

Optimization for I-129 analytical method of radioactive waste sample using a high-temperature combustion tube furnace

Chae-yeon Lee^{1,2}, Jong-Myoung Lim^{1,*}, Hyuncheol Kim¹, Ji-Young Park¹, and Jin-Hong Lee²

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989, Yuseong, Daejeon 34057, Korea

²Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received July 15, 2022; Revised August 30, 2022; Accepted September 1, 2022)

고온연소로를 이용한 방사성 폐기물 내 I-129 정량 분석법 최적화 연구

이채연^{1,2} · 임종명^{1,*} · 김현철¹ · 박지영¹ · 이진홍²

¹한국원자력연구원, ²충남대학교 환경공학과

(2022. 7. 15. 접수, 2022. 8. 30. 수정, 2022. 9. 1. 승인)

Abstract: It is important to determine the concentration of long-lived radionuclides (e.g., ¹²⁹I) in nuclear waste to ensure safety when handling it. To analyze nuclides in a solid sample (e.g., concrete and soil), it is essential to effectively separate and purify the nuclides of interest in the sample. This study reports the comprehensive efforts made to validate the analytical procedure for ¹²⁹I detection in solid samples, using a high-temperature combustion furnace. ¹²⁹I volatilized from the sample collected in 0.01 M HNO₃ solution with a reducing agent (e.g., NaHSO₃) and was rapidly measured by ICP-MS. Analytical conditions, such as pyrolysis temperature and types of mobile phase gas, catalyst, and trapping solution, were optimized to obtain a high recovery rate of spiked ¹²⁹I. Finally, the optimized method was applied for the simultaneous analysis of other volatile radionuclides, such as ³H and ¹⁴C. The performance test results for the optimized method confirmed that the LSC (for ³H and ¹⁴C) and ICP-MS (for ¹²⁹I) measurements, with the separation of volatile nuclides using a high-temperature combustion furnace, were reliable.

요약: 원자력 이용시설에서 발생하는 방사성 폐기물의 처분을 위해서 ¹²⁹I 와 같이 긴 반감기를 지니는 핵종의 농도를 결정하는 것은 매우 중요하다. 특히, 토양과 콘크리트와 같은 고체 시료내의 방사성 핵종들을 분석하기 위해서는 시료 중의 관심 핵종만을 효과적으로 분리하고 정제하는 과정이 필수적이다. 본 연구에서는 고온 연소로를 이용하여 고체 시료 중 ¹²⁹I를 분석하는 절차를 확립하였다. 시료에서 휘발된 ¹²⁹I은 환원제(NaHSO₃)를 첨가한 0.01 M HNO₃으로 포집 되어 ICP-MS로 신속하게 측정할 수 있었다. 이 때, 시료에 첨가한 ¹²⁹I의 회수율을 높이고자 연소온도, 이동상 가스의 종류, 촉매 그리고 포집용액과 같은 연소로 분석 조건들을 최적화하였다. 또한, 본 연구에서 확립된 ¹²⁹I의 분석조건을 다른 휘발성 핵종

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8961 Fax : +82-(0)42-862-3708

E-mail : jmlim@kaeri.re.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.

(^3H , ^{14}C)의 동시분석에 적용할 수 있도록 최적화하였다. 최종적으로 고온 연소로를 사용하여 휘발성 핵종들을 분리한 후, 이들을 LSC (^3H , ^{14}C)와 ICP-MS (^{129}I)로 각각 측정하는 분석 절차의 유효성을 평가하였다.

Key words: I-129, Pyrolysis, Tube-furnace, Method validation, Simultaneous determination

1. 서 론

^{129}I 은 ^{238}U 과 ^{239}Pu 의 핵분열을 통해 생성되는 인공 방사성 핵종으로 핵실험과 원자력발전과 같은 원자력 이용과정에서 자연적으로 생성되는 양보다 상대적으로 많은 양의 ^{129}I 이 환경에 방출되었다.¹ 그 결과, 환경에서 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 의 비율은 원자력 사용 이전의 수준과 비교하였을 때, 10^{-12} 에서 10^{-10} 이상으로 약 100배 증가하였다.² 또한, 원자력발전소 및 원자력이용시설에서는 다양한 방사성 핵종을 포함하고 있는 방사성 폐기물이 대량으로 발생하고 있으며, 그 중 ^{129}I 은 반감기가 1.57×10^7 년으로 매우 길어 환경 잔류성이 크기 때문에 방사성 폐기물의 장기적인 처분 관점에서 중요한 핵종이다. 안정 동위원소 ^{127}I 과 ^{129}I 를 제외한 방사성 동위원소인 $^{123-135}\text{I}$ 은 13 시간에서 59.4일로 반감기가 상대적으로 짧아 장기적인 처분 및 보관의 관점에서 고려 대상이 되지 않는다. ^{129}I 의 국내 방사성폐기물 자체처분을 위한 허용기준농도는 0.01 Bq/g으로 방사성핵종 중 가장 낮은 수준으로 제시되어 있으며³ 중-저준위 폐기물 인도규정에 농도를 규명해야하는 14 가지 핵종(^3H , ^{14}C , ^{129}I , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{55}Fe , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{99}Tc , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{144}Ce 그리고 전알파)⁴에 포함되어 있어 방사능 분석을 통한 특성평가가 필수적이다. 또한, 방사능 분석 결과에 따라 방사성폐기물의 처분 방법이 결정되기 때문에 처분 비용에 영향을 줄 수 있다. 따라서 다양한 방사성폐기물 매질 중의 ^{129}I 을 포함한 방사성 핵종의 정확한 특성평가는 방사성 폐기물 처분을 위한 매우 중요한 과정이며, 신속하고 신뢰성 있는 분석 결과 도출을 위한 분석 방법을 확립하는 것이 중요하다.

