



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022年 2月

碩士學位 論文

해양시료 방사성스트론튬
신속분석법 연구

朝鮮大學校 大學院

原子力工學科

鄭 願 善

해양시료 방사성스트론튬 신속분석법 연구

A study of the rapid analysis of Radioactive strontium
in marine samples

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

원자력공학과

정 원 선

해양시료 방사성스트론튬 신속분석법 연구

지도교수 이 경 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

원자력공학과

정 원 선

정원선의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송종순 (印)

위 원 조선대학교 교수 공태영 (印)

위 원 조선대학교 교수 이경진 (印)

2021년 12월

조선대학교 대학원

목 차

표 목차	ii
그림 목차	iii
ABSTRACT	iv
제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구 배경 및 목적	1
제 2 절 이론적 배경	3
제 2 장 재료 및 방법	8
제 1 절 실험 재료 및 시료 준비	8
제 2 절 화학적 분리 과정 및 분석방법	10
제 3 장 결과 및 고찰	16
제 1 절 탄산염침전법	16
제 2 절 추출크로마토그래피	18
제 3 절 탄산염침전 후 추출크로마토그래피	20
제 4 절 분석방법 검증 결과	22
제 4 장 결론	28
참고문헌	30

표 목 차

표 1.	9
표 2.	10
표 3.	16
표 4.	17
표 5.	21
표 6.	22
표 7.	23
표 8.	24
표 9.	25
표 10.	26
표 11.	29
표 12.	30
표 13.	31
표 14.	32

그림 목 차

그림 1.	9
그림 2.	11
그림 3.	12
그림 4.	13
그림 5.	15
그림 6.	18
그림 7.	20
그림 8.	29
그림 9.	30
그림 10.	31
그림 11.	32

ABSTRACT

A study of the rapid analysis of Radioactive strontium in marine samples

Won Seon Jeong

Advisor : Prof. Lee, Kyung-Jin

Department of Nuclear Engineering

Graduate School of Chosun University

The Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant produces an average of 104 tons of contaminated water per day, and the contaminated water contains high-concentration radioactivity such as strontium (^{90}Sr), cobalt (^{60}Co), cesium (^{137}Cs , ^{134}Cs), and tritium (^3H). Japan has announced that it will release contaminated water into the ocean, and as a result of modeling, it is feared that the contaminated water will reach the Korean territorial waters within 4-5 years and affect it. Therefore, the demand for radioactive analysis of seawater and marine organisms is expected to increase, and interest in radioactive strontium analysis, which requires complicated analysis and long analysis time, is expected to increase. Existing rapid analytical methods for radioactive strontium have been studied exclusively for soil • seawater • milk samples. Therefore, in this study, we studied a rapid analysis method for marine samples with reference to previous studies.

The rapid analysis method of this study was carried out by three methods: carbonate precipitation method, extraction chromatography method, and post-carbonate precipitation extraction chromatography method. All assays were measured on a liquid scintillation counter (LSC) after the separation step.

As a result of measuring the recovery rate using ^{85}Sr , a relatively high recovery rate was obtained in carbonate precipitation ($98.8 \pm 3.6\%$), extraction chromatography ($85.3 \pm 3.1\%$), and extraction chromatography after carbonate precipitation ($95.0 \pm 3.1\%$). Finally, ^{90}Sr was used to verify each

method. As a result, both extraction chromatography and extraction chromatography after carbonate precipitation were within $\pm 5\%$. However, the carbonate precipitation method did not show accurate results due to the large error between the data due to the influence of unseparated Ca.

This study takes about 2-3 days to analyze, which is much shorter than the existing fuming nitric acid method, so it is easy to analyze a large amount of samples and will be used in the rapid analysis of radioactive strontium in marine samples.

제 1장 서론

제 1 절 연구 배경 및 목적

1. 연구 배경

2011년 3월 동일본에서 진도9의 지진과 쓰나미가 연달아 발생하였다. 이로 인해 높이 10미터 이상의 해일이 수차례 발생하는 등 일본 연안의 전 지역이 피해를 입었으며, 일본의 동경전력이 운영하는 후쿠시마 원자력발전소는 지진으로 인해 전력 공급선에 손상이 발생하였고 뒤이어 발생한 쓰나미로 운전 및 운전 및 안전 인프라가 손상되었다. 후쿠시마 3개 원전과 사용후핵연료 수조의 냉각 기능이 제대로 작동하지 않았다. 체르노빌 원자력발전소 때와 같은 사고등급(International Nuclear Event Scale: INES)의 최고단계인 7단계의 방사능 누출사고로 이어졌다 [1]. 현재 후쿠시마 제1 원전에서는 원자로 시설에 빗물과 지하수 등이 유입되며 하루 평균 104t의 오염수가 발생하고 있다.[2] 오염수에는 스트론튬(⁹⁰Sr), 코발트(⁶⁰Co), 세슘(¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs), 트리튬(³H) 등 주요 핵종을 포함한 고농도 방사능 오염수이다. 2021년 4월 13일 일본은 후쿠시마 오염수를 해양 방류하겠다고 발표했다. 후쿠시마 원전 사고 모델링 결과에 따르면 후쿠시마에서 발생한 오염물질이 우리나라에 도착하기까지 약 4~5년이 걸리는 것으로 나타났다.[3] 가장 유해한 방사성 핵종에 속하는 ⁹⁰Sr은 해양생물 또는 해저 침전물에 쉽게 유입되어 농축되며[4], 체내에 흡수되면 뼈에 강하게 흡착되어 체외로 빠져나가지 않고 장기적인 내부 피폭으로 인한 혈액암이나 골수암 등 각종 질병을 유발할 수 있다.[5]

해양시료 방사성스트론튬 분석을 위한 전처리로는 발연질산법이 있으며, 모든 환경시료에 적용할 수 있고 분석 신뢰도가 높지만 여러 단계의 원소 분리 과정과 분석 시간이 필요하다. 또한 취급의 어려움과 유독가스 발생으로 실험자의 건강을 위협한다.[6] ⁹⁰Sr을 포함한 방사성 물질을 제거하기 위한 기술로는 이온교환, 역삼투, 화학적 침전, 흡착, 용매 추출, 여과 등이 과거에 연구되었다.[7-11] 또한 대부분의 신속분석법은 토양, 우유, 물(해수)에 국한 되어있었고 해양시료에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

본 연구는 기존 선행 연구를 참고하여 해양시료 방사성스트론튬 신속분석법에 대한 연구를 수행하였다.

제 2 절 이론적 배경

1. 스트론튬 특성

스트론튬(Strontium)은 원자번호 38번과 원자량 87.62의 원소이다. 원소기호는 Sr로 표기하며, 2족인 알칼리 토금속 족에 속하는 원소이다. α -Sr, β -Sr, β' -Sr(Sr-II)의 3가지 동소체가 알려져 있으며, 전이 온도는 각각 235℃와 540℃이다. 결정은 면심입방구조(fcc)를 갖는다. 녹는점은 777℃이며, 끓는점은 1382℃이다. 스트론튬은 반응성이 크므로 천연 상태에서는 화합물로만 존재하며, 지각에 존재비는 약 370ppm(0.037%)fh, 15번째로 풍부한 원소이다.

