JOURNAL OF RADIATION INDUSTRY

Original article

16(3) : 207-212 (2022)
https://doi.org/10.23042/radin.2022.16.3.207

해양시료 방사성스트론튬 신속분석법 연구

정원선[1], 이경진[1], 강영근[1,2,*]

[1]조선대학교 원자력공학과, [2]한국수력원자력 한빛본부

A Study of the Rapid Analysis of Radioactive Strontium in Marine Samples

Won-Seon Jeong[1], Geong-Jin Lee[1] and Young-guen Kang[1,2,*]

[1]Nuclear Engineering, Chosun University, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea
[2]Korea Hydro & Nuclear Power Company, 846, Hongnong-ro, Hongnong-eup, Yeonggwang-gun, Jeonnam 57001, Republic of Korea

Abstract The experiment was conducted to minimize the methods and chemical procedures of the existing maritime specimen radiostrontium analytic method. Fish specimen among the maritime specimens were selected, and extraction chromatography and carbonate extraction chromatography among the chemical separation stages were executed. ^{85}Sr radioactive standard was used for the measurement of the retrieval rate, and the retrieval rates of extraction chromatography and carbonate extraction chromatography were 85.3±0.7% and 95.0±1.7%, respectively. The verification of each analytic method was executed by using ^{90}Sr radioactive standard. As the results of verification, both extraction chromatography and carbonate extraction chromatography were found to be within ±5% of the corresponding standards. Time taken for preliminary processing, including the ashing time, for each analytic method was approximately 2 days and 2 hours as well as 2 days and 6 hours for extraction chromatography and carbonate extraction chromatography, respectively. It is anticipated that it can be utilized as the rapid radiostrontium analytic method in the future since it is possible to reduce the time taken for the analysis to approximately 1/5~1/6 of that for the fuming nitric acid method, and to execute the analysis of more specimens within a short period of time.

Key words: Marine samples, Radiostrontium, Sr-resin, Rapid analysis, Extraction chromatography

1. 서 론

도쿄전력에 따르면 2020년 8월 27일 기준으로 후쿠시마 제1원전(1~4)호기 저장탱크 내 오염수는 총 1,235,907톤이다[1]. 2019년 원자로 건물로의 일평균 지하수 유입량은 103 m^3이었으며, 2030년까지 80만 톤의 오염수가 추가적으로 축적될 것으로 예상된다[2]. 오염수에는 스트론튬(^{90}Sr), 세슘(^{137}Cs, ^{134}Cs), 트리튬(^{3}H) 등 주요 핵종을 포함하고 있다. 이 중 ^{90}Sr은 해양생물 또는 해저침전물에 쉽게 유입되어 농축되며[3], 체내에 흡수되면 뼈에 강하게 흡착되어 체외로 빠져나가지 않고 장기적인 내부 피폭으로 인한 혈액암이나 골수암 등 각종 질병을 유발할 수 있다[4]. 이러한 이유로 해양 환경방사능 감시에 대한 관심이 증가하였고, ^{90}Sr의 분석의 중요성이 대두되고 있다.

http://www.ksri.kr/
Copyright © 2022 by
Korean Society of Radiation Industry
***Corresponding author.** Young-guen Kang
Tel. +82-61-357-3581 Fax. +82-61-357-3581 E-mail. young1234@khnp.co.kr
Received 12 August 2022 **Revised** 20 September 2022 **Accepted** 28 September 2022

현재, 해양 환경방사능 감시 중 스트론튬 분석은 표층해수 16정점, 수심별 해수 3정점, 해양생물 중 어류는 3정점, 패류 3정점, 해조류 3정점, 해저퇴적물은 6정점이며 모두 연 1회 실시한다[5].

