

## Study on the determination methods of the natural radionuclides ( $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ ) in building materials and processed living products

Hyeon-Woo Lee<sup>1,2</sup>, Jong-Myoung Lim<sup>1</sup>, Hoon Lee<sup>3</sup>, Ji-Young Park<sup>1</sup>, Mee Jang<sup>1</sup>, and Jin-Hong Lee<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>Environmental Radioactivity Assessment Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Chung-Nam National University, Daejeon 34134, Korea

<sup>3</sup>Radiation Safety Division, Korea Foundation of Nuclear Safety, Gyeonggi-do 13493, Korea

(Received July 2, 2018; Revised August 9, 2018; Accepted August 10, 2018)

## 실내 건축자재 및 생활 가공제품 중 천연방사성핵종( $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ )의 농도 평가를 위한 분석법 연구

이현우<sup>1,2</sup> · 임종명<sup>1</sup> · 이 훈<sup>3</sup> · 박지영<sup>1</sup> · 장 미<sup>1</sup> · 이진홍<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구원 원자력환경실, <sup>2</sup>충남대학교 환경공학과,

<sup>3</sup>한국원자력안전재단 방사선안전부

(2018. 7. 2. 접수, 2018. 8. 9. 수정, 2018. 8. 10. 승인)

**Abstract** A large number of functional living products are being produced for eco-friendly or health-promoting purposes. In the manufacturing process, such products could be adulterated with raw materials with high radioactivity, such as monazite and tourmaline. Thus, it is essential to manage raw materials and products closely related to the public living. For proper management, an accurate radioactivity data of the processed products are needed. Therefore, it is essential to develop a rapid and validated analytical method. In this study, the concentration of the radioactive  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in building materials (e.g., tile, cement, paint, wall paper, and gypsum board) and living products (e.g., health products, textiles, and minerals) were determined and compared by ED-XRF and ICP-MS. By comparing the results of both methods, we confirmed the applicability of the rapid screening and precise analysis of ED-XRF and ICP-MS. In addition,  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  levels were relatively lower in building materials than in living products. Particularly,  $^{232}\text{Th}$  content in 6 of 47 living products exceeded (maximum  $8.2 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) the standard limit of  $^{232}\text{Th}$  content in raw material ( $1.0 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**요 약:** 국내에서는 많은 수의 친환경 및 건강 증진을 목적으로 하는 기능성 생활제품이 생산되고 있으며 이러한 제품 제조 시 원료물질에 존재하는 모나자이트, 토르말린 등 방사능 농도가 높은 물질이 가공제품 내에 함께 유입 될 수 있어 원료물질과 함께 국민 생활과 밀접한 가공제품의 관리가 필수적이다. 이를 위해서 정확한 방사능 농도 분석 자료 및 유효성이 검증된 분석방법의 이용 및 개발이 필수적이다. 본 연구에서는 천연방사성 물질의 신속 스크리닝을 위한 ED-XRF 분석법과 정밀분석의 목적으로 ICP-MS를 이용하여 실내 건축자재 및 생활제품 내의 천연방사성핵종( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ )의 농도를 정량분석하고 비

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-823-7546 Fax : +82-(0)42-822-5610

E-mail : jinlee@cnu.ac.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

교 및 평가하였다. 타일, 시멘트, 페인트, 벽지, 석고보드 등 총 47종의 실내 건축자재와 건강제품, 섬유제품, 광물질 등 총 47종의 생활 가공제품의 실제시료를 분석한 결과, ED-XRF 및 ICP-MS의 결과값은 전체적으로 1:1의 선형성을 보였으며 ED-XRF를 이용한 신속 스크리닝의 적용성과 ICP-MS를 이용한 정량분석법의 유효성을 확인하였다. 한편, 가공제품 중의  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  방사능 농도는 생활제품에 비해서 건축자재에서 상대적으로 매우 낮은 수준이었으며 특히 생활제품은 47개 중 6개의 제품이 원료물질의 관리기준치( $1.0 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ )를 초과(최대  $8.2 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ )하는 것으로 평가되었다.

**Key words:** uranium, thorium, ED-XRF, ICP-MS, building materials, living product

## 1. 서 론

천연방사성물질(NORM, Naturally Occurring Radioactive Materials)은  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ 과 같은 천연 방사성 핵종 및 그 딸핵종들을 함유하는 물질로서 지구의 생성과 동시에 발생하여 모든 환경 중에 존재한다. 천연방사성핵종으로부터 방출되는 방사선량은 일반 환경에서 인체에 미치는 영향이 미비하지만 산업 활동 등에 의해 인위적인 조작과정을 거치면서 천연 방사성물질이 농축 또는 변형되는 경우 방사선 노출에 따른 잠재적인 위험성이 보고되고 있다.<sup>1,3</sup> 국내에서는 우주/지각 방사선을 포함하여 원료물질, 공정부산물, 가공제품에서 발생하는 방사선의 체계적인 관리를 위해서 2012년 7월에 생활주변방사선 안전관리법(이하 생방법)을 시행하였으며, 천연방사성물질을 취급하는 작업종사자 및 최종 가공제품 사용에 따른 불필요한 방사선 피폭을 예방하며 생활주변에서 발생될 수 있는 방사선 피폭을 저감하는데 그 목적이 있다.<sup>4</sup> 이를 위해서 정확한 방사능 농도 분석 자료가 필요하며 유효성이 검증된 분석방법의 이용 및 개발이 필수적이다.

천연방사성핵종은 우주선 기원 천연방사성핵종(Cosmogenic NORM)과 지각 기원 천연방사성핵종(Terrestrial NORM)으로 구분할 수 있다. 우주선 기원 천연방사성핵종( $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^7\text{Be}$ )은 지각 기원 천연방사성핵종에 비해 방사선량이 아주 미비한 수준으로서 비행 중 우주방사선에 의한 피폭을 제외하면 크게 고려되지 않는다. 지각 기원 천연방사성핵종은  $^{40}\text{K}$ 과  $^7\text{Be}$  등 붕괴계열을 이루지 않는 핵종과  $^{238}\text{U}$ 의 우라늄 계열,  $^{235}\text{U}$ 의 악티늄 계열,  $^{232}\text{Th}$ 의 토륨 계열,  $^{237}\text{Np}$ 의 넵티늄 계열 등 붕괴계열을 이루는 핵종으로 구분할 수 있으며, 토양, 암석 등의 지질특성에 따라 매질별 농도분포가 매우 다양하다. 따라서 생활주변 환경, 원료물질 등을 취급하는 산업 환경 또는 생활용품 등에

대해 천연방사성핵종 분석 시에는  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$ 을 대상으로 하며 대표적으로  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 을 주요 분석항목으로 하여 평가하고 있다.<sup>5-6</sup>

천연방사성핵종의 분석은 알파분광분석법( $\alpha$ -spectrometry), 감마분광분석법( $\gamma$ -spectrometry), 액체섬광계수법(LSC, Liquid scintillation counting), 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS, Inductively coupled plasma-mass spectrometry)을 이용하여 모핵종( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ )의 농도를 직접 분석하는 방법과 모핵종과 자핵종 간의 방사평형을 가정하여  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ 의 농도를 계산하는 간접분석방법으로 나눌 수 있다. 이 중 ICP-MS는 직접분석법으로서 플라즈마를 이온 원으로 사용하여 시료 내 목적 원소의 질량을 분석하는 방법으로, 분석 시료의 전처리 과정에서 시료의 매질을 완전히 분해해야 하며 방해 물질 및 핵종을 분리하는 복잡한 화학과정을 거쳐야 하는 단점이 있지만 천연방사성핵종 농도를 ppb에서 ppm 수준까지 직접적으로 신속하게 분석할 수 있으며 정확하고 정밀한 분석이 가능하다는 장점이 있다. 감마분광분석법은 간접분석방법으로서 분석시료의 전처리가 비교적 간단하지만 방사평형과 측정을 위한 시간이 상대적으로 많이 소요되며 다양한 시료의 화학특성에 따라 방사평형의 깨짐이 발생하여 분석방법의 정확성 및 재현성 등에서 문제가 발생할 수 있다.<sup>7-10</sup>

