Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 30, No. 5, 252-261, 2017
https://doi.org/10.5806/AST.2017.30.5.252

Method development for quantitative analysis of naturally occurring radioactive nuclides in building materials

Jong-Myoung Lim★, Hoon Lee[1], Chang-Jong Kim, Mee Jang, Ji-Young Park, and Kun Ho Chung

Environmental Radioactivity Assessment Team, Korea Atomic Energy Research Institute 34057, Daejeon
[1]Radiation Safety Division, Korea Foundation Of Nuclear Safety, 13493, Gyeonggi-do
(Received March 17, 2017; Revised April 13, 2017; Accepted April 14, 2017)

실내 건축자재 중 천연방사성핵종의 정량분석법 연구

임종명★ · 이 훈[1] · 김창종 · 장 미 · 박지영 · 정근호

한국원자력연구원 환경방사능평가실, [1]한국원자력안전재단 방사선안전부
(2017. 3. 17. 접수, 2017. 4. 13. 수정, 2017. 4. 14. 승인)

Abstract: Naturally occurring radioactive materials (NORMs) increase radiation exposure to the public as these materials are concentrated through artificial manufacturing processes by human activities. This study focuses on the development of a method for the quantitative analysis of ^{232}Th, ^{235}U, and ^{238}U in building materials. The accuracy and precision of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for determination of digestion processes was evaluated for certified reference materials (CRMs) digested using various mixed acid (e.g., aqua regia, hydrofluoric acid, and perchloric acid) digestions and a $LiBO_2$ fusion method. The method validation results reveal that a $LiBO_2$ fusion and $Fe(OH)_3$ co-precipitation should be applied as the optimal sample digestion process for the quantitative analysis of radionuclides in building materials. The radioactivity of ^{232}Th, ^{235}U, and ^{238}U in a total of 51 building material (e.g., board, brick, cement, paint, tile, and wall paper) samples was quantitatively analyzed using an established process. Finally, the values of ^{238}U and ^{232}Th radioactivity were comprehensively compared with those from the indirect method using γ-spectrometry.

요 약: 천연방사성핵종을 함유한 물질들은 인간 활동에 의해 인위적인 조작과정을 거치면서 농축되는 경우 방사선 노출에 따른 위해를 증가시킬 수 있다. 본 연구는 다양한 전처리 방법 및 분석 방법 간 비교를 통해 분석정확도를 평가하고 실내 건축자재 중 ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U의 천연방사성핵종을 분석하기 위한 최적의 분석 방법을 확립하고자 하였다. ICP-MS를 이용한 실내 건축자재 중 천연방사성핵종 분석방법을 확립하기 위하여, 인증표준물질 5종을 왕수, 불산, 과염소산의 습식산화법과 용융법의 전처리법에 따른 U, Th의 분석 정확도 및 정밀도를 평가하였고, 최적의 전처리법으로써 용융법과 $Fe(OH)_3$ 공침법을 선정하였다. 확립된 분석방법을 석고보드, 벽돌, 시멘트, 페인트, 타일과 벽지 총 51 종의 실내 건축자재 시료에 적용하여 천연방사성핵종의 농도를 정량 분석하였다. 또한

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-8961 Fax : +82-(0)42-862-3708
E-mail : jmlim@kaeri.re.kr

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.

동일한 시료에 대해 감마분광분석법 중 간접측정법을 사용하여 ^{238}U, ^{232}Th의 농도를 정량하고 ICP-MS 분석 결과와 비교하였다.

Key words: NORM, Alkali fusion, ICP-MS, Building material, ^{238}U, ^{232}Th

1. 서 론

우주선을 포함하여 지구의 생성과 함께 발생한 천연방사성핵종을 함유한 물질을 천연방사성물질(Naturally occurring radioactive materials, NORM)이라 정의하며 인간활동에 의해 인위적인 조작과정을 거치면서 농축되는 경우 방사선 노출에 따른 위해를 증가시킬 수 있다. 천연방사성물질은 지구의 기원으로부터 발생하여 모든 환경에 항상 존재하고 있기 때문에 이로부터 방출되는 방사선은 일반적인 사람들이 살아가는 데 있어 연간 피폭선량의 주된 원인이 되고 있지만 보건학적인 관점에서는 방사선량이 미비하여 크게 고려되지 않는다.[1,2] 하지만 높은 방사능 수준의 천연방사성핵종을 취급하는 경우에는 이로부터 방출되는 방사선량에 의한 잠재적인 인체위해도가 존재함으로서 원료물질, 공정부산물 및 가공제품에 함유된 천연방사성핵종 관련 산업종사자 및 일반인의 피폭방사선량을 평가하기 위하여 정확한 방사능농도 분석 자료가 필요한 실정이다. 따라서 천연방사성핵종의 방사능농도를 조사하고 분석하기 위한 유효성이 검증된 분석방법의 개발이 시급히 대두되고 있다.

천연방사성핵종은 생성기원에 따라서 우주선에 의한 천연방사성핵종(Cosmogenic NORM)과 지각에 의한 천연방사성핵종(Terrestrial NORM)으로 분류할 수 있다. 우주선 기원 천연방사성핵종은 ^{14}C, ^{3}H, ^{22}Na, ^{7}Be으로서 지구 대기 중에 존재하는 가스와 우주선의 반응에 의한 생성물로 대기의 운동에 의한 확산과 이동이 가능하다. 하지만 지각 기원 천연방사성핵종에 비해 방사선량이 아주 미비한 수준으로 항공승무원 등의 특수 직종을 제외하면 크게 고려되지 않는다. 지각 기원 천연방사성핵종은 지구가 형성될 때부터 생성된 핵종으로서 토양, 암석 등의 지각과 맨틀의 구성성분으로 모든 환경 중의 매질에 존재하며 지역의 지질특성에 따라 매질별 농도분포가 매우 다양하다. 주요한 지각 기원 천연방사성핵종은 붕괴의 유무에 따라 붕괴하지 않는 ^{40}K과 ^{7}Be과 붕괴계열에 따라 ^{232}Th의 토륨 계열, ^{235}U의 악티늄계열, ^{238}U의 우라늄 계열 그리고 ^{237}Np의 넵티늄 계열로 나눌 수 있다. 그러나 넵티늄 계열의 핵종은 지구 기원에 비해 짧은 반감기로 인해 현재까지 ^{209}Bi와 ^{205}Tl만이 존재하고 있어 천연방사성핵종 분석 시에는 ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U, ^{226}Ra, ^{40}K을 대상으로 한다.

