어야 한다. 또한 방사평형 복구를 위해 통상적으로  $^{222}\text{Rn}$ 의 반감기 3.8일의 7배에 해당하는 약 4주 이상 기간이 소요된다.  $^{226}\text{Ra}$ 의 직접측정 분석법은 186.2 keV의 중첩 피크에서  $^{235}\text{U}$ 의 기여분을 찾아 차감하는 방법[5, 6]과 보정상수를 이용하여  $^{226}\text{Ra}$ 의 실제 방사능 값으로 보정하는 방법이 있다[7, 8]. 먼저  $^{235}\text{U}$ 의 기여를 제거하는 방법은  $^{235}\text{U}$ 가 방출하는 다른 참조피크로부터 방사능을 계산하고, 이를 토대로 185.7 keV의 피크면적을 추정하는 방법이다. 하지만  $^{235}\text{U}$ 가 방출 하는 대부분의 참조피크들은 방출률이 낮아 높은 불확도와 정량한계를 갖으며, 참조피크 또한 다른 핵종의 피크간섭이 존재하므로 이러한 기여를 제거하기 위해서는 복잡한 수계산 과정이 수반된다. 보정상수를 이용하는 방법은  $^{238}\text{U}$ 과  $^{235}\text{U}$ 의 천연존재비(natural abundance) 그리고  $^{238}\text{U}$ 과  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사평형 관계를 통해 중첩피크에 대한  $^{226}\text{Ra}$ 의 보정상수를 유도하고, 이를 통해 실제  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 계산이 가능한 방법으로  $^{226}\text{Ra}$ 에 대한 신속한 방사능 농도 분포 평가가 요구될 경우 유용한 방법 중 하나이다. 그러나 이 방법은 분석 시료 중  $^{238}\text{U}$ 과  $^{235}\text{U}$ 가 천연 존재비를 따르고  $^{238}\text{U}$ 과  $^{226}\text{Ra}$ 이 지구의 기원으로부터 오랜

시간 동안 방사평형이 유지되었다는 가정하에 산출된 보정 상수로써 기존에는 비교적 방사평형이 잘 유지되고 있는 토양시료를 대상으로 <sup>226</sup>Ra의 신속 평가를 위해 사용해 왔다.

본 연구에서는 국내 유통 중인 원료물질 및 공정부산물을 대상으로 보정상수를 이용하여 <sup>226</sup>Ra의 신속 측정 가능성을 평가하였다. 이를 위해 먼저 과거 원자력연구원에 천연방사성핵종의 분석을 위해 의뢰되었던 시료들 중 빈도수 별로 원료물질 3종과 공정 부산물 3종 총 93여개 시료를 선정하였고 보정을 통해 산출된 <sup>226</sup>Ra의 방사능과 간접측정으로 방사평형이 복구된 <sup>214</sup>Pb의 방사능을 비교함으로써 유효성을 평가하였다. 이 중 우라늄 붕괴계열 내 방사평형 깨짐이 보이는 시료에 대해서는 중첩된 피크로부터 <sup>226</sup>Ra의 실제 기여율을 분석하였고, 시료의 특이성을 반영한 보정상수를 산출하였다 [9]. 이 보정상수를 통해 분석된 <sup>226</sup>Ra의 방사능 농도와 <sup>214</sup>Pb의 방사능 농도를 비교함으로써 원료물질 및 공정부산물의 대한 <sup>226</sup>Ra의 신속한 농도 분포 예측 가능성에 대해서 평가하였다.

## 2. 이론

### 2.1 중첩피크 내 <sup>226</sup>Ra 보정상수 산출방법

자연 중에 존재하는 <sup>238</sup>U과 <sup>235</sup>U의 천연존재비는 각각 99.274wt%와 0.720wt% 이다. 이를 통해 <sup>238</sup>U과 <sup>235</sup>U의 상대적인 무게비의 계산이 가능하다. 만약 <sup>238</sup>U이 약 99.274 g 존재한다고 가정하면 <sup>235</sup>U는 약 0.720 g 존재된다. 이를 참조하여 식(1)과 같이 비방사능(specific activity)식에 각각의 무게를 곱함으로써 두 핵종의 상대적인 방사능을 계산할 수 있다.

$$A = \frac{0.693}{T_{1/2}} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot m \quad (1)$$

여기서 A는 각 핵종의 방사능 농도(activity, Bq),  $T_{1/2}$ 은 반감기(half life, sec),  $N_A$ 는 아보가드르 수(Avogadro's number, mol<sup>-1</sup>), M은 물질량(molar mass, g · mol<sup>-1</sup>)이며 m은 천연방사성 핵종의 무게(g)이다. 두 핵종의 방사능의 비를 비교하면 식(2)와 같다. 즉, <sup>238</sup>U가 1개 붕괴할 경우, 상대적으로 <sup>235</sup>U은 약 4.6617 × 10<sup>-2</sup> 비율로 붕괴하고 있음을 알 수 있다.