한편, U과 Th과 같은 방사성 핵종 농도를 측정하기 위해 질량측정방법이 사용될 수 있으며 질량측정방법으로는 ICP-MS를 포함하여 ED-XRF(Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry), TIMS(Thermal Ionization Mass Spectrometry), LIBS(Laser Induced Breakdown Spectrometry), PIXE(Particle Induced X-ray Emission), NAA(Neutron Activation Analysis), DNAA(Delayed Neutron Activation Analysis) 등이 적용될 수 있다. 대부분의 질량분석방법은 분석 감도와 정확도의 측면에서 매우 우수한 방법이지만 ICP-MS, TIMS,

LIBS와 같은 파괴분석법의 경우 시료의 완전 분해 및 화학적 핵종 분리 등의 복잡한 과정이 필요하고 PIXE, NAA, DNAA와 같은 비파괴분석법의 경우 원자로 및 가속기 등 거대 시설이 필요하므로 접근성이 좋지 않다는 단점이 있다. 반면에 ED-XRF는 시료에 X-ray를 조사하여 분석 시료를 여기 시킨 후 시료에서 발생하는 특성 X선을 분석하여 목적 원소의 농도를 측정하는 비파괴 분석방법으로 동위원소 분석은 불가능하나 에어필터, 파우더 타입, 액체 시료 등 시료의 매질에 따른 적용성이 우수하고 시료의 준비가 간편하며 짧은 분석시간으로 30종 이상의 원소 농도를 ppm에서 % 수준으로 분석 가능하다는 장점이 있다.

한편, 국내 소비자들의 건강에 대한 관심이 늘어나면서 친환경제품, 기능성 건강 제품들의 개발이 급격히 이루어지고 있다. 특히 음이온, 원적외선 등 미약 방사선이 항암, 항균, 자기치료 등의 효과가 있다고 광고하면서 이와 관련된 많은 가공제품들이 등장하고 있다.<sup>11</sup> 그러나 음이온, 원적외선 등의 건강 기능에 대한 효과 및 효능에는 과학적 근거가 부족하며 제품의 제조과정에서 사용되는 원료물질의 관리 또한 어려운 실정이다. 대부분의 음이온 및 원적외선을 방사하는 가공제품에는 토르말린, 벤토나이트, 맥반석, 게르마늄 등 천연 광석물질이 사용되는데 가공제품 제조 시 모나자이트, 지르콘 등에 존재하는 천연방사성핵종이 가공제품 내에 함께 유입 될 수 있다. 미국의 원자력규제위원회(NRC)에서는 음이온 제품에 천연방사성핵종이 함유되어 있음을 공고하고 있으며 해당 제품 취득 시 폐기를 권고하고 있다.<sup>12</sup> 또한 국내의 보고서에 따르면 음이온 기능성 가공제품에 대한 조사 결과, 천연방사성핵종이 함유된 원료를 사용하고 있는 것으로 나타났다.<sup>13</sup> 따라서 국민의 안전성 확보를 위해 신속하고 정확한 방법으로 시장에 유통되는 가공제품의 방사능 농도를 분석하고 제품의 결함 유무를 판단하여 근원적인 문제를 해결하는 것이 시급하다.<sup>14-15</sup> 생활 주변 방사선의 체계적이고 고도화된 안전관리를 위해서는 원료물질에서부터 가공제품까지 천연방사성핵종 함유 물질의 전 과정에 대한 관리 및 규제가 필요하며 신속 스크리닝을 이용한 방사성 물질의 검출 및 정밀 분석이 필수적이다.<sup>16</sup>

따라서 본 연구에서는 신속 스크리닝 목적으로 ED-XRF를 이용하고 정밀분석 목적으로 ICP-MS를 이용하여 생활주변 가공제품군 중 건축자재 및 생활제품 중의 천연방사성핵종의 농도를 분석하고 두 분석법간의 결과를 비교 평가하였다. 분석법의 유효성 평가를

위해 인증표준물질(Certified Reference Material) 5종을 사용하였으며 국내의 천연방사성핵종 함유 가능성이 있는 제품 중 타일, 시멘트, 페인트, 벽지, 석고보드와 같은 건축자재 47종, 건강제품, 섬유제품, 광물질 등과 같은 생활밀착형 제품 47종을 선정하여 U과 Th의 방사능 농도를 분석하고 분포 특성을 평가하였다. 또한 ED-XRF와 ICP-MS의 분석 결과 비교를 통해 ED-XRF를 이용한 신속 스크리닝의 적용성 평가 및 ICP-MS를 이용한 정성, 정량분석법의 유효성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. 시료의 선정

본 연구에서는 ED-XRF와 ICP-MS를 이용한 시료 농도 분석결과와 유효성 평가를 위해 시료와 유사한 매질의 인증표준물질을 사용하였다. 사용된 인증물질은 NIST (National Institute of Standard and Technology) SRM (Standard Reference Materials) 2709a (San Joaquin soil), 1646a (Estuarine sediment), 1633c (Trace Elements in Coal Fly Ash), 600 (Bauxite, Australian-Darling Range) 과 BCS (Bureau of analyzed samples LTD.) 388 (Zircon) 이다. 천연방사성물질의 방사능 농도 평가를 위한 실제 시료는 94종으로 현재 시중에 판매되고 있는 제품들을 선정하여 건축자재와 생활제품으로 분류하였다. 건축자재는 타일 21종, 시멘트 17종, 페인트 5종, 벽지 2종, 석고보드 2종으로 총 47종이며 생활제품은 정수 필터, 세라믹 볼, 음이온발생기 등의 건강제품(Health)으로 홍보되는 것들과 매트, 패드, 팔찌, 목걸이, 비누, 입욕제, 안대, 속옷, 베개 등의 피부밀착형 제품(Body)으로 총 47종이다(Fig. 1 참조).

### 2.2. 실험장비

본 연구에서 사용된 ED-XRF (Xepos HE, SPECTRO, Germany)는 텅스텐 양극의 X-선 발생튜브를 사용하고 있으며 목적원소에 따라 최대 8개의 secondary target을 선택 후 펠티어 냉각 방식의 SDD (Silicon drift detector) 검출기를 이용하여 분석할 수 있다. 측정은 제조사에서 환경/광물 시료 측정용으로 제공하는 Geochemistry trace powder method를 이용하였으며 다음의 Table 1에 목적원소 및 검출을 위한 secondary target, 전압, 전류, 분석시간 등 분석조건을 정리하였다.

건축자재 및 생활제품은 시료 구성성분에 따른 매질 및 배경스펙트럼의 차이가 존재하며 이러한 요인



Fig. 1. Processed product samples in the domestic market.

