한국환경분석학회지 제9권 (제2호) 134~138, 2006
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

수중의 ^{222}Rn 분석법 정립

오영미 · 이종복 · 신경진 · 김학철 · 이재희 · 정상기 · 이상태†
한국수자원공사 수돗물분석연구센터

The Study for the Evaluation of the Method for ^{222}Rn in Water

Youngmi Oh, Jongbok Lee, Kyungjin Shin, Hakchul Kim, Jaehee Lee, Sanggi Jung, and Sangtae Lee†
Water Analysis and Research Center, Korea Water Resources Corporation, Daejeon 306-711, Korea

The instrumentation used to count ^{222}Rn activity was liquid scintillation counter (LSC) which could resolute α and β radiations. The optimal scintillation liquid (High Efficiency Mineral Oil^{TM}) for Radon analysis was selected and the combination ratio for scintillation liquid and sample was founded as 1:1. Efficiencies and Spillover values were investigated for determining optimal Pulse Shape Discriminator (PSD) level for better discrimination between α and β radiations. The Minimum detectable activity (MDA) value was 0.04 Bq/L when the PSD level was 100. Samples were measured for 150 minutes using low diffusion polyethylene vessel and high Efficiency Mineral Oil^{TM}.

Key words: Radon, LSC, radiation

1. 서 론

라돈은 지각을 구성하는 암석이나 토양 중에 천연적으로 존재하는 우라늄(^{238}U, ^{235}U)과 토륨(^{232}Th)이 몇 단계의 방사성붕괴를 거듭한 후 생성되는 무색, 무미, 무취의 방사능을 띤 불활성 기체이다. 환경중의 라돈 방사능은 미국과 캐나다와 같은 선진국의 일부지역에서 대기 중의 라돈농도가 높다는 보고[1]와 함께 그 연구가 시작되어 왔다. 연구결과 라돈은 폐암원인물질이라 밝혀졌으며,[2] 1998년 유엔 산하 방사선영향과학위원회(UNSCEAR) 보고서에서도 라돈 기체의 체내 흡입으로부터 초래되는 피폭선량이 자연 및 인공 방사선원으로부터 받는 전체선량의 약 52%에 해당하는 것으로서 폐암 발생의 주원인으로 간주하였다. 우리나라의 경우에는 1998년 5월 대전지역의 지하수에서 방사성 핵종인 우라늄이 검출되었다는 조사결과가 보도됨에 따라 국가차원에서 사실 규명과 지하수 중 방사성 물질 관리대책 수립의 필요성이 대두되었다.

물속의 라돈은 두 가지 경로를 통해 인체로 흡수되며 인체에 유해한 영향을 끼친다. 첫째는 공기 중에 존재하는 라돈의 호흡기관을 통한 흡수이다. 둘째는 먹는 물을 통한 흡수이다. Tayyeb et al.[3]은 인체에 대한 영향으로 먹는 물을 통한 흡수가 호흡을 통한 흡수보다 더 큼을 보고한 바 있다. 라돈의 측정은 액체섬광계수기를 이용하였으며, 액체섬광계수기는 시료 제작이 간단하고 계수효율이 높으며, 낮은 기저방사선 계수율을 얻을 수 있어 검출한계가 양호하기 때문에 일반적으로 라돈 측정에 많이 사용되고 있다. 본 연구에 사용한 액체섬광계수기는 파형분석을 통한 알파입자와 베타입자의 분리 측정이 가능하였다. 알파/베타 분리를 위한 파형분석(pulse shape analysis, PSA)법은 섬광액 내의 알파(α)입자로부터 야기된 형광펄스(fluorescence pulse)가 베타(β)입자에 의해 발생된 형광펄스보다 더 긴 수명을 가짐을 이용한 것으로서 적절한 섬광액 및 파형준위의 설정을 통해 알파선 피크영역에서의 베타와 감마선에 의한 백그라운드를 현저히 감소시킬 수 있어 방사성물질의 분석에 매우 효과적이다. 본 연구에서는 ^{222}Rn 검출을 위한 최적 섬광액의 선정, 추출섬광용