천연방사성핵종은 자연적인 발생에 의해 생성되지만 인위적인 활동 중에서 천연방사성핵종을 포함하고 있는 원료물질을 사용하여 이를 가공하는 과정에서 발생하는 공정부산물과 생산 제품에 이르기까지 광범위하게 존재하고 있다.[3-5] 이러한 천연방사성물질들은 가공 과정에서 자연적인 농도에 비해 높은 농도로 농축되어지면서 ^{232}Th, ^{235}U와 ^{238}U의 붕괴계열에서 모핵종과 딸핵종의 방사능농도가 달라지는 방사평형 깨짐(Radioactive disequilibrium)의 현상이 발생되기도 한다. 이러한 현상은 주로 지르코늄과 모나자이트와 같은 광물, 인산염을 사용하는 비료 생산공정, 화석연료를 사용한 발전소의 회분과 석유화학공정의 부산물, 건축자재 등에서 발견되어지며 특히, 건축자재 중 천연방사성핵종은 인간이 활동하는 시간의 80 %가 실내 공간에서 이루어지는 점을 고려하였을 때 가장 우선적인 관리가 요구되어진다.[6-9]

U과 Th 등의 천연방사성핵종의 분석은 주로 알파핵종분석기, Liquid scintillation counter 및 Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)를 이용한 분석방법이 활용되고 있다. 이 중 ICP-MS를 이용한 분석 시에는 시료의 전처리 과정에서 매질을 완전히 분해하여야 하며 복잡한 화학분리 과정을 거쳐야 하는 단점이 있으나 천연방사성핵종의 농도를 직접 분석할 수 있는 장점이 있다. 반면에 감마분광분석법은 분석시료의 전처리를 최소화할 수 있으며 상대적으로 다량의 시료를 사용하여 대표성을 확보할 수 있는 장점 때문에 여전히 유효한 분석법으로 인식되고 있으나 측정시간이 상대적으로 많이 소요되며, 시료의 다양성에 따라 방사평형 깨짐 현상이 발생되어 간접 측정에 의한 분석방법의 정확성 및 재현성의 문제가 발생하게 되는 단점을 가지고 있다.

천연방사성핵종 중 모핵종(^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th)의 농도를 직접적으로 평가할 수 있는 ICP-MS 분석법은 시료의 용해 및 분리 공정을 포함하는 전처리 과정에 장시간이 소요되고 그 과정 중 시료의 오염 및 손실

등에 따라 분석 결과의 정확도가 상대적으로 떨어지는 단점을 가지고 있다. 따라서 분석 방법의 유효화 및 품질보증 체계가 중요하게 고려되어야 한다. 분석 시료의 전처리 과정은 크게 시료의 매질을 용액상으로 균질화하는 전처리 단계와 화학종 분석을 위한 분리, 농축 단계로 나누어 질 수 있다. 특히 전처리 단계는 대부분 분리, 농축 및 분석에 방해 영향을 미치는 유기물의 제거와 용액화의 과정을 수반하기 때문에 시간이 매우 오래 걸리며 분석 불확도에 가장 큰 요인으로 작용하기 때문에 전처리 방법에 대한 표준화 및 유효화가 필수적으로 요구된다.

습식산분해법은 전처리 과정 중 분해용 기구로부터의 오염이 적고 반응의 진행 사항을 관찰하면서 시료를 분해할 수 있으며 비용이 저렴하여 토양을 비롯한 많은 매질 시료의 전처리법으로서 전통적으로 널리 사용되어진 방법이다.[10-13] 하지만 시료 분해과정의 소요시간이 길고 다량의 산류를 사용함으로서 산류 농축으로 인한 바탕 시험 값이 상승하는 등의 단점을 가지고 있다. 또한 시료의 격자 구조를 완전히 파괴하지 못하는 경우도 발생할 수 있기 때문에 격자 내 존재하는 목적 원소의 완전 추출이 불가능하여 총량 분석 결과가 과소평가될 수 있는 가능성이 존재한다. 특히, U과 Th의 분석에서는 용해도가 큰 $U(UO_2^{2+})$과 달리 Th은 격자 내에서 불용성의 ThO_2 형태로 존재하여 매우 작은 용해도를 가지고 있어 습식산분해법을 사용한 전처리 시 완전한 추출이 불가능하다.

본 연구에서는 ICP-MS를 이용한 실내 건축자재 중 천연방사성핵종 분석방법을 확립하기 위하여, 인증표준물질(CRM, certified reference material) 5 종을 왕수, 불산, 과염소산의 습식산화법과 용융법의 전처리법에 따른 U과 Th의 분석 정확도, 정밀도를 평가하고 최적의 전처리법을 선정하고자 하였다. 또한 개발된 최적의 분석법을 이용하여 석고보드, 벽돌, 시멘트, 페인트, 타일과 벽지 총 51 종의 실내 건축자재 시료를 ICP-MS를 사용하여 ^{232}Th와 ^{238}U의 농도를 정량분석하여 천연방사성핵종의 방사능농도를 평가하고자 하였다. 또한 51 종의 건축자재 시료의 감마분광분석 결과와 상호 비교하여 본 연구에서 개발된 ICP-MS를 이용한 ^{238}U, ^{232}Th의 방사능 분석 방법의 적용성을 평가하였다.

2. 재료와 방법

2.1. 시약 및 기구

시약은 65 % Nitric acid, 32 % Hydrochloric acid, 48 % Hydrofluoric acid, 67~72 % Perchloric acid (Merck EMSURE® KGaA, Germany)으로 분석시약 등급을 사용하였다. 정제수는 Milli-Q 시스템(18 MΩ·cm)을 이용하여 제조한 탈염수를 사용하였으며, 시료의 모든 전처리 과정은 클린 후드에서 수행하였다.

전처리방법에 따른 정확도 평가를 위하여 사용된 인증표준물질은 NIST (National Institute Standard and Technology) SRM (Standard Reference Materials) 1646a (Estuarine sediment), SRM 1944 (New York/New Jersey waterway sediment), SRM 8704 (Buffalo river sediment), SRM 2709a (San Joaquin soil)과 SRM 1633c (Trace Elements in Coal fly ash) 총 5 종이며 건축자재 시료는 시중에 판매되고 있는 제품 중 석고보드 13 종, 벽돌 7 종, 시멘트 8 종, 페인트 9 종, 타일 11 종, 벽지 3 종을 선정하였다.