$$A(^{235}\text{U}) = 4.6617 \times 10^{-2} \cdot A(^{238}\text{U}) \quad (2)$$

우라늄 붕괴계열 중 <sup>238</sup>U과 <sup>226</sup>Ra은 지구의 기원으로부터 오랜 시간 동안 방사평형을 이루었다고 가정하면, 식(3)과 같이 A(<sup>235</sup>U)와 A(<sup>238</sup>U)의 관계식으로 유도할 수 있으며 두 핵종도 식(2)와 같은 비율로 붕괴하게 된다.

$$A(^{235}\text{U}) = 4.6617 \times 10^{-2} \cdot A(^{226}\text{Ra}) \quad (3)$$

한편 감마선 분광분석에 의한 방사능 식은 식(4)와 같다.

$$A = \frac{N}{\epsilon \cdot Y \cdot t} \quad (4)$$

N은 스펙트럼에 기록되는 순 계수(net counts),  $\epsilon$ 는 계측기의 효율(efficiency)이며, Y는 각 핵종의 방출률(emission rate), t는 측정시간(live time, sec)이다. 식(4)에서 두 핵종의 계측시간과 <sup>235</sup>U(185.7 keV)와 <sup>226</sup>Ra(186.2 keV)의 효율 차이가 거의 같다고 하면 간단히 <sup>235</sup>U와 <sup>226</sup>Ra의 방출률인 57.1%와 3.55%을 이용하여 식(5)와 같이 186.2 keV의 순 피크면적에서 <sup>235</sup>U와 <sup>226</sup>Ra에 대한 순 계수비 식을 유도할 수 있다.

$$N(^{235}\text{U}) = 0.75 \cdot N(^{226}\text{Ra}) \quad (5)$$

한편 식(6)과 같이 <sup>226</sup>Ra과 <sup>235</sup>U가 중첩된 피크를 N(T)라 할 때, 식(5)을 이용하여 식(7)과 같이 중첩된 전체 면적과 <sup>226</sup>Ra에 대한 관계식으로 정리할 수 있다.

$$N(T) = N(^{235}\text{U}) + N(^{226}\text{Ra}) \quad (6)$$

$$N(T) = 1.75 \cdot N(^{226}\text{Ra}) \quad (7)$$

식(7)의 관계식을 다시 <sup>226</sup>Ra의 피크 면적에 관한 식으로 정리하면 식(8)과 같이 나타낼 수 있다. 이를 통해 <sup>235</sup>U가 중첩된 약 186.2 keV의 <sup>226</sup>Ra 순 피크면적 중 실제 <sup>226</sup>Ra이 차지하는 비율이 약 57.2%에 해당하게 된다. 따라서 N(T)를 모두 <sup>226</sup>Ra이라는 가정 하에 방사능을 계산하고, 여기에 0.571 보정상수를 이용하여 <sup>226</sup>Ra의 기여율로 보정하면 실제 <sup>226</sup>Ra의 방사능을 계산할 수 있다.

$$N(^{226}\text{Ra}) = \frac{1}{1.75} \cdot N(T) \quad (8)$$

$$\approx 0.571 \cdot N(T)$$

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1 시료 준비

<sup>226</sup>Ra의 간접측정방법과 보정상수를 이용한 직접측정방법 간의 유효성을 평가하기 위하여 표준참조물질(Standard Reference Material, SRM) 7 종을 선정하였다. 선정된 SRM은 환경 중에서 채취된 토양이나 암석과 침전물(sediment), 산업 슬러지(industrial sludge) 등으로 구성되며, Table 1에 시료의 정보를 나타내었다.

국내 유통 중인 원료물질과 공정부산물을 대상으로 <sup>226</sup>Ra에 대한 신속 측정 가능성을 평가하기 위해 과거 원자력연구원에 천연방사성물질 분석을 위해 의뢰되었던 시료 중 빈도수별로 공정부산물 3종과 공정부산물 3종, 총 93여개 표본시료를 선정하였다. 원료물질은 지르콘 계열(zr-related), 인광석(phosphate rock), 보오크사이트(bauxite)로 구성되며, 공정부산물은 제강분진(steeler's dust), 인산석고(phospho gypsum), 석탄회(coal ash)로 구성된다. <sup>222</sup>Rn기체의 누설로 인한 핵종 손실을 막고, <sup>226</sup>Ra과 <sup>214</sup>Bi 사이의 방사평형을 복구시키기 위해 Fig. 1과 같이 알루미늄 용기(Φ 6 cm × H 3.2 cm × T 0.6 cm)에 밀봉하고 약 4주 이상 보관하였다.

#### 3.2 <sup>226</sup>Ra의 간접측정방법

감마분광분석법을 이용하여 <sup>226</sup>Ra을 정량 분석하는 방법 중 일반적으로 많이 사용되는 방법은 영속평형(secular equilibrium)관계의 <sup>214</sup>Pb와 <sup>214</sup>Bi의 방사능 농도를 통해 <sup>226</sup>Ra의 농도를 추정하는 간접측정법이다. 간접측정을 위해서는 <sup>222</sup>Rn의 기체 누설로 인한 핵종 손실을 막고, 이에 대한 복구기간이 필요하다. 따라서 라돈 누설에 대한 용기건전성이 확인된 이중 압착방식의 알루미늄 용기에서 약 4주 이상 시료를 보관하였으며, 이 후 상대효율 45%의 n-type HPGe 검출기를 이용하여 약 80,000초 동안 계속하였다. <sup>226</sup>Ra의 딸핵종 중 <sup>214</sup>Bi는 붕괴당 약 46.3%의 높은 확률로 약 609.3 keV의 감마선 에너지를 방출하기 때문에 비교적 감마분광분석이 용이하다. 그러나 <sup>214</sup>Bi는 β<sup>-</sup> 붕괴 이후 많은 감마선 에너지가 축차 붕괴(cascade decay)형태로 방출되며, 감마분광분석기 상에서 동시합산 효과(coincidence summing)로 인해 농도의 저 평가가 일어날 수 있다. 분석에 사용된 검출기와