존재비는 황(S),바륨(Ba)비슷하다. 천청석(celestite, SrSO_4)과 스트론티아나이트(strontianite, SrCO_3)가 주된 스트론튬 광물질인데, 주로 매장량이 많은 천청석에서 탄산스트론튬 형태로 생산된다.[12]

스트론튬은 자연계에서는 네 개의 안정된 동위원소 ^{84}Sr (0.56%), ^{86}Sr (9.86%), ^{87}Sr (7.0%), ^{88}Sr (82.58%)로 존재하며 16가지의 불안정한 다른 동위원소가 존재한다.[Table. 1][13] ^{90}Sr 은 과거 핵실험에 의한 방사성 강하물의 잔류물이다. 자연계에서는 거의 존재하지 않으나, 천연 우라늄의 자연핵분열에 의해 극소량이 존재한다. ^{235}U 가 감속중성자에 의해 핵분열을 일으키면 중성자가 과잉상태가 되어 베타분열을 반복하여 최종적으로 안전동위체로 이행한다. 이러한 베타붕괴 생성물로는 ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{131}I 등이 있다. ^{235}U 의 핵분열 시 발생하는 인공방사성 핵종 중 ^{90}Sr 의 수율은 5.75%로 다른 핵종에 비해 상대적으로 큰 값을 가진다.[14]

^{90}Sr 은 반감기가 28.8년이며, 핵분열 생성물 중 하나이다. 베타입자를 방출하여 반감기가 64.4시간인 ^{90}Y 으로 붕괴한다. ^{90}Y 은 다시 베타 붕괴하여 안정동위원소인 ^{90}Zr 으로 변한다.[Fig. 1][15] 따라서 ^{90}Y 은 없고, ^{90}Sr 만 존재하는 경우에도 약 15일이 경과하면 ^{90}Y 가 생성되어 방사능이 ^{90}Sr 과 같아진다. ^{90}Sr 의 방사능 분석은 ^{90}Sr 으로부터 방출되는 베타선을 측정하여, 베타붕괴로부터 방출되는 베타선의 에너지가 연속적이기 때문에, 이와 같은 현상이 ^{90}Sr 의 방사능 분석에 영향을 미칠 수 있다.

Table 1. 스트론튬 방사성동위원소 특성 및 자연상태 존재율

Isotope	Natural abundance (by weight%)	Beta energies, MeV	Half-Life	Activity, Ci/gram
⁸² Sr	0.56	No data	Stable	No data
⁸⁵ Sr	No data	1.065 ^a	64.84d	35.400
⁸⁶ Sr	9.86	No data	Stable	No data
⁸⁷ Sr-	7.00	No data	Stable	No data
⁸⁸ Sr	82.58	No data	Stable	No data
⁸⁹ Sr	No data	1.495	50.52d	27,800
⁹⁰ Sr	No data	0.546	28.8y	143
⁹¹ Sr	No data	2.707	950h	3.4x10 ⁶
⁹² Sr	No data	1.911	271h	1.1x10 ⁷

^aDecay mechanism by electron capture with gamma emission

(ATSDR - Toxicological Profile: Strontium)

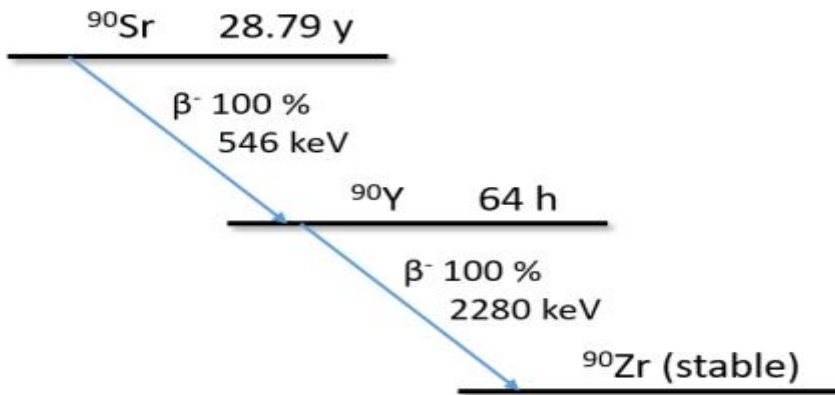


Figure 1. Decay scheme of ⁹⁰Sr to ⁹⁰Y and ⁹⁰Zr

(출처 : Bojanowski R and Knapinska-Skiba D. 1990. Determination of low level ⁹⁰Sr in environmental samples: a novel approach to the classical method. J. Radioanal. Nucl. Chem. 138(2):207-218)

2. 스트론튬 분석 방법

스트론튬 분석법으로는 발연질산법, 이온교환수지를 이용한 분석법, 추출크로마토그래피를 이용한 분석법 등이 있다. 발연질산법은 모든 환경시료에 적용할 수 있으며 분석 신뢰도가 매우 높은 편이다. 단점으로는 절차가 복잡하고 Sr 분석은 1개월 전후의 긴 시간이 소모되며, 발연질산 처리 시 이산화질소가 발생하므로 실험자의 안전에 유의해야 한다.

이온교환수지를 이용한 분석법은 Ca과 Sr을 분리 할 수 있다. [Table. 2] 와 같이 시료량이 많고 Ca의 양이 많은 해수 시료 등에는 적용하기 불리한 점이 있으나 기존의 발연질산법을 대용할 수 있는 방법이다.[16]

Table 2. Ca and Sr contents in samples

Sample Name	Amount of Sample	Ca(g/sample)	Sr(mg/sample)
Pisces (body)	1kg raw	2-19	7-100
Sea water	40L	17	140-330
Powdered milk	1kg raw	4-13	2-5
Sediments	100g	5	3-400
Pisces (muscle)	1kg raw	0.05-4	0.7-17
Seaweed	1kg raw	0.6-1.6	40-130
Milk	1L	0.9-1.3	<0.1
Soil	100g	(0-1)	0.1-40

추출크로마토그래피 분리방법은 미국 Echrom 사에서 개발한 Sr-specific resin 을 이용하는 방법으로 질산의 농도차에 의해 Sr이 순수하게 분리되는 방법이다. 절차가 간편하고 빠르게 ⁹⁰Sr을 추출 할 수 있는 반면 가격이 비싸다는 단점이 있다.

3. 스트론튬 분석 장비

3.1 Low background α/β counter

저준위 알파베타 계수기는 저준위 α 입자 및 β 입자를 방출하는 핵종에 대한 저준위 방사능 검출기로서 일차적으로 방사능 오염 여부를 파악하는데 사용하는 방사능 계측장비이다. 환경방사선중 알파선과 베타선은 극미량이므로 자연방사선의 배후방사능에 묻혀 측정이 어렵다. 따라서 자연방사선의 배후방사능을 현저히 낮춤으로써 계측이 가능하도록 설계되어있다.

