Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 18, No. 4, pp. 475-479, 2024
https://doi.org/10.23042/radin.2024.18.4.475

Technical article

방사평형을 이용한 방사성동위원소(RI) 폐기물의 ^{226}Ra 핵종분석 방법에 관한 연구

한상준[1] · 김보길[1] · 모은빈[1] · 한승관[1] · 김준석[1,*] · 도호석[2] · 전다혜[2]

[1]주식회사 알엠택, 방사능정도관리센터, [2]한국원자력환경공단

A Study on the Method for ^{226}Ra Nuclide Analysis of Radioisotope (RI) Waste Using Radioactive Equilibrium

Sang Jun Han[1], Bo Gil Kim[1], Eun Bin Mo[1], Seung Gwan Han[1], Jun Seok Kim[1,*], Ho seog Dho[2], and Da hye Jyon[2]

[1]RMTEC Co., Ltd., Center of Radioactivity Quality Control, 25, Hanamsandancheonbyeonjwa-ro, Gwangsan-gu, Gwangju 62215, Republic of Korea
[2]KORAD, Korea Radioactive Waste Agency, 19, Chunghyocheon-gil, Gyeongju-si, Gyeongsangbuk-do 38062, Republic of Korea

ABSTRACT A procedure for the chemical separation and quantification of radioactivity concentration for ^{226}Ra, a difficult-to-analyze nuclide present in radioisotope(RI) waste, was established. ^{226}Ra is an alkaline earth metal with high reactivity, even reacting with nitrogen. It is commonly used in radioactive sources in the form of salts, which are water-soluble and pose significant radiological concerns. In domestic sealed radioactive waste disposal, ^{226}Ra sources present high radiotoxicity. The daughter nuclide ^{222}Rn contributes to approximately half of the average natural radiation dose humans receive on Earth, making the analysis of ^{226}Ra highly important. The chemical separation method used coprecipitation, and the precipitate generated through the Ba(Ra)SO_4 step with the addition of H_2SO_4 and the $BaCO_3$ step with the addition of K_2CO_3, was dissolved in HNO_3 to prepare a sample for measurement. After chemical separation, the measurement of ^{226}Ra was performed using a gamma spectrometer. Since direct spectral evaluation overlaps with the energy of ^{235}U, a method of measuring the energy emitted from the daughter nuclides ^{214}Pb or ^{214}Bi was used. At this point, since Rn gas may escape during the radioactive equilibrium period between the parent nuclide and the intermediate nuclide, ^{222}Rn, breaking the equilibrium, the sample was sealed in a polycarbonate container with good sealing. The measurement was performed after about 4 weeks, which is the radioactive equilibrium period, and the radioactivity concentration was calculated. In this way, the radionuclide analysis method for ^{226}Ra was established and applied to actual RI waste media such as rubber, plastic, wipers, and stainless steel, yielding recovery rates of 79.63%, 74.49%, 75.18%, and 86.98%, respectively, resulting in good outcomes.

Key words: ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi, Radioisotope waste, Radioactive equilibrium, Chemical separation, Chemical recovery

1. 서 론

^{226}Ra은 반감기가 1,600년으로서 주요 방출에너지는 알파는 4.684 MeV (5.95%), 4.870 MeV (94.038%)이며, 감마는 186.211 keV (5.962%), 베타는 평균 7.2 keV를 방출한다. ^{226}Ra의 딸핵종은 ^{222}Rn (3.82일, 5.590 MeV 99.92%), ^{218}Po (3.07분, 6.115 MeV 99.98%), ^{214}Po (162.3×10^{-6}초, 7.833 MeV 99.99%) 등의 알파방출핵종과 ^{214}Bi (19.8분, 609.31 keV 46.42%), ^{214}Pb (26.916분, 295.21 keV 27.29%, 351.92 keV 46.96%) 등의 감마방출핵종이 있다.

^{226}Ra 분석 방법은 감마분광분석법, 알파분광분석법, 액체섬광계수법이 있으며, 감마분광분석은 시료를 비파괴적으로 분석이 가능하여 직접 분석하거나 딸핵종의 방사평형을 이용하는 방법이 있다. 이때 ^{226}Ra 직접 분석은 ^{235}U와 에너지가 겹쳐 과대평가될 수 있는 점을 고려하여야 한다[1].