Table 1. Analytical conditions of ED-XRF

Elements	kV/mA	Secondary target	Measurements time (sec)
Zr, Mo, Rh, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Ce	60.0/0.46	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600
K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn	25.0/1.60	Co	500
Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb, Th, U	40.0/1.00	Mo	500
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl	20.0/2.00	Pd	300

이 분석 시 오차를 발생시킬 수 있으므로 보정이 필요하다. 사용된 분석법에는 시료의 매질효과와 보정을 위하여 약 25종의 다양한 표준시료를 대상으로 컴프턴 산란과 레일리 산란율의 비를 분석하고 질량감쇠 계수를 결정하여 보정되었으며 컴프턴 피크에 따른 전체 스펙트럼의 계수율을 보정하는 알고리즘이 적용되었다. U, Th의 ED-XRF 측정 시 Rb, Sr 등 인접 피크에 의한 영향을 많이 받게 되는데 특성에너지에 대한 인접 피크의 영향은 각 특성 피크를 정량하고 목적원소의 피크에서 타원소의 피크를 감해주는 방식으로 피크분리를 수행하였다. 이러한 X-선의 획득 및 보정, 분석은 X-Labpro 프로그램을 이용하여 자동으로 수행되었다.<sup>17-18</sup>

본 연구에서 ICP-MS 측정을 위한 전처리 방법은 알칼리 용융법(alkali-fusion)이 사용되었다. 알칼리 용융법은 습식산화법으로 완전 분해되지 않는 silicates, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, phosphate, carbide 등의 난용성 염을 포함하는 토양, 암석 등의 시료에 적용될 수 있는 방법으로서 난용성, 불용성 염을 산성 또는 알칼리성 용제와 고온에서 반응시켜 가용성 염으로 변환하는 반응을 이용한 전처리법이다. 알칼리 용융법은 시료의 완전 분해, 빠른 분해 시간, 적은 시료 오염 등의 장점이 있으나 시료의 용융 과정에서 과량의 용제를 사용하기 때문에 산성 용액에 용해된 시료의 매질이 매우 복잡해지는 단점이 존재한다. 본 연구에서는 시료의 용융과 용액화가 자동으로 이루어지는 자동용융장치

Table 2. Analytical conditions of quadrupole ICP-MS

Parameter	Value
Plasma power (W)	1550
Plasma torch	Quartz, single piece
Spray chamber	Quartz, cyclonic
Nebulizer	Borosilicate glass
Nebulizer gas flow ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0.99
Coolant gas flow ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	14
Auxiliary gas flow ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0.80
Uptake time (s)	60
Wash time (s)	60
Internal standard	$^{187}\text{Re}$
Method detection limit	$^{232}\text{Th}$ 0.005 ng/mL
	$^{238}\text{U}$ 0.001 ng/mL

(K2 prime, Katanax<sup>TM</sup>, Canada)를 이용하여 알칼리 용융을 수행하였다.<sup>19-21</sup>

ICP-MS를 이용한 천연방사성핵종 농도를 분석을 위해 quadrupole-ICP-MS (iCAP-RQ, Thermo fisher scientific, Germany)를 이용하였다. 시료도입부, 검출기 등의 ICP-MS 분석 조건은 다음의 Table 2에 나타내었으며, 시료의 ICP-MS 주입 전 setup 및 tuning solution을 이용하여 분석 조건을 최적화하고 분석을 수행하였다.<sup>22</sup>

### 2.3. 전처리 및 분석방법

본 연구에서는 ED-XRF와 ICP-MS 분석 방법에 대한 정확도와 정밀도 평가를 위해 시료와 매질이 유사한 토양, 암석, ash, 보크사이트, 지르콘 등의 인증표준물질에 대한 U와 Th의 분석을 수행하였다. 각 인증표준물질 시료는 각 3개의 복제시료를 제작하여 분석을 수행하였다. 다음의 Fig. 2에 본 연구에서 수행된 시료의 전처리 방법 및 분석과정을 나타내었으며 시료를 건조, 회화, 체분리 등의 전처리를 수행하여 제작된 분석 시료를 ED-XRF로 U와 Th를 측정 한 후 알칼리 용융법을 이용하여 용해 후 ICP-MS로 U와 Th를 분석하는 과정을 거쳤다.

본 연구에서 선정된 시료는 제품군에 따라 형상이 다르기 때문에 ED-XRF와 ICP-MS 측정을 위한 시료 형태로 전처리가 필수적으로 동반된다. 분석시료는 105 °C에서 5시간 이상 건조하여 수분을 제거하고 550 °C에서 5시간 이상 강열하여 유기물의 함량을 측정하였으며 전처리 후 각 시료의 유기물함량을 계산하여 최종 방사능 농도의 환산에 적용하였다. 건축자재 중 타일은 토양을 원료물질로 사용함으로써 유기

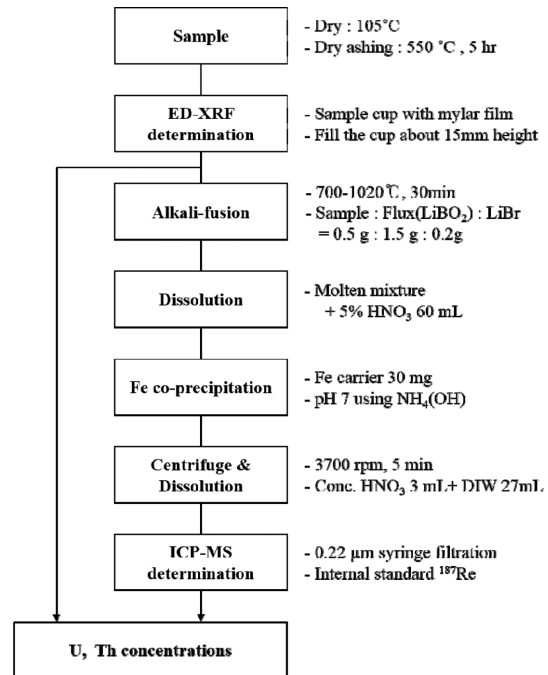


Fig. 2. Schematic diagram of analysis procedure for the NORM samples.

물함량이 0.2% 이하의 수준이었으며 시멘트는 약 1.5% 이하의 수준을 보였다. 석고보드의 유기물 함량은 약 20%, 벽지는 60~70% 수준의 유기물 함량을 보였다. 특히 페인트의 경우 석유화학공정의 유기탄소 및 안료 등을 원료물질로 사용함으로써 유기물 함량이 약 60~80%로 가장 높은 수준을 보였다. 한편 생활제품은 제품의 용도에 따라 섬유제품, 토르말린 및 게르마늄 등의 광물질, 음이온 및 원적외선 관련 가공제품 그리고 머드제품 등으로 시료의 매질이 다양하며 재질에 따른 다양한 유기물 함량을 보였다. 섬유제품은 내의류, 복대, 마우스패드 등을 포함하여 유기물 함량이 약 60~99%의 수준으로 매우 높았으며 토르말린 및 게르마늄 등의 광물질, 세라믹 및 금속 제품은 유기물함량이 약 10% 이내의 수준을 보였다. 회화된 분말형태의 시료는 균질하며 표면적 증가로 인해 반응성이 좋고 알칼리 용융(alkali-fusion)시 완전한 분해가 가능해진다. 따라서 상대적으로 큰 부피를 가진 분석시료는 파쇄 후 디스크 분쇄방식 milling machine (8530 Enclosed Shatterbox, SPEX SampePrep, USA)을 이용하여 분쇄하였으며, 120번 표준 실험체로 106 µm 이하의 입자로 분리하였다. 회화 분쇄 후 건조된 시료는 클린 후드 내에서 mylar 필름을 부착한 원통형의

플라스틱 시료컵(φ32 mm)에 높이 약 15 mm 정도로 옮겨 담아 ED-XRF 분석용 시료로 준비하고 약 30분 동안 He 가스를 충전하여 3 회 반복 측정하였다.