일반적으로 감마핵종과 달리 ^{129}I 과 같은 베타 핵종의 분석을 위해서는 용해와 같은 화학 전처리와 각 방핵종을 분리하는 과정이 필수적이다. 따라서 분석 대상 시료로부터 ^{129}I 을 효과적으로 추출할 수 있어야 한다. ^{129}I 의 정량분석을 위해 기존에는 CCl_4 , TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide)등과 같은 용매 추출법이 많이 사용되어왔으며,⁵⁻⁷ I의 산화수 변화를 위해 많은 시약이 사용되므로 매질이 복잡해져 농도측

정을 위해 샘플을 정제하는 과정에서 시간이 많이 소요되고, 분석 회수율이 낮은 단점이 있다. ^{129}I 의 정량 분석을 위한 또 다른 방법으로는 I의 열분해 휘발 특성을 이용한 방법이 있다. 이는 토양이나 고체시료에 존재하는 ^3H , ^{14}C , ^{129}I , ^{36}Cl 과 같은 방사성 핵종을 고온에서 휘발시켜 효과적으로 추출할 수 있는 방법이다.^{2,8-11} 이 방법은 시료에 존재하는 ^{129}I 을 $^{129}\text{I}_2$ 의 가스 형태로 휘발시킨 후 유동가스를 따라 연소로 내 튜브를 통해 이동하면서 최종적으로 포집 용액에서 I⁻ 형태로 흡수시켜 시료에서 대상 핵종을 추출한다. 이 방법은 고온 연소를 통해 분석하고자 하는 순수 핵종만을 추출하고 분리해낼 수 있어 매질이 매우 단순해지게 된다는 큰 장점을 지닌다. 따라서 대부분의 경우 연소 후 별도의 분리나 정제과정 없이 바로 측정이 가능하기 때문에 신속분석이 가능하다.

일반적으로 ^{129}I 의 측정은 저에너지감마스펙트로미터(Low Energy Germanium Detector),^{12,13} 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter),^{14,15} 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer),^{1,5-7,10,11,21-23,25} 중성자방사화분석(Neutron Activation Analysis), 가속기 질량 분석(Accelerator Mass Spectrometry)¹⁶⁻¹⁹ 방법을 이용할 수 있다. ^{129}I 이 ^{129}Xe 으로 베타 붕괴를 하는 과정에서 39.6 keV의 X선을 방출하므로 LEGe를 사용해 측정할 수 있지만, 약 20 mBq 수준으로 검출한계가 매우 높아 낮은 농도의 측정에는 한계가 있다. 한편, ^{129}I 은 반감기가 길어 비교적 비방사능(specific activity)이 6.49×10^{-6} Bq/g로 작기 때문에 방사능 분석보다 질량분석이 유리할 수 있다. 질량 분석 방법 중에서 NAA와 AMS 분석법은 각각 10^{-4} , 10^{-6} mBq 수준의 검출한계를 가지므로 ^{129}I 의 고감도 분석에 많이 사용될 수 있다.¹²⁻¹⁵ 그러나 이 방법은 측정과정이 복잡하며 대형시설이 필요한 고비용의 분석 방법으로 장치 접근성이 떨어지기 때문에 일상분석에서 적용이 어렵다는 단점이 존재한다. 따라서 측정이 간단하며 분석시간이 짧아 신속 분석이 가능하고, 0.04~0.1 mBq 수준의 검출한계로 분석이 가능한 ICP-MS를 이용한 측정이 많이 사용되고 있다.^{1,5-7,10,11,17-19,21} 한편, ICP-MS 측정방법 중 $m/z = 129$ 영역에서 질량간

섭물질로 작용하는 ^{129}Xe 와 $^{127}\text{IH}_2$ 의 영향을 피하기 위해 Collision/reaction Cell 내에서 O_2 를 반응시켜 제거함으로써 ^{129}I 의 분석 정확도를 높이는 기법도 존재한다.^{1,18,19}