알파분광분석은 개별 핵종 분석에 가장 적절한 방법이지만 복잡한 화학 분리 과정에 따른 회수율 보정과 계측 시 자기흡수(self-absorption), 후방산란(backscattering), 스펙트럼 중첩(spectrum overlap), 검출기 오염(detector contamination) 등의 영향을 고려해야 한다[2].

ISSN 1976-2402 **http://www.ksri.kr/**

Copyright© 2024 by Korean Society of Radiation Industry

***Corresponding author:** Jun Seok Kim
Tel: +82-62-236-6742, Fax: +82-62-236-6741, E-mail: junseok0514@rmtec.co.kr
Received 4 November 2024 **Revised** 11 November 2024 **Accepted** 12 November 2024

액체섬광계수법[3,4]은 감마분광분석법[5]과 마찬가지로 ^{226}Ra을 직접 분석하거나 ^{222}Rn 딸핵종을 분석하는 라돈 발산법이 있다. 직접 분석법은 시료에서 Ra를 제외한 알파방출핵종들이 완벽하게 제거되지 않을 경우 ^{226}Ra 및 그 딸핵종이 알파 스펙트럼과 분리되지 않아 실제 값보다 과대 평가될 수 있다. 라돈 발산법은 Ra에 대한 선택도를 향상시킬 수 있지만 시간이 오래 걸리고 Rn 딸핵종 방사평형 시 불활성 기체 특성상 측정을 위해 제작된 바이엘 밀봉에 문제가 있을 경우 신뢰도가 떨어지는 단점이 있다.

본 연구에서는 규제기관 및 처분사업자의 핵종분석 방법은 파괴적방사화학분석법을 적용한 결과를 바탕으로 규제 또는 처분 관점의 방사선학적 특성을 평가하기 때문에 계측 방법은 스펙트럼을 직접 해석할 수 있는 감마분광분석법을 적용하되 시료의 상태는 용액화 이후 방해 핵종을 제거한 ^{226}Ra만 추출하고 이후 ^{226}Ra과 방사평형[6] 핵종인 ^{214}Pb 및 ^{214}Bi를 분석하는 방법을 개발하였다. 이러한 화학분리 전처리를 수행하는 이유는 ^{226}Ra 동위원소를 사용하는 RI 사용기관의 단일 핵종 사용 특성 등을 반영하기 위함이며 또한 국방부에서 발생하는 전자관, 지시기 등 RI 폐기물의 형태 및 형상 등이 다양하여 비파괴적 감마분광분석법을 적용하기 어렵기 때문이다.

2. 재료 및 방법

RI 폐기물 매질로는 우선 한국원자력환경공단(KORAD)에서 고려 대상인 고무, 플라스틱, 와이퍼, 스테인레스를 대상으로 하였으며, 화학분리 방법은 Ba 담체를 이용한 공침법[7]을 이용하는 방법을 적용하였다. 실험과정에서 Ra은 안전동위원소가 없기 때문에 침전법으로 Ra을 농축하기 위해서 거동이 유사한 Ba을 운반체로 사용하였다. Ra과 Ba은 H_2SO_4와 용해도 곱상수(Ra = 3.66×10^{-11}, Ba = 1.1×10^{-10})에 의해 우선 결합되어 침전물을 형성하여 Ba(Ra)SO_4 형태의 침전물을 형성하게 된다. 그러나 Ba(Ra)SO_4 침전물은 물과 산에서 용해되지 않아 Ba(Ra)CO_3 형태의 침전물로 변환시킨다. Ba(Ra)CO_3 침전물을 산에서 용해된 시료는 밀봉성이 우수한 폴리카보네이트 용기(Polycarbonate bottle)에 충진하였으며, 충진 시 ^{226}Ra이 ^{222}Rn으로 방사평형 기간 중 발생한 Rn 가스가 새어나오지 않도록 실리콘으로 밀봉하여 시료를 제작하였다.

시료를 밀봉하는 이유는 ^{226}Ra은 방사평형 관계에 있는 ^{214}Pb 및 ^{214}Bi 딸핵종을 측정하기 위해서는 ^{222}Rn를 거치는데 이 과정에서 Rn 가스의 소실이 발생하면 방사선적 평형 관계가 성립되지 않아 정확한 ^{214}Pb 및 ^{214}Bi를 측정할 수 없기 때문이다. 그리고 제작된 시료는 방사평형이 완전히 이루어지는 약 28일 이후 감마분광분석기(HPGe, High Purity Germanium Detector)로 계측을 수행하며, 계측된 Spectrum을 통해 ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi peak를 확인함으로써 화학분리 및 계측의 적절성을 판단할 수 있다.