알칼리 용융은 시료와 용제(LiBO<sub>2</sub>, XRF scientific Limited, Australia)를 1:2의 비율로 백금도가니(Pt 95 %, Au 5 % 합금)에 넣고 각 시료의 용융정도에 따라 시료와 용제의 양을 조절하였으며, 박리제(LiBr, XRF scientific Limited, Australia)를 첨가하여 백금도가니로부터 용융물(Molten flux)을 완전히 분리하였다. 용융물은 5 % HNO<sub>3</sub> 60 mL에 넣고 80 °C에서 30분 이상 가열 교반 시키면서 완전히 용해시켰다. 알칼리 용융으로 준비된 용액의 복잡한 매질을 단순화하고 목적 핵종을 농축시키기 위하여 철공침법(Fe co-precipitation)을 이용하였다. 철공침법 시 용액화 된 시료에 Fe(III) carrier 30 mg을 넣고 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 pH 7로 조정 한 후 3700 rpm에서 5분 동안 원심분리하였으며 상등액은 버리고 침전물만 65 % HNO<sub>3</sub> 3 mL에 용해하였다.<sup>23</sup> 용해 된 시료는 초순수를 채워 전량을 약 30 mL로 표충하고 칭량하였으며 10 mL vial에 시료를 2 % HNO<sub>3</sub>으로 100~1000 배 희석하여 약 3 ppb의 수준으로 맞춰서 ICP-MS 분석용 시료로 하였다. 내부 표준물질로서 <sup>187</sup>Re를 2 µg·L<sup>-1</sup>가 되도록 첨가하였다. ICP-MS를 이용하여 <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th 측정 시 필요한 검량선 작성용 표준용액은 10 µg·mL<sup>-1</sup>의 U과 Th의 단일 원소표준용액(INORGANIC™, USA)을 희석 및 혼합하여 0.5, 1, 2.5, 5 µg·L<sup>-1</sup>의 범위로 제작하였다. 제조된 분석용 시료 및 검량선 작성용 표준용액은 0.22 µm syringe filter로 필터링한 후 ICP-MS에 주입되었다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. ED-XRF 및 ICP-MS 분석법 유효성 평가

분석방법에 대한 유효성 평가(method validation)는 시료 전처리 및 측정 결과에 대한 신뢰성 확보를 위해 수행하게 되며 인증표준물질들을 이용하여 시료 준비 및 측정, 분석 결과 처리의 전과정에 대한 분석 방법의 적합성을 평가하는 중요한 항목이다. 분석 시험방법의 유효성 평가는 인증표준물질의 해당 원소에 대한 인증값과의 근접성을 평가하는 정확도와 정밀도 평가와 다양한 매질에 대한 적용성을 평가하는 선택성(selectivity), 둔감도(ruggedness) 평가, 그리고 불확도 평가를 주요 요인으로 포함한다. 본 연구에서는 분석 유효성 평가 항목 중 측정치의 참값에 대한 접근도를 나타내는 분석 정확도[(experimental value-certified

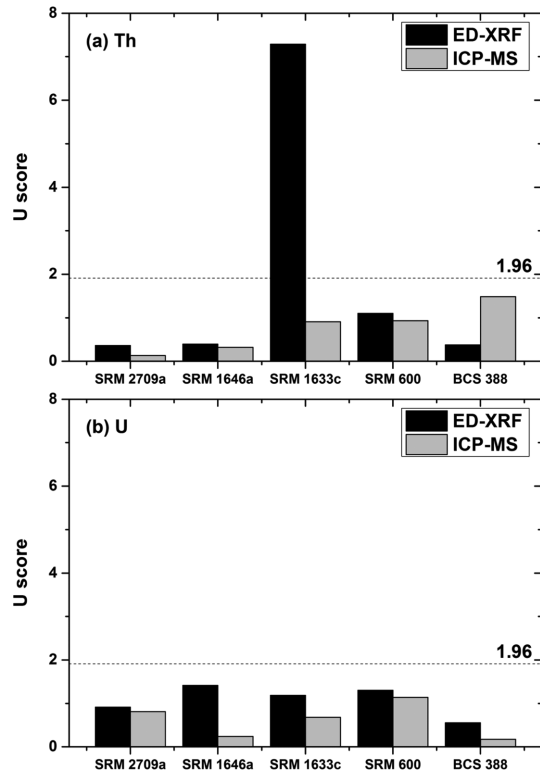


Fig. 3. U-test results of U and Th determination for the various CRM samples.

value)/certified value, %)와 정밀도(standard deviation/mean of experimental value, %)를 다양한 매질의 인증표준물질 5 종에 대하여 평가하였다. 또한 통계적 방법을 통해 분석값의 인증값에 대한 진도(trueness)를 평가하는 지표인 U-test 결과를 Fig. 3에 나타내었다. U-score는 분석값과 인증값의 차이를 인증값과 측정값의 불확도를 통합한 값으로 나누어 주어 계산하였다. U-score 값이 1.96 이하일 때 분석값이 통계적으로 신뢰성 있는 결과로 평가할 수 있다.<sup>24,25</sup> 인증값이 제시되지 않은 SRM 600의 경우  $\alpha$ -spectrometer 분석 결과를 이용하였고, 인증값의 불확도가 주어지지 않은 경우에는 인증값의 5 %를 상대확장불확도로 가정하고 U-score 값을 계산하였다. ED-XRF 분석결과에 대한 불확도는 반복분석에 따른 변동과 기기 안정성, 검량선의 직선성을 주요 불확도요인으로 산정하였으며, ICP-MS 분석 결과의 불확도는 시료의 용융 회수율, 측정시료의 희석, 검량선 작성에 따른 오차 요인 및 ICP-MS 농도 측정의 안정성을 주요 요인으로 산정하여 계산하였다.

Table 3. Accuracy and precision of ED-XRF and ICP-MS with various certified reference materials

CRM	Element	Certified value Mean $\pm$ unc. <sup>a</sup>	Experimental result (mg/kg)						
			ED-XRF			ICP-MS			$\alpha$ -spectrometer <sup>c</sup>
			Mean $\pm$ SD (1s)	RE (%)	RSD (%)	Mean $\pm$ SD (1s)	RE (%)	RSD (%)	Mean $\pm$ SD (1s)
SRM 2709a (San Joaquin Soil)	Th <sup>b</sup>	10.9 $\pm$ 0.2	10.67 $\pm$ 0.31	-2.1	2.9	11.08 $\pm$ 0.68	1.7	6.1	10.01 $\pm$ 0.49
	U <sup>b</sup>	3.15 $\pm$ 0.05	3.53 $\pm$ 0.21	12.2	5.9	3.38 $\pm$ 0.14	7.3	4.2	3.35 $\pm$ 0.29
SRM 1646a (Estuarine Sediment)	Th <sup>b</sup>	5.8	5.53 $\pm$ 0.31	-4.6	5.5	5.68 $\pm$ 0.12	-2.1	2.1	5.14 $\pm$ 0.34
	U <sup>b</sup>	2.0	1.60 $\pm$ 0.10	-20.0	6.3	2.05 $\pm$ 0.03	2.7	1.2	1.93 $\pm$ 0.09
SRM 1633c (Trace Elements in Coal Fly Ash)	Th	23.0 $\pm$ 0.4	19.97 $\pm$ 0.06	-13.2	0.3	23.64 $\pm$ 0.29	2.8	2.1	21.25 $\pm$ 1.47
	U	9.25 $\pm$ 0.45	11.47 $\pm$ 0.91	24.0	7.9	8.73 $\pm$ 0.31	-5.6	1.2	10.62 $\pm$ 0.51
SRM 600 (Bauxite)	Th	-	126.8 $\pm$ 0.78	-	0.6	124.9 $\pm$ 1.27	-	1.0	113.2 $\pm$ 12.3
	U	-	9.40 $\pm$ 0.26	-	2.8	9.60 $\pm$ 0.23	-	2.4	10.67 $\pm$ 0.82
BCS 388 (Zircon)	Th	158.6 $\pm$ 20.0	151.0 $\pm$ 1.04	-4.8	0.7	168.7 $\pm$ 1.78	6.4	1.0	149.9 $\pm$ 17.04
	U	288.3 $\pm$ 40.0	266.1 $\pm$ 1.54	-7.7	0.6	298.9 $\pm$ 22.8	3.7	7.6	239.9 $\pm$ 43.07