α 입자 β 입자가 기체검출기의 매질(P-10 Gas)을 통과할 때 상호작용을 일으켜 형성된 이온쌍을 정전기장의 인력으로 분리시켜 전극에 수집한다. 이것을 전기적 신호로 변환 후 이온쌍 수에 비례하는 핵종의 계수율을 측정하여 kBq/m^2 단위로 나타낸다.[Fig. 2][17]

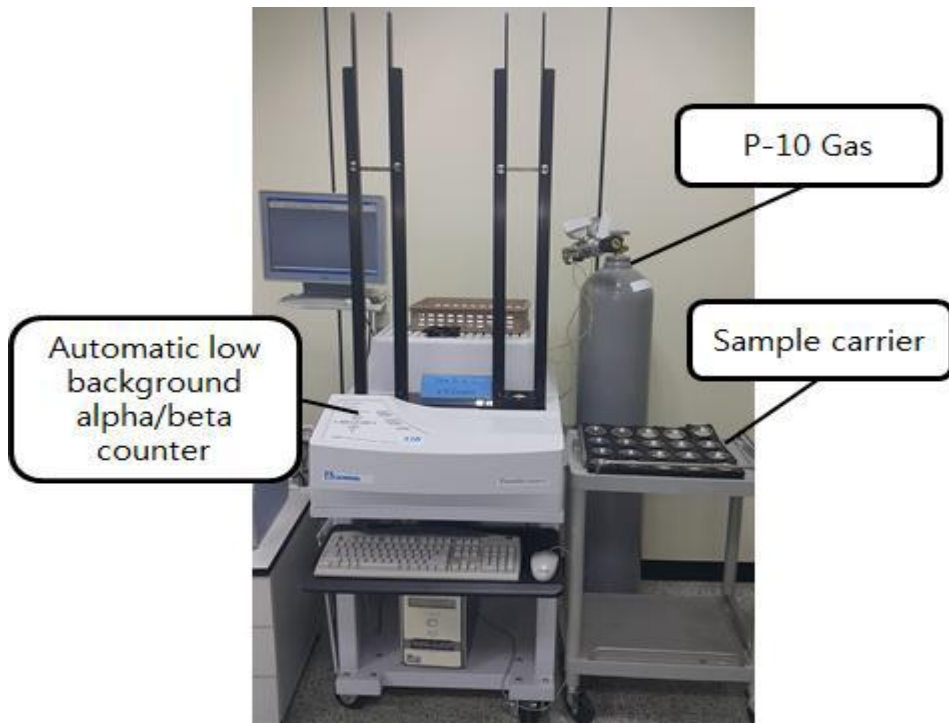


Figure 2. Decay scheme of ^{90}Sr to ^{90}Y and ^{90}Zr

(출처 : http://www.canberra.com/products/radiochemistry_lab/alpha-beta-counters.asp)

3.2 액체섬광계수기(LSC : Liquid Scintillation Coueter)

액체섬광계수기 Quantulus 1220는 극 저준위 알파, 베타분석에 적합한 것으로 알려져 있다. 4개의 PMT를 이용하여 동시에 계수되는 신호만 감지하는 동시계수법을 이용하여 잡음을 제거시켜 백그라운드를 낮추는데 적합하도록 되어있고, 알파/베타 입자를 동시에 분석 할 수 있는 파형분석(Pulse Shape Analysis, PSA)기능을 가진 장비로 알파입자와 베타입자의 동시 계측이 가능하다.[18]

보통 베타 붕괴, 전자기선(감마선, X-선)에서 나오는 전자에 의한 형광 및 체렌코프(Cerenkov)광은 주로 즉발형광 현상에 의한 펄스를 유발한다. 알파입자나 중성자와 같이 무거운 입자들은 지발형광 작용에 의해 지연된 펄스를 유발한다. PSA란 즉발형광과 지발형광의 펄스 모양을 비교해서 서로를 구별하는 기능을 말한다. 다시 말해 PSA기능을 사용하여 최적의 측정조건 설정함에 따라 알파선과 베타선 스펙트럼의 분리가 가능하다. PSA 준위가 높아지면 알파 스펙트럼이 베타 스펙트럼으로 계측될 수 있고 PSA 준위가 낮아지면 베타 스펙트럼이 알파 스펙트럼으로 계측 될 수 있기 때문에 적절한 준위설정이 필요하다.[19],[20] Fig. 3은 액체섬광계수기 Quantulus 1220의 구성을 나타내었다.[21]

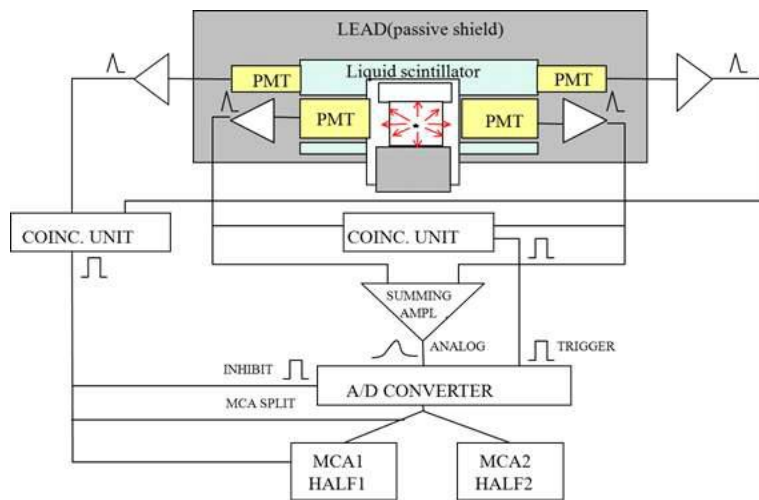


Figure 3. Quantulus 1220 구성

(출처 :Wallac Company (1995), '1220 Quantulus Liquid Scintillation Counter instrument Manual')

제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 실험 재료 및 시료 준비

1. 시료 선정

해양시료는 어류(송어)로 선정하였으며 서해(35° N, 126° E)에서 채취하였다. [Fig. 4] 채취한 시료의 가식부 100g씩 소분한 후 2일 건조 시킨 후 전처리 시료로 사용하였다.



Figure 4. 해양시료 채취 지점

2. 시약

시료 전처리에서 다량의 염을 제거하기 위해 95% 수산화나트륨(삼전순약공정(주)), 탄산나트륨(KANTO CHEMICAL CO., INC)을 사용하였다.

추출크로마토그래피는 질산농도에 따른 resin과 Sr의 반응성 차이를 이용하므로 70% 질산(대정화금(주))을 초순수에 희석하여 사용하였다. 그리고 미국 Eichom 사 Sr spec resin(particle siz 100-150 μ m)를 사용하였다.

3. 회수율 측정 및 검증 방법

분석방법별 회수율을 확인하기 위해 ^{85}Sr 표준선원(Eckert & Ziegler, California)을 이용하여 HPGe(BSI, ^{60}Co 1.33MeV에 대한 NaI(Tl) 상대효율 30%)로 측정하였고, 최종적으로 ^{90}Sr (E_{max} : 0.546 MeV, Yield: 100%)을 이용하여 분석방법을 검증하였다.

제 2 절 화학적 분리 과정 및 분석방법

1. 탄산염 침전법

탄산염 침전법은 수산화나트륨과 탄산나트륨을 시료에 첨가하여 다량의 염을 제거 하는 방법이다. 어류시료 100g 당 약품 첨가량은 Table. 3[22], Table. 4.[22]를 참고하여 수산화나트륨 0.5g, 탄산나트륨 1.5g을 사용하였다.