본 연구에서는 토양 및 콘크리트와 같은 방사성 폐기물 내 휘발성 핵종인 ^{129}I 의 연소방법을 적용한 신속 분석법의 유효성 및 효율성을 평가하고자 하였다. 방사성폐기물 시료를 신속하게 분석하기 위해 고온 연소로와 ICP-MS를 이용한 농도 측정방법을 적용하였으며, 시료의 연소 조건(유동가스 유량, 연소시간, 산화제)에 따른 ^{129}I 의 회수율 변동을 평가하였다. 또한 연소방법을 이용하여 ^{129}I 와 방사성 폐기물 내에 주요 휘발성 핵종인 ^3H 와 ^{14}C 을 동시에 처리-분석하기 위한 연소전처리 및 LSC, ICP-MS를 이용한 측정방법을 최적화하고 방법의 유효성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서는 분석법 최적화 및 배경 수준을 일정하게 유지하기 위하여 해사(sea sand, Samchun pure chemicals co., Ltd., Korea)를 바탕시료로 사용하였다. ^{129}I , ^3H , ^{14}C 의 분석 회수율을 평가하기 위한 추적자로 NIST (National Institute of Standards and Technology, US)와 NPL (National Physics Laboratory, UK)에서 보급하고 있는 각각의 방사성표준용액을 사용하였다. 분석 시료와의 직접비교법을 이용하여 회수율을 평가하였으며, 표준선원은 LSC 측정용 plastic vial에 ^{129}I (NIST 4949C), ^3H (NIST SRM 4927 g), ^{14}C (NPL)을 각각 주입한 뒤 포집용액과 동일한 시약 8 mL와 섬광용액 12 mL를 넣어 제조하였다. ICP-MS측정을 위한 검량선 작성용 ^{129}I 표준용액은 약 5-20 mBq/g (=0.8-3.1 ng/g of ^{129}I)의 범위로 4 개의 농도 단계로 제조하였

다. ^{129}I 과 ^3H 의 LSC 측정 시료 제작을 위해 섬광용액으로 Gold StarTM (Meridian, UK)를, ^{14}C 은 Permaflour[®] E⁺ (PerkinElmer, USA)를 이용하였으며, CO_2 의 포집용액은 Carbo-sorb[®] E⁺ (PerkinElmer, USA)을 사용하였다. 분석에 사용된 액체섬광계수기는 Quantulus 1220 (Perkin Elmer, USA)이며, ^{129}I 의 질량농도 측정은 quadrupole ICP-MS (iCAP-RQ, Thermo Fisher Scientific, Germany)를 이용하였다. 두 분석 기기의 운영조건은 Table 1과 같다. 실험에 사용된 시약은 분석시약 등급으로 sodium hydroxide (Yakuri pure chemicals co., Ltd., Japan), 65 % nitric acid (Merck EMSURE[®] KGaA, Germany), sodium bisulfite (Sigma Aldrich, Germany)이다. 이들은 Cascada (PALL Life Sciences, USA)로 제조된 정제수(18.2 MΩ·cm)를 희석하여 사용하였다. 고온연소로 내의 촉매(catalyst)로 0.5 % Pt-Al₂O₃ (Elemental Microanalysis, UK)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 튜브연소로는 다핵종의 동시분석을 목적으로 자체 제작한 Mini-tube furnace를 사용하였으며, 다양한 온도 프로파일에 따라 연소할 수 있는 시료연소존과 연소 가스의 완전산화를 위한 촉매존으로 구분하였고, 해당 부분에는 촉매를 장착할 수 있다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 연소방법을 이용한 ^{129}I 분석방법의 최적화를 위하여 다음의 Fig. 1에 나타난 바와 같이 다양한 조건의 실험을 수행하였다. ^{129}I 분석방법의 최적화 실험은 연소조건의 설정(Method I), 촉매의 최적량 설정(Method II), 다핵종의 동시분석(^3H , ^{14}C , ^{129}I)을 위한 최적 조건 설정(Method III)으로 크게 분류하였으며, 각각의 방법에서는 세부 조건을 다양하게 설정하여 측정결과의 신뢰성과 회수율을 증대할 수 있는 최적의 분석 조건을 찾고자 하였다. 분석 시료는

Table 1. Measure conditions of LSC and quadrupole ICP-MS

	LSC			ICP-MS	
	Window settings	Value		Parameter	Value
Target nuclide	^{129}I	^3H	^{14}C	RF power	1550 W
Configuration	High energy	Low energy	High energy	Spray chamber	Cyclonic, PFA
Channels	70-500	50-350	50-650	Nebulizer	PFA 400 $\mu\text{L min}^{-1}$
Counting time	10 min	10 min	10 min	Coolant gas flow	14 L min^{-1}
Repeat	3	3	3	Auxiliary gas flow	0.80 L min^{-1}
				Nebulizer gas flow	0.83 L min^{-1}
				Uptake time	60 s
				Wash time	60 s