<sup>a</sup>Expanded uncertainty with the coverage factor of 2 (approximately 95% confidence)

<sup>b</sup>Reference/information value

<sup>c</sup> $\alpha$ -spectrometer measurement in our laboratory

다음의 Table 3에 본 연구에서 분석한 인증표준물질의 인증값과 ED-XRF 및 ICP-MS 농도 분석 결과를 비교하여 나타냈으며 정확도와 정밀도를 나타내는 상대오차와 상대표준편차를 동시에 표기 하였다. 또한 실험실 내부품질 관리를 위해 사용된  $\alpha$ -spectrometer를 이용한 분석 값을 추가하여 비교하였다.  $\alpha$ -spectrometer 분석 결과는 인증표준물질의 U, Th 동위원소를 실험실 내부품질 관리 절차에 따라 주기적으로 반복하여 실험한 결과(n > 15)이며 U, Th의 동위원소 분석은 알칼리 용융과 추출크로마토그래피를 이용한 분리-정제법, 전기전착하여 측정시료를 준비한 후  $\alpha$ -spectrometer를 이용하여 측정한 결과이며 화학 수율의 보정을 위해  $^{232}\text{U}$ ,  $^{229}\text{Th}$  추적자를 사용하였다.  $\alpha$ -spectrometer를 이용한 인증표준물질의 분석결과는 U, Th 모두 대체적으로 인증값과 유사한 범위에서 나타나고 있었다. 그러나  $\alpha$ -spectrometer를 이용한 분석법은 분리, 정제, 전착과정이 복잡하고 인력이 많이 투입되어야 하며, 측정 시간이 대부분 200,000초 이상이 요구되는 분석법으로 신속 스크리닝과 반복분석의 목적에 대해 적용성이 좋지 않은 단점이 있다.<sup>26</sup>

Table 3에 나타난 바와 같이 ED-XRF 분석법 및 ICP-MS 방법을 이용한 인증표준물질 분석 결과는 전체적으로 상대오차  $\pm 30\%$  이내, 상대표준편차  $10\%$  이내의 결과를 나타내었다. ED-XRF를 이용한 Th 분석 결과의 경우, 석탄재 매질의 SRM 1633c를 제외하면 모두  $5\%$  이내의 분석 정확도를 나타내고 있었으

며, 분석 정밀도 역시  $6\%$  미만으로 매우 정확한 분석 결과를 도출하였다. U 분석 결과의 상대오차는 토양 매질의 SRM 2709a, 하천토 매질의 SRM 1646a, 석탄재 매질의 SRM 1633c, Zircon 매질의 BCS 388에서 각각  $12.2\%$ ,  $-20.0\%$ ,  $24.0\%$ ,  $-7.7\%$ 로 나타났으며 보크사이트 매질의 SRM 600의 경우  $\alpha$ -spectrometer 분석 결과와 비교하였을 때 약  $11.0\%$ 로 나타나  $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  미만의 농도 수준에서 분석 정확도가 상대적으로 좋지 않은 것으로 평가되었다. 그러나 모두 분석 결과의 정밀도를 나타내는 상대표준 편차는  $10\%$  이내로 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는  $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  이하의 저 농도 영역에서 시료 매질에 대한 컴프턴 산란, 질량감쇠 등의 매질 효과에 따른 영향으로 판단되며 이러한 불확실성의 보정을 위한 알고리즘의 보완이 필요한 것으로 사료된다. 그러나  $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  이하의 U과 Th 농도 수준은 대부분 관리 기준의 최저하한치인  $1.0\text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 에 약 10 배 이하의 방사능 농도 수준이므로 분석시료의 스크리닝에 대한 적용성은 충분히 확보되는 것으로 판단된다. 그러나 ED-XRF를 이용하여 U과 Th를 분석할 때, 인접피크와의 간섭은 중요한 문제가 될 수 있으며 연구 대상 시료 중 Zr 계열의 경우 U, Th에 인접한 에너지 영역에서 신호를 나타내기 때문에 정량분석을 어렵게 한다. 이 경우 X선 튜브의 관전류를 낮추어 Zr 신호의 크기를 줄여 U, Th 피크와의 간섭을 최소화 할 수 있다. 그 결과 인증표준물질 중 Zr 계열 시료(BCS 388)의 측정 정확도와 정밀

도는 5% 수준으로 확보할 수 있었다. 또한 Rb, Sr, Fe 등의 특성 피크 중첩에 의해 분석 결과에 영향을 미칠 수 있으며 특히 Rb를 많이 함유한 시료는 Rb 피크와 U 피크의 중첩에 따라 분석 결과가 과대평가되거나 검출한계가 높아 질 수 있다.<sup>17</sup>

반면, ICP-MS를 이용한 분석 결과의 경우 U, Th의 모든 분석 값에서 8% 이내의 분석 정확도와 정밀도를 나타내고 있었다. 이러한 결과는 알칼리 용융을 이용하였을 때 토양, 하천토, 석탄재와 같은 환경시료와 비중이 매우 높고 결합력이 강하여 일반 산분해법으로 용해하기 어려운 보크사이트, 지르콘과 원료물질 매질에 대해서도 완전한 분해가 가능한 것을 알려주고 있으며 ICP-MS 측정에도 U, Th의 분석에 매질에 따른 영향이 없음을 나타낸다. 따라서 본 연구에서 적용한 알칼리 용융과 ICP-MS 분석법을 이용한 U, Th의 측정방법은 시료의 완전 용해와 저농도 영역에서도 정밀 측정이 가능함을 보여주고 선택성과 둔감도가 우수하여 대부분의 매질에서 분석 적용성이 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 U-score 분석 결과를 U와 Th을 분리하여 나타내었다. U-score 계산 결과, ED-XRF으로 분석한 SRM 1633c의 Th의 분석 결과를 제외하면 모두 1.50 미만의 U-score 값을 나타내었다. 이러한 평가 결과는 대부분의 인증표준물질 분석 결과가 통계적으로 유의한 수준인 것을 보여주고 있으며 따라서 시료의 전처리거 거의 없으며 측정시간이 30분 정도로 매우 신속하게 고농도의 U, Th 농도를 측정할 수 있는 ED-XRF의 신속 스크리닝에 대한 적용성은 매우 우수한 것으로 판단된다.