건조된 시료를 500℃ 회화로에 48시간 회회 시키며 유기물을 제거한다. 회화된 시료를 HNO₃(70%) 10ml로 용해한다. Sr-Carrie 10mg 투입 후 증발 건조 한다. 이때 잔류 유기물 제거를 위해 H₂O₂를 사용하기도 한다. 수산화 처리 전 증발 건조된 시료를 2M HNO₃ 10ml, 증류수 90ml를 사용하여 용액화 한다. NaOH 0.5g 투입 후 5분 교반하여 filtering 한 후 여과액과 침전물로 분리한다. 여과액에 Na₂CO₃ 1.5g 투입 후 20분 가열 · 교반 후 2시간 방치한다. 원심분리기를 사용하여 상등액과 침전물로 분리하고, 침전물을 8M HNO₃으로 용해한 후 계측용 시료로 제작한다. [Fig. 5]

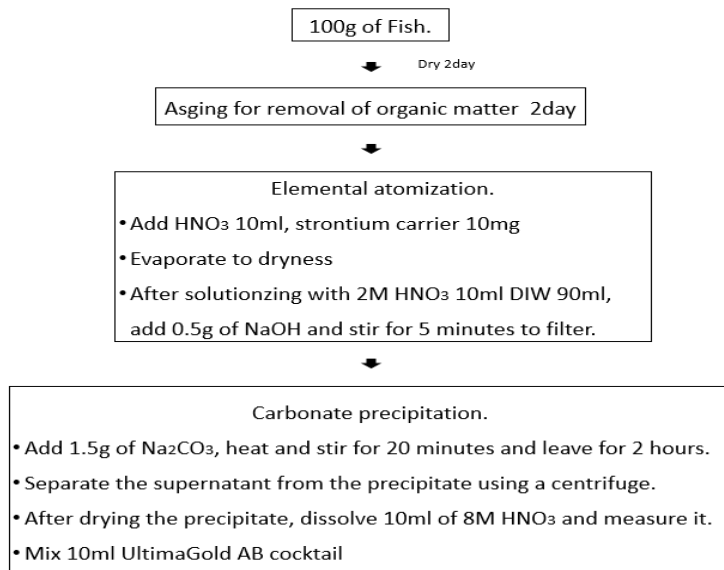


Figure 5. Carbonate precipitation.

Table 3. 수산화나트륨 투입량에 따른 회수율 결과

NaOH첨가량 (mg)	ICP 측정결과(mg)				
	원소	Sr	Ca	Na	Mg
500	초기	13.2	113.3	263.8	10.7
	수산화염 처리후	13	113	264	11
	제거율(%)	0.1	0.1	0.1	0.1
600	초기	9.0	98.5	238.4	9.4
	수산화염 처리후	9	98	238	9
	제거율(%)	0.2	0.3	0.1	0.1
700	초기	10.1	95.4	264.5	9.6
	수산화염 처리후	8	70	261	7
	제거율(%)	25.9	27.1	1.4	24.1
800	초기	8.5	89.1	226.2	8.5
	수산화염 처리후	0	1	218	0
	제거율(%)	98.4	98.9	3.7	96.0
900	초기	9.0	96.0	515.3	8.9
	수산화염 처리후	0	0	505	0
	제거율(%)	100	99.9	2.1	99.1
1000	초기	9.8	101.6	582.4	9.4
	수산화염 처리후	0	0	572	0
	제거율(%)	100	99.9	1.8	99.9

출처: 스트론튬-90 신속분석을 위한 스크리닝 방법 개발, (2020) 석사학위논문. 최인석

Table 4. 탄산염나트륨 투입량에 따른 회수율 결과

Na ₂ CO ₃ 첨가량(mg)	ICP 측정결과(mg)				
	원소	Sr	Ca	Na	K
500	초기	86.8	94.9	179.9	88.9
	탄산염 처리후	0.05	0.6	1.2	0.6
	제거율(%)	99.9	99.4	99.3	99.4
750	초기	9.7	104.0	274.6	108.8
	탄산염 처리후	0.05	0.6	4.6	0.7
	제거율(%)	99.5	99.4	98.5	99.4
1000	초기	8.6	92.1	291.4	109.6
	탄산염 처리후	2.60	31.7	9.4	4.5
	제거율(%)	69.6	65.6	96.6	95.9
1250	초기	105.6	115.3	362.6	126.9
	탄산염 처리후	105.0	110.3	21.6	7.4
	제거율(%)	0.5	4.4	94.0	94.2
1500	초기	10.4	117.1	458.7	126.5
	탄산염 처리후	10.4	114.0	30.5	9.5
	제거율(%)	0.0	2.6	93.4	92.5

출처 : 스트론튬-90 신속분석을 위한 스크리닝 방법 개발, (2020) 석사학위논문. 최인석

2. 추출크로마토그래피

추출크로마토그래피는 미국 Echrom 사에서 개발한 Sr-specific resin을 이용하는 방법으로 빠르고 간편하게 ^{90}Sr 을 분리할 수 있다.

건조된 시료를 500°C 회화로에 48시간 회화 시킨다. 회화된 시료를 HNO_3 (70%) 10ml로 용해 시키며, Sr-Carrie 10mg 투입 후 증발 건조 한다. 시료를 8M HNO_3 10ml로 용해시킨다.

Sr spect resin 1g을 칼럼(AC-145-AL 2.5mL BV)에 초순수 5ml와 함께 충전한다. 8M HNO_3 5ml를 칼럼에 투입하여 레진을 활성화 시킨다. 용해된 시료를 투입 하며, 활성화 시킨후 시료를 칼럼에 투입한다. 이때 Sr 흡착이 이루어진다. 흡착이 이루어지면 8M HNO_3 10ml 투입하여 세정한다. 그런 다음 0.05M HNO_3 15ml과 초순수 5ml를 투입하여 Sr을 용출한다. 용출한 Sr용액을 증발 건조한 후 2M HNO_3 5ml와 초순수 5ml로 용해하여 계측용 시료로 제작한다.[Fig. 6][23]

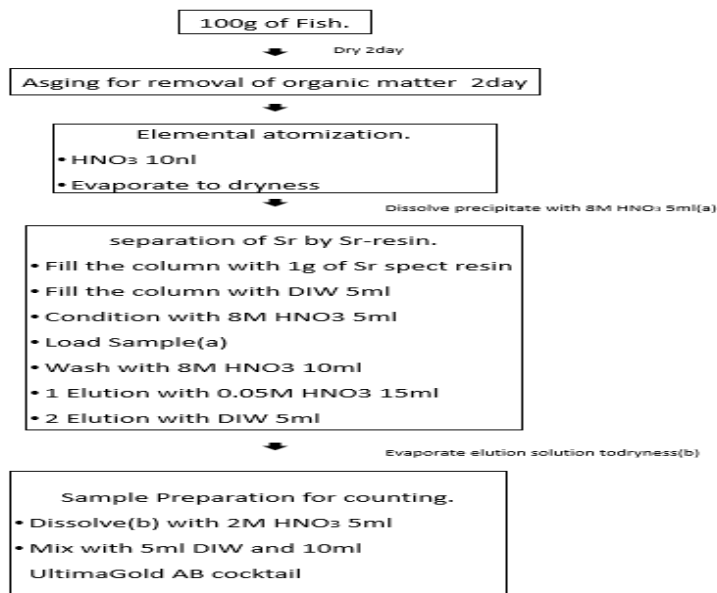


Figure 6. Flow Chart for rapid ^{90}Sr screening analysis

3. 탄산염 침전 후 추출크로마토그래피

탄산염 침전 후 추출크로마토그래피 방법은 수산화·탄산염나트륨을 시료에 첨가하여 다량의 염을 제거하고, 불필요한 원소를 제거한 후 추출크로마토그래피 방법을 사용하였다. 건조된 시료를 500℃ 회화로에 48시간 회회 시키며 유기물을 제거한다. 회화된 시료를 HNO₃(70%) 10ml로 용해한다. Sr-Carrie 10mg 투입 후 증발 건조 한다. 이때 잔류 유기물 제거를 위해 H₂O₂를 사용하기도 한다. 수산화 처리 전 증발 건조된 시료를 2M HNO₃ 10ml, 증류수 90ml를 사용하여 용액화 한다. NaOH 0.5g 투입 후 5분 교반하여 filtering 한 후 여과액과 침전물로 분리한다. 여과액에 Na₂CO₃ 1.5g 투입 후 20분 가열·교반 후 2시간 방치한다. 원심분리기기를 사용하여 상등액과 침전물로 분리하고, 침전물을 8M HNO₃ 10ml 용해한다.