3. 결 과

3.1. ^{226}Ra 화학분리 절차

^{226}Ra를 화학적으로 분리하기 위해 공침법을 이용한 절차를 수립하였다. 먼저 화학적 거동을 평가하기 위해 Ra 안정동위원소를 이용하여야 하나 존재하지 않기 때문에 화학적 거동이 유사한 Ba 동위원소를 이용하여 실험을 수행하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 용액화된 액상 시료에 Ba 담체를 첨가 후 회수율 측정을 위해 일부를 분취한 후 증발 건조를 수행하였다. 그리고 증발 건조된 시료를 0.5 M HNO_3로 용해하고 H_2SO_4를 첨가하여 침전물(Ba(Ra)SO_4)을 형성하였다. 형성된 침전물은 원심분리기를 이용하여 침전물과 상등액을 분리하여 상등액을 버리고 이후 침전물에 증류수를 첨가하여 다시 원심분리를 수행하고 상등액을 버리는 과정을 반복하였다.

이렇게 원심분리를 통한 상등액을 버리는 과정을 pH가 7이 될 때까지 약 6~7회 반복하는 과정을 거치는데 이유는 침전물에 남아있는 sulfate ion 제거와 함께 다른 방해원소(핵종)을 제거하기 위함이다.

이후 K_2CO_3를 첨가하여 중탕하면서 Ba(Ra)CO_3 침전물을 형성하며, 형성된 침전물과 상등액은 원심분리를 통해 분리하여 상등액을 제거한다. 그리고 남아있는 Ba(Ra)CO_3 침전물은 염기성을 나타내므로 후속 전처리 단계인 HNO_3 처리 시 용해가 되지 않기 때문에 이를 용해하여 측정용 시료를 제작하기 위해서는 pH 7이 될 때까지 증류수를 첨가한 후 원심분리를 반복 수행하여야 한다.

그리고 Ba(Ra)CO_3 침전물을 0.05 M HNO_3로 용해하여 밀봉성이 좋은 폴리카보네이트 용기에 충진(40 mL)하고 약 28일의 방사평형을 거친 후 감마분광분석기로 계측을 수행한다.

3.2. ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi 방사평형 성립 여부

^{226}Ra 선원을 이용하여 Fig. 1에서 제시한 화학분리 절차에 의해 전처리를 수행한 후 ^{222}Rn 및 ^{214}Pb, ^{214}Bi의 방사평형 성립을 확인하였다. 이때 방사평형이 잘 이루어지기 위해서는 방사평형 중간 과정인 ^{222}Rn 가스가 잘 보존되어야 한다.

따라서 Rn 가스의 밀봉성을 확보하기 위해 규제기관에서 사용하고 있는 폴리카보네이트 용기를 선정하였으며, 용기에 시료를 충진하는 과정은 Fig. 2와 같이 시료를 40 mL로 충진한 후 시료 위에 속 뚜껑을 넣고 속 뚜껑 위에 Rn 가스가 새지 않도록 실리콘으로 마감 처리하였다. 이후 방사평형 여부를 시간에 따라 확인하기 위해 주기적으로 HPGe로 계측을 수행하였다.

방사평형 성립 여부 확인의 경우 이론적으로 모핵종인 ^{226}Ra은 딸핵종 ^{222}Rn이 90%까지 방사능 농도가 같아지는데 12.7일, 95% 정도는 16.5일, 99% 정도는 25.4일이 소요가 된다[8]. 그리고 약 4주간의 방사평형이 이루어진 후 ^{214}Pb와 ^{214}Bi까지 방사능 농도가 같아지는데 약 3시간이 소요되기 때문에 최종 방사평형