방사성스트론튬 분석법으로는 역삼투법, 화학적 침전법, 흡착법, 용매 추출법, 여과법과[6-10], 발연질산법, 이온교환수지법, 추출크로마토그래피 방법이 있다. 이 중 발연질산법은 모든 해양시료에 적용할 수 있고 분석 신뢰도가 높아 가장 많이 이용하고 있는 분석법이다. 그렇지만 여러 단계의 원소 분리 과정과 긴 분석 시간이 요구되고 취급의 어려움과 유독가스 발생으로 실험자의 건강을 위협한다[11]. 이에 대체법으로 TBP를 이용한 용매 추출법, 양이온 교환법 등이 개발되었으나, 이 또한 독성이 강한 유기 폐액이 생성되며, 분석 조작이 복잡한 단점이 있다[12]. 추출크로마토그래피 방법은 미국 Echrom사에서 개발한 Sr-specific resin을 이용하는 방법으로 질산의 농도 차에 의해 Sr이 순수하게 분리되는 방법이다[13]. 절차가 간단하여 빠르게 ^{90}Sr을 추출할 수 있는 장점이 있어 기존 토양, 우유, 물(해수)의 스트론튬 신속분석법에 많이 사용되어 왔으나, 해당 신속분석법이 기타 다른 시료(해양시료, 지표생물 등)에도 적용 가능한지에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다. 이에 선행 연구가 된 추출크로마토그래피법을 참고하여 해양시료 중 어류시료의 방사성스트론튬 신속분석법에 대한 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 시료 준비

시료 선정은 대한민국 서해(35°N, 126°E)에서 채취한 어류(숭어)로 선정하였으며, 채취한 시료의 가식부 100 g씩 소분한 후 2일 건조한 후 전처리를 수행하였다. 전처리 단계 시약은 수산화나트롬 95% (삼전순약공정㈜), 탄산나트륨(KANTO CHEMICAL Co., INC)을 사용하였고, 스트론튬 분리·정제 시약에 사용되는 질산은 70% (대정화금㈜)를 초순수에 희석하여 사용하였다. Sr spec resin (particle siz 100~150 μm)은 미국 Eichom사 제품을 사용하였다.

2.2. 화학적 분리 과정 및 분석 방법

2.2.1. 추출크로마토그래피

추출크로마토그래피는 전처리 과정 없이 용액화된 시료를 Sr Spec resin에 처리하는 방법이다. 건조된 시료를 회화한 후 HNO_3 (70%)로 용해하고 Sr carrier를 첨가한 후 증발 건고한다. 건고된 시료를 8 M HNO_3로 용해한 후 Sr spec resin 처리를 실시한다. Sr resin을 초순수와 8 M HNO_3로 활성화 후, 용해된 시료를 칼럼에 투입하여 Sr resin에 흡착시킨다. 다시 8 M HNO_3를 투입하여 세정한다. 마지막으로 0.05 M HNO_3로 Sr을 용출한다. 용출한 Sr용액을 계측용 시료로 제작한다[14] (Fig. 1).

2.2.2. 탄산염·추출크로마토그래피

탄산염·추출크로마토그래피법은 시료에 존재하는 다

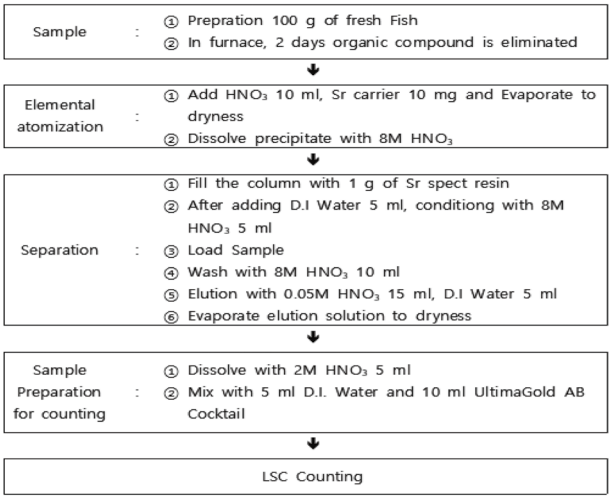

Fig. 1. Extraction chromatography analysis.