Table 1. SRM samples to evaluate the validity for the direct measurement method of <sup>226</sup>Ra using the correction constant

No.	Description
278	Obsidian rock
2709a	Trace elements in coal
1646a	Estuarine sediment
694	Phosphate rock, Western
2710a	Montana I soil
2782	Industrial sludge
2702	Inorganics in marine sediment

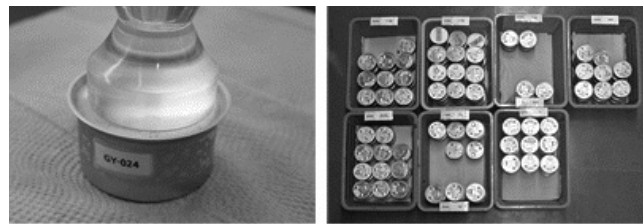


Fig. 1. Sample preparation of raw materials and by-products.

시료용기에 따른 측정조건에서 <sup>214</sup>Bi의 동시합산 효과에 대한 보정인자는 약 0.894로 평가 되었으며, 이에 대한 보정도 고려하였다[10].

#### 3.3 보정상수를 이용한 <sup>226</sup>Ra 직접분석방법

<sup>235</sup>U와 <sup>226</sup>Ra의 감마선이 중첩된 순 피크의 면적을 N(T)라 할 때, 이 중첩 피크로부터 <sup>226</sup>Ra의 기여를 보정하여 <sup>226</sup>Ra의 실제 방사능을 구하는 공식은 식(9)와 같다. 먼저 <sup>235</sup>U와 <sup>226</sup>Ra의 감마선이 중첩된 순 피크 면적 N(T)를 모두 <sup>226</sup>Ra의 피크면적이라고 간주하고 방사능 농도를 계산한다. 이를 A(T)라고하면, 이 값에 0.571 보정상수를 이용하여 실제 <sup>226</sup>Ra의 방사능 농도를 계산한다. 여기서 ε는 해당 에너지의 계측기 효율(detector efficiency)을 나타내며, τ는 계측시간(live time), m은 시료의 무게(mass), Y는 핵종의 방출률(emission rate)이다.

$$\begin{aligned}
 A(^{226}\text{Ra}) &= \frac{N(^{226}\text{Ra})}{\epsilon_{186.2\text{ keV}} \times t \times m \times Y_{186.2\text{ keV}}^{226}\text{Ra}} \\
 &= \frac{N(\text{T})}{\epsilon_{186.2\text{ keV}} \times t \times m \times Y_{186.2\text{ keV}}^{226}\text{Ra}} \times 0.571 \\
 &= A(\text{T}) \times 0.571 \quad (9)
 \end{aligned}$$

### 4. 결과 및 논의

먼저 SRM 7종을 대상으로 해당 시료의 U농도의 표준 인증 값을 참조하여 식(1)의 질량-방사능 관계식으로 <sup>238</sup>U의 농도로 환산하였으며, 방사평형이 복구된 <sup>214</sup>Pb와 <sup>214</sup>Bi의 방사능 농도와 0.571 보정상수를 이용하여 평가된 <sup>226</sup>Ra의 농도와 함께 Fig. 2에 나타내었다. 이를 비교함으로써 <sup>226</sup>Ra의 간접 측정방법 및 보정상수를 이용한 직접측정방법의 유효성을 평가하였다. 각 시료들의 겉보기 밀도(apparent density)는 약 1.4 ~ 3.0 g · cm<sup>-3</sup>로 다양하게 분포하며, 이로 인해 저 에너지 피크 분석 시 자체흡수보정(self-absorption correction)이 이루어져 한다. 그러나 본 실험에서는 사용된 시료의 양이 비교적 적고, 중첩된 약 186 keV 에너지에서 증류수를 사용한 교정 선원과 감쇄를 비교하였을 경우, 약 5% 미만으로 작기 때문에 이에 대한 보정은 고려하지 않았다[11].