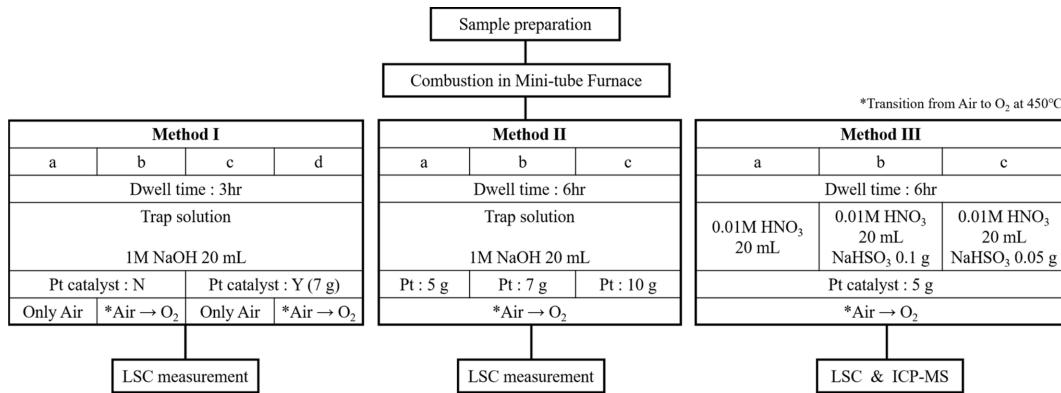


Fig. 1. Schematic of ¹²⁹I Combustion method optimization.

sample boat 위에 해사를 약 3 g 넓게 펼쳐 담은 후, 그 위에 ¹²⁹I 표준용액을 약 0.2 g을 첨가하여 준비하였다. 연소로 촉매 존의 온도를 800 °C로 가열하여 연소가스의 완전산화를 유도하고 sample boat를 장착한 후, 설정된 온도프로파일에 따라 연소하도록 하였다. 토양 및 콘크리트와 같이 유기물함량이 매우 적은 고체 시료의 연소를 위한 온도프로파일은 다음과 같은 4단계로 1) 100 °C 승온-1시간 정치, 2) 250 °C 승온-1시간 정치, 3) 600 °C 승온-1시간 정치, 4) 900 °C-3시간 정치하도록 설정하였다.

2.2.1. 연소조건 설정 (Method I)

¹²⁹I을 효과적으로 추출할 수 있는 최적의 연소조건을 설정하기 위하여 이동상 가스의 종류, 연소 유지 시간, 촉매의 사용유무 등의 연소 조건을 다양하게 설정하였다. ¹²⁹I의 회수율은 연소 후 분석한 ¹²⁹I의 방사능량과 주입한 방사능량을 직접 비교하여 산정하였다. 각 측정 시료는 20 mL plastic vial에 포집용액 8 mL와 섬광용액 12 mL을 섞어 LSC 측정용 시료를 준비하여 10분씩 3회 반복 측정하였다.

기존의 연구들에서는 ¹²⁹I 또는 ¹²⁷I의 포집용액으로 0.5~1% TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide)와 NaOH등의 염기성 용액을 사용해왔다.^{2,10-12} 실제로 I는 NaOH와 같은 염기성 용액에 충분히 포집되는 것으로 알려져 있기 때문에 연소조건 최적화를 위한 초기 실험은 1.0 M NaOH를 사용하였으며, 포집병에 20 mL를 담아 ¹²⁹I이 충분히 흡수될 수 있도록 하였다.

Method I-a와 b는 촉매가 없는 빈 튜브 상태에서의 ¹²⁹I의 회수율을 평가한 것이며, 각각의 실험에서는 완전산화를 위한 O₂의 추가 주입 유무에 따른 회수율의

차이를 평가하였다. 또한 Method I-c와 d는 촉매 약 7 g을 장착한 후 동일하게 이동상 가스의 추가 주입에 따른 회수율의 변화를 평가한 것이다. 각각의 실험은 6개의 시료를 동시에 수행하였으며, 시료연소존의 온도가 450 °C로 상승하였을 때 O₂로 변경하여 주입하고 900 °C에서의 연소시간은 동일하게 3시간으로 하였다.

2.2.2. 촉매의 최적량 설정 (Method II)

0.5% Pt-Al 촉매는 연소로를 사용하여 분석할 경우 발생하는 가스의 완전산화를 유도하기 위하여 사용되며, 고온으로 예열된 상태에서 대부분의 불완전 연소가스를 완전연소가스로 변화시킬 수 있다. 특히 ¹⁴C의 분석을 위해서는 연소가스가 완전히 산화되어 CO₂형태로 포집용액으로 이동되어야만 하며 또한, 불완전 연소된 유기물을 함유한 연소가스가 포집용액으로 유입되어 포집용액의 착색을 유발하여 LSC 분석 시 방해요인으로 작용할 수 있기 때문에 촉매의 사용은 필수적으로 요구된다.