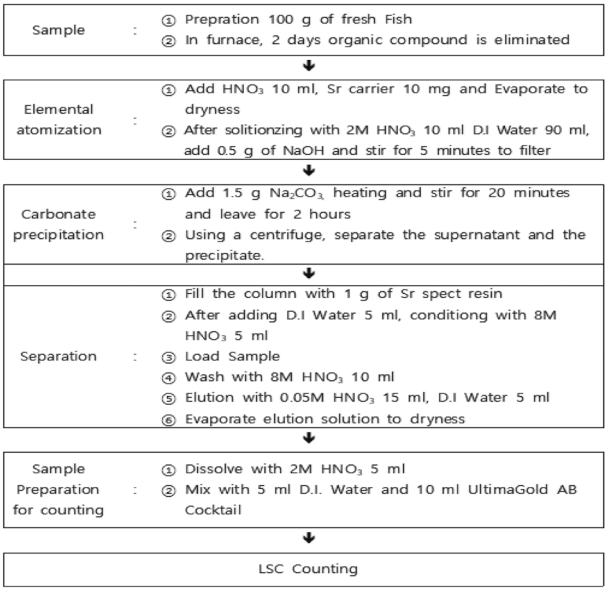

Fig. 2. Carbonate preciption and extraction chromatography.

량의 염과 불필요한 원소를 제거한 전처리 시료를 Sr spec resin에 처리하는 방법이다. 건고된 시료를 2 M HNO_3와 초순수로 용액화 후 NaOH 0.5 g을 첨가하여 filtering한 다음 여과액에 Na_2CO_3 1.5 g을 첨가하여 $SrCO_3$ 형태의 침전물을 생성시킨다. 침전을 분리하여 8 M HNO_3 용해한 후 Sr spec resin을 사용하여 Sr을 분리·정제한다. 이후 추출크로마토그래피법과 같다(Fig. 2).

2.3. 회수율 측정 및 검증 방법

분석 방법별 회수율을 확인하기 위해 ^{85}Sr 표준선원(Eckert & Ziegler, California)을 이용하여 HPGe (BSI, ^{60}Co 1.33 MeV에 대한 NaI (Tl) 상대효율 30%)로 측정하였고, ICP-OES를 사용하여 각 분석 방법별 원소 제거율을 확인하였다. 최종적으로 ^{90}Sr (Emax: 0.546 MeV, Yield: 100%)을 이용하여 분석 방법을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학 분리 단계 회수율 및 원소 제거율

회수율 결과 추출크로마토그래피 85.3±3.1%, 탄산염·추출크로마토피는 95.0±3.1%로 나타났다(Table 1). 추출크로마토그래피는 탄산염·추출크로마토그래피보다 회수율이 낮게 나타났다. 이는 ICP 측정 결과로 보아 추출크로마토그래피 경우 약간의 Sr이 레진에 용출되지 않고 잔존한 것으로 보인다(Tables 2, 3).

3.2. 분석 방법 검증

^{90}Sr 표준선원을 이용하여 각 분석 방법에 대한 검증을 수행하였다. 스펙트럼 확인 후 관심영역(ROI window)을 설정하여 식 (1)과 (2)로부터 효율 및 MDA (Minimum Detectable Activity)를 산출하였다.

$$MDA\,(Bq\,L^{-1}) = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{N_b}}{t_s\,(s) \cdot \varepsilon \cdot m\,(kg) \cdot Y} \quad (1)$$

Table 1. Recovery rate measurement result

Method	ID	Recovery rate (%)
Chromatography	AR.1	85.1±3.1
	AR.2	84.5±3.1
	AR.3	86.1±3.2
	AR.4	85.6±3.1
	Avg±SD	85.3±0.7
Carbonate extraction chromatography	BR.1	95.2±3.1
	BR.2	96.8±3.1
	BR.3	93.4±3.2
	BR.4	94.7±3.1
	Avg±SD	95.0±1.7

Uncertainty is the combined uncertainty of the source uncertainty and the measurement uncertainty (k=2).