Sr spect resin 1g을 칼럼(AC-145-AL 2.5ml BV)에 초순수 5ml와 함께 충전한다. 8M HNO₃ 5ml를 칼럼에 투입하여 레진을 활성화 시킨다. 용해된 시료를 투입 하며, 활성화 시킨후 시료를 칼럼에 투입한다. 이때 Sr 흡착이 이루어진다. 흡착이 이루어지면 8M HNO₃ 10ml 투입하여 세정한다. 그런 다음 0.05M HNO₃ 15ml과 초순수 5ml를 투입하여 Sr을 용출한다. 용출한 Sr용액을 증발 건조한 후 2M HNO₃ 5ml와 초순수 5ml로 용해하여 계측용 시료로 제작한다[Fig. 7].

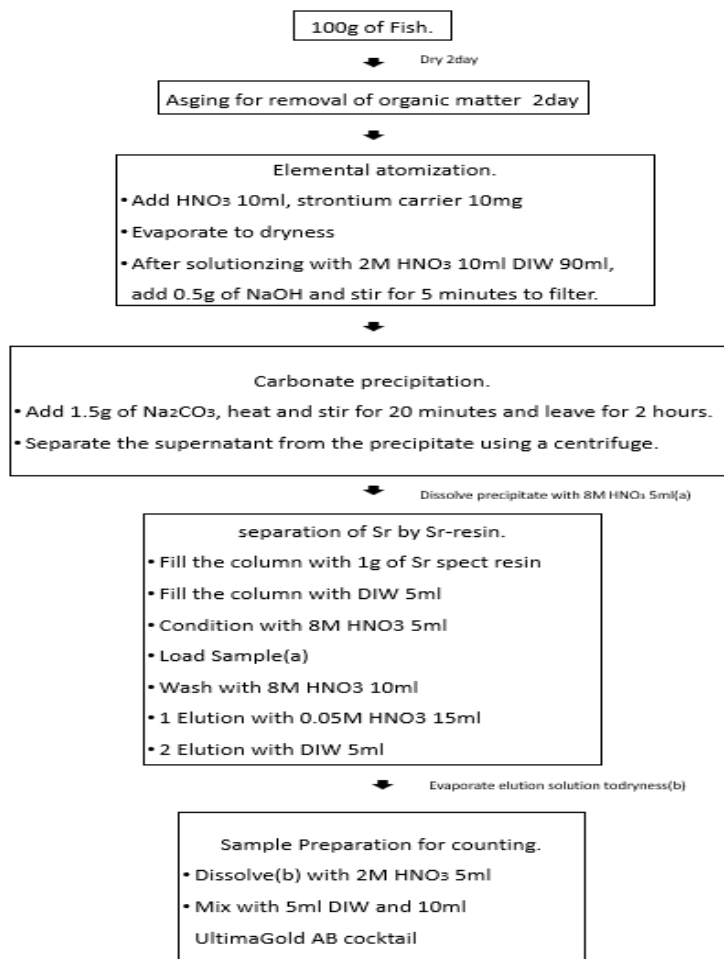


Figure 7. carbonate precipitation and extraction chromatography

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 탄산염침전법

탄산염 침전법 회수율 측정은 수산화 침전과 탄산염 침전 과정을 각각 분리 측정하였다. 수산화 침전 후 여과액의 회수율은 평균 99.5 ± 3.5 였고, 탄산염 침전 후 침전을 용해한 후 측정결과 98.8 ± 3.6 였다. 이는 비교적 간단한 처리 과정으로 Sr 손실이 적어 회수율이 높았다. [Table. 5]

Table 5. 탄산염침전 ^{85}Sr 회수율 측정 결과

Sample	수산화침전 (%)	탄산염침전 (%)
A.1	99.8 ± 3.5	98.7 ± 3.6
A.2	99.7 ± 3.6	99.2 ± 3.7
A.3	99.2 ± 3.5	98.4 ± 3.6
A.4	99.3 ± 3.5	98.9 ± 3.6
Avg \pm SD	99.5 ± 3.5	98.8 ± 3.6

Table 6. 탄산염침전법 ICP 측정결과

Sample	ICP결과 (mg/L)						
	원소	Fe	Ca	Na	K	Mg	Sr
A. 1	초기	170	3670	14100	30500	3410	23.9
	탄산염처리 후	24.7	2900	3490	1480	1220	23.4
	제거율(%)	85.5	21	75.2	95.1	64.2	2.1
A. 2	초기	147	4400	13000	29000	3030	20.4
	탄산염처리 후	42.5	3220	4640	2020	1290	19.9
	제거율(%)	71.1	26.8	64.3	93.0	57.4	2.5
A. 3	초기	135	3210	10700	24500	2630	18.3
	탄산염처리 후	47.5	2860	4820	2160	1410	18.2
	제거율(%)	64.8	10.9	55.0	91.2	46.4	0.5
A. 4	초기	107	2850	10200	28900	3290	22.2
	탄산염처리 후	37.6	2040	2800	1260	729	21.9
	제거율(%)	64.9	28.4	73.5	95.6	77.8	1.4
Average (%)		71.6	21.8	67	93.7	61.5	1.6

탄산염 침전법 ICP 측정결과는 초기값과 원소 변화를 확인하기 위해 수산화처리 및 탄산염처리 후 ICP를 측정하였다. Sr 제거율은 평균 1.6% 이며, Fe은 평균 71.6%, Ca은 21.8%, Na은 67%, K은 93.7%, Mg은 61.5% 으로 나타났다.

탄산염침전과정에서 알칼리족원소와 Mg, Fe은 약 60-90% 까지 제거 되고 Sr은 대부분 남아있다. 같은족 Ca은 여전히 존재하여 Ca 제거과정이 별도로 필요할 것으로 보인다.

제 2 절 추출크로마토그래피

추출크로마토그래피 회수율 측정은 유기물만 제거하고 원소 제거를 위한 전처리 과정 없이 Sr-Resin 처리 후 추출액으로 회수율을 측정 하였다. 측정결과 평균 85.3 ± 3.1 였다. 비교적 높게 나타났다.

Table 7. 추출크로마토그래피 ^{85}Sr 회수율 측정 결과

Sample	추출크로마토그래피 (%)
B.1	85.1 ± 3.1
B.2	84.5 ± 3.1
B.3	86.1 ± 3.2
B.4	85.6 ± 3.1
Avg \pm SD	85.3 ± 3.1

Table 8. 추출크로마토그래피 ICP 측정결과

Sample	ICP 결과(mg/L)						
	원소	Fe	Ca	Na	K	Mg	Sr
B.1	초기	66.4	3640	7710	23100	2450	18.8
	레진처리 후	0.4	81.3	176	341	13.7	15.9
	제거율(%)	99.4	97.8	97.7	98.5	99.4	15.4
B.2	초기	95.9	3340	7890	23400	2490	16.5
	레진처리 후	0.57	73.2	164	344	17.5	14.2
	제거율(%)	99.4	97.8	97.9	98.5	99.3	13.9
B.3	초기	72.1	2670	6660	19800	2070	14.0
	레진처리 후	0.31	13.4	102	200	6.5	12.1
	제거율(%)	99.6	99.5	98.5	99.9	99.7	13.5
B.4	초기	85.8	5720	12300	35200	3920	20.3
	레진처리 후	0.8	82.3	181	364	21.5	17.3
	제거율(%)	99.1	98.6	98.5	99.0	99.5	14.7
Average(%)		99.4	98.4	98.2	99.0	99.5	14.3

추출크로마토그래피 ICP 결과는 평균 Fe은 99.4%, Ca은 98.4%, Na은 98.2%, K은 99%, Mg은 99.5%로 제거율이 높았다. 추출크로마토그래피는 대부분의 방해원소들 90% 이상 제거된 것을 확인 할 수 있었다. 다만, 다량의 알칼리족과 Fe, Mg 등의 제거과정이 없어 레진 처리 시간이 다소 길어 졌다.