Method II는 Method I에서 결정된 연소조건을 바탕으로 촉매의 최적량을 산정하기 위하여 촉매의 장착량을 0~10 g까지 변화시키고, 또한 Method I과 다르게 900 °C에서의 연소시간을 6시간으로 하여 각각의 회수율을 평가하였다. 연소시간의 증가는 결과 및 고찰에서 설명한 바와 같이 튜브와 촉매에서 ¹²⁹I의 메모리효과를 저감하기 위한 것이다.

2.2.3. 다핵종의 동시분석을 위한 최적 조건 설정 (Method III)

본 연구의 최종 목적은 연소방법을 이용하여 ³H, ¹⁴C, ¹²⁹I의 동시분석방법을 확립하는 것으로 각 핵종

을 동시에 포집할 수 있도록 포집용액을 최적화하고자 하였다. 일반적으로 I는 산성용액에서 용존되기 어렵기 때문에 대부분의 ^{129}I 분석을 위한 연구에서의 실험방법은 염기성 용액을 사용하였다.^{2,5-7,10-12} 그러나 본 연구에서는 ^{129}I 와 ^3H 와 ^{14}C 의 동시 포집을 최종 목적으로 하기 때문에 0.01 M의 HNO_3 용액을 선택하고 환원제의 추가 주입에 따른 ^{129}I 의 포집 회수율을 평가하였다. 0.01 M HNO_3 포집용액에서 연소가스인 CO_2 는 carbonate 또는 bi-carbonate 형태로 존재할 수 없다. 따라서, 후단에 CO_2 포집을 위한 포집장치 또는 포집용액을 설치하여 ^3H - ^{129}I 와 ^{14}C 를 분리하여 포집할 수 있다. 또한, 0.01 M HNO_3 포집용액에 함께 포집된 ^{129}I 와 ^3H 는 측정방법을 달리하면, 즉 ICP-MS와 LSC를 각각 적용하여 측정하면 서로의 영향을 최소화할 수 있다.

따라서, Method III에서는 0.01 M HNO_3 을 ^{129}I 의 포집용액으로 사용하였을 때 NaHSO_3 환원제의 유무와 주입량에 따른 회수율의 변동을 확인하였다. 또한, ICP-MS와 LSC 측정방법에 따른 ^{129}I 분석 결과를 비교하기 위하여 ^{129}I 가 포집된 0.01 M HNO_3 용액 20 mL 중 8 mL는 LSC 측정용 시료를 제작하고, 1 mL는 정제수로 약 10배 희석하여 ICP-MS 측정시료를 제작하여 각각의 농도를 측정하였다.

2.2.4. ^{129}I 및 ^3H , ^{14}C 의 동시분석법 유효성 평가

Method I, II과 III를 통해 최종적으로 결정한 ^{129}I 분석법의 유효성 및 ^3H , ^{14}C 과의 동시 분석 능력을 평가하였다. 시료는 분쇄된 콘크리트 위에 ^{129}I 와 ^3H , ^{14}C 의 표준용액을 각각 0.1 g씩 첨가하여 제작하였다. ^{129}I , ^3H 의 동시 포집을 위해 NaHSO_3 약 50 mg을 첨가한 0.01 M HNO_3 20 mL를 사용하였으며 후단에는 ^{14}C 포집을 위해 CO_2 포집용액인 Carbo-sorb® E⁺ 20 mL를 사용하였다. 각 포집병은 고온의 가스로 인해 용액이 휘발되는 것을 방지할 수 있도록 적정온도(20~25 °C)를 유지하도록 자체제작한 휘발성 방사성 핵종 포집 시스템(VARANS)에 장착하였다. 전단의 포집용액에서 일정량을 분취하여 LSC와 ICP-MS를 이용하여 각각 ^3H 과 ^{129}I 를 측정하였으며, 후단의 포집용액에서 분취하여 ^{14}C 의 방사능량을 분석하고 회수율을 평가하였다. 또한 분석방법의 신뢰성을 평가하고자 통상적으로 국외에서 수입하여 사용하고 있는 Pyrolyser-6 Trio™ Furnace (Raddec Inc. UK)를 사용하여 최적화한 다핵종 동시분석법의 결과를 Mini-tube furnace의 결과와 비교하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. ^{129}I 분석 조건 최적화

3.1.1. 연소조건의 설정 결과 (Method I)

일반적으로 열분해용 튜브연소로에는 이동상 가스로 공기와 산소를 사용하는데, 이동상 가스는 휘발된 목적 핵종의 이동과 충분한 산화가 필요한 경우 각각 사용된다. 또한 이동상 가스의 흐름은 후단 포집용액에서의 반응 속도와 물리적인 튀어오름 현상에 영향을 줄 수 있기 때문에 일정하게 유지하는 것이 필요하다. 대부분의 경우 튜브연소로에서 이동가스의 유량은 100에서 500 mL·min⁻¹ 범위로 조절하고 있으며, 각 연소튜브의 관경 및 포집병의 용량 등에 따라 달라진다. 본 연구에서 사용된 장비의 경우, 300 mL·min⁻¹ 이하로 유량을 유지하였을 때 분석 회수율의 차이가 없는 것으로 나타났으며, 각 실험 조건에서 모두 이동상 가스의 최적 유량으로 200 mL·min⁻¹ 유지하였다.