Table 2. Extraction chromatography ICP measurement result

ID	Element	ICP result (mg L^{-1})					
		Fe	Ca	Na	K	Mg	Sr
AP.1	Initial value	66.4	3640	7710	23100	2450	18.8
	After processing	0.4	81.3	176	341	13.7	15.9
	Removal rate (%)	99.4	97.8	97.7	98.5	99.4	15.4
AP.2	Initial value	95.9	3340	7890	23400	2490	16.5
	After processing	0.57	73.2	164	344	17.5	14.2
	Removal rate (%)	99.4	97.8	97.9	98.5	99.3	13.9
AP.3	Initial value	72.1	2670	6660	19800	2070	14.0
	After processing	0.31	13.4	102	200	6.5	12.1
	Removal rate (%)	99.6	99.5	98.5	99.9	99.7	13.5
AP.4	Initial value	85.8	5720	12300	35200	3920	20.3
	After processing	0.8	82.3	181	364	21.5	17.3
	Removal rate (%)	99.1	98.6	98.5	99.0	99.5	14.7
Avg±SD		99.4±0.2	98.4±0.8	98.2±0.4	99.0±0.6	99.5±0.2	14.3±0.8

Table 3. Carbonate and extraction chromatography ICP measurement result

ID	Element	ICP result (mg L^{-1})					
		Fe	Ca	Na	K	Mg	Sr
BP.1	Initial value	90.4	3590	8170	24500	2550	18.7
	After processing	0.18	12.4	15.8	15.9	2.9	17.7
	Removal rate (%)	99.8	99.6	99.8	99.9	99.8	5.3
BP.2	Initial value	77.6	3410	8580	28500	2420	17.6
	After processing	0.2	11.3	86	103	2.9	16.8
	Removal rate (%)	99.7	99.6	98	99.3	99.8	4.5
BP.3	Initial value	81.4	3770	9460	30200	2800	17.4
	After processing	0.15	9.6	96.2	115	2.5	16.3
	Removal rate (%)	99.8	99.7	98.9	99.1	99.9	6.3
BP.4	Initial value	90.7	3510	8620	27500	2610	18.2
	After processing	0.16	11.1	81.2	98.6	2.7	17.1
	Removal rate (%)	99.8	99.6	99.1	99.6	99.9	6.0
Avg ± SD		99.8 ± 0.1	99.6 ± 0.1	99.0 ± 0.7	99.5 ± 0.3	99.8 ± 0.1	5.5 ± 0.7

Table 4. Extraction chromatography verification result and MDA

ID	Sample amount (kg)	^{90}Sr reference value (Bq kg^{-1})	^{90}Sr measurement value (Bq kg^{-1})	Relative error (%)	MDA (Bq kg^{-1})
R_T1	0.1	46.5 ± 1.3	44.5 ± 3.0	−4.29	0.152
R_T2		46.4 ± 1.3	47.5 ± 3.1	2.40	0.149
R_T3		46.5 ± 1.3	44.6 ± 3.0	4.13	0.148

Uncertainty is the combined uncertainty of the source uncertainty and the measurement uncertainty ($k = 2$).