†To whom correspondence should be addressed.
esangtae@hanmail.net

액에 대한 시료의 부피비, 최적 PSA등의 조건을 도출하여 액체섬광계수기를 이용한 수용액 시료 내 ^{222}Rn의 분석방법을 확립하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약

^{222}Rn 표준시료를 제조를 위해서는 ^{226}Ra 표준선원(0.2 μCi, ISOTOPE PRODUCTS LABORATORIES, USA)을 사용하였으며, 섬광액은 Perkin Elmer사의 High Efficiency Mineral Oil^{TM}, Hi-Safe III^{TM}, Ultima gold AB^{TM}, Ultima gold LLT^{TM}를 사용하였다.

2.2. 시험기구

계측을 위해서는 알파선과 베타선에 의한 펄스를 분리할 수 있는 파형분석기능을 가진 Packard사의 Tri-Carb 3170 TR/SL 액체섬광계수기를 사용하였다.

2.3. 표준시료의 제조

^{222}Rn 표준시료는 ^{226}Ra 표준선원(373 Bq/mL) 일정량을 10 mL의 증류수가 담긴 시료 용기(scintilation vial)에 넣고 질소가스로 탈기 시켜 용액에 존재하는 잔류 라돈 기체를 완전히 제거한 후 섬광액(High Efficiency Mineral OilTM) 10 mL를 첨가하여 조제하였다. 바탕선 시험을 위한 시료는 10 mL의 증류수와 섬광액 10 mL만을 사용하여 조제하였다. 본 연구에서는 벽면을 통한 라돈 기체의 손실을 최소화하기 위해 용기의 내벽이 테플론으로 코팅되어 있는 20 mL 용량의 폴리에틸렌 용기를 사용하였다. 모든 시료용기의 외벽은 형광흡수물질의 제거를 위하여 계측 전에 에틸알코올로 씻어주었다.

파형분석(PSA) 값 측정의 표준시료는 ^{226}Ra 표준선원과 최적 섬광액으로 결정된 High Efficiency Mineral Scintillator^{TM}를 각각 10 mL 씩 분취하여 20 mL 시료 용기에 담아 25일정도 방치하여 분석에 필요한 라돈가스를 충분히 발생시켜 준비하였다.

2.4. 실험방법

2.4.1. 최적 섬광액의 선정

최적 섬광액 선정을 위해서 시판되는 4가지 종류의 섬광액으로 라돈 피크의 위치, 검출시간, 분리능을 비교하였다.

2.4.2. 시료와 섬광액의 혼합비율 도출

최적 혼합비율을 도출하고자 시료와 섬광액의 혼합비율에 따른 총 계수율과 베타 입자 계수율의 변화를 비교하였다.

2.4.3. 최적 파형분석(PSA) 준위의 설정

표준시료를 가지고 PSA에 따른 알파스펙트럼과 베타스펙트럼의 중첩도와 알파 입자 측정 효율의 변화를 관찰하였다.

2.4.4. 라돈 측정 효율 측정

각각 다른 농도로 제조된 ^{226}Ra 표준액의 계수율을 측정하여 표준액의 농도에 따른 계수율의 변화를 확인하고 계산식을 이용하여 측정효율을 구하였다.