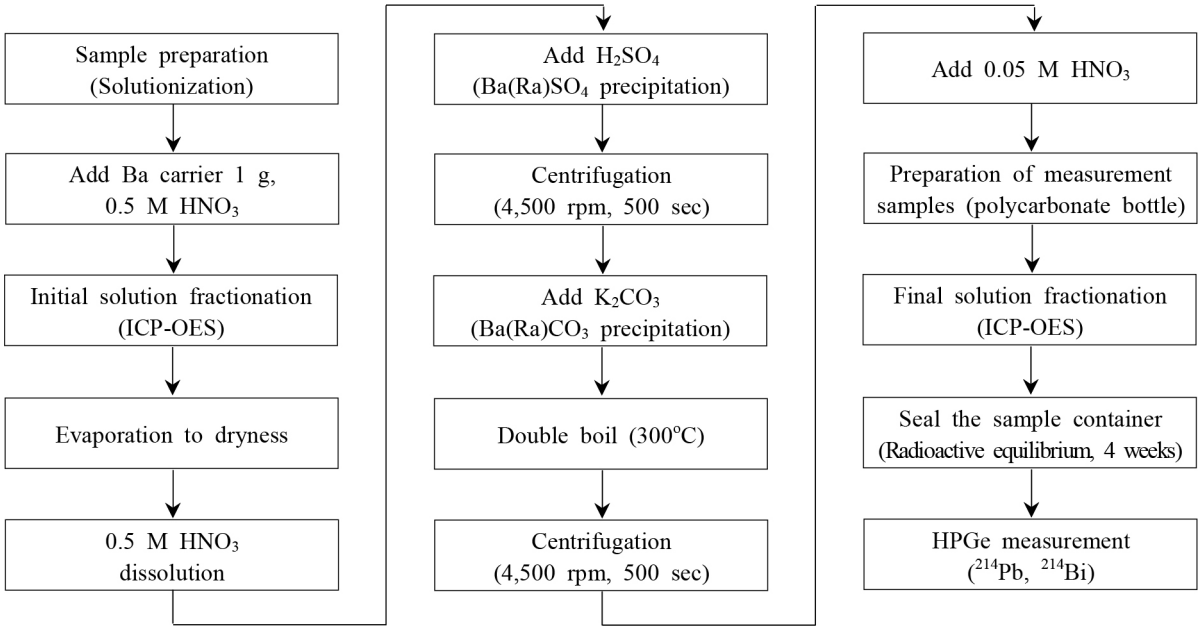

Fig. 1. ^{226}Ra Nuclide analysis procedure

Fig. 2. Measurement sample preparation container

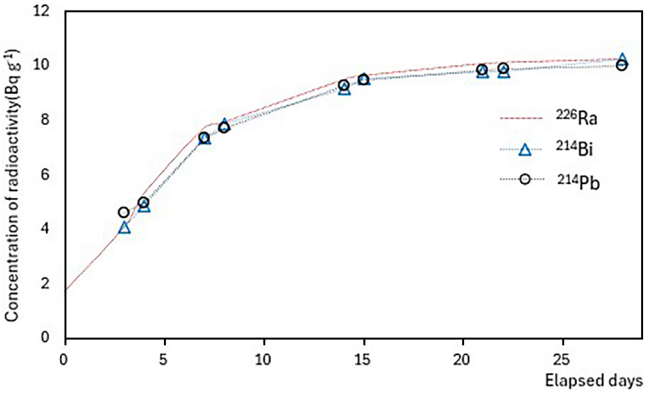

Fig. 3. ^{214}Pb and ^{214}Bi Radiation equilibrium over ^{226}Ra elapsed time

기간은 약 4주 정도가 된다.

이에 대해 모핵종인 ^{226}Ra 선원 10.2908 Bq g^{-1}을 이용하여 화학분리를 수행한 후 최종 4주 기간 동안의 방사능 농도 변화를 HPGe를 통해 확인하였다. 확인 결과 Table 1 및 Fig. 3과 같이 28일이 경과된 시점에서 ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi 핵종의 방사능 농도가 각각 10.2260, 9.9655, 10.2581 Bq g^{-1}으로 나타나 실제 핵종분석을 위한 HPGe 계측에 적합한 것으로 확인되었다.

3.3. 회수율 측정

^{226}Ra 화학분리에 따른 대상 매질별 회수율 측정을 수행하였다. 회수율 측정을 위해서 안정동위원소인 Ba 담체(1,000 ppm)를 이용하였으며 측정은 유도결합플라즈마 분광 분석기(ICP-OES)를 이용하였다.

회수율 측정 결과 증류수, 토양, 고무, 플라스틱, 와이퍼, 스테인레스에 대해 각각 88.98, 88.21, 79.63, 74.49, 75.18, 86.98%로서 다양한 매질에 대해 화학분리 절차가 적합함을 입증하는 결과를 도출하였다.