알칼리 용융법은 시료의 용융과 용액화가 자동으로 이루어지는 자동용융장치(K2 prime, Katanax™, Canada)를 이용하여 수행하였으며 융제는 $LiBO_2$ (XRF scientific Limited, Australia)를 사용하였다. 시료의 용융을 위해 백금도가니(Pt 95 %, Au 5 % 합금)를 이용하였으며 박리제(non-wetting agent)로써 LiBr (XRF scientific Limited, Australia)를 이용하였다. 철 공침(Fe co-precipitation)을 위한 Fe 담체는 Iron(III) nitrate nonahydrate (Sigma Aldrich, ACS reagent 98~101 assay, USA)를 2 % HNO_3에 용해하여 사용하였으며 pH 조정은 25 % Ammonia solution (Merck EMSURE® KGaA, Germany)을 사용하였다.

안정 동위원소로써 ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th의 정량 분석을 위하여 double focusing magnetic sector field-ICP-MS

Table 1. Operating condition of ICP-MS

Double-focusing magnetic sector-field ICP-MS (SPECTROMS)	
RF power (W)	1465
Coolant gas flow (L/min)	12.0
Type of nebulizer	Mira Mist (Burgner type)
Nebulizer gas flow (L/min)	0.90
Auxiliary gas flow (L/min)	2.30
Sample aspiration rate (mL/min)	1.2
Plasma torch	Quartz, fixed 1.8 mm injector
Base interval time	20 ms
Read time	30 s
Replicates	3
Internal standard	^{209}Bi, 10 ng/g

(SPECTROMS, SPECTRO, Germany)을 이용하였다. 분석에 이용된 ICP-MS는 Mattauch-Herzog geometry를 이용하여 m/z 7~250까지 완전 동시분석이 가능하여 동위원소비의 분석에 강점을 가지며 다음의 *Table* 1에 나타낸 분석 조건에 따라 3 회 반복 분석하였다. 시료는 버그너 타입의 Mira Mist (Burgner Research Inc., Canada)를 이용하여 2 mL/min의 유속으로 주입하였으며 peltier cooled spray chamber (PC3-SSI, Elemental Scientific Inc., USA)를 이용하여 주입량을 안정화하였다. 분석시간은 각 30초이며 3 회 반복 측정에 대한 상대표준편차는 0.5 % 미만에서 유지되었다.

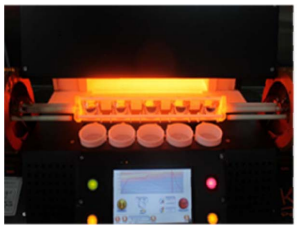
감마분광분석에 사용된 n-type 고순도 게르마늄 반도체 검출기(EG&G ORTEC)는 45 % relative efficiency, ^{60}Co의 1332 keV에서 1.9 keV FWHM, Peak to compton ratio가 45 : 1 이며, 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연 방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화 하였다. 감마선 계측을 위한 검출효율 검정 및 피이크 분석을 위하여 Gamma vision(EG&G ORTEC)을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

다음의 *Fig.* 1에 분석 전처리 방법에 따른 분석 유효성 평가를 위하여 수행한 4 가지 전처리 조건 및 방법을 나타내었다. 유효성 검증을 위한 인증표준물질 시료는 105 °C에서 1시간동안 건조 후 650 °C에서 12 시간 동안 강열하여 유기물을 제거하였다.

습식 산분해를 위하여 강열된 시료 약 1.0 g을 취하여 전처리용 시료로 사용하였다. 습식산화를 이용한 전처리 방법은 시료를 HCl 20 mL를 이용하여 180 °C에서 3 시간 동안 초기 분해한 후 증발 건조된 상태에서 왕수 (Method I), HCl+HF (1:2, Method II), HCl+$HClO_4$ (1:2, Method III)의 혼합산을 이용하여 추가로 3시간 동안 분해하였다. 분해된 시료는 증발건조한 후 최종적으로 3 M HNO_3 40 mL으로 용해하여 3800 rpm에서 6 분 동안 원심분리한 후 상등액을 ICP-MS 분석용 시료로 사용하였다.

알칼리 용융은 강열된 시료 약 0.5 g과 $LiBO_2$ 1.5 g를 혼합하여 백금 도가니에 넣고 도가니와 용융물(molten flux)의 완전한 분리를 위해 LiBr 약 0.2 g을 추가로 첨가하였다. 혼합물은 700~1020 °C 구간에서 25 분 동안 용융하여 완전 분해하였으며 용융물은 5 % HNO_3 80 mL에 완전히 용해하였다(*Fig.* 2). 용액



- Sample: flux = 1:3
- $LiBO_2$ Flux (100%)
- 30 mL Pt crucible
- 5% HNO_3 dissolution

Step	Temp(℃)	Time (min)
1	800	10
2	1000	8
3	1020	5

Fig. 2. Alkali fusion system and optimal condition.

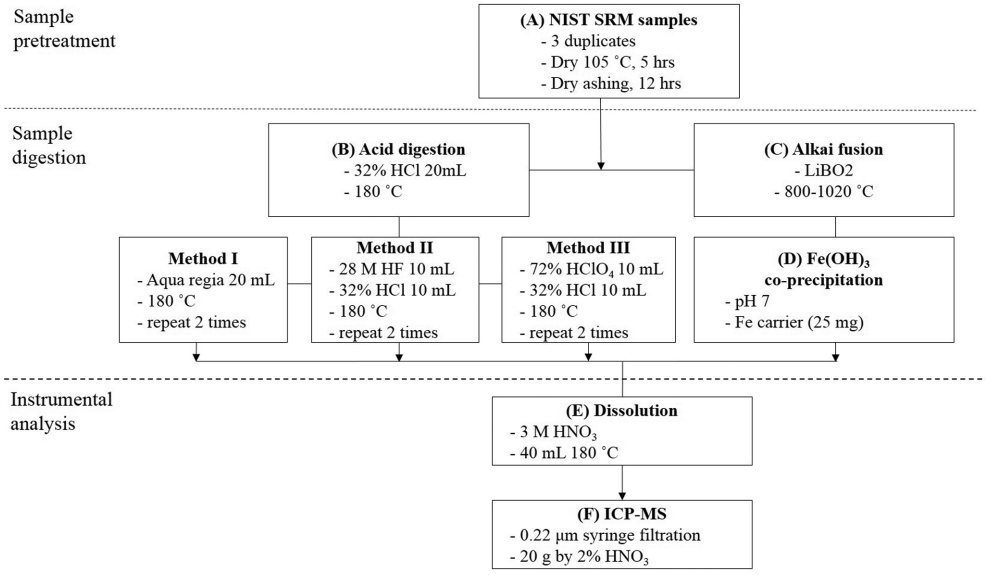


Fig. 1. Flowchart of digestion methods for accuracy evaluation.