제 3 절 탄산염침전 후 추출크로마토그래피

탄산염침전 후 추출크로마토그래피는 탄산염침전 후 추출크로마토그래피를 진행하였다. 탄산염침전 전 수산화처리 후 탄산염 처리를 하였다. ^{85}Sr 의 회수율은 탄산염침전법 보다는 떨어졌지만, 추출크로마토그래피만 했을 경우보단 좋은 회수율을 보였다. 또한 추출크로마토그래피만 했을 때보다 시간이 단축되었다.

Table 9. 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 ^{85}Sr 회수율 측정 결과

Sample	탄산염침전 후 추출크로마토그래피
C.1	95.2 ± 3.1
C.2	96.8 ± 3.1
C.3	93.4 ± 3.2
C.4	94.7 ± 3.1
Avg ± SD	95.0 ± 3.1

Table 10. 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 ICP 측정결과

Sample	ICP 결과(mg/L)						
	원소	Fe	Ca	Na	K	Mg	Sr
C.1	초기	90.4	3590	8170	24500	2550	18.7
	탄산염 레진	0.18	12.4	15.8	15.9	2.9	17.7
	제거율(%)	99.8	99.6	99.8	99.9	99.8	5.3
C.2	초기	77.6	3410	8580	28500	2420	17.6
	탄산염 레진	0.2	11.3	86	103	2.9	16.8
	제거율(%)	99.7	99.6	98	99.3	99.8	4.5
C.3	초기	81.4	3770	9460	30200	2800	17.4
	탄산염 레진	0.15	9.6	96.2	115	2.5	16.3
	제거율(%)	99.8	99.7	98.9	99.1	99.9	6.3
C.4	초기	90.7	3510	8620	27500	2610	18.2
	탄산염 레진	0.16	11.1	81.2	98.6	2.7	17.1
	제거율(%)	99.8	99.6	99.1	99.6	99.9	6.0
Average(%)		99.8	99.6	98.9	99.5	99.8	5.5

탄산염침전 후 추출크로마토그래피 방법의 원소제거율은 평균 Fe은 99.8%, Ca은 99.6%, Na은 98.9%, K은 99.5%, Mg은 99.8% 이상 제거 되는 것을 확인 하였다. 또한 추출크로마토그래피만 했을 때보다 Sr의 제거율은 낮게 나왔다.

제 4 절 분석방법 검증 결과

⁹⁰Sr 표준선원을 이용하여 각 분석방법에 대한 검증을 수행하였다. 먼저, 효율 보정은 별도의 회수율 측정 과정 없이 ⁹⁰Sr을 총 방사능이 약 46.6 Bq이 되도록 분취한 후 시료에 투입하여 전처리 과정부터 화학적 분리단계, 계측까지의 전반적인 효율로 산정하였고, 검증용 시료는 효율 보정시 사용한 방사능량의 1/10 수준으로 제작하였다. 각 분석방법별로 제작한 시료를 LSC Scintillation mode로 계측하였고, 스펙트럼 확인 후 관심영역(ROI window)을 설정하여 식(1)과 (2)로부터 효율 및 MDA(Minimum Detectable Activity)을 산출하였다.

$$MDA(Bq/L) = \frac{k^2 + 2k\sqrt{2N_b}}{t_s(s) \cdot \epsilon \cdot m(L)} \quad (1)$$

k : reliability(1.645)

N_b : BKG Counts

t_s : Count time

ϵ : ⁹⁰Sr Efficiency

m : Sample volume

$$\epsilon_{^{90}\text{Sr}}(\%) = \frac{\dot{n}_{\text{smp}} - \dot{n}_{\text{bkg}}}{A_{^{90}\text{Sr}}} \times 100 \quad (2)$$

\dot{n}_{smp} : Sample count rate(cps)

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

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

1. 탄산염침전법

탄산염침전법은 ^{90}Sr 만을 순수하게 분리 정제하지 않아, 시료에 ^{90}Y 이 남아있다. ^{90}Y 은 약 15일이 지나면 방사평형상태에 이르러 방사능이 ^{90}Sr 과 같아지기 때문에 이 원리를 이용하여 투입한 표준선원의 총 방사능을 2배로 계산하고, 계측 후 스펙트럼을 확인하여 ^{90}Sr , ^{90}Y 의 ROI 영역에 대한 효율을 산정하고자 하였다.

그러나, 실제 계측 결과 시료에서 완전히 제거되지 않은 Ca 등 방해원소의 원인으로 예측한 효율 값을 반영하지 못하였고, 데이터가 일정하지 않아 해당 방법으로는 검증이 불가능하였다.

2. 추출크로마토그래피

스펙트럼을 확인 한 결과 ROI window는 61-620 channel이며(fig 8), 해당 window에서 효율 및 MDA 결과는 Table 10과 같다. 효율은 평균 82.1 ± 2.4 으로 나타났으며, MDA는 시료 측정시간을 100분으로 하였을 때 0.150Bq/kg이다.

Table 11. 추출크로마토그래피 효율 산정 결과 및 MDA

ID	시료량(kg)	^{90}Sr 참고값(Bq)	window 61-620 효율(%)	MDA(Bq/kg)
R_EFF1	0.1	46.6	80.8 ± 2.4	0.152
R_EFF2			82.8 ± 2.4	0.149
R_EFF3			82.9 ± 2.4	0.148
Avg \pm SD	-	-	82.1 ± 3.4	0.150

† 불확도는 선원의 불확도와 측정불확도의 합성불확도이다. ($k=2$)

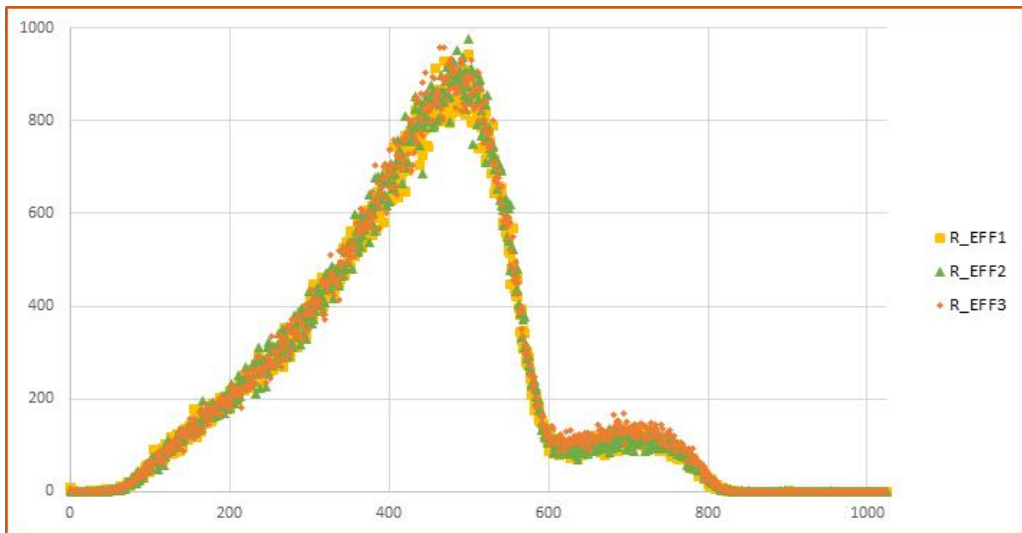


Figure 8. 추출크로마토그래피 효율 보정용 ^{90}Sr 스펙트럼

검증 시료 측정 결과 스펙트럼 모양은 효율 보정 시료 스펙트럼 모양과 동일했다(fig 9). 검증 결과 $\pm 5\%$ 오차 이내로 본 분석법의 신뢰성을 확보하였다.