Table 1. ^{214}Pb and ^{214}Bi Radiation equilibrium over ^{226}Ra elapsed time

Nuclide (Bq g^{-1})	Elapsed days									
	0	3	4	7	8	14	15	21	22	28
^{226}Ra	1.7494	4.1163	5.3512	7.7181	7.9239	9.4778	9.6219	10.0644	10.1004	10.2260
^{214}Pb	-	4.5947	4.9440	7.3309	7.6972	9.2481	9.4949	9.8305	9.9005	9.9655
^{214}Bi	-	4.0716	4.8614	7.3482	7.8466	9.1590	9.5077	9.7663	9.8012	10.2581

Table 2. Chemical recovery rate for each sample

Sample	DW	Soil	Rubber	Plastic	Wiper	SUS
Recovery (%)	88.98	88.21	79.63	74.49	75.18	86.98

Table 3. ^{226}Ra Interfering nuclides and energy

Nuclide		Energy (keV)	Yield (%)	Interfering nuclides
^{226}Ra	^{214}Pb	295.22	18.15	-
		351.93	35.10	^{211}Bi (351.06 keV, 12.91%)
	^{214}Bi	609.31	44.60	-
		1120.29	14.70	-
		1764.49	15.10	-

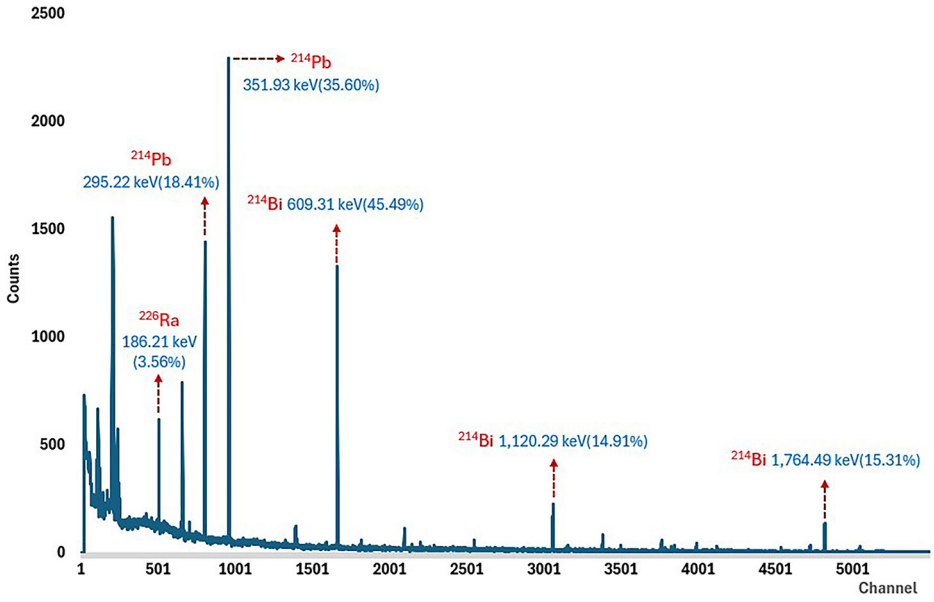

Fig. 4. ^{226}Ra, ^{214}Pb and ^{214}Bi Gamma spectrum peak

3.4. 감마분광분석기(HPGe) 계측

^{226}Ra에서 방출하는 감마에너지는 186.1 keV이나 ^{235}U의 감마에너지인 185.72 keV와 중첩되어 방사능 농도를 결정할 수 없다. 따라서 Table 3에서 보는 바와 같이 ^{226}Ra의 딸핵종인 ^{214}Pb 또는 ^{214}Bi에서 방출하는 감마에너지를 측정하여 농도를 결정하여야 한다.

^{226}Ra 표준선원 10 Bq g^{-1}을 화학분리 후 Polycarbonate bottle에 제작하여 약 4주간의 방사평형 기간 이후 HPGe 계측을 수행하여 방사능 농도 결정의 타당성을 확인하였다.

계측 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi의 Spectrum peak가 각 감마에너지 별로 잘 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 형성된 peak 별 면적을 계산한 후 방사능 농도를 산출하면 된다. 방사능 농도를 산출한 결과 투입 표준선원 대비 최소 0.3%, 최대 3%의 오차를 보여 화학분리, 방사평형, 시료 밀봉성, 딸핵종 방사능 결정은 매우 양호한 수준을 나타냈다.