화된 시료의 매트릭스를 단순화 하고 분석핵종을 농축하기 위하여 철 공침법을 이용하였다. 용해된 시료에 Fe(III) carrier 25 mg을 넣고 NH_4OH를 사용하여 pH 7로 조정한 후 3800 rpm 6분 동안 원심분리하였으며 침전물을 3 M HNO_3 40 mL으로 용해하고 칭량한 후 2% HNO_3으로 100~1000 배 희석하여 ICP-MS 분석용 시료로 제작하였다.

건축자재 시료 중 타일, 벽돌, 석고보드 등의 상대적으로 큰 부피를 지닌 시료의 전처리를 위하여 파쇄 과정을 거쳤으며 파쇄된 시료는 디스크 분쇄방식의 milling machine (8530 Enclosed Shatterbox, SPEX SampePrep, USA)을 이용하여 분쇄하고 105 °C 5 시간 건조하고 650 °C 12 시간 강열하였다. 강열감량된 시료는 sieve를 이용하여 100 μm 이하의 입자로 분리하여 시료의 균질성을 확보하였다. 페인트 및 벽지 시료는 건조 회화한 후 분쇄하고 입자의 크기를 균질화하였다.

ICP-MS를 이용하여 ^{232}Th, ^{238}U의 측정하기 위한 검량선 작성용 표준용액은 10 μg/mL의 Th과 U의 단일 원소표준용액 (INORGANIC^{TM}, USA)을 희석/혼합하여 0.5, 1.0, 5.0, 10, 20 μg/L의 범위로 제작하였으며 분석용 시료는 검량범위에 포함되도록 100~1000 배 희석하여 제작하였다. ^{232}Th과 ^{238}U의 검량선 직선성 (r^2)은 모두 0.9999 이상이었으며 검출한계는 각각 0.95, 1.02 ng/L이었다. 감도 변동의 보정을 위한 내부표준물질로써 ^{209}Bi (m/z 209)를 표준용액과 시료에 10 μg/L의 농도가 되도록 첨가하였고, 분석용 시료는 0.22 μm syringe filter로 필터링한 후 ICP-MS에 주입하였다.

감마핵종의 분석을 위하여 강열감량된 시료를 알루미늄 용기에 밀봉하여 약 4주간 라돈가스의 누출을 차단하고 N-type HPGe를 이용하여 80000초 동안 계측한 후 609.3 keV의 ^{214}Bi(^{226}Ra)와 911 keV의 ^{228}Ac(^{232}Th)을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 습식산화법과 용융법의 정확도, 정밀도 평가

용융법은 습식산분해법에 의해서는 완전히 분해되지 않는 silicates, Al_2O_3, CaO, phosphate, carbide 등의 난용성 염을 포함하는 토양, 슬러지, 암석 등의 시료에 적용될 수 있는 방법으로서 난용성, 불용성 염을 알칼리성 융제와 고온에서 반응시켜 가용성 염으로 변환하는 반응을 이용한 전처리법이다. 이러한 용융법은 시료의 완전 분해, 빠른 분해 시간, 적은 시료 오염 등의 장점이 있으나 시료의 용융 과정에서 시료에 비해 과량의 융제를 사용하기 때문에 용해된 시료의 매질이 매우 복잡해지는 단점이 존재한다.[15-16] 따라서 본 연구에서는 용융법을 사용하여 시료를 용해하는 경우, 매질을 단순화 하여 ICP-MS 분석시 방해효과를 최소화하기 위하여 철 공침법을 사용하였다. 철공침은 철과 수산화기가 결합되어 생성되는 $Fe(OH)_3$가 물에 용해되지 않으며 높은 밀도(4.25 g/cm^3)로 인해 침전할 때 다른 양이온이 1) $Fe(OH)_3$에 침착되어 침전하거나 2) $M(OH)_2$, $M(OH)_3$ 등의 수산화물을 형성하여 침전하게 하는 것이며 대부분의 actinide 분석에서 목적핵종의 농축을 위하여 사용되고 있다.[14] U과 Th은 주로 $Fe(OH)_3$에 침착되어 침전하는 기작이 이루어지는데 이때 Li, B 등의 주요 융제로 인한 용액 내 매질 성분을 제거할 수 있으나 Si, Al, Ca 등의 시료 매질 성분도 역시 공침하게 된다. 다음의 *Fig.* 3에 용융 후 철공침의 pH에 따른 U, Th의 회수율 변동과 시료매질의 변화를 나타내었다. 본 연구에서 설정한 pH 7의

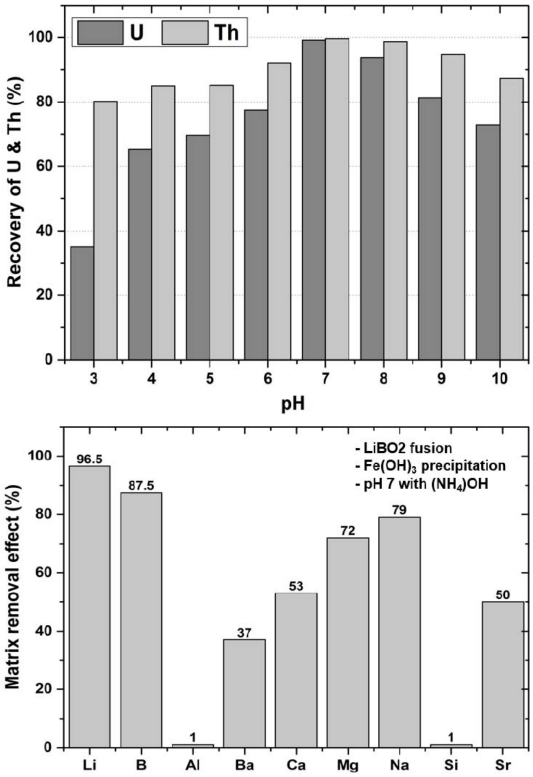


Fig. 3. Recovery variation of U and Th with pH conditions (top) and matrix removal effect at pH 7 (bottom).