환경 중에서 채취된 토양과 암석 시료인 278, 2709a, 694 시료의 경우, <sup>238</sup>U의 방사능 농도와 <sup>214</sup>Pb와 <sup>214</sup>Bi의 방사능 농도, 0.571 보정상수를 이용하여 평가된 <sup>226</sup>Ra 방사능 농도 모두 약 8% 내에서 유효하고 있다. 그러나 강이나 바다에서 채취된 침전물과 산업 슬러지인 1646a와 2710a, 2702의 시료와 특정 지역에서 채취된 토양인 2782 시료는 <sup>238</sup>U과 직접 측정된 <sup>226</sup>Ra 농도가 서로 큰 차이를 보였다. 이러한 시료들은 물리·화학적 작용에 의해 방사평형이 깨져 있는 것으로 사료되며, 앞서 0.571 보정상수를 유도하기 위한 과정 중 <sup>238</sup>U과 <sup>226</sup>Ra 방사평형 조건이 달라진 것으로 보인다. 따라서 방사평형이 깨진 시료의 경우 0.571 보정상수를 이용하여 방사능 평가시 적용에 한계가 있는 것으로 판단된다.

선정된 93개의 시료에 대해 <sup>214</sup>Bi의 방사능 값과 0.571 보정상수를 이용한 <sup>226</sup>Ra의 직접분석 결과와의 상관관계를 평가하기 위하여 피어슨 상관계수(Pearson's product moment correlation coefficient)를 유도하였으며, 그 수학적 표현은 식 (10)과 같다.

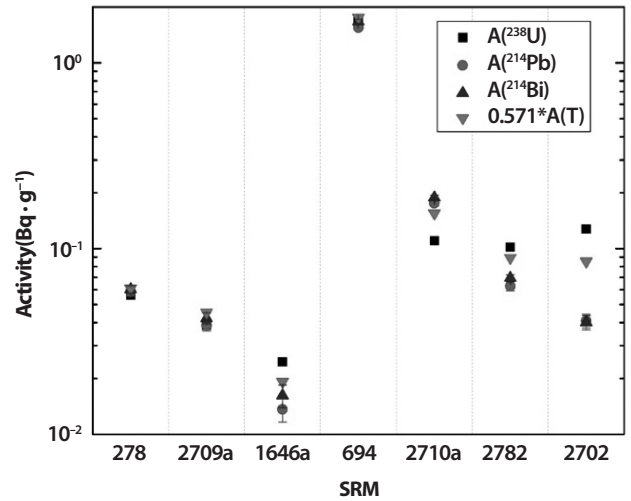


Fig. 2. The comparison of activity of <sup>238</sup>U and <sup>214</sup>Pb, <sup>214</sup>Bi, <sup>226</sup>Ra using the correction constant.

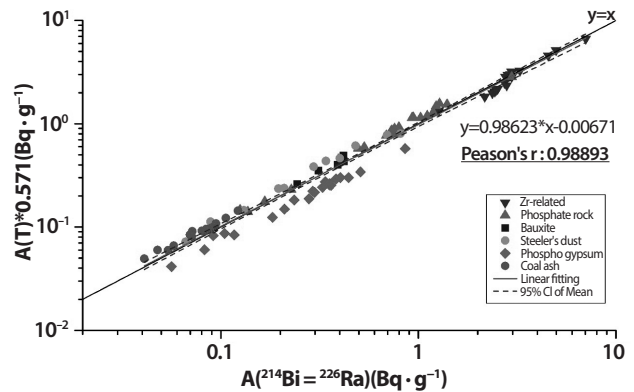


Fig. 3. Correlation between the direct and indirect measurement using the correction constant of <sup>226</sup>Ra and analysis of <sup>214</sup>Bi, respectively.

$$r_{x,y} = \frac{\text{cov}(x,y)}{\sigma_x \sigma_y} \quad (10)$$

여기서  $r_{x,y}$ 는 변수 x와 y간의 상관계수(correlation coefficient),  $\text{cov}(x, y)$ 는 두 변수의 공분산(covariance)으로 두 변수가 동시에 변하는 정도, 그리고  $\sigma_x$  및  $\sigma_y$ 는 두 변수의 표준편차(standard deviation)를 의미한다. 일반적으로 상관계수 값이 0.7 이상일 경우 두 값은 강한 선형관계를 갖는다. 원료 물질 및 공정부산물 93여개 시료에서 간접측정에 의한 <sup>214</sup>Bi의 방사능 농도값과 0.571 보정상수를 이용하여 계산된 <sup>226</sup>Ra의 방사능 값의 상관관계 평가 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