Table 12. 추출크로마토그래피 검증 결과

ID	시료량(kg)	^{90}Sr 참고값(Bq/kg)	^{90}Sr 측정값(Bq/kg)	상대오차(%)
R_T1	0.1	46.5 ± 1.4	44.5 ± 3.0	-4.29
R_T2		46.4 ± 1.4	47.5 ± 3.0	2.40
R_T3		46.5 ± 1.4	44.6 ± 3.0	4.13

† 불확도는 선원의 불확도와 측정불확도의 합성불확도이다. ($k=2$)

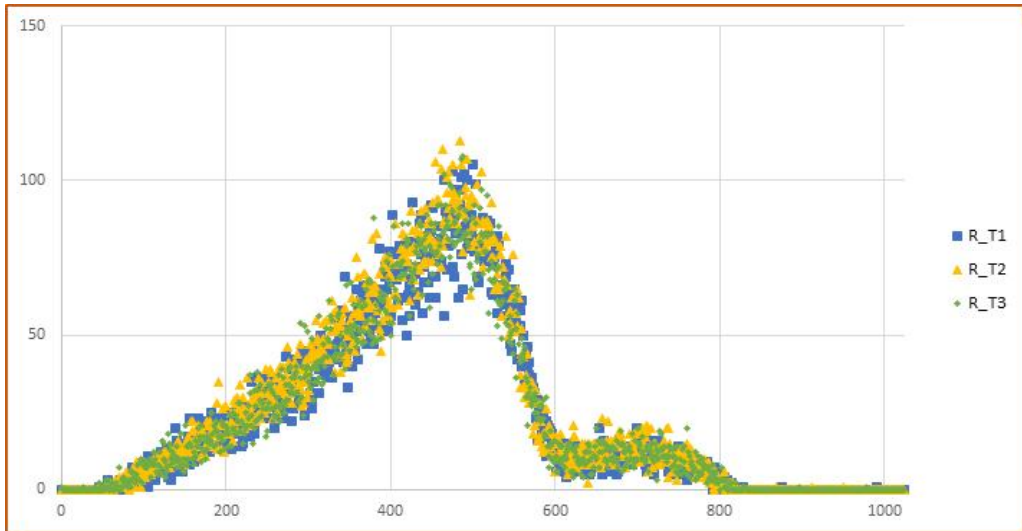


Figure 9. 추출크로마토그래피 검증용 ^{90}Sr 스펙트럼

3. 탄산염침전후 추출크로마토그래피

ROI window는 추출크로마토그래피와 동일하며(fig 10), 해당 window에서 효율 및 MDA 결과는 Table 12와 같다. 효율은 평균 87.3 ± 1.0 으로 나타났으며, MDA는 시료 측정시간을 100분으로 하였을 때 0.139Bq/kg이다.

Table 13. 추출크로마토그래피 효율 산정 결과 및 MDA

ID	시료량(kg)	^{90}Sr 참고값(Bq)	window 61-620 효율(%)	MDA(Bq/kg)
CR_EFF1	0.1	46.6	87.3 ± 2.6	0.139
CR_EFF2			86.8 ± 2.6	0.140
CR_EFF3			87.9 ± 2.6	0.138
Avg \pm SD	-		87.3 ± 2.8	0.139

† 불확도는 선원의 불확도와 측정불확도의 합성불확도이다. ($k=2$)

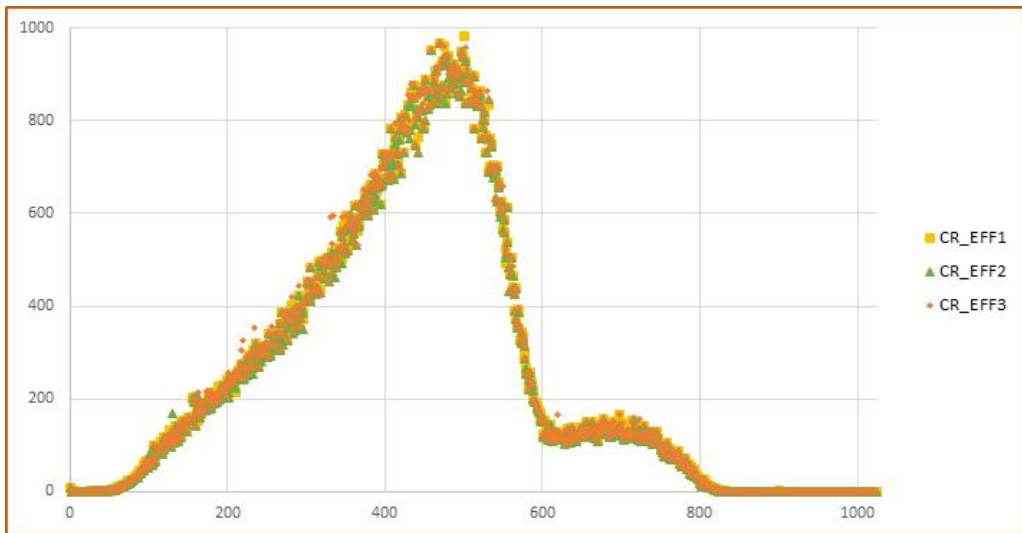


Figure 10. 탄산염침전후 추출크로마토그래피 효율 보정용 ^{90}Sr 스펙트럼

검증 시료 측정 결과 스펙트럼 모양은 효율 보정 시료 스펙트럼 모양과 동일했다(fig 11). 검증 결과 $\pm 5\%$ 오차 이내로 본 분석법의 신뢰성을 확보하였다.

Table 14. 추출크로마토그래피 검증 결과

ID	시료량(kg)	^{90}Sr 참고값(Bq/kg)	^{90}Sr 측정값(Bq/kg)	상대오차(%)
CR_T1	0.1	46.7 ± 1.4	47.1 ± 2.8	0.699
CR_T2		46.5 ± 1.4	47.4 ± 2.8	1.93
CR_T3		46.7 ± 1.4	46.4 ± 2.8	-0.590

† 불확도는 선원의 불확도와 측정불확도의 합성불확도이다. ($k=2$)