### 3.2. 실제 시료를 이용한 ED-XRF 및 ICP-MS 농도 분석 결과 비교

실제 시료는 제품군이 다양하기 때문에 각기 다른 회화율을 갖으며 회화 시 유기물의 함량에 따라서 회분은 고농도로 농축 된다. 건축자재 및 생활제품의  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  방사능 농도를 구하기 위해서 ED-XRF 및 ICP-MS를 이용한 회화 후 남은 회분의 핵종 질량농도( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )와 시료별 회화율을 적용하여 다음의 식에 따라 방사능농도( $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ )단위로 변환할 수 있다.

$$m = \frac{A \times M \times t_{1/2} \times R_{\text{ash}}}{\ln 2 \times N_A}$$

여기서 A는 방사능농도(activity, Bq), M은 물질량

(molar mass, g),  $t_{1/2}$ 는 반감기(half-life, s),  $R_{\text{ash}}$ 는 회분률,  $N_A$ 는 아보가드로수(Avogadro's number)이며 m은 분석 핵종의 질량(mass of analyte)을 나타낸다. 본 연구에서 분석한  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ 의 질량 농도 값은 각각 12.44,  $4.069 \text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$ 의 변환인자를 이용해서 방사능 농도로 변환 할 수 있다.

한편, ICP-MS의 정량 분석 시 시료의 농도는 검량선 작성 표준용액의 농도 범위 내에 위치해야 하므로 적정 농도 수준으로 맞추기 위해서 희석배수 결정이 필수적이다. 또한 고농도의 시료가 ICP-MS 장비로 유입 될 경우, 장비의 오염에 따른 손상 및 메모리 효과로 인해서 분석 결과의 신뢰성이 확보될 수 없다.<sup>27</sup> 따라서, ICP-MS 분석용 시료 제작을 위한 희석배수는 ED-XRF를 이용해서 대략적인 농도 수준을 파악한 후 결정하였다.

다음의 Fig. 4에는 본 연구에서 평가한 94종의 실내 건축자재 및 생활제품 시료 중 ICP-MS를 이용하여 분석된  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 의 방사능 농도를 시료별로 나타

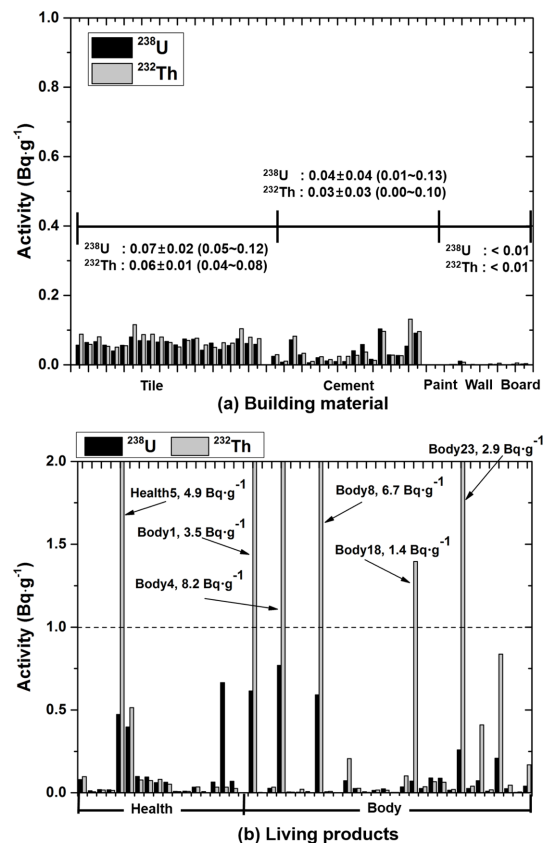


Fig. 4. Distribution of  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  activity in building materials and living product.



내었다. 타일, 시멘트, 페인트, 벽지, 석고보드와 같은 건축자재는 대부분 토양 및 암석을 기반으로 기능성 암석, 회분, 화학공정 중 부산물 등과 같은 원료물질을 조합하여 생산되기 때문에 토양 및 암석 중 천연 방사성핵종의 농도와 유사한 농도 수준을 가질 것으로 평가된다. 본 연구에서 47종의 건축자재 시료를 평가한 결과,  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 에서 각각 최대  $0.13 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $0.10 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 로 나타나 관리 기준인  $1.0 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  보다 매우 낮은 수준으로 평가되었다. 세부적으로 21종의 타일 시료는  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 에서 각각  $0.07\pm 0.02 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $0.06\pm 0.01 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 농도 범위이며 이러한 농도 분포는 질량농도로 환산할 때 우라늄 약  $6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 토륨 약  $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 지각과 비슷한 수준의 농도 분포이다. 17종의 시멘트의 경우  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 에서 각각  $0.04\pm 0.04 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $0.03\pm 0.03 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 농도 범위로 국내외 선행 연구결과( $^{238}\text{U}$ :  $0.057 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $0.020\sim 0.218 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $^{232}\text{Th}$ :  $0.035 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $0.008\sim 0.220 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ))의 평균값과 비슷한 수준을 나타내었다.<sup>28-31</sup> 페인트, 벽지 및 석고보드의 기타 건축자재의 경우  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  방사능 농도는 모두  $0.01 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  미만으로 상대적으로 낮은 수준의 방사능 농도를 나타내었다. 특히 석고보드의 경우 인산석고가 원료로 사용되면 상대적으로 고농도의 U과 Ra(방사성 기체 라돈의 전구 핵종)이 존재할 수 있으며 또한 황산을 사용하는 화학처리 공정상, 석고보드에서 Ra농도가 U농도보다 높게 나타날 수 있다. 따라서 석고보드와 같은 제품의 경우 감마핵종분석을 이용하여 Ra의 농도까지 확인해야 할 필요가 있다.

반면, 건강제품(Health)와 피부밀착형 제품(Body)로 구분된 생활제품의 경우, 원료물질의  $1.0 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 관리 기준을 초과하는 방사능 농도를 나타내는 제품이 47종 중 6개로 나타났다. 이러한 제품은 방사능 농도가 매우 높지만 생방법에서 규정하는 가공제품의 부적합 판정은 선량평가 결과(연간  $1 \text{ mSv}$ )를 기반으로 결정되기 때문에 가공제품의 사용목적 및 폐탄을 고려하여 시나리오가 작성되고 피폭선량이 평가되어야 한다.

본 연구에서 분석된 47종의 생활제품 시료 중  $^{238}\text{U}$ 의 방사능 농도는  $0.11\pm 0.19 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 이며 입욕제 제품에서 최대  $0.77 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 로 나타났지만  $1.0 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 을 초과하는 제품은 없었다. 그러나,  $^{232}\text{Th}$ 의 방사능 농도는  $0.66\pm 1.75 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 농도 범위로 상대적으로 매우 높은 수준이었으며 음이온 효과를 내세운 입욕제, 패치, 안대, 벨트 제품류에서  $1.4\sim 8.2 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 고농도로 나

타났다. 생활제품을 세부적으로 나누었을 때, 정수 필터, 세라믹 볼, 음이온발생기 등의 건강제품(Health)으로 홍보되는 제품의  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$  농도는 각각  $0.13\pm 0.19 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $0.35\pm 1.2 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 농도 범위이며 건강증진용 여과제품(세라믹볼 사용)에서 최대  $4.9 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의  $^{232}\text{Th}$  농도를 나타내었다. 매트, 패드, 팔찌, 목걸이, 비누, 안대, 속옷, 베게 등의 피부밀착형 제품(Body)은  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 에서 각각  $0.10\pm 0.20 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $0.83\pm 2.00 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 농도 범위이며 입욕제에서 최대  $8.2 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 의  $^{232}\text{Th}$  농도를 나타내었다. 따라서 제품의 형상과 마감에 따라 방출률이 달라지지만  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 의 붕괴핵종인  $^{222}\text{Rn}$ 과  $^{220}\text{Rn}$ 이 필연적으로 발생될 가능성이 있다. 한편,  $0.1 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  이상의 방사능 농도를 갖는 모든 생활제품에서는  $^{238}\text{U}$ 보다  $^{232}\text{Th}$ 의 농도가 높게 나타나고 있었으며 이러한 결과는  $^{232}\text{Th}$  농도가 상대적으로 매우 높은 모나자이트, 토르말린 등의 물질을 원료가 첨가되었을 가능성이 있다. 일반적으로 모나자이트의 경우,  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 의 방사능 농도비가 1:10으로 알려져 있으며 본 연구에서 분석된 가공제품 시료 중  $1.0 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 을 초과하는 시료들은  $11.5\pm 4.6$ 의 방사능 농도비( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ )를 나타내고 있었다. 반면, 건축자재와 낮은 방사능 농도를 갖는 생활제품의 경우는  $1.6\pm 1.6$ 의 방사능 농도비( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ )를 나타내고 있었다.