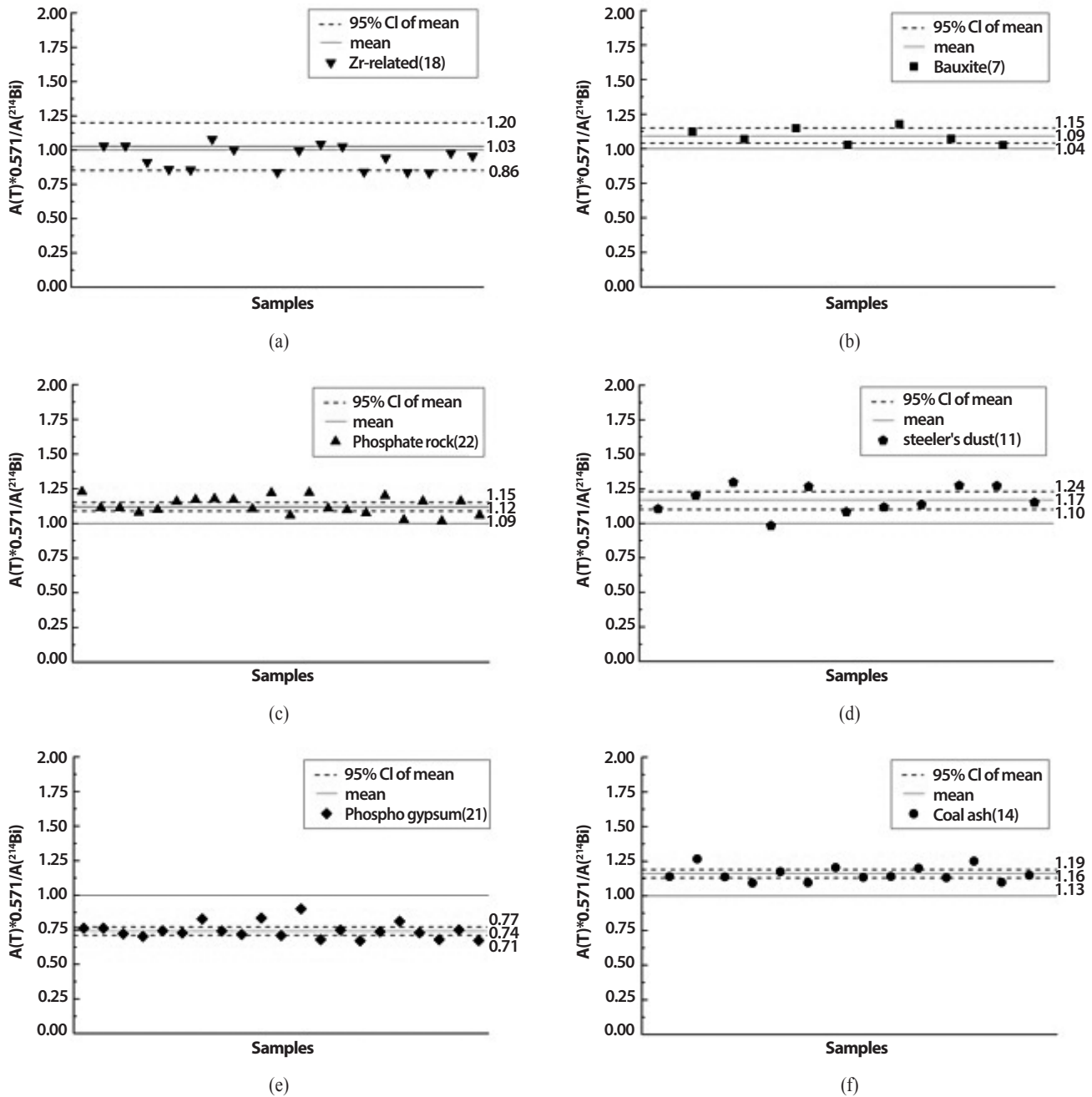


Fig. 4. Activity ratio between the indirect and direct measurement of  $^{226}\text{Ra}$  : zr-related(a), bauxite (b), phosphate rock(c), steeler's dust(d), phospho gypsum(e), coal ash(f).

해당 그래프에서 실선은 두 값에 대한 피팅선을 나타내며, 파선은 95% 신뢰구간을 의미한다. 상관계수는 약 0.989으로 두 방법간의 상관관계가 매우 크며, 해당 방법을 통해

$^{226}\text{Ra}$  농도의 분포에 대한 예측이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 그래프를 보면 직접측정된 결과가 신뢰구간을 벗어나 간접측정된 결과보다 크거나 작게 평가되는 경향이 시료

종류별로 비슷하게 나타났다. 따라서 각 시료별 적용한계 및 특이성을 확인하기 위해 간접측정된 <sup>226</sup>Ra의 방사능 값과 0.571 보정 상수로 계산된 <sup>226</sup>Ra 방사능 값을 비교하여 Fig. 4에서 나타내었다. 해당 그림에서 지르콘 계열(a), 인광석(b), 인광석(c), 보오크사이트(d)의 원료물질과 제강분진(e), 인산석고(g), 석탄재(f) 공정부산물에 대해서 각각 평가하였으며, 실선은 평균값, 파선은 95% 신뢰구간을 의미한다.