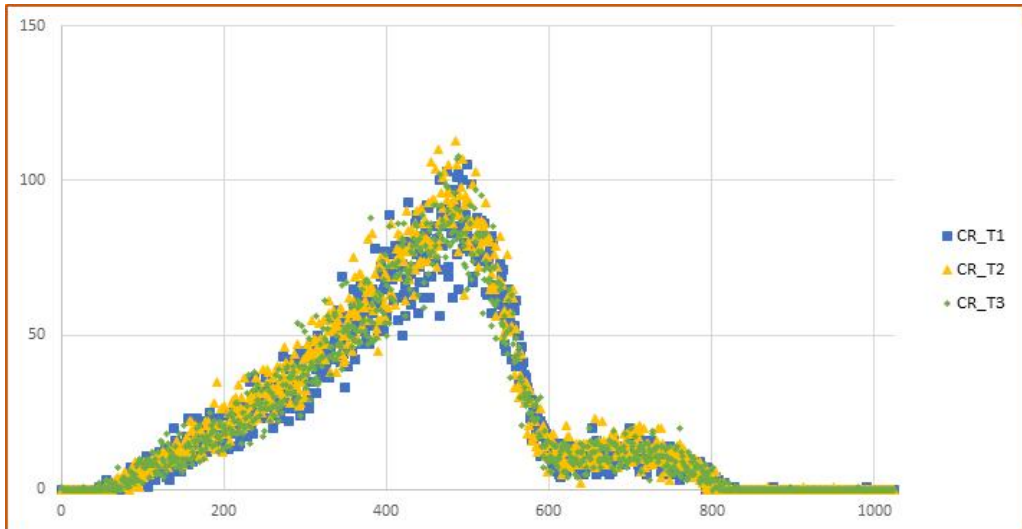


Figure 11. 탄산염침전후 추출크로마토그래피 검증용 ^{90}Sr 스펙트럼

제 4 장 결론

본 연구에서는 해양시료 중 환경 방사능 핵종 중 하나인 ^{90}Sr 의 분석법을 연구하고, 검증 하였다. 시료 중 원소의 회수율 및 제거율을 확인하기 위하여 ICP를 사용하였다. Sr 회수율을 확인하기 위해 ^{85}Sr 를 사용하였으며, 탄산염침전과 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 에서는 ^{85}Sr 의 회수율이 높게 나왔다.

추출크로마토그래피만 했을 경우 유기물만 제거하고 원소 제거를 위한 전처리 과정 없이 resin 처리 하였다. 그 결과 탄산염침전과 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 방법 보다는 다소 회수율이 떨어졌다.

평균 회수율은 탄산염침전법 98.8 ± 3.6 , 추출크로마토그래피 85.3 ± 3.1 , 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 95.0 ± 3.1 의 ^{85}Sr 회수율 결과가 나왔다.

ICP 결과를 보면 탄산염침전법에서는 Ca를 제외한 나머지 원소는 제거율과 Sr의 회수율도 높았다. 추출크로마토그래피와 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 방법의 ICP결과 Sr을 제외한 방해원소들은 90% 이상 제거된 것을 확인 할 수 있다.

검증방법에서 탄산염침전법은 방해원소의 원인으로 예측한 효율값을 반영하지 못하였고, 데이터가 일정하지 않아 해양시료 어류의 신속분석은 탄산염침전법으로는 정밀한 분석을 할 수 없었다. 추출크로마토그래피의 효율평균은 82.1 ± 3.4 로 나타났으며, MDA는 시료 측정시간을 100분으로 하였을 때 0.150Bq/kg 이다. 검증 시료 측정 결과 스펙트럼 모양은 효율 보정 시료 스펙트럼 모양과 동일했다. 검증 결과 $\pm 5\%$ 오차 이내로 본 분석법의 신뢰성을 확보하였다.

탄산염침전 후 추출크로마토그래피 방법에서는 효율이 평균 87.3 ± 2.8 로 나타났으며, MDA는 시료 측정시간을 100분으로 하였을 때 0.139Bq/kg 이다. MDA는 시료 측정 결과 스펙트럼 모양도 효율 보정 시료 스펙트럼 모양과 동일하였고, 검증 결과 $\pm 5\%$ 오차 이내로 본 분석법의 신뢰성을 확보하였다. MDA 해양시료 기준 0.1Bq/kg-f 이며 기준치보다 다소 높은 0.150Bq/kg , 0.139Bq/kg 으로 높았다. 향후 시료 계측시간을 늘리면 이는 낮출 수 가 있다.

각 분석방법별 회화시간을 포함한 전처리 소요시간은 발연질산법은 약 27일이지만, 탄산염침전법 약 2일 4시간, 추출크로마토그래피 약 2일 2시간, 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 약 2일 6시간이 소모된다. 검증 결과 해양시료 중 어류의 신속분석법으로는 탄산염침전 후 추출크로마토그래피 방법이 기존 선행연구 방법

보다 안전하며, 신속한 방사성스트론튬 분석법으로 적용 될 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] ‘도쿄전력간부曰, 후쿠시마 오염수 통제불가’, 머니투데이, 2013년 9월 17일.
- [2] 동경전력 홈페이지(최종검색일:2021.10.27.)
<<https://www.tepco.co.jp/en/decommission/progress/watertreatment>>
- [3] 서경석, 후쿠시마 원전 오염수 해양 방출 영향, 국회입법조사처 전문가간담회, 2021.4.19.
- [4] Buesseler, K.O.(2020), “Opening The Floodgates at Fukushima”, Science, Vol. 369, 621-622.
- [5] Chen JP. 1997. Batch and continuous adsorption of strontium by plant root tissues. Bioresour. Technol. 60(5):185-189.
- [6] Pipat Pichestapong, Wiranee Sriwiang, Uthaiwan Injarean, “Separation of Yttrium-90 from Strontium-90 by Extraction Chromatography Using Combined Sr Resin and RE Resin”, Energy Procedia, 89, 366-372, June 2016
- [7] Shiyuan Ding, Yu Yang, Haiou Huang, Hengchen Liu, Li-an Hou, Effect of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of cesium and strontium, Journal of Hazardous Materials, 294 (2015) 27-34.
- [8] DAVID K. REA, Delivery of Himalayan Sediment to the Northern Indian - 49 - Ocean and its Relation to Global Climate, Sea Level, Uplift, and Seawater Strontium, Synthesis of Result from scientific Drilling in the Indian Ocean, 70 (1992) 387-402.
- [9] Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S.. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 140(2) (2008) 114-131.
- [10] Sheng Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 8 (1999) 1201-1202.
- [11] A. Ahmadpour, M. Zabihi, M. Tahmasbi, T. Rohani Bastami, Effect of

- adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 182 (2010) 552-556.
- [12] 지하수 수질관리 및 오염정화기준 합리적 개선방안 연구, 한국환경정책 평가 연구원, 2005.
- [13] 지하수 수질관리 및 오염정화기준 합리적 개선방안 연구, 한국환경정책 평가 연구원, 2005.
- [14] 화학공학소재연구정보센터, 2018.
- [15] Bojanowski R and Knapinska-Skiba D. 1990. Determination of low level ^{90}Sr in environmental samples: a novel approach to the classical method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 138(2):207-218
- [16] Sr-specific resin 과 액체섬광분광법을 이용한 제주도내 환경시료중의 ^{90}Sr 분석, (2013) 김원직
- [17] http://www.canberra.com/products/radiochemistry_lab/alpha-beta-counter_s.asp
- [18] Spaulding J.D. and Noakes J.E. (1993), 'Determination of ^{222}Rn in water with different commercial liquid scintillation counters and pulse-shape analysis' , *Radiocarbon*, 361.
- [19] Ji Y.Y. et al. (2015), 'Development of Analytical Procedures and Method Validation for the Quantification of Natural Radionuclides in raw Materials or By-products' ,KINS/HR-1382, KAERI-CR-576/2014.
- [20] 액체섬광계수기를 이용한 환경 시료 중 ^{226}Ra 및 $^{89,90}\text{Sr}$ 분석 방법 연구, (2015) 석사학위논문. 정윤희
- [21] Wallac Company (1995), '1220 Quantulus Liquid Scintillation Counter instrument Manual' .
- [22] 스트론튬-90 신속분석을 위한 스크리닝 방법 개발, (2020) 석사학위논문. 최인석.
- [23] Nam-Hee Yang. (2021) 'A Study on the Rapid Screening Analysis for ^{90}Sr in Seawater Using Sr-resin' *Journal of Radiation Industry* 15 (2) : 141~146