침전조건에서 토양 매질의 주요성분인 Si, Al, Ca은 모두 99 % 이상으로 함께 침전되며 Ba, Sr, Mg, Na의 경우 각각 37 %, 50 %, 72 %, 79 %가 제거되는 것으로 나타났다. 철공침 과정에 따른 U과 Th의 회수율은 pH 조건에 따라 달라 질 수 있기 때문에 본 연구에서는 pH에 따른 U과 Th의 회수율을 분석하였다. Th의 경우 pH 3~10 범위에서 모두 80 % 이상의 공침 효율을 나타내었으나 U은 pH 6 이하, pH 9 이상의 조건에서는 80 % 미만의 결과를 보였다. U과 Th은 공통적으로 pH 7~8에서 가장 높은 95 % 이상의 공침 효율을 나타냄으로서 최적의 pH 조건으로 판단되었다.

U, Th의 분석을 위해서는 시료 준비 및 측정, 분석 결과 처리를 포함하는 분석 전과정에 대한 유효성 평가 (method validation)가 분석 결과의 신뢰성을 결정하는 매우 중요한 항목이다. 측정치의 참값에 대한 접근도를 나타내는 정확도, 즉 상대오차(relative error)는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정치의 상대차이 [(experimental value-certified value)/certified value, %]로써 결정되고, 측정값들의 상대표준편차(RSD, standard deviation/mean of experimental value, %)는 분석값들의 정밀도를 나타내는데 두 가지 모두가 분석방법 및 과정의 유효성 척도로 사용된다.

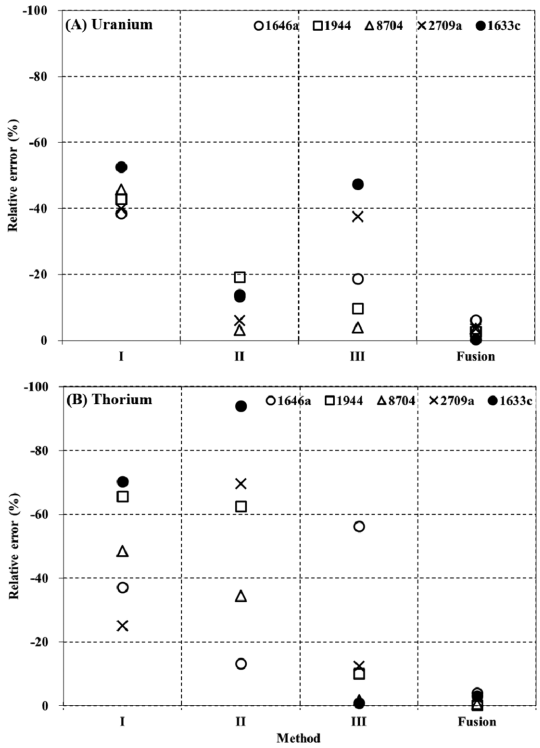


Fig. 4. Analytical results of U and Th with digestion methods for various CRM samples; Marks represent average of three duplicates each CRM samples.

다음의 *Fig.* 4에 CRM 시료에 대해 각 전처리 방법에 따른 U, Th의 분석 결과의 평균 상대오차를 나타내었다. U의 분석 정확도 평가 결과는 모든 매질의 CRM에 대해 왕수, 불산, 과염소산을 사용하는 Method I, II, III의 경우 상대오차가 각각 -38.5 ~ -52.5 %, -3.2 ~ -19.2 %, -4.0 ~ -47.4 %이었으며 상대표준편차는 9.9 %, 7.3 %, 24.1 %를 나타내었다. Th의 경우, Method I, II, III의 경우 상대오차가 각각 -25.1 ~ -70.3%, -13.2 ~ -94.0 %, -0.9 ~ -56.2 %이었으며 상대표준편차는 37.4 %, 69.4 %, 27.3 %를 나타내었다. 특히, 석탄회 매질의 SRM 1633c의 경우 Th의 분석 상대오차는 불산을 사용한 Method II는 -94.0 %, 왕수를 사용한 Method I은 -70.3 %으로 매질의 분해가 완전히 이루어지지 못한 것으로 판단되었다. SRM 1633c를 제외한 나머지 4종의 SRM은 토양/퇴적토의 인증표준물질로서 매우 유사한 매질이지만 왕수, 불산, 과염소산을 이용하는 습식산화법의 경우, 전처리 방법에 따른 분석정확도는 매우 상이한 결과를 보였다. 또한 동일 매질의 시료에 대한 반복 분석값은 5 % 이하의 상대표준편차를 보임으로서 높은 정밀도를 나타내었으나 매질에 따라 U의 경우 9.9 ~ 24.1 %, Th의 경우 27.3 ~ 69.4 % 범위의 상대적으로 높은 상대표준편차를 보여 습식 산화 전처리 방법은 시험방법의 유효성 평가인자 중 선택성(Selectivity)과 둔감도(Ruggedness) 영역에서 좋지 않은 것으로 판단된다. 따라서 습식산화법은 매질의 미세한 변화에도 매우 민감하게 반응하기 때문에 분석시료와 동일한 매질의 표준시료 분석을 통한 유효성 평가가 필수적인 것으로 판단된다.

반면에 용융법을 이용하는 경우 시료의 매질 또는 분석 핵종에 따른 방법의 정확도는 매우 우수한 것으로 평가되었다. 다음의 *Table* 2에는 용융법을 이용하였을 때의 분석 정확도와 정밀도 평가 결과를 나타내었으며 통계적 방법을 통해 분석값의 인증값에 대한 진도(Trueness)를 평가하는 지표인 U-test 결과를 같이 명기하였다. U-test는 분석값과 인증값의 차이를 인증값과 측정값의 불확도를 통합한 값으로 나누어 주어 계산한다. U-score 값이 1.64 이하일 때 분석값의 계통적 편의가 존재하지 않으며 통계적으로 신뢰성 있는 결과로 평가할 수 있다.[17,18] 인증값의 불확도가 주어지지 않은 경우에는 인증값의 5 %를 상대확장불확도로 가정하고 U-score 값을 계산하였으며, 측정값의

Table 2. Accuracy and precision of fusion method with Various Certified Reference Materials