2.4.5. 검출 하한 값의 결정

L.Curie(1968)[15,16] 등이 사용한 계산식을 이용하여 검출하한치를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적 섬광액의 선정

최적 섬광액의 선정은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 현재 라돈 분석에 유효하다고 알려진 몇 가지 시판되는 섬광액에 대하여 라돈에 대한 선택성을 비교 시험하였다. 대상 섬광액은 Perkin Elmer사의 High Efficiency Mineral Oil^{TM}, Hi-Safe III^{TM}, Ultima gold AB^{TM}, Ultima gold LLT^{TM}의 4종이었다. 섬광액으로부터 방출되는 빛의 세기는 섬광체의 종류와 농도에 따라 달라지는데, 4종의 섬광액 비교 시험에서

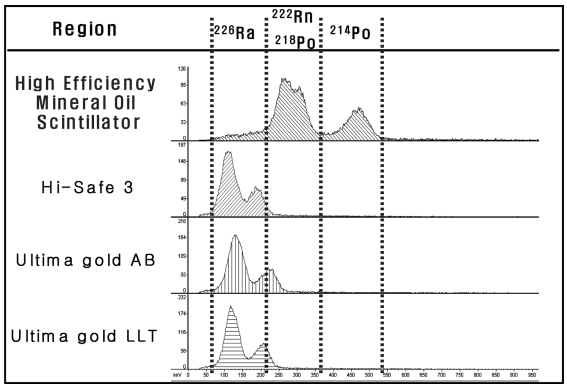

Fig. 1. Test result according different kinds of scintillators.

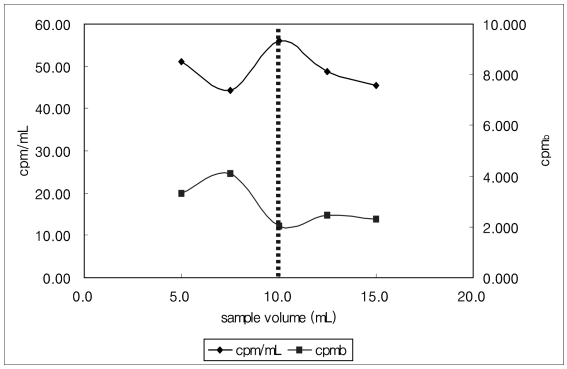

Fig. 2. Test for optimal mixing ratio of sample & scintillator.

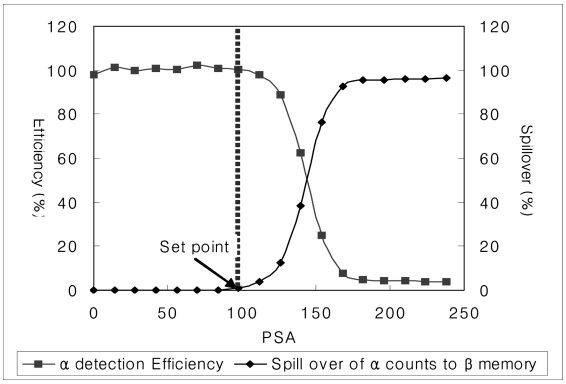

Fig. 3. Determination of PSA.

High Efficiency Mineral Oil^{TM}을 사용하였을 경우에 라돈 피크의 위치가 검출되었으며 검출 시간 및 딸핵종인 ^{218}Po와의 분리도 다른 섬광액에 비해 양호하였다.

3.2. 시료와 섬광액의 혼합비율 도출

시료 대 섬광액의 부피비(10/10)는 최적 혼합비율을 도출하고자 전체시료 20 mL에 대한 시료의 비율을 5~15 mL까지 5단계로 조정하여 총 계수율 및 베타 입자 계수율을 측정하였다(Fig. 2). 총 계수율이 최대이고 알파 핵종인 라돈의 측정에 방해요소인 베타 입자 계수율이 최소가 되는 혼합비를 찾고자 하였다. 실험결과 시료 : ^{222}Rn의 혼합비 1 : 1 조건에서 가장 높은 계수율을 보였으며 또한 베타 영역에서의 입자 계수율이 최소로 나타나 1 : 1의 혼합 비율을 최적 조건으로 결정하였다.