지르콘 계열(a), 인광석(b), 인광석(c), 보오크사이트(d), 제강분진(e), 석탄재(f) 시료의 경우 0.571로 보정된 결과와 간접측정결과에 차이가 최대 ±20% 내에서 유효하였으나 인산석고인 Fig. 4의 (e)를 보면 두 분석결과의 차이가 최대 50%로 크게 나타났다. 이는 0.571 보정상수를 유도하기 위해 가정하였던 <sup>226</sup>Ra과 <sup>238</sup>U의 방사평형 관계가 달라져 중첩된 피크에 대한 기여율이 다르게 나타난 것으로 판단된다. 인광석을 원료로 하는 인산석고의 경우 Fig. 5와 같은 습식 인산 공정(phosphoric acid by wet process)을 거치면서 붕괴 계열 내 원소의 선택적 제거에 의한 비평형이 발생한 것으로 예측할 수 있다. 해당 과정을 보면 분쇄된 인광석은 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 처리를 통해 현탁액(suspension)과 같은 반 슬러리(Hemi slurry) 형태로 만든다. 이 과정에서 황산(Sulphuric acid)과 인광석의 원소들이 반응하여 전체량의 약 80%에 해당하는 Ra과 약 14%에 해당하는 U이 침전물로 가라앉으며, 나머지는 상등액에 떠 있게 된다[12, 13]. 이후 필터링 시스템을 거치면서 침전물은 걸러져 공정부산물인 인산석고로 생산되고, 빠져나간 액체는 인산(phosphoric acid)으로 제조되어 가공제품인 인산비료의 원료로 사용된다. 이러한 과정을 통해 보정상수를 유도했던 가정 중 식(2)와 식(3)에 가정했던 <sup>238</sup>U과 <sup>226</sup>Ra의 방사평형 관계가 달라지기 때문에 실제 중첩된 피크면적에 기여하고 있는 두 핵종의 기여율이 다르게 나타났다. 결과적으로 0.571 보정상수는 시료의 특이성을 고려하지 않은 채 사용할 경우 매우 큰 오차가 발생하게 된다.

인산석고를 포함하여 평가에 사용된 시료 중 Fig. 3에 나타난 바와 같이 일관성 있게 1보다 크게 분포하였던 보오크사이트, 인광석, 제강분진, 석탄회에 대해서 <sup>235</sup>U와 <sup>226</sup>Ra이 중첩된 피크면적에 대한 실제 기여율을 평가하였다. 즉, 식(9)에 따라 보정상수(C)는 식(11)과 같이 나타낼 수 있다. <sup>214</sup>Bi에 의한 <sup>226</sup>Ra의 방사능 농도 A(<sup>226</sup>Ra)와 <sup>235</sup>U가 중첩된 <sup>226</sup>Ra 피크로부터 계산된 A(T)를 비교함으로써 중첩된 피크면적에

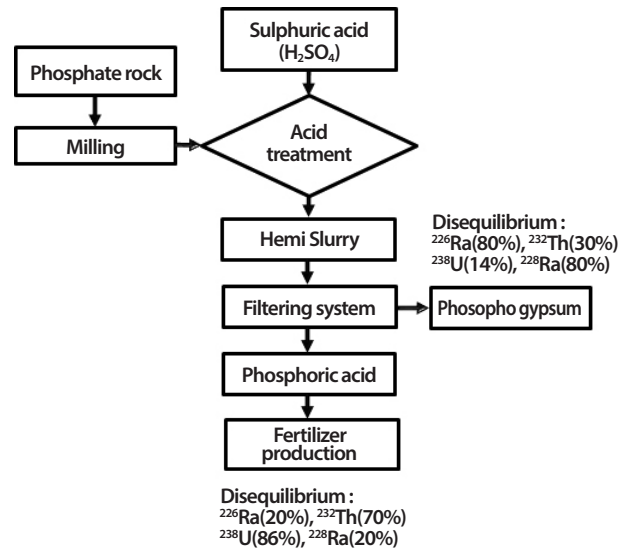


Fig. 5. The process of fertilizer production from phosphate rock.

Table 2. Correction constant of <sup>226</sup>Ra by the material

materials	max	min	mean ± uncert.
Bauxite	0.557	0.485	0.520 ± 0.030
Phosphate rock	0.562	0.465	0.510 ± 0.030
Steeler's Dust	0.581	0.441	0.490 ± 0.040
Phospho gypsum	0.853	0.684	0.790 ± 0.050
Coal ash	0.522	0.486	0.510 ± 0.010

대한 <sup>226</sup>Ra의 실제 기여율을 평가한 것이며, 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 인광석 시료에 대한 <sup>226</sup>Ra의 피크 평균 기여율은 약 51.0%이며, 제강분진은 약 49.0%, 보오크사이트는 약 52.0%, 인산석고는 약 79.0%, 석탄회는 약 51.0%로 나타났다. 인산석고를 제외한 다른 시료군의 경우에도 <sup>238</sup>U과 <sup>226</sup>Ra 방사평형을 가정한 기여율인 약 57.1%와 차이가 있는 것으로 나타났으며, 대부분의 시료가 발생 환경이나 조건으로 인해 방사평형 관계가 조금씩 달라져 있는 것으로 판단된다[14, 15].

$$C = \frac{N(^{226}\text{Ra})}{N(\text{T})} = \frac{A(^{226}\text{Ra})}{A(\text{T})} \quad (11)$$