CRM			Certified value (mg/kg)	Experimental result (mg/kg)	Relative error (%)	Relative standard deviation (%)	*U*-score
			Mean ± U^a	Mean ± SD (1s)			
SRM 2709a	San Joaquin Soil	U^b	3.15 ± 0.05	3.04 ± 0.05	-3.5	1.5	1.04
		Th^b	10.9 ± 0.2	10.6 ± 0.11	-2.6	1.0	0.94
SRM 1646a	Estuarine Sediment	U^b	2.0	1.88 ± 0.03	-6.1	1.4	1.09
		Th^b	5.8	5.57 ± 0.17	-4.0	3.1	0.52
SRM 1944	New York/New Jersey Waterway Sediment	U^b	3.1	3.02 ± 0.02	-2.6	0.8	0.49
		Th^b	13.0	13.0 ± 0.27	-0.2	2.1	0.04
RM 8704	Buffalo River Sediment	U^b	3.09 ± 0.13	2.98 ± 0.07	-3.5	2.4	0.56
		Th^b	9.07 ± 0.16	9.01 ± 0.17	-0.6	1.9	0.15
SRM 1633c	Trace Elements in Coal Fly Ash	U	9.25 ± 0.45	9.23 ± 0.01	-0.3	0.1	0.05
		Th	23.0 ± 0.4	22.3 ± 0.11	-3.1	0.5	1.56

[a]Expanded uncertainty with coverage factor of 2 (approximately 95 % confidence)
[b]Reference/information value
[c]*U*-score were calculated from difference between our experimental mean and the certificated value with estimated uncertainty

불확도는 반복분석에 따른 변동, 시료의 용융 회수율, 측정시료의 희석, 검량선 작성에 따른 오차 요인 및 ICP-MS 농도 측정 불확도를 주요 요인으로 산정하여 계산하였다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 용융법을 이용하였을 때 모든 종류의 CRM 시료의 U, Th 분석값은 각각 상대오차 -0.3 ~ -6.1, -0.2 ~ -4.0 %이며 상대표준편차 역시 2.2 %, 1.6 %의 결과를 보여 매우 높은 분석 정확도와 정밀도를 나타내었다. 또한 U test 결과 U과 Th에 대해 각각 한 진도는 각각 0.05 ~ 1.09, 0.04 ~ 1.56으로 모두 1.64보다 작은 값을 나타내어 분석 결과의 정확도 평가 결과가 통계적으로 신뢰성이 있는 것으로 평가 되었다. 따라서 본 연구에서 사용된 전처리 방법 중 용융법은 정확도 평가 결과가 매우 우수하며 매질에 따른 선택성 및 둔감도에서 모두 만족할 만한 결과를 나타내어 건축자재 중 U, Th의 분석을 위한 최적의 전처리 방법으로 판단된다.

3.2. 용융법 및 ICP-MS를 이용한 건축자재 중 천연방사능 농도 분석

용융과 ICP-MS를 이용하여 석고보드, 벽돌, 시멘트, 페인트, 타일과 벽지 총 51 종의 실내 건축자재 시료 중 ^{232}Th와 ^{238}U의 농도를 정량분석하였다. ^{235}U와 ^{238}U의 동위원소 비는 바탕값을 최적화하여 보정한 m/z 235, 238 영역에서의 질량반응 계측값을 이용하여 계산되었으며 INORGANIC^{TM} U 표준용액을 5.0 μg/L 수준에서 분석하였을 때 평균 0.0044로 참고값인 0.0042와 약 5 %이하의 오차수준에서 측정되는 것으로 평가되었으며 30회 연속하여 측정한 상대표준편차가 약 2.1 %로 매우 안정적인 값을 얻을 수 있었다. 분석한 51종 시료의 ^{235}U/^{238}U 질량 동위원소비는 자연비인 0.0072과 유사한 수준으로 최소 0.0065에서 최대 0.0075의 결과를 나타내었다.

또한 ICP-MS로 측정된 각 핵종의 질량농도(mg/kg, μg/kg)는 다음의 식에 따라 시간에 따른 붕괴량을 나타내는 방사능농도(Bq/kg)로 변환할 수 있다.

$$m = \frac{A \times M \times t_{1/2}}{\ln 2 \times N_A}$$

여기서 A는 방사능농도(activity, Bq), M은 몰질량(molar weight, g), $t_{1/2}$는 반감기(half-life, s), N_A는 아보가드로수(Avogadro's number)이며 m은 분석 핵종의 질량(mass of analyte)을 나타낸다. 본 연구에서 분석한 ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U의 질량농도를 방사능농도로의 변환인자는 각각 12.44, 80.0, 4.065 Bq/mg으로서 질량농도의 측정 결과를 방사능 농도로 변환할 수 있다.

다음의 *Table* 3에 실내 건축자재 51 종을 용융법을 통한 전처리 후 최적화된 조건에 따라 철 공침 후 ICP-MS를 이용하여 분석한 ^{238}U, ^{232}Th의 방사능농도 분석 결과를 나타내었다. 각 시료의 균질도 및 대표성을 평가하기 위하여 3 개의 복제 시료를 제작하여 용융과 분석을 반복하였다. U 분석 결과는 모든 시료에

대하여 5 % 이하의 상대표준편차를 보였고, Th의 경우 Brick-2 (RSD 8.65 %), Cement-4 (RSD 9.55 %)와 Paint-6 (RSD 10.33 %) 시료를 제외하고 상대표준편차는 5 % 이하로 나타나 시료의 대표성 및 균질도는 충분히 확보된 것으로 평가되었다.

ICP-MS를 이용하여 분석된 방사능농도는 ^{238}U의 경우, 벽지가 10.5 ± 3.13 Bq/kg, 시멘트 류가 29.1± 18.6 Bq/kg으로 가장 낮은 농도를 나타냈으며 타일 류가 70.3 ± 13.4 Bq/kg 수준의 방사능 농도를 보였다. ^{232}Th의 경우, 벽지가 4.89 ± 4.00 Bq/kg, 석고보드 류가 15.6 ± 19.5 Bq/kg으로 가장 낮은 수준이였으며 타일 류와 벽돌 류가 각각 62.1 ± 17.4, 66.0 ± 29.3 Bq/kg 수준의 방사능농도를 나타내었다. 일반적으로 토양 및 퇴적물 등의 ^{238}U, ^{232}Th의 천연방사능 농도는 10 ~ 200 Bq/kg의 범위에 있으며 건축자재에서의 방사능 농도는 1 ~ 240 Bq/kg의 범위로 평가된바 있다.[19] 본 연구에서 분석된 건축자재들의 경우 대부분 100 Bq/kg 이하로 나타나 일반적인 방사능 농도 수준인 것으로 평가되었다. 그러나 페인트 시료군의 경우 최대 3569, 28328 Bq/kg의 매우 높은 ^{238}U, ^{232}Th을 함유하는 시료가 있는 것으로 나타났다. 이는 주성분이 아닌 TiO_2 또는 음이온 파우더와 같은 첨가물의 종류에 의해 기인된 것으로 판단되며 이러한 수준의 방사능 농도는 생활주변방사선 안전관리법에서 규정하고 있는 1000 Bq/kg의 규제치보다 상당히 높은 수준으로 규제대상으로 분류된다.