N_b: BKG counts

t_s: Count time

ε: ^{90}Sr efficiency

m: Sample volume

$$\varepsilon_{90_{Sr}}(\%) = \frac{\dot{n}_{sm\,pl} - \dot{n}_{bkg}}{A_{90_{Sr}}} \times 100 \quad (2)$$

$\dot{n}_{sm\,pl}$: Sample count rate (cps)

$\dot{n}_{bkg}$: BKG count rate (cps)

$A_{90_{Sr}}$: ^{90}Sr Activity (Bq)

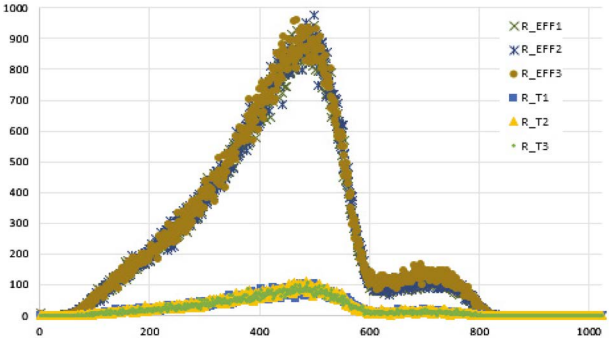

Fig. 3. Extraction chromatography efficiency calibration source and sample spectrum for verification.

스펙트럼을 확인한 결과 ROI window는 61~620 Channel이며, 해당 window에서 계측 효율은 약 96.1% 이다. 추출크로마토그래피 경우 MDA는 측정 시간을 100분으로 하였을 때 0.150 Bq kg^{-1}이다(Table 4). 이는 원자력시설 주변 방사선 환경조사 및 방사선 환경영향평가에 관한 규정, 원자력안전위원회고시 제2017-17호, 환경방사능분석을 위한 수산생물 검출하한치인 0.1 Bq kg^{-1} [15]보다 크나 계측 시간을 늘리면 만족시킬 수 있다.

검증 시료 측정 결과 스펙트럼 모양은 효율 보정 시료

Table 5. Carbonate extraction chromatography verification result and MDA

ID	Sample amount (kg)	^{90}Sr Reference value (Bq kg^{-1})	^{90}Sr Measurement value (Bq kg^{-1})	Relative error (%)	MDA (Bq kg^{-1})
CR_T1	0.1	46.7±1.4	47.1±2.8	0.699	0.139
CR_T2		46.5±1.4	47.4±2.8	1.93	0.140
CR_T3		46.7±1.4	46.4±2.8	−0.590	0.138

Uncertainty is the combined uncertainty of the source uncertainty and the measurement uncertainty (k=2).

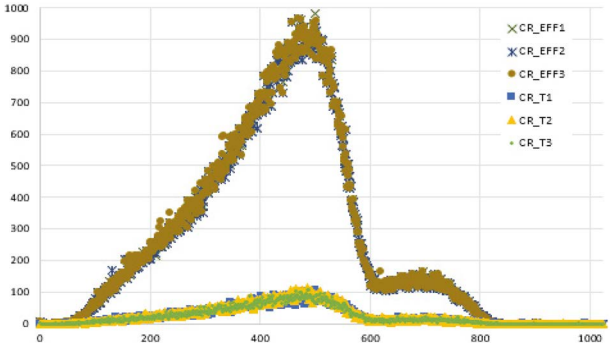

Fig. 4. Carbonate extraction chromatography efficiency calibration source and sample spectrum for verification.

스펙트럼 모양과 동일했으며, 검증 결과 ±5% 오차 이내이다(Table 4, Fig. 3).

탄산염·추출크로마토그래피의 MDA는 시료 측정 시간을 100분으로 하였을 때 0.139 Bq kg^{-1}이고(Table 5), 탄산염·추출크로마토그래피 검증 결과 ±5% 오차 이내이다(Table 5, Fig. 4).

추출크로마토그래피 및 탄산염·추출크로마토그래피 방법 모두 검증 결과 ±5% 이내로 두 방법에 대한 신뢰성을 확보하였다.