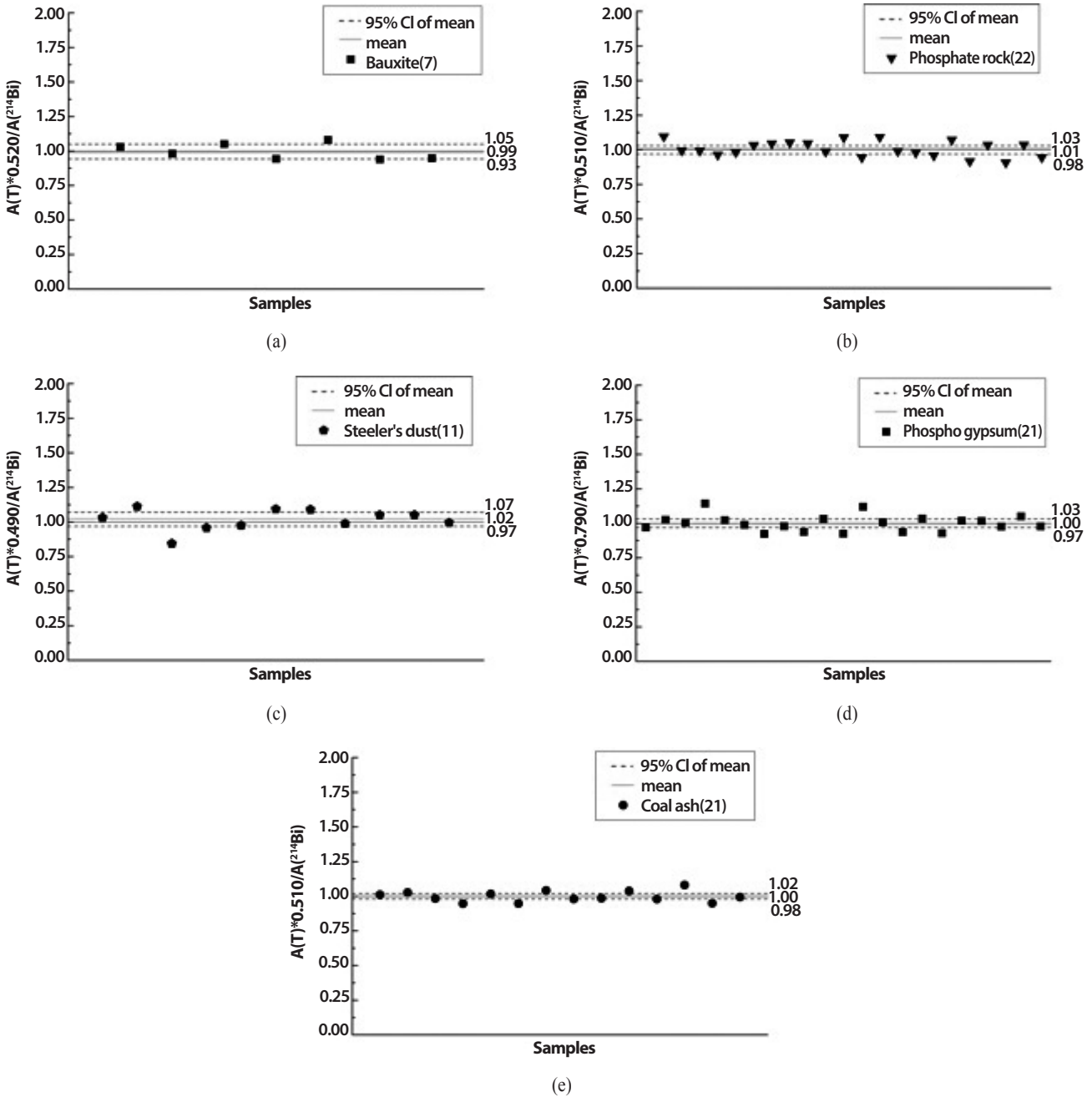


Fig. 6. Application results of the contribution ratio of  $^{226}\text{Ra}$  by the material : bauxite (a), phosphate rock(b), steeler's dust(c), phospho gypsum(d), coal ash(e).

Fig. 6은 각 시료별 특성을 반영한 보정상수를 이용하여 계산된  $^{226}\text{Ra}$  방사능 농도와  $^{214}\text{Bi}$ 의 간접측정 방법으로 분석된  $^{226}\text{Ra}$  방사능 농도를 비교하여 유효성을 재평가한 결과이다.

시료의 특이성을 반영한 보정상수를 사용할 경우 인광석(a), 보오크사이트(b), 제강분진(c), 인산석고(d), 석탄회(e)의 방사능 값이 각각  $\pm 10\%$  내에서 유효한 것으로 나타났다.



산출된 보정상수에 대해 보다 많은 시료들을 대상으로 충분한 검증이 이루어진다면, 간접 측정된  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 결과와 좀 더 근사한 값을 얻는 것이 가능할 것으로 보인다.

## 5. 결론

원료물질 3종과 공정부산물 3종 총 93여개를 대상으로 보정상수를 통해 산출된  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 농도와  $^{214}\text{Bi}$ 로부터 간접측정된  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능과 비교하였다. 대부분의 시료는  $\pm 20\%$  내에서 유효하였지만, 인산석고의 경우 약 50%의 오차를 보였다. 이는 보정상수를 산출하기 위한 가정 중  $^{238}\text{U}$ 과  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사평형 관계가 달라진 것으로 사료된다. 따라서 인산석고 뿐만 아니라 인광석, 보오크사이트, 제강분진, 석탄 회에 대해 기여율을 재평가 하였고, 이를 통해 시료별 특성을 반영한 보정상수를 유도하였다. 해당 보정상수를 통해  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 농도에 대한 유효성을 평가한 결과  $^{214}\text{Bi}$ 로 간접 측정된  $^{226}\text{Ra}$ 의 방사능 값과 약  $\pm 10\%$  내에서 좀 더 근사한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 미지의 시료 계측 시  $^{238}\text{U}$ 과  $^{226}\text{Ra}$  방사평형 관계가 크게 달라 발생할 수 있는 한계에 대해서는 지속적으로 추가 연구 및 검증이 필요하다고 판단된다.