3.3. ICP-MS와 감마분광분석법의 분석 결과 비교

다음의 *Fig*. 5에 본 연구에서 개발된 ^{238}U, ^{232}Th의 방사능 분석 방법의 적용성을 평가하기 위하여 51종의 건축자재 시료에 대한 ICP-MS와 감마분광분석 결과를 상호 비교하여 나타내었다. ^{238}U과 ^{232}Th의 간접분석을 위하여 609.3 keV의 ^{214}Bi(^{226}Ra), 911 keV의 ^{228}Ac을 지표 핵종으로 이용하였다. 천연방사성핵종의 붕괴계열에서는 ^{238}U, ^{235}U 및 ^{232}Th 등의 반감기가 딸핵종들에 비해 현저히 길기 때문에 계열 내에서 모핵종과 딸핵종의 방사능이 같아지는 영속평형 상태에 도달한다. 따라서 감마분광분석기를 이용하여 천연방사성핵종의 방사능을 분석하는 경우, 이 영속평형 관계를 활용하여 상대적으로 분석이 쉬운 계열 내의 핵종을 분석하고 이 결과로부터 모핵종의 방사능을 유추해 낼 수 있다.[20] ^{238}U의 붕괴계열에서는 ^{214}Pb 또는 ^{214}Bi의 방사능 농도가 ^{226}Ra과 최초의 모핵종인 ^{238}U의 방사능 농도와 같게 된다. 그러나 자연계 또는 공

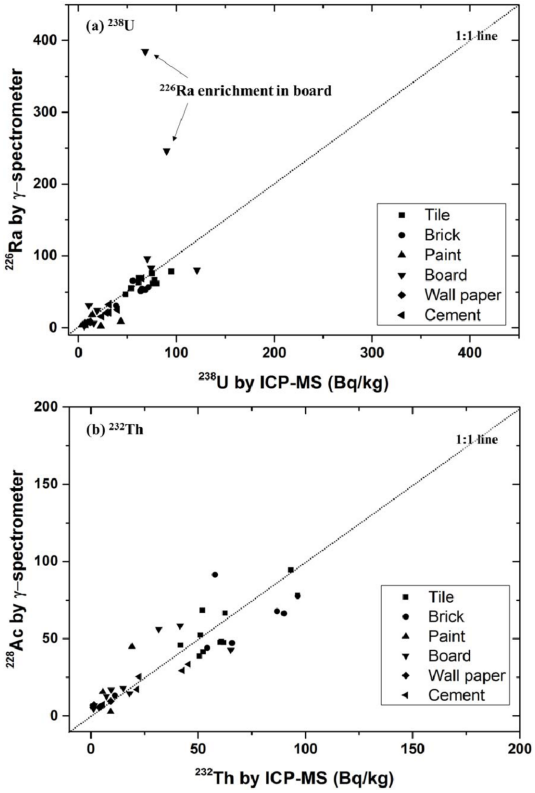


Fig. 5. Comparison of activity concentrations between ICP-MS with fusion digestion and γ-spectrometry.

정상에서의 물리화학적 변이과정에 따라 모핵종과 딸핵종의 거동이 달라지는 비평형 상태가 발생될 수 있으며 이러한 상태에서는 딸핵종을 이용하여 모핵종의 농도를 추정할 때 큰 분석 오차를 나타내게 된다.[21,22]

다음의 *Fig*. 4에 나타낸 바와 같이 ICP-MS와 감마분광분석의 측정값 간의 선형회귀분석 결과, 전체 시료군에 대한 회귀계수(regression coefficient)가 ^{238}U의 경우 1.16, 변동계수(R^2)는 0.298을 나타내어 ^{238}U의 경우 두 분석법에 의한 결과의 상관성이 높지 않은 것으로 평가된다. 그러나 석고보드 류와 페인트 류를 제외하였을 때는 회귀계수가 0.87, 변동계수는 0.907을 나타내어 두 분석 방법의 결과는 상관성이 매우 높은 것으로 평가되었다. 또한 개별 시료의 분석 결과의 농도비는 벽돌 류, 시멘트 류, 타일 류, 벽지에서 ± 20 % 내에서 유사한 것으로 나타났으나 석고보드 류와 페인트 류는 두 가지 측정법이 매우 상이한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 선행연구 결과에서도 보이는 바와 같이 인산비료 공정의 부산물인 인산석

Table 3. Analytical result of ^{238}U and ^{232}Th in building materials (Bq/kg)

Sample	Nuclide	Mean ± SD	Min	Max	N
Board	^{238}U	38.3 ± 40.6	3.74	121	13
	^{232}Th	15.6 ± 19.5	1.16	65.2	
Brick	^{238}U	53.4 ± 21.8	10.6	71.6	7
	^{232}Th	66.0 ± 29.3	11.2	96.4	
Cement	^{238}U	29.1 ± 18.6	5.93	64.7	8
	^{232}Th	23.3 ± 17.2	1.17	45.5	
Paint	^{238}U	433 ± 1178	3.64	3569	9
	^{232}Th	3369 ± 9380	2.10	28328	
Tile	^{238}U	70.3 ± 13.4	48.2	94.8	11
	^{232}Th	62.1 ± 17.4	41.8	96.4	
Wall paper	^{238}U	10.5 ± 3.13	6.85	12.4	3
	^{232}Th	4.89 ± 4.00	1.37	9.24	
All sample	^{238}U	114 ± 495	3.64	3569	51
	^{232}Th	625 ± 3965	1.16	28328	