생방법에 규정된 가공제품은 원료물질 또는 공정부산물물을 이용하여 제조된 모든 물질을 대상으로 한다. 생방법에서 규정된 가공제품의 종류와 수량은 방대하며 일반인의 생활과 밀접한 관련이 있기 때문에 방사선 피폭의 최소화를 위해 많은 수량의 제품에 대한 분석이 이루어져야 한다. 따라서 가공제품에 대한 신속분석은 사용자의 방사선 위해 방지를 위해 매우 중요한 역할을 할 수 있다. 가공제품 중  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 의 정밀분석을 위해 사용되는 ICP-MS 분석법은 회화된 시료의 용해와 측정용 시료의 제작, ICP-MS 측정의 전 과정에서 숙련된 인력과 고가의 장비, 처리 시간이 요구되는 단점이 있다. 그러므로 일정 수준 이상의 농도, 즉 관리기준의 10 배 이하의 농도( $0.1 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ )에서 비교적 정확하고 신속하게 평가할 수 있는 신속분석 방법으로 ED-XRF는 적용성이 매우 뛰어난 것으로 판단된다. 본 연구에서는 이러한 ED-XRF의 신속분석에 대한 적용성을 평가하기 위하여 가공제품 중  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 의 방사능 농도를 ED-XRF를 이용하여 분석하였으며 동일시료에 대해 정밀분석법으로써 ICP-MS 분석이 수행되었다. 두 방법을 이용하여 분석된 결과는 다음의 Fig. 4와 Fig. 5에 건축자재와 생활제품으

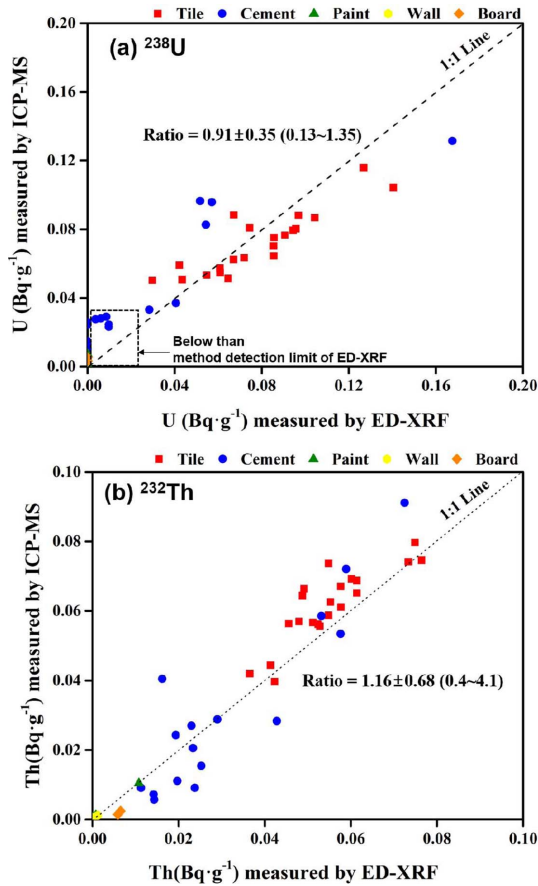


Fig. 5. Comparison results between ED-XRF and ICP-MS for the  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in building materials.

로 각각 구분하여 나타내었다.

다음의 Fig. 4에 나타난 바와 같이 건축자재 시료에 대한 ED-XRF와 ICP-MS 측정값을 비교한 결과,  $^{238}\text{U}$ 의 경우 두 분석법의 농도비(ICP-MS/ED-XRF)는  $0.91 \pm 0.35$  (0.13~1.35),  $^{232}\text{Th}$ 의 경우  $1.16 \pm 0.68$  (0.4~4.1)로서 두 분석법의 결과는 선형관계를 나타내었다. 또한 Fig. 5에 나타난 바와 같이 생활제품 시료에 대한 두 분석법의 농도비는  $^{238}\text{U}$ 의 경우  $0.92 \pm 0.45$  (0.2~2.4),  $^{232}\text{Th}$ 의 경우  $8.3 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  이내에서  $1.04 \pm 0.45$  (0.4~2.2)로서 역시 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과는  $0.1 \sim 0.5 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  이하의 저농도 방사능 범위와  $1.0 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  이상의 고농도 방사능 범위 모두에서 ED-XRF의 분석 결과는 ICP-MS 정밀 분석 결과와 유사한 결과를 도출할 수 있음을 보여준다. 따라서 ED-XRF를 이용하여 고농도의 방사성 물질을 함유한 가공제품을 신속하게 선별할 수 있을 것으로 판단된다.

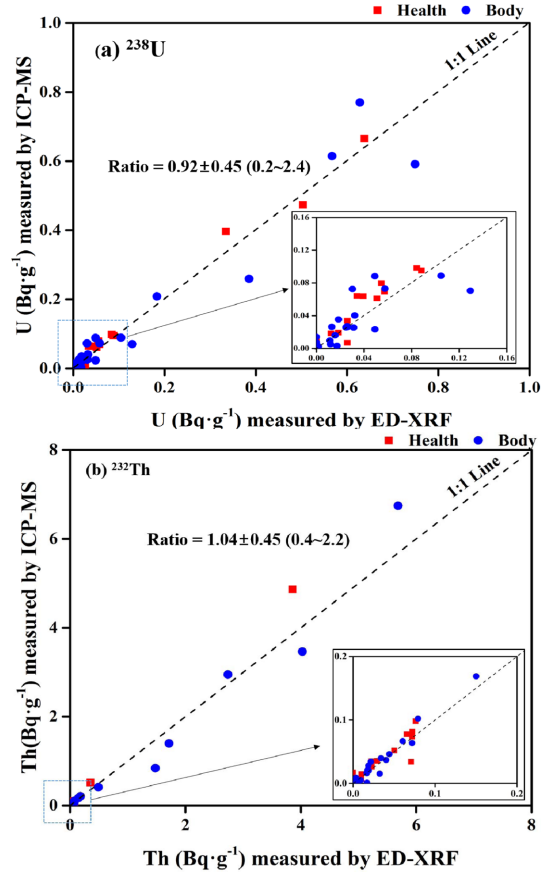


Fig. 6. Comparison results between ED-XRF and ICP-MS for the  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in living products.

#### 4. 결론

본 연구에서는 ED-XRF와 ICP-MS를 이용하여 우리 생활과 밀접한 관련이 있는 실내 건축자재와 생활가공제품 내의 천연방사성핵종 중  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ 의 방사능 농도를 분석하였다. 실제 시료 사용에 앞서 분석전과정의 적합성 및 유효성 평가를 위해 시료와 매질이 유사한 인증표준물질 5종을 사용하였으며 분석값의 인증값에 대한 진도를 평가하는 지표인  $U$ -test를 수행하였다. ED-XRF와 ICP-MS 분석법에 대한 유효성 평가 결과, 상대오차는 전체적으로  $\pm 30\%$  이내의 결과를 보였고 상대표준편차는 약  $10\%$  이내에서 나타났다. 분석 결과는 모두 통계적으로 신뢰성 있는 것으로 나타났다. 따라서 일정 수준 이상의 방사능 농도 범위에서 신속 스크리닝 목적으로 ED-XRF, 정밀 분석 목적으로 ICP-MS를 사용하기에 적합한 것으로

판단된다.

