

## QA/QC for $^{222}\text{Rn}$ analysis in groundwater

Do Hwan Jeong, Moon Su Kim, Hyun Koo Kim, Hye Jin Kim, Sun Hwa Park,  
Jin Seok Han, Byoung Kyu Ju, Sang Ho Jeon and Tae Seung Kim\*

National Institute of Environmental Research

(Received November 10, 2012; Revised January 4, 2013; Accepted January 25, 2013)

## 지하수 중 $^{222}\text{Rn}$ 분석을 위한 정도관리

정도환 · 김문수 · 김현구 · 김혜진 · 박선화 · 한진석 · 주병규 · 전상호 · 김태승\*

국립환경과학원

(2012. 11. 10. 접수, 2013. 1. 4. 수정, 2013. 1. 25. 승인)

**Abstract:**  $^{222}\text{Rn}$  concentrations in the groundwater samples without standard material due to the short half-life (3.82 day) were measured through the establishment of the counting efficiency of LSC (Liquid Scintillation Counter) using a standard source of  $^{226}\text{Ra}$ . This study for Quality Assurance/Quality Control (QA/QC) of  $^{222}\text{Rn}$  analysis was performed to analyze blank samples, duplicate samples, samples of groundwater sampling before and after. *In-situ* blank samples collected were in the range of 0.44~6.28 pCi/L and laboratory samples were in the range of 1.66~4.95 pCi/L. Their correlation coefficient was 0.9691 and the source contamination from sampling, migration and keeping of samples were not identified. The correlation coefficient between original and duplicate samples from 65 areas was 0.9987. Because radon is an inert gas, in case of groundwater sampling, it is considered to affect the radon concentration. We analyzed samples separately by groundwater sampling before and after using distilled water, but there is no significant difference for  $^{222}\text{Rn}$  concentrations in distilled waters of two types.

**요 약:** 짧은 반감기(3.82일)로 인하여 표준물질이 없어서  $^{226}\text{Ra}$  표준선원을 이용하여 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter)의 측정효율을 산정한 후 구하는  $^{222}\text{Rn}$  농도 분석의 정도 관리를 위해서 blank(바탕)시료, 중복시료, 원수 채취전과 후의 시료 분석을 수행하였다. 현장 바탕시료는 0.44~6.28 pCi/L, 실험실 바탕시료는 1.66~4.95 pCi/L 값을 보였다. 둘 사이의 상관계수는 0.9691이었으며, 현장시료채취, 시료 이동, 시료 보관 상태에서 다른 오염원은 없었음을 확인하였다. 65개의 원시료와 중복시료의 상관계수는 0.9987을 보였다. 라돈은 불활성 기체이므로 시료를 채취할 때 손실에 의해 지하수 중 라돈 농도에 영향을 미칠 것으로 사료되어 증류수를 이용하여 현장 지하수 시료 채취 전과 후로 구분하여 비교분석하였으나 유의한 농도차이를 보이지 않았다.

**Key words:**  $^{222}\text{Rn}$ , quality assurance/quality control, correlation coefficient, liquid scintillation counting method, standard radioactive source

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-8360 Fax : +82-(0)32-563-4102

E-mail : [tskim99@korea.kr](mailto:tskim99@korea.kr)

## 1. 서 론

국내 일부지역에 음용 지하수에서 U, Th, Ra 등의 자연방사성물질 검출이 보도된 이후 자연방사성물질에 대한 조사가 시작되었으며, 국민의 건강과 관련하여 라돈 등에 대한 관심이 점점 높아지고 있다. 라돈( $^{222}\text{Rn}$ )은 토양·암석 등에 존재하는 가장 잘 알려진 천연방사성핵종 중의 하나로 무색, 무취의 불활성 기체로써 인간에게 피폭되는 총 방사선 양의 50% 이상을 차지하고 있으며 우라늄( $^{238}\text{U}$ ) 붕괴계열에서 생성되는 라듐( $^{226}\text{Ra}$ )의  $\alpha$  붕괴로부터 생성되고 흡연에 이어 두 번째의 폐암 발병 인자로 알려져 있다.<sup>1-3</sup>