3.3. 최적 파형분석(PSA) 준위의 설정

최적 파형분석(PSA) 준위는 ^{226}Ra 표준선원과 섬광액을 혼합하여 25일정도 방치한 표준 시료를 가지고 PSA 값을 0~240까지 18등분하여 각 PSA 값에서의 알파스펙트럼과 베타스펙트럼의 중첩도(spillover(%))를 측정하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 알파 검출율은 PSA 값이 0~100 사이에서 변화가 없다가 이 후 감소하는 경향이 명확하게 나타나 170 부근부터는 최젓값으로 검출되었다. 그러나 이와 반대로 spillover(%)값은 90 부근에서 증가하기 시작하여 170 부근에서부터 최댓값을 나타내었다. 이 실험결과를 바탕으로 최적 PSA값은 알파검출율을 최대로 유지하면서 알파영역에서의 spillover(%) 값이 증가하기 시작하는 부분의 변곡점이 되는 100을 최적 값으로 설정하였다. 이 경우 PSA를 100 이하로 잡을 경우 베타 입자의 일부가 알파 입자로 인식되고, 100 이상에서는 알파입자의 일부가 베타 입자로 인식되어 검출효율 및 계수율의 오차를 가져오게 된다.

3.4. 라돈 측정 효율 측정

설정된 PSA 준위에서의 ^{222}Rn 및 그의 알파선 딸핵종에 대한 평균 측정효율을 구하기 위하여 ^{226}Ra 표준액을 사용하여 1.49~29.84 Bq의 일련의 ^{226}Ra 모의시료를 제조한 후 1개월간 방치하였다. 그 후 각 제조된 표준시료에 대하여 알파선의 총 피크영역에서 계수율을 측정하였다.

여기서의 측정효율은 섬광용액을 사용한 ^{222}Rn 의 추출효율과 계측기의 계측효율을 포함한다. Fig. 4는 위 시험의 결과로 제조된 표준시료별 알파선의 총 피크영역에 대한 계수율과 수용액 속의 ^{226}Ra의 방사능 농도

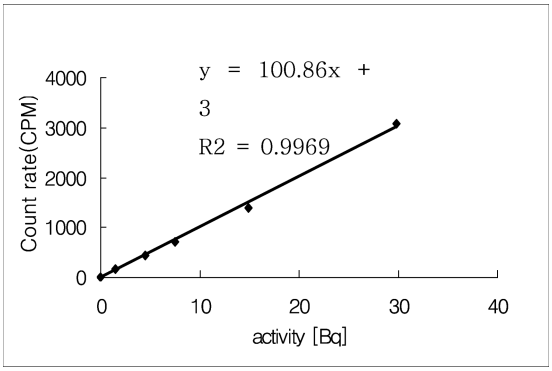

Fig. 4. Calibration curve of the ^{226}Ra standard sample solutions in low-diffusion polyethylene vial with different activity, ingrowth period of 29 days.

(Bq)가 선형적으로 잘 일치함을 보여준다.

측정효율(ε)의 계산은 시료조제 후 방치 시간에 따른 ^{226}Ra의 방사평형을 고려하였으며 F. A. Hohorst (1995)[14] 등이 사용한 계산식을 사용하였다.

$$E = \frac{CPM_A - CPM_B}{A_S(1-\exp^{-\lambda\Delta T}) \times 60}$$

여기서,

λ : ^{222}Rn의 붕괴상수(0.182/일)

ΔT : 시료 제조시점부터 계측시간까지의 경과시간(일)

As : ^{226}Ra 표준선원의 방사능(Bq)

CPM_A : 알파선의 총 피크영역에서의 계수율(CPM)

CPM_B : 알파선의 총 피크영역에서의 백그라운드 계수율(CPM)

그 결과 알파선의 총 피크영역에 대해 얻어진 평균 측정효율은 PSA 준위 100에서 255%로 나타났다.

3.3. 검출 하한 값 (Minimum Detectable Activity, MDA)의 결정

본 시험에서는 백그라운드 값의 측정시간을 1000분으로 설정하고 공 시험액에 대하여 5회 반복 측정하였다.