4. 결 론

본 연구는 해양시료에 대한 방사성스트론튬 신속분석법 개발을 위해 추출크로마토그래피법을 활용하였다. 별도의 과정 없이 추출크로마토그래피만 수행한 방법과 전처리 과정을 거친 탄산염·추출크로마토그래피를 수행한 두 가지 방법으로 실험하였다. 그 결과 회수율은 추출크로마토그래피 85.3±3.1%, 탄산염·추출크로마토그래피는 95.0±3.1%로 높은 회수율을 보였다. 처리 시간은 추출크로마토그래피 약 2일 2시간, 탄산염·추출크로마토그래피 약 2일 6시간으로 발연질산법(약 27일)보다 약 1/5~1/6 수준으로 시간을 단축시킬 수 있으며, 기존 환경방사성 감시에서 사용한 시료량(회화 시료량 기준 10 g)보다 약 1/9~1/10 수준으로 시료량도 줄일 수 있다.

본 연구에서 MDA는 계측 시간 100분으로 했을 경우 약 0.15 Bq kg^{-1}이다. 법적 기준치인 0.1 Bq kg^{-1}을 만족시키기 위해서는 계측 시간을 약 2배 늘리면 가능할 것으로 사료된다.

본 연구 결과 해양시료 중 어류시료에 대한 두 가지 분석법은 신속분석법으로서 검증도 마쳤으며, 향후 실험실의 조건과 환경에 맞춰 분석법을 선택하여 활용할 것을 권장한다. 한편, 해당 분석 방법이 다른 해양시료인 해조류, 패류 등의 시료에도 적용 가능한지에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

참고문헌

1. Tokyo Electric Power Company Holdings (TEPCO). 2020. Situation of Storage and Treatment of Accumulated Water containing Highly Concentrated Radioactive Materials at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (465th Release).
2. Japan Center for Economic Research (JCER). 2019. Contaminated water strategy of critical importance.
3. Buesseler KO. 2020. Opening The Floodgates at Fukushima. *Science* **369**:621-622.
4. Chen JP. 1997. Batch and continuous adsorption of strontium by plant root tissues. *Bioresour. Technol*. **60**(5):185-189.
5. Nuclear Safety Commission, Nuclear Safety Information Disclosure Center.
6. Ding S, Yang Y, Huang H, Liu H and Hou L. 2015. Effect of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of cesium and strontium. *J. Hazard. Mater*. **294**:27-34.
7. Rea DK. 1992. Delivery of Himalayan Sediment to the

Northern Indian Ocean and Its Relation to Global Climate, Sea Level, Uplift, and Seawater Strontium. *Synthesis of Result from scientific Drilling in the Indian Ocean* **70**:387-402.

8. Bhattacharyya KG and Gupta SS. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci*. **140**(2):114-131.
9. Dai S, Ju YH and Barnes CE. 1999. Solvent extraction of strountium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **8**:1201-1202.
10. Ahmadpour A, Zabihi M, Tahmasbi M and Rohani Bastami T. 2010. Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater*. **182**:552-556.
11. Pichestapong P, Sriwiang W and Injarean U. 2016. Separation of Yttrium-90 from Strontium-90 by Extraction Chromatography Using Combined Sr Resin and RE Resin. *Energy Procedia* **89**:366-372.
12. Lee M-H, Chung G-H, Cho Y-H, Choi G-S and Lee C-W . 2002. A Study on the Analysis of ^{89}Sr and ^{90}Sr with Cerenkov Radiation and Liquid Scintillation Counting Method. *Anal. Sci. Technol*. **15**(1):20-25.
13. Jung Y, Kim H, Suh K-S, Kang M-J and Chung K-H. 2015. Optimization of Radiostrontium Separation Process Using Sr Resin. *JNFCWT* **13**(2):123-130.
14. Yang N-H, Choi I-S and Lee G-J. 2021. A Study on the Rapid Screening Analysis for ^{90}Sr in Seawater Using Sr-resin. *J. Radiat. Ind*. **15**(2):141-146.
15. Regulations on Radiation Environment Investigation and Radiation Environmental Impact Assessment in the vicinity of nuclear facilities, Nuclear Safety Commission Notice No. 2017-17.