$^{222}\text{Rn}$ 은 반감기가 짧은 관계(3.82일)로 일반적인 방사성물질과는 달리 표준물질이 존재하지 않는다.<sup>4,5</sup>  $^{222}\text{Rn}$ 에 대한 분석 정도와 신뢰도를 높이기 위해 본 연구에서는  $^{226}\text{Ra}$  표준선원을 이용하여 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter, LSC)의 측정효율을 산정한 후 계산식을 통하여 구하는  $^{222}\text{Rn}$  농도 측정법에 대하여 바탕(blank)시료, 현장 중복시료, 원수 채취 전과 후의 blank 시료를 통하여 정도관리를 수행하였다.

## 2. 실험방법

$^{222}\text{Rn}$ 의 분석법으로 USEPA는 액체섬광계수법<sup>6</sup>과 De-emanation법<sup>7</sup>을 제안하고 있으며, 이 방법 중에 액체섬광계수법(Liquid Scintillation Counting Method, LSC)이 상대적으로 경제적이며 보다 정밀한 기술이다. 본 연구에서는 액체 시료내의 알파-베타선과 섬광체간의 상호작용으로 발생한 섬광을 측정하여 시료중의 방사능 농도를 구하는 액체섬광계수법을 이용하여 분석하였다.

### 2.1. 시료의 전처리

짧은 반감기를 가진  $^{222}\text{Rn}$ 의 특성상 일반적인 지하수 시료채취방법과 달라 문헌에 보고된  $^{222}\text{Rn}$  측정을 위한 시료 채취법을 참고하였다.<sup>6,8</sup> 현장 시료는 10분 이상 연속적으로 펌핑하여 배관에 있는 지하수를 제거한 후 가능한 와류 없이 취수하였다. 펌핑 후  $^{222}\text{Rn}$  분석을 위한 시료는 22 mL 시료 용기에 미리 준비한 섬광용액(Optiphase Hisafe3) 12 mL와 현장 지하수 시료 8 mL를 첨가하여 5분간 잘 흔들어 섞고 3시간 정도 안정화시킨 후 실험실로 가져왔다. 또한, 라돈 기체의 손실을 피하기 위해 시료와 섬광용액의

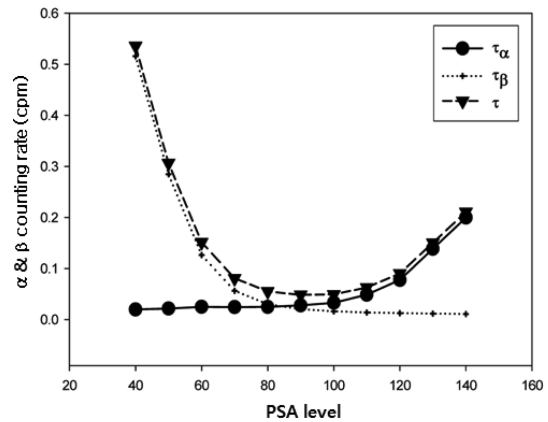


Fig. 1. Plot of alpha and beta counting rate vs PSA level (alpha:  $^{241}\text{Am}$ , beta:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ).

혼합은 신속히 이루어졌다.