열분해 방법을 이용한 ^{129}I 분석을 위한 연소조건의 최적화를 위하여 이동상 가스의 종류, 연소 유지 시간, 촉매의 사용유무 등의 조건변화에 따른 ^{129}I 의 회수율을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 연소로를 이용하여 시료 내 휘발성 핵종을 효과적으로 추출하기 위해서는 적절한 이동상 가스를 주입하여 휘발된 핵종을 포집용액까지 운반하는 과정이 중요하다.^{2,9} 따라서 Method I를 통해 이동상 가스의 종류를 결정하였다. Method I-a와 b의 결과, 튜브 후단에 촉매를 사용하지 않고 이동상 가스를 Air에서 O_2 로 바꾸어 주었을 때 99.0±9.5%의 회수율을 보였다. 반면 Air만 사용하였을 때 77.4±9.6%로 회수율이 다소 감소하였으므로

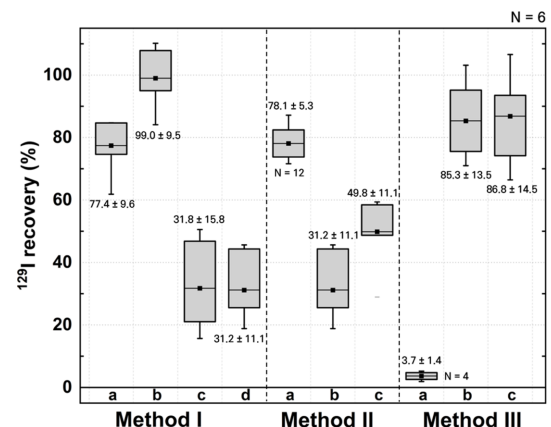


Fig. 2. ^{129}I Recovery determined LSC using Method I, II and III.

O₂를 추가로 사용하는 것이 연소 튜브 내에 충분한 산화조건을 형성하여 ¹²⁹I을 더 효과적으로 I₂의 상태로 휘발시켜 포집용액에 I⁻의 형태로 잘 흡수될 수 있도록 하는 조건임을 확인하였다. 반대로 튜브 후단에 촉매를 사용한 Method I-c와 d의 실험 결과에 따르면, 이동상 가스의 종류와 관계없이 ¹²⁹I의 회수율이 매우 감소하였다. 이러한 결과는 시료에서 휘발된 I₂가 튜브 후단의 촉매와 반응하여 IO₃⁻로 과산화되어 촉매에 점착됨에 따라 포집용액으로 이동되지 못하였기 때문으로 판단된다. Method I-d의 조건에서 연소가 끝난 직후에 새로운 포집용액을 장착한 뒤 3시간 동안 추가적으로 연소하여 포집용액을 LSC로 측정하였다. 그 결과, 약 30%의 ¹²⁹I가 촉매와 튜브에 남아있는 것으로 평가되었다. 따라서, 이러한 Method I-d 조건에서의 메모리효과를 최소화하기 위하여 연소온도와 시간을 각각 900 °C, 6시간으로 변경하였다. 또한 ¹²⁹I의 ¹²⁹I₂로의 충분한 산화를 위하여 이동 및 반응가스로 O₂의 사용이 필수적인 것을 확인하였다.

3.1.2. 촉매 사용조건 최적화 결과(Method I)

LSC를 이용한 방사능 분석은 핵종에서 방출되는 에너지에 의해 발생한 광자를 측정하는 원리를 갖기 때문에 LSC 측정을 위한 시료를 제작할 때에 색을 띠는 물질이 포함되어 있으면 계측결과에 영향을 주므로 측정 전 제거하는 것이 필요하다. 대부분의 경우 튜브후단에 촉매를 사용하여 발색물질인 유기산들을 완전산화시켜 방해물질을 제거하고 있으며 특히 유기물질이 많은 시료의 경우에는 촉매가 필수적으로 사용되어야 한다. 이러한 필요성을 충족시키기 위하여 시료와 V₂O₅와 같은 산화제를 직접 혼합하여 연소시키는 방법과 본 연구에서 사용한 바와 같이 후단에