고가 원료로 사용된 석고보드의 경우에는 ^{226}Ra이 상대적으로 농축될 수 있으며, 페인트와 같은 화학공정이 수반되는 제품의 경우에도 영속평형이 유지되지 않을 수 있기 때문이다.[23] 따라서, 보드류나 페인트 시료의 경우, 감마분광분석은 ^{238}U의 정량분석에 적절하지 않은 분석법으로 평가된다. 그러나 감마분광분석법은 ^{226}Ra 핵종의 분석에 대해서는 유효하므로 ICP-MS를 통한 ^{238}U의 직접 측정방법과 상호보완적으로 ^{226}Ra의 정량분석에 사용할 수 있는 것으로 판단된다. ^{232}Th의 경우, 전체 시료군에 대한 회귀계수가 0.863, 변동계수는 0.676을 나타내어 두 분석법에 의한 결과의 상관성이 유의한 것으로 평가되었으며, 석고보드류와 페인트 류를 제외하였을 때에는 회귀계수가 0.89, 변동계수는 0.762을 나타내었다. ^{232}Th의 붕괴계열에서 ^{228}Ra의 반감기(5.7 yr)는 상대적으로 짧기 때문에 ^{232}Th와 ^{228}Ra간의 비평형은 ^{238}U의 경우와 달리 많이 발생하지 않으며 본 연구에서 분석된 시료들의 경우에서도 비평형은 크게 발견되지 않았다. 따라서 ^{232}Th의 두 분석 방법의 결과의 상관성이 유의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 실내 건축자재 중 ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U의 천연방사성핵종을 분석하기 위해 습식산화법과 용융법의 전처리 방법에 따른 U과 Th의 분석정확도 평가를 통해 적용 가능한 최적의 분석 방법을 확립하고자 하였다. 인증표준물질 5 종(NIST SRM 1646a, 1944, 8704, 2709a, 1633)을 왕수, 불산, 과염소산을 이용하는 습식산화법으로 전처리한 경우, 전처리 방법에 따른 분석정확도는 매우 상이한 결과를 보였으며 동일 매질의 시료에 대한 반복 분석값은 5 % 이하의 상대표준편차를 보임으로서 높은 정밀도를 나타내었으나 시료 매질의 변화에 따라 U의 경우 9.9 ~ 24.1 %, Th의 경우 27.3 ~ 69.4 % 범위의 상대적으로 높은 상대표준편차를 보여 습식 산화 전처리 방법은 시험방법의 유효성 평가인자 중 선택성과 둔감도 영역에서 좋지 않은 것으로 나타났다. 반면에, 용융방법을 이용하였을때 U, Th 분석값은 각각 상대오차 -0.3 ~ -6.1, -0.2 ~ -4.0 %이며 상대표준편차 역시 2.2 %, 1.6 %의 결과를 보여 매우 높은 분석 정확도와 정밀도를 보여 매질에 따른 선택성 및 둔감도에서 모두 만족할 만한 결과를 나타내어 건축자재 중 U, Th의 분석을 위한 최적의 전처리 방법으로 판단된다.

최적화된 조건의 용융법으로 전처리된 실내 건축자재 51 종의 시료를 ICP-MS로 측정한 결과, 페인트 시료 중 일부를 제외하면 100 Bq/kg 이하의 모두 낮은 수준의 ^{238}U, ^{232}Th 방사능 농도를 나타내고 있었다. 분석 결과를 감마분광분석 결과와 비교하였을 때 일부 시료 매질(페인트, 석고보드류)을 제외한 실내 건축자재들의 경우 용융과 ICP-MS를 이용한 정량분석 방법 결과는 상대적으로 매우 간단한 전처리를 필요로 하는 감마분광분석 결과와 유의한 수준에서의 동일한 결과를 도출하는 것으로 나타났으며 다양한 매질에서의 분석 선택성, 둔감도, 분석 정확도가 우수한 것으로 판단되어 본 연구에서 제시된 용융과 ICP-MS 분석방법은 천연방사성물질의 분석을 위한 주요 분석 방법으로 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. A. S. Paschoa, *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 189-196 (1998).
2. International Commission on Radiological Protection. ‘The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection’, ICRP Publication 103, 2007.
3. Q. H. Hu, J. Q. Weng and J. S. Wang, *J. Environ. Radioact.*, **101**, 426-437 (2010).
4. M. Mola, M. Palomo, A. Penalvear, C. Aguilar and F. Borrull, *J. Hazard. Mater.*, **198**, 57-64 (2011).

5. F. S. Al-Saleh and G. A. Al-Harshan, *J. Environ. Radioact.*, **99**, 1026-1031 (2008).
6. N. Ibrahim, *J. Environ. Radioact.*, **43**, 255-258 (1999).
7. A. Kumar, M. Kumar, B. Singh and S. Singh, *Radiation Measurements*, **36**, 465-469 (2003).
8. D. Amrania and M. Tahtatb, *Appl. Radiat. Isot.*, **54**, 687-689 (2001).
9. Y. H. Cho, C. J. Kim, J. Y. Yun, D. H. Cho and K. P. Kim, *J. Radiat. Prot.*, **3**, 181-190 (2012).
10. S. N. dos Santos and L. R. F. Alleoni, *Water Air Soil Pollut.*, **224**, 1430-1445 (2013).
11. M. Chen and L. Q. Ma, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 491-499 (2001).
12. Z. Hseu, Z. Chen, C. Tsai, C. Tsui, S. Cheng, C. Liu and H. Lin, *Water, air, and Soil Pollut.,* **141**, 189-205 (2002).
13. J. Janda, P. Sladek and D. Sas, *J. Radioanal. Nucl. Chem.,* **293**, 223-229 (2012).
14. J. Mantero, M. Lehritane, S. Hurtado and R. Garcı'a-Tenorio, *J. Radioana. Nucl. Chem.*, **286**, 557-563 (2010).
15. J. K. Haken, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, **25**, 163-171 (1986).
16. H. E. Carter, P. Warwick, J. Cobbb and G. Longworth, *Analyst*, **124**, 271-274 (1999).
17. C. J. Brookes, I. G. Betteley and S. M. Loxton, 'Fundamentals of Mathematics and Statistics, Wiley, 1979.
18. M. Seferinoglu, A. Dirican, P. E. Erden and D. Ericin, *Appl. Radiat. Isot.*, **94**, 355-362 (2014).
19. International Atomic Energy Agency, 'Extent of Environmental Contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation', Tech report 419, 2003.
20. N. M. Hassan, T. Ishikawa, M. Hosoda, A. Sorimachi, S. Tokonami, Ma. Fukushi and S. K. Sahoo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **283**, 15-21 (2009).
21. Y. Y. Ji, K. H. Jung, J. M. Lim, C. J. Kim, M. Jang, M. J. Kang, S. T. Park, Z. H. Woo, B. C. Koo and B. K. Seo, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Techno.*, **12**, 97-105 (2014).
22. J. Y. Park, J. M. Lim, Y. Y. Ji, C. S. Lim, B. U. Jang, K. H. Chung, W. Lee and M. J. Kang, *J. Radiat. Prot. Res.*, **41**(4), 359-367 (2017).
23. International Atomic Energy Agency, 'Extent of environmental contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and technological options for mitigation', 2003.