### 2.2. 분석기기

현장에서 전처리된 시료는 실험실에서 PerkinElmer사의 Wallac Quantulus<sup>TM</sup> 1220 ULL LSC (Liquid scintillation counter)를 사용하여  $^{222}\text{Rn}$ 의 방사능 세기를 측정하였다. 본 실험에서 이용한 Wallac Quantulus<sup>TM</sup> 1220 ULL LSC는 일반적인 LSC의 단점을 보완하여, 매우 낮고 안정한 백그라운드와 알파, 베타 핵종을 동시에 측정할 수 있는 PSA (pulse shape analysis)기능을 가지고 있다. PSA기능으로는 알파선과 베타선에 의해 생성된 펄스의 형태 차이를 이용하여 이들을 분리할 수 있으므로 한번 측정을 통하여 지하수중의 알파와 베타방사능을 동시에 측정할 수 있다. Fig. 1과 같이 PSA 준위는 40에서 140까지 변화 시키면서 알파영역에서  $^{241}\text{Am}$ 의 계수율이 최대가 되고 베타영역에서  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 에 대한 계수율이 최대가 되는 동시에 과형검침(spillover) 현상이 최소가 되는 조건을 최적 PSA 준위로 설정하였다.<sup>9,10</sup> 모든 시료 분석에는 기기의 최적 PSA 준위 100을 적용하여 분석하였다. 또한, 기기에 대한 에너지, 계측효율의 교정은  $^3\text{H}$ 와  $^{14}\text{C}$ 의 표준용액으로 수행하였으며, 계측효율은 각각 68.96과 96.38%, MDA (minimum detectable activity) 값은 각각 0.174와 0.135 cpm (count per minute)으로 나타났다.

### 2.3. $^{226}\text{Ra}$ 표준선원을 이용한 $^{222}\text{Rn}$ 의 분석 방법

$^{222}\text{Rn}$ 은  $^{226}\text{Ra}$ 표준선원용액(NIST SRM 4966)을 사용하여 측정효율을 구한 후 이 효율 값을 적용하여

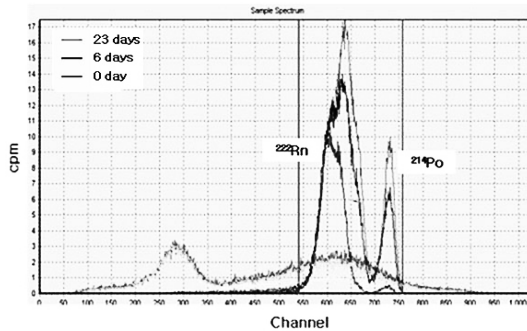


Fig. 2. Spectrum variation of the  $^{226}\text{Ra}$  standard solution with the elapsed time after spiking of samples.

Table 1. Counting efficiency of  $^{222}\text{Rn}$  using  $^{226}\text{Ra}$  standard solution

Std. No.	Counting efficiency(%)
1	86.25
2	88.68
3	89.27
Average	$88.07 \pm 1.60$

농도 값을 계산한다.  $^{222}\text{Rn}$ 의 측정효율 값 측정을 위해서 Optiphase Hisafe3 섬광용액 12 mL에 희석하여 준비한  $^{226}\text{Ra}$ 표준선원용액(약 5 Bq/g) 8 mL를 넣어서 제조한 후 약 25일 이상 암소에 방치하여  $^{226}\text{Ra}$ 와  $^{222}\text{Rn}$  및 딸핵종들이 영속평형에 도달하도록 하면서 시간 경과에 따른  $^{222}\text{Rn}$ 의 방사능 세기를 측정하였으며, 스펙트럼 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 재현성 확인을 위해 3개의 시료를 제작하여 중복 측정하였다. 식 (1)에 의하여 LSC의  $^{222}\text{Rn}$  측정효율을 구하였으며 Table 1에 나타낸바와 같이 3개 시료의 평균 측정효율은  $88.07 \pm 1.60\%$ 이었다. 이 측정효율과  $^{222}\text{Rn}$ 의 붕괴상수, 방사능 세기(cpm), 분석 시간, 시료부피 등을 이용하여 식 (2)에 의해 시료중의  $^{222}\text{Rn}$  농도를 계산하였다.

$$\varepsilon = \frac{R^* - R_0}{A_s(1 - \exp^{-\lambda t}) \times 60} \quad (1)$$