본 연구에서 유도된 시료별 특성을 고려한  $^{226}\text{Ra}$ 의 보정상수를 통해  $^{226}\text{Ra}$  방사능 농도를 평가하는 방법은 복잡한 수 계산이 필요하지 않으며,  $^{222}\text{Rn}$ 의 누설로부터 용기선택이 자유롭고, 방사평형 복구를 위한 기간이 필요하지 않아 원료물질 및 공정부산물의  $^{226}\text{Ra}$ 의 신속한 농도 분포 평가 시 유효한 방법이다.

## 감사의 글

본 연구는 원자력안전위원회의 재원으로 한국원자력안전재단의 지원을 받아 수행한 원자력안전연구사업의 연구결과입니다. (NO. 1305010-0315-SB120)

## REFERENCES

[1] United Nations Scientific Committee on the Effects of

Atomic Radiation, Exposures of the Public and Workers from Various Sources of Radiation, UNSCEAR 2008 Report, 1-249 (2010).

[2] Nuclear Safety and Security Commission, Enforcement Ordinances of the Act on Safety Control of Radioactive Rays around Living Environment, Nuclear Security and Safety Commission (Radiation Safety Division), Law No. 13542 (2012).

[3] M. Omar, "Gamma-Ray Interference and Emission Probability Selection in The Determination of Natural Radionuclide Concentration using Gamma Spectrometry", *J. of Nuclear & Related Technologies.*, 6(2), 78-88 (2009).

[4] B. Tucker, J. Donakowski, and H. David, "Comparison of Activity Determination of Radium-226 in FUSRAP Soil using Various Energy Lines", Waste Management Conference, February 26 – March 1, USA (2012).

[5] F. De Corte, H. Umans, D. Vandenberghe, A. De Wispelarere, and P. Van den haute, "Direct gamma-spectrometric measurement of the  $^{226}\text{Ra}$  186.2 keV line for detecting  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  disequilibrium in determining the environmental dose rate for the luminescence dating of sediments", *Appl. Radiat. Isot.*, Vol.63, 589-598 (2005).

[6] Y.Y. Ji, K.H. Chung, J.M. Lim, C.J. Kim, M.J. Kang, S.T. Park, Z.H. Woo, B.C. Koo, and B.K. Seo, "Feasibility about the Direct Measurement of  $^{226}\text{Ra}$  Using the Gamma-Ray Spectrometry", *JNFCWT*, 12(2), 97-105 (2014).

[7] Y.Y. Ebaid, S.A. El-Mongy, and K.A. Allam, " $^{235}\text{U}$ -g emission contribution to the 186 keV energy transition of  $^{226}\text{Ra}$  in environmental samples activity calculations", *International congress*, Vol.1276, 409-411 (2005).

[8] J.R. Giles, "TAN TSF-07 Pond Radium-226 Concentration and Corrections." Idaho national Engineering and Environmental Laboratory, 1-32, ER-WAG1-1018 (1998).

[9] Y.Y. Ji, J.M. Lim, H.C. Kim, C.J. Kim, C.S. Lim, and K.H. Chung, "Limitations of gamma-ray spectrometry in the quantification of  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in raw materi-

- als and by-products”, *J. Radioanal Nucl Chem.*, DOI 10.1007/s10967-016-4978-z (2016).
- [10] K. Haddad, “True coincidence summing correction determination for  $^{214}\text{Bi}$  principal gamma lines in NORM samples”, *J. Radioanal Nucl Chem.*, Vol. 300, 829-834 (2014).
- [11] M. Jang, Y.Y. Ji, C. J. Kim, W.N. Lee, and M.J. Kang, “Dependence Evaluation of the Self-absorption Correction Factor for p-type High Purity Germanium Detector Characteristics”, *JNFCWT*, 13(4), 295-300 (2015).
- [12] A.J. Poole, D.J. Allington, A.J. Baxter, and A.K. Young, “The natural radioactivity of phosphate ore and associated waste products discharged into the eastern Irish Sea from a phosphoric acid production plant”. *Sci. Total Environ.*, vol.173/174, 137-149 (1995).
- [13] B. Pierre, “Technology and Economics of The Wet Process”, *Fertilizer Science and Technology Series*, vol.6, 1-740 (1989).
- [14] A.C. Patra, “Disequilibrium of Naturally Occurring Radionuclides and Distribution of Trace Elements in A Highly Mineralised Zone”, *Homi Bhabha National Institute(Doctor’s thesis)*, 1-239 (2010).
- [15] G.H. Chung, G.S. Choi, M.J. Kang, Y.H. Jo, Y.Y. Ji, J.M. Lim, H.C. Kim, M Jang, C.J. Kim, and D.W. Park , Development of methods for the determination of  $^{235,238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  in raw materials or by-products, *KAERI-CR-529* (2013).