검출하한치(MDA)의 결정은 L. Currie(1968)[15,16] 등이 사용한 계산식을 사용하였다.

$$MDA(Bq/L) = \frac{4.65 \times \sqrt{C_B}}{V \times 60 \times t}$$

여기서,

C_B : 백그라운드 계수율 (CPM)

V : 시료량 (L)

t : 백그라운드 계측시간 (분) = 시료 계측시간 (분)

ε : 알파선의 총 피크영역에서의 측정효율

5회에 걸친 공 시료의 백그라운드 측정의 평균값(C_B)은 3.4108이었으며 시료량은 0.01 L 이었으며 측정시간은 1,000분이었다. 여기에 앞에서 구한 알파영역에서의 측정효율 2.55를 L. Currie(1968) 등이 사용한 계산식에 적용한 결과 0.0056 Bq/L의 MDA를 구할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 저준위 액체섬광계수기를 이용한 수용액 시료에 존재하는 미량의 ^{222}Rn의 최적의 계측조건을 설정하였다.

액체섬광계수기는 알파와 베타 분리가 가능한 Packard사의 Tricarb 3170-TR을 사용하였다.

섬광액은 4종의 섬광액 비교 시험에서 High Efficiency Mineral Oil™ (Perkin Elmer, U.S.A.)이 딸핵종인 ^{218}Po 와의 분리도 다른 섬광액에 비해 양호하고 물 시료보다 작은 비중을 가지고 있는 생성된 라돈 기체가 용기 상부를 통해 외부로 유실되는 것을 막아줌으로써 높은 측정 효율을 나타내는데 큰 역할을 하는 것으로 판단되어 최적 섬광액으로 선정하였으며, 선정된 섬광용액과 시료의 혼합비는 1 : 1로 결정하였다.

PSD준위 100에서 시료를 150분 계측하였을 때의 시료의 검출하한치(MDA)는 0.04 Bq/L였고, ^{226}Ra 표준선원을 사용한 ^{226}Ra 표준시료에 의한 ^{222}Rn 및 딸핵종 즉, ^{218}Po, ^{214}Po의 계측 효율은 약 255%로 나타났다.

참고문헌

1. N. Harley, J.M. Samet, F.T. Cross, T. Hess, J. Muller, D. Thomas, *Health Perspect.*, **1986**, 70, 17-21.
2. NAS, **1999**, *Risk assessment of radon in drinking water*, National Academy Press. Washington, D. C.
3. Z.A. Tayyeb, A.R. Kinsara, S.M. Fraid, *J. Env. Radia.*, **1998**, 38, 97-104.
4. APHA, AWWA, WEF, Standard methods 7500-Rn.
5. ASTM D 5072-98 : *Standard test method for Radon in drinking water.*
6. 신현상, 이창우, 이명호, 조영현, 홍광희, 최근식, *Analytical Science & Technology*, **1999**, 12, 5.
7. Barnett, J.M., McKlveen J.W., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **1992**, 161, 357.
8. Schonhofer, F. and Henrich E., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **1987**, 115, 317.
9. Schonhofer, F. and Henrich, E., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **1992**, 45, 123.
10. Chereji, L., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **1992**, 165, 263.
11. Cooper, E.L., Brown, R.M., and Milton, G.M., *EnvironInt.*, **1998**, 14, 335.
12. Gomez Escobar, V., Vera Tome, F., and Lozano, J.C., *Radia. Isot.*, **1996**, 47, 861.
13. Dillon, M.E. Carter, G.L., Arora, R., and Kahn, B., *J.*

Health Physics., **1991**, 60(2), 229-236.
14. F. A. Hohorst, M. W. Huntley, and S. D. Hantenstein, *INEL-95/0546,* **1995**.
15. L. Currie, *Anal. Chem.*, **1968**, 40, 586-590.
16. B.S. Pastermnack and N. H. Harleg, *Nucl. Instrum. Methods*, **1971**, 91, 535-540.
17. K. Treutler, H. C., Dehnert, J., and Nestler, W., *J. Env. Radia.*, **1997**, 37, 327-337.