$\lambda$  :  $^{222}\text{Rn}$  붕괴상수(0.182/일)

t : 채취 시부터 측정시간까지의 경과시간(일)

$A_s$  : 표준선원의 방사능(Bq)

$R^*$  :  $\alpha$ -선의 총 피크영역 계수율(cpm)

$R_0$  :  $\alpha$ -선의 총 피크영역에서의 백그라운드 계수율(cpm)

$$\text{Rn}(\text{dpm/L}) = \frac{(\text{Rn})_{\text{total}}}{V_s} = \frac{\text{CR}}{V_s \cdot \varepsilon} \cdot e^{\lambda_{\text{Rn}} T_D} \quad (2)$$

$V_s(\text{L})$  : 시료의 부피

$(\text{Rn})_{\text{total}}$  :  $^{222}\text{Rn}$ 의 계측수

$\varepsilon$  : 측정효율, CR : Count rate(cpm)

$\lambda_{\text{Rn}}$  :  $^{222}\text{Rn}$ 의 붕괴상수

$T_D$  : 시료채취 후 계측개시 시점까지의 경과시간(day)

### 3. 결과 및 고찰

짧은 반감기로 인하여 표준 물질이 없는 라돈에 대하여 바탕(blank)시료, 현장 중복시료, 원수 채취시 전과 후의 blank 시료 비교를 통하여 정도관리를 수행하였다.

#### 3.1. 바탕(blank)시료

$^{222}\text{Rn}$ 은 불활성 기체이므로 현장시료 채취 시 현장 및 이동 중  $^{222}\text{Rn}$  분석에 대한 오염여부를 파악하기 위하여 현장 바탕시료 8개와 이를 비교하기 위한 실험실 바탕시료 3개를 준비하였다. 현장 바탕시료는 지하수 라돈 시료 채취시 3차 정제수 8 mL와 섬광용액 12 mL를 혼합한 것으로 시료의 이동 및 보관 상태를 실제 지하수 시료와 동일하게 하여 주변 환경이  $^{222}\text{Rn}$  분석에 미치는 영향을 확인하였다. Table 2에 보인바와 같이 바탕시료의  $^{222}\text{Rn}$  분석결과, 8개의 현장 바탕시료는 0.44~6.28 pCi/L(평균: 3.41 pCi/L, 표준편차: 1.79)의 범위를 보였으며, 실험실 바탕시료는 1.66~4.95 pCi/L(평균: 3.57 pCi/L, 표준편차: 1.71)의 범위를 보여 유사한 수준의 평균값과 표준편차를 나타냈다. 즉, 현장과 실험실의 바탕시료를 비교한 결과 현장 주변 환경 및 실험실로의 이동, 시료 보관 상태에서 다른 오염원은 없었음을 확인하였으며 두 개 시료의 상관계수는 0.9691로 좋은 상관성을 보였다.

#### 3.2. 중복시료

분석의 정밀도와 현장에서의 자연적인 차이와 현장 시료채취 방법상의 차이 등을 알아보기 위해 같은 지점에서 시료를 두 개 이상 채취하여 분석하였다. 본 연구에서는 13개소의 마을상수도에서 지하수 원수, 물탱크수, 꼭지수 65개의 물 시료에 대하여 각각 2개씩 시료를 채취(원시료와 중복시료)하여 분석하였다. Fig. 3은 원시료와 중복시료의 상관관계를 나타내고 있으며  $^{222}\text{Rn}$ 의 원시료와 중복시료의 상관계수는 0.9987

Table 2.  $^{222}\text{Rn}$  concentrations of *In-situ* and laboratory blank samples