펠렛형태의 Pt와 같은 금속산화제를 사용하는 방법이 주로 사용된다. 그러나 전자의 경우는 금속산화제를 과량으로 넣어 주어야 하는 단점을 갖는데, 지질시료 중 ¹²⁷I 분석법에 관한 선행연구들에 따르면, 3~5배의 비율로 혼합하여야 하므로 sample boat의 용량을 고려했을 때 본 연구에서는 적합하지 않다.^{11,26} 따라서, Method II에서는 포집용액의 착색방지 및 포집효율 극대화를 위한 촉매의 사용량을 최적화하고 각 조건에서의 분석 회수율을 평가하였다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 Method I-d의 조건에 따라, 7 g의 촉매를 사용한 경우 회수율은 20.1%~44.3% 까지 매우 낮은 회수율을 보였다. 한편, 촉매에 IO₃⁻ 형태로 흡착되어 남아있는 ¹²⁹I의 양을 평가하기 위하여 연소 후 촉매를 산분해하여 ¹²⁹I를 측정된 결과, 초기 주입량 대비 44.4±10.5(30.0~50.1)%의 ¹²⁹I가 회수되어 산화된 IO₃⁻이 촉매를 빠져나가지 못하고 상당량 흡착되어 ¹²⁹I의 회수율에 손실이 발생하였음을 알 수 있었다.

따라서, 이와 같은 손실의 최소화를 위하여 5개의 튜브에 촉매의 양을 약 0 g, 3 g, 5 g, 7 g, 10 g으로 다르게 채워 넣은 후 연소를 진행하였다. 시료는 유기물 함량이 매우 높은 건조된 육류 시료를 사용하였으며 포집용액은 1 M NaOH 20 mL를 사용하였다. 다음의 Fig. 3에는 연소가 끝난 후 포집용액의 색 변화와 해당시료에서의 소광계수(SQPE)를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 촉매를 5 g 이상 사용하였을 때, 0 g과 3 g 사용한 시료와 다르게 포집용액의 착색이 발생하지 않은 것으로 확인되었다. 또한 이들 시료의 SQPE값을 표준용액의 SQPE 값과 비교한 결과, 촉매를 사용하지 않은 것과 3 g을 사용한 포집용액의 SQPE값이 표준용액과 비교하였을 때 약 20% 감소하

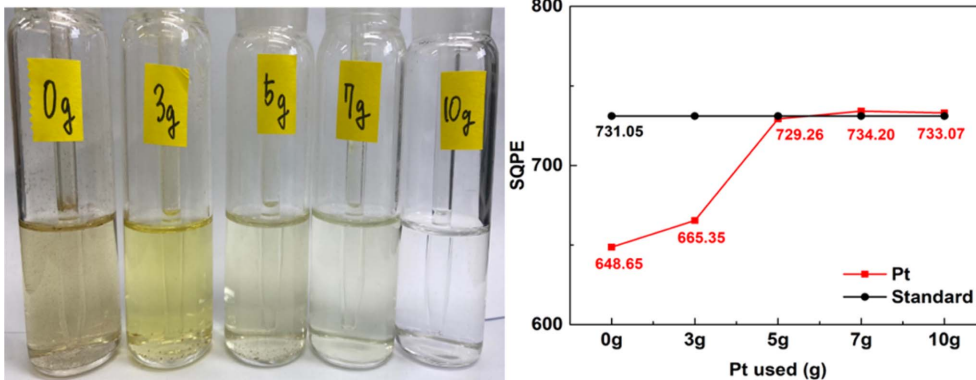


Fig. 3. Status of trap solution according to the amount of catalyst.

Table 2. Comparison of iodine recovery in previous studies

Sample	Method	Measurement	Recovery	Ref.
Vegetation powder	Air-O ₂ , 0.2 M NaOH + 0.06 M NaHSO ₃ 900 °C, 3 hr	ICP-MS (¹²⁷ I)	84.8±4.1	(2)
Soil	Air-O ₂ , Activated charcoal trap → cooled with liquid nitrogen (2hr) 1100 °C, 3hr	AMS (¹²⁵ I)	98±3	(16)
Mineral supplement	Air, 50 mM NaHCO ₃ , Sample (30 mg): V ₂ O ₅ (450 mg) 700 °C to 1100 °C, 10 min	ICP-MS (¹²⁷ I)	85±9	(26)

였으며, 이는 LSC 측정 효율에 큰 영향을 준다. 또한 각 조건에서(Method II-a~c)의 ¹²⁹I 회수율을 평가하였을 때, 각각 78.1±5.3 %, 31.2±11.1 %, 49.8±11.1 %을 나타내었다. 따라서 5 g의 촉매를 사용하는 Method II-a를 최적 조건으로 결정하였다. 추가적으로 촉매와 함께 사용되는 quartz wool의 영향을 파악하고자 튜브에 quartz wool만 채우고 실험한 결과 91.3 %의 ¹²⁹I의 분석 회수율을 보였으므로 분석에 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

3.1.3. 다핵종 동시분석을 위한 포집용액 선정 (Method II)