본 연구에서는 ED-XRF의 신속분석에 대한 적용성을 평가하기 위하여 94종의 가공제품 중  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 의 방사능 농도를 ED-XRF를 이용하여 분석하였으며 동일시료에 대해 정밀분석법으로서 ICP-MS 분석이 수행되었다. 두 분석법에서 도출된 결과를 비교하였을 때,  $0.1\sim 0.5\text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  이하의 저농도 방사능 범위와  $1.0\text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  이상의 고농도 방사능 범위 모두에서 ED-XRF의 분석 결과는 ICP-MS 정밀 분석 결과와 선형적인 결과를 나타내었다. 따라서 유통되는 원료물질과 가공제품의 효과적인 관리방법으로서 ED-XRF를 이용하여 다양한 농도 범위의 방사성 물질을 함유한 가공제품을 신속하게 선별할 수 있을 것으로 판단되며 선별된 시료에 대하여 ICP-MS 분석을 이용한 정밀분석이 동반되어야 할 것으로 판단된다.

총 94종의 가공제품을 대상으로  $^{238}\text{U}$ 과  $^{232}\text{Th}$ 의 방사능 농도를 분석한 결과, 타일과 시멘트는 토양 수준의 낮은 방사능 농도를 나타내었으며, 페인트, 벽지, 석고 보드는 타일과 시멘트에 비해 상대적으로 매우 낮은 수준의 방사능 농도를 보였다. 생활제품의 경우, 방사능 농도는 원료물질 관리 기준치인  $1.0\text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 을 초과하는 제품이 47개 중 6개로 나타났으며 방사능 농도의 분포 범위가 매우 큰 것으로 평가되었다.

천연방사성물질을 취급하는 작업종사자 및 최종 가공제품 사용에 의한 일반인의 방사선 피폭을 억제하기 위하여 천연방사성물질의 체계적인 관리가 필요하며 이를 위하여 불특정 다수의 일반 국민이 사용하는 가공제품에 대한 정확한 방사능 농도 분석 자료가 필수적이다. 그러나 방대한 가공제품에 대한 방사능 농도 평가가 현실적으로 매우 어렵기 때문에 신속스크리닝은 유통되는 다양한 가공제품의 관리를 위하여 필수적이다. 따라서 신속스크리닝 목적으로 관리기준치를 초과하는 가공제품을 선별하고 신속하게 평가할 수 있는 신속분석법으로서 ED-XRF는 적용성이 매우 뛰어난 것으로 판단된다.

## References

1. International Commission on Radiological Protection, 'The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection', ICRP Publication 103, 2007.
2. International Atomic Energy Agency, 'Extent of Environmental Contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation', Tech report 419, 2003.
3. A. S. Paschoa, *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 189-196 (1998).
4. Nuclear Safety and Security Commission, No. 14115 (2017.03.30.), Republic of Korea.
5. M. Mola, M. Palomo, A. Penalvar, C. Aguilar, and F. Borrull, *J. Hazard. Mater.*, **198**, 57-64 (2011).
6. F. S. Al-Saleh and G. A. Al-Harshan, *J. Environ. Radioact.*, **99**, 1026-1031 (2008).
7. Y. Y. Ji, K. H. Chung, J. M. Lim, C. J. Kim, M. Jang, M. J. Kang, and S. T. Park, *Appl. Radiat. Isot.*, **97**, 1-7 (2015).
8. A. Papadopoulos, G. Christofides, A. Koroneos, S. Stoulos, and C. Pa-pastefanou, *Appl. Radiat. Isot.*, **75**, 95-104 (2013).
9. H. Tuovinen, D. Vesterbacka, E. Pohjolainen, D. Read, D. Solatie, and J. Lehto, *J. Geochem. Explora.*, **148**, 174-180 (2015).
10. J. L. Mas, M. Villa, H. Hurtado, and R. Garcia-Tenorio, *J. Hazard. Mater.*, **205-206**, 198-207 (2012).
11. Y. S. Kim, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **12**(2), 240-245 (2010).
12. United States Nuclear Regulatory Commission, <http://public-blog.nrc-gateway.gov/2014/07/28/negative-ion-technology-what-you-should-know>, Assessed 28 July 2014.
13. Korea Foundation Of Nuclear Safety, 'Anion-Radioactivity Correlation Analysis Result', 2017.
14. Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), 'Guideline for Ensuring Safety of Raw Materials and Products Containing Uranium or Thorium', 2009.
15. European Commission, Radiation protection 112, 'Radiological Protection Principles concerning the Natural Radioactivity of Building Materials', 1999.
16. J. Niu, P. E. Rasmussen, A. Wheeler, R. Williams, and M. Chénier, *J. Atmos. Environ.*, **44**, 1026-1031 (2010).
17. J. Y. Park, J. M. Lim, Y. Y. Ji, C. S. Lim, B. U. Jang, K. H. Chung, W. N. Lee, and M. J. Kang, *J. Radiat. Prot. Res.*, **41**(4), 359-367 (2017).
18. T. Trojek and T. Čechák, *Radiat. Prot. Dosimetry.*, **164**, 529-532 (2015).
19. I. Croudace, P. Warwick, R. Taylor, and S. Dee, *Anal. Chim. Acta.*, **371**, 217-225 (1998).

20. J. K. Haken, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, **25**, 163-171 (1986).
21. H. E. Carter, P. Warwick, J. Cobbb, and G. Longworth, *Analyst.*, **124**, 271-274 (1999).
22. N. M. Hassan, T. Ishikawa, M. Hosoda, A. Sorimachi, S. Tokonami, Ma. Fukushi, and S. K. Sahoo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **283**, 15-21 (2009).
23. J. M. Lim, H. Lee, C. J. Kim, M. Jang, J. Y. Park, and K. H. Chung, *J. Anal. Sci. Technol.*, **30**(5), 252-261 (2017).
24. C. J. Brookes, I. G. Betteley, and S. M. Loxton, 'Fundamentals of Mathematics and Statistics, Wiley, 1979.
25. M. Seferinoglu, A. Dirican, P. E. Erden, and D. Ericin, *Appl. Radiat. Isot.*, **94**, 355-362 (2014).
26. J. Mantero, M. Lehitane, S. Hurtado, and R. García-Tenorio, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **286**, 557-563 (2010).
27. J. L. Todoli and J. M. Mermet, 'Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry A Practical Guide', 1<sup>st</sup> Ed., Elsevier, 2008.
28. W. Schroeeyers, Z. Sas, G. Bator, R. Trevisi, C. Nuccetelli, F. Leonardi, S. Schreurs, and T. Kovacs, *J. Construc. Build. Materials.*, **159**, 755-767 (2018).
29. N. Ibrahim, *J. Environ. Radioact.*, **43**, 255-258 (1999).
30. Y. H. Cho, C. J. Kim, J. Y. Yun, D. H. Cho, and K. P. Kim, *J. Radiat. Prot.*, **3**, 181-190 (2012).
31. M. Lust and E. Realo, *Proceedings. Estonian. Academy. Sci.*, **61**(2), 107-112 (2012).