No.	Sampling Time	Analysis Time	Elapsed Time	Count Rate, cpm	$^{222}\text{Rn}$ (Bq/L)	$^{222}\text{Rn}$ (pCi/L)
<i>In-situ</i>	1	09-7-15 13:50	09-7-16 13:55	1.003	$0.136 \pm 0.048$	0.38
	2	09-7-22 12:15	09-7-23 18:20	1.253	$0.239 \pm 0.064$	0.70
	3	09-7-23 10:40	09-7-24 14:40	1.167	$0.136 \pm 0.048$	0.39
	4	09-7-28 10:15	09-7-29 14:40	1.184	$0.136 \pm 0.048$	0.39
	5	09-8-4 11:10	09-8-5 16:50	1.236	$0.085 \pm 0.038$	0.25
	6	09-8-13 13:09	09-8-15 4:5	1.653	$0.119 \pm 0.045$	0.37
	7	09-9-1 12:05	09-9-2 15:15	1.132	$0.017 \pm 0.017$	0.05
	8	09-9-1 12:00	09-9-2 14:15	1.094	$0.068 \pm 0.034$	0.19
Laboratory	1	09-4-24 15:50	09-4-25 10:30	0.778	$0.170 \pm 0.054$	0.46
	2	09-4-24 15:50	09-4-25 11:30	0.819	$0.204 \pm 0.059$	0.55
	3	09-4-24 15:50	09-4-25 12:30	0.861	$0.068 \pm 0.034$	0.18

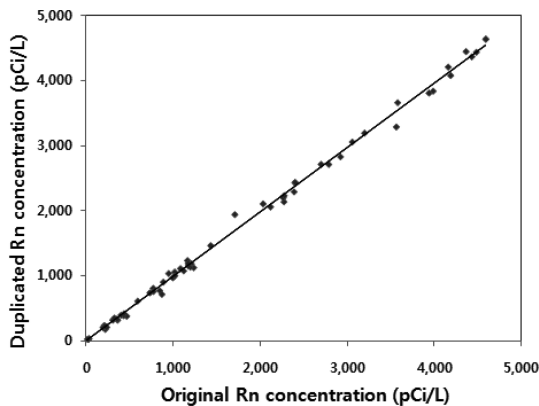


Fig. 3. Correlation between original and duplicate samples.

로 좋은 상관성을 보였다. 이를 통하여 표준 물질이 없는  $^{222}\text{Rn}$ 에 대한 본 실험에 사용된 기기에 대한 유효성을 확보할 수 있었다.

### 3.3. 원수 채취 전과 후의 blank 시료 비교

지하수를 채취할 때 불활성 기체인  $^{222}\text{Rn}$ 의 손실에 의한 농도변화를 확인하기 위하여 원수 채취 전과 후로 구분하여 지하수 시료 채취 전에 3차 정제수 8 mL에 12 mL의 섬광용액을 혼합하였고 지하수 채취 후에도 3차 정제수 8 mL에 12 mL의 섬광용액을 혼합하여 분석하였다. Table 3에 보인바와 같이 두 시료에 대한 분석 결과에서  $^{222}\text{Rn}$  농도차이가 크지 않았으며, 지하수 시료의  $^{222}\text{Rn}$  농도는 바탕시료의 50~2000 배 수준이었다. 따라서 원수를 채취할 때 방출될 수 있는 라돈기체가 지하수 시료의  $^{222}\text{Rn}$  측정 농도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Table 3. Concentrations of  $^{222}\text{Rn}$  in groundwater with distilled water before and after sampling

No.	Blank sample concentration (pCi/L)			Groundwater concentration (pCi/L)
	Before sampling	After sampling	Average	
1	9.49	11.59	$10.54 \pm 1.48$	6,982
2	5.00	5.29	$5.15 \pm 0.21$	3,536
3	4.84	3.36	$4.10 \pm 1.04$	3,343
4	5.00	3.10	$4.05 \pm 1.34$	203
5	0.44	1.74	$1.09 \pm 0.92$	2,164
6	5.00	3.01	$4.01 \pm 1.41$	753

## 4. 결 론

짧은 반감기로 인하여 표준물질이 없는  $^{222}\text{Rn}$ 의 분석법으로 액체섬광계수법과 De-emanation법이 있다. 본 연구에서는 액체 시료내의 베타선과 섬광체간의 상호작용으로 발생한 섬광을 측정하여 시료중의 방사능 농도를 구하는 액체섬광계수법(Liquid Scintillation Counting Method, LSC)을 이용하여 분석하였다.