그리고 본 연구에서 제시한 방법인 HPGe 계측 방법을 이용함으로써 매질 내에 ^{235}U 감마에너지와 중첩되긴 하나 ^{226}Ra이 존재하는 것을 peak를 통해 직접적으로 확인할 수 있는 매우 타당한 계측 방법임을 알 수 있었다.

4. 고 찰

본 연구에서는 ^{226}Ra 핵종분석을 위해 화학분리 방법으로 공침법을 이용한 절차를 개발하여 적용하였으며, 적용 결과 각 매질별 화학분리 회수율은 최소 74.49%, 최대 88.98%로 나타나 개발된 절차는 타당한 것으로 확인되었다.

화학분리 후 ^{226}Ra 계측을 위해서는 방사평형 관계에 있는 딸핵종인 ^{214}Pb 또는 ^{214}Bi에서 방출하는 감마에너지를 HPGe로 계측하는 방법을 도출하였으며, 계측 전 방사평형 기간인 4주 동안의 Rn 가스가 빠져나가는 것을 방지하는 시료 계측 용기의 밀봉

성 확보가 매주 중요한 절차임을 확인하였다.

5. 결 론

^{226}Ra은 감마분광분석기로 직접 계측 시 ^{235}U와 에너지가 겹치며, 화학분리를 통한 딸핵종을 분석할 경우 Rn 가스의 밀봉성을 확보하지 않으면 계측이 매우 어려운 핵종이다. 이러한 핵종을 파괴적방사화학분석법을 적용하는 것은 RI 사용기관, 특히 국방부에서 발생하는 폐기물에 함유된 핵종이 ^{226}Ra이 많이 차지하며 발생하는 폐기물의 형태는 고체가 대부분이고 형상은 전자관, 지시기 등 매우 다양하여 반드시 용액화를 통한 화학분리가 필수요소로 작용한다.

따라서 본 연구에서 제시하는 ^{226}Ra 핵종분석 방법은 방사선학적 측면에서 매우 유용하게 RI 폐기물에 대한 적합한 분석 방법이라고 판단되며, 또한 제시된 절차를 바탕으로 실제 다양한 현장 폐기물에 적용성을 정밀화함으로써 원활하게 RI 폐기물을 처분하는데 도움이 될 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부 한국에너지기술평가원이 주관하는 에너지기술개발사업의 중·저준위 방사성폐기물 처리시설 안전관리 강화기술 연구개발사업(RS-2023-00235379)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lim CS, Chung KH, Kim CJ and Ji. YY 2017. A rapid analysis of ^{226}Ra in raw materials and by-products using gamma-ray spectrometry. *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.* **15**(1):35-44. https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2017.15.1.35.
2. International Atomic Energy Agency. 2010. Analytical methodology for the determination of radium isotopes in environmental samples, IAEA, 59 pp.
3. Jung YH, Kim HC, Chung KH and Kang MJ. 2015. Study of the determination of ^{226}Ra in soil using liquid scintillation counter. *Analytical Science* **29**(2):65-72. http://dx.doi.org/10.5806/AST.2016.29.2.65.
4. Rosana N. Santos, Roberto K. Kawauchi and Leila S. Marques. 2009. Development and implementation of methodology for radium analysis by alpha spectrometry: preliminary results, INAC.
5. Jan C. Scholten, Iolanda Osvath and Mai Khanh Pham. 2013. ^{226}Ra measurements through gamma spectrometric counting of radon progenies: how significant is the loss of radon? *Marine Chemistry* **156**:146-152. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.03.001.
6. Andrius Poškus. 2024. Experiment No. 11. Study of the Alpha-energies of Radium-226, Vilnius University Faculty of Physics Laboratory of Atomic and Nuclear Physics, 2-21 pp.
7. P Medley, A Bollhöfer, M Iles, B Ryan and P Martin. 2005. Barium sulphate method for radium-226 analysis by alpha spectrometry, Environmental Research Institute of the Supervising Scientist, Internal Report, 501.
8. Roshanbakht N, Marashi MK, Salehkotahi M and Raisali Gh. 2014. Activation of Trace Elements in Concrete Walls of the Solid Target Room at Cyclotron Accelerator at NRCAM. *J. Life Sci. Biomed*. **4**(4):320-326. http://jlsb.science-line.com/.