반감기가 짧아(3.82일) 표준물질이 없는  $^{222}\text{Rn}$ 은  $^{226}\text{Ra}$ 표준선원용액(NIST SRM 4966)을 사용하여 측정 효율을 구한 후 이 효율 값을 적용하여 농도를 계산하였으며  $^{222}\text{Rn}$ 의 평균 측정효율은  $88.07 \pm 1.60\%$ 이었다.

본 연구에서는  $^{222}\text{Rn}$ 의 정도관리를 위하여 바탕(blank)시료, 현장 중복시료, 원수 채취 전과 후의 blank 시료 비교측정을 수행하였다. 8개의 현장 바탕시료는 0.44~6.28 pCi/L(평균: 3.41 pCi/L, 표준편차: 1.79)의 범위를 보였고, 3개의 실험실 바탕시료는 1.66~4.95 pCi/L(평균: 3.57 pCi/L, 표준편차: 1.71)의

범위를 보인 측정결과로부터, 현장 주변 환경 및 실험실로의 이동, 시료 보관 상태에서 다른 오염원은 없었음을 확인하였으며 두 개 시료의 상관계수는 0.9691로 나타났다. 65개에 대한  $^{222}\text{Rn}$ 의 원시료와 중복시료의 상관계수는 0.9987 이었으며 기기에 대한 신뢰성을 확보할 수 있었다. 원수 채취 전과 후로 구분하여 비교분석한 결과 원수를 채취할 때 방출될 수 있는 라돈기체가 지하수 시료의  $^{222}\text{Rn}$  측정 농도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

### 감사의 글

이 연구는 국립환경과학원 ‘지하수 중 방사성물질 함유실태 조사’ 연구의 일환으로 수행되었다.

### 참고문헌

1. USEPA, National primary drinking water standards, Office of Water, EPA 816-F-03-016 (2003).
2. S. H. Ju and W. M. Je, ‘Radon radioactivity and life environment’, Gyechuk Munwhasa (1995).
3. D. C. Shin, Y. S. Kim, J. Y. Moon, H. S. Park, J. Y. Kim and S. G. Park, *Environmental Health and Toxicology*, **7**(4), 273-284 (2002).
4. H. J. Noh, T. S. Kim, J. G. Park, J. K. Yoon, M. S. Kim, I. R. Chung, D. H. Jeong, B. K. Ju, S. H. Jeon, Y. E. Sim and Y. W. Baek, NIER Report, No. 2008-67-1017, p. 195 (2008).
5. M. S. Kim, S. J. Yu, D. H. Kim, J. K. Yoon, H. J. Noh, H. S. Jeong, D. I. Jung, D. H. Jeong, B. K. Ju, T. S. Lim, Y. H. Park and S. K. Hong, NIER Report, No. 2009-61-1117, p. 238 (2009).
6. USEPA, EPA Method 913: ‘Radon in drinking water by liquid scintillation’, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Las Vegas, NV (1991).
7. USEPA, Inter-laboratory collaborative study, EPA/600/2-87/082 (1987).
8. Standard Method, 21st Edition, SM7500-Rn, APHA, AWWA, WEF (2005).
9. Y. J. Kim, S. Y. Cho, Y. Y. Yoon and K. Y. Lee, *J. KoSSGE.*, **11**(5), 59-66 (2006).
10. T. S. Kim, J. G. Park, I. C. Eom, J. K. Yoon, D. H. Jeong, K. C. Kang, D. G. Yun and J. C. Kwon, NIER Report, No. 2007-87-943, p. 155 (2007).