방사성 폐기물에는 다양한 방사성 핵종들이 존재하며 그 중 ¹²⁹I, ³H, ¹⁴C과 같은 휘발성 핵종들은 연소로를 사용하여 분석을 할 수 있다. 포집용액으로 NaOH를 사용하게 되면 LSC 측정 시 peak가 중첩될 수 있는 ¹²⁹I, ³H, ¹⁴C가 동시에 포집되기 때문에 분리-정제해야 하는 추가적인 전처리과정이 필요하다. 따라서, 일반적으로 방사능 농도가 상대적으로 높은 ³H와 ¹⁴C의 분리를 위하여 0.01 M HNO₃을 전단의 포집용액으로 사용한다면, ³H과 ¹²⁹I만을 포집하여 ¹⁴C를 후단의 포집용액으로 포집하여 분리할 수 있다. 또한, ¹²⁹I을 ICP-MS를 이용하여 측정할 경우 상대적으로 방사능 농도가 높은 ³H의 영향은 없기 때문에 ³H과 ¹²⁹I의 측정방법을 달리하여 두 핵종을 서로 분리할 수 있다. 따라서, Method III에서는 0.01 M HNO₃을 ¹²⁹I의 포집용액으로 사용하여 LSC 측정을 통한 회수율을 측정하였다. Fig. 2의 결과를 보면, 0.01 M HNO₃ 20 mL만을 사용하였을 때(Method III-a) 회수율이 3.7±1.4 %로 ¹²⁹I가 ¹²⁹I₂의 형태로 거의 포집되지 못하고 빠져나간 것을 알 수 있었다. 그러나, 0.01 M HNO₃ 20 mL에 환원제인 NaHSO₃를 각각 100 mg (Method III-b), 50 mg (Method III-c)을 넣었을 때 약 85 %의 ¹²⁹I가 포집용액에 회수되는 것을 확인하였다. 이는 첨가된 NaHSO₃가 휘발되어 이동된 I₂ 상태의 요오드를 환원시켜 I

형태로 포집용액에 잔류하게 하기 때문이다.² 최종적으로 다핵종(³H, ¹⁴C)의 동시분석을 위한 ¹²⁹I의 포집용액으로 0.01 M HNO₃에 NaHSO₃를 약 50 mg 추가하여 사용하는 것으로 결정하였다. 한편, ICP-MS 분석 시 해당 매질에 따른 감도 저감 등의 영향 유무를 평가하였을 때 ¹²⁹I 측정 감도의 감소는 없는 것을 확인하였다. 따라서 Method III-c의 조건에서 포집용액을 별도의 화학적 처리 없이 ¹²⁹I를 ICP-MS를 이용하여 정량분석이 가능한 것으로 판단된다.

본 연구에서 설정된 연소, 분석조건에 따른 회수율을 기존의 연구들과 비교하고 LSC와 ICP-MS 측정방법에 따른 유효성을 확인하기 위하여 두 측정장비의 분석결과를 통계적으로 분석하였다. 다음의 Table 2에 정리한 바와 같이 X. Hou (2016)의 실험결과에 따르면,² 포집용액으로 0.2 M NaOH에 환원제인 NaHSO₃를 추가하여 사용하고 900 °C에서 3시간의 연소유지 조건에서 84.8±4.1 %의 회수율을 보였다. 이는 본 연구의 실험 결과와 유사한 수준인 것으로 확인되었다. 그리고 시료에 V₂O₅를 사용한 T. Taflik (2012)의 분석 회수율 또한 85±9 %로 비슷한 수준을 보였으나,²⁶ 사용된 시료의 양이 30 mg으로 매우 적고 연소 시간 또한 10분으로 매우 짧아 직접적인 비교는 어려운 것으로 판단된다. A. Schmidt (1998)는 휘발시킨 ¹²⁷I를 활성탄에 흡착시킨 후 다시 액체질소로 탈착하여 회수하는 방법을 이용하였을 때, 98±3 %의 높은 회수율을 얻을 수 있는 것으로 보고하였다.¹⁶

M. Haldimann (1998)는 urine 시료 중 ¹²⁹I를 ICP-MS로 분석하는 방법의 재현성 및 정확도 평가를 위해 분석방법(ICP-MS, spectrophotometry)간 비교를 수행한바 있으며,²¹ 두가지 방법 간의 측정결과에 대한 개별 측정 농도들의 비와 상관분석을 실시하여 ICP-MS 방법이 기존의 spectrophotometry방법에 따른 결과와 유의한 결과를 도출하고 매우 신속한 측정이 가능함을 확인하였다. 본 연구에서는 ¹²⁹I의 ICP-MS 분석의 유효성을 평가하기 위해 ¹²⁹I가 포집된 전단의 포

집용액(n=26)을 분취하여 LSC와 ICP-MS 측정하고 결과를 비교하였다. 다음의 Fig. 4에 두 방법으로 측정된 회수율의 비(Ratio=LSC/ICP-MS)의 상관관계 산점도로 표현하였다. 그림에 나타난 바와 같이 두 가지 방법에 따른 회수율 결과의 비는 1.01 ± 0.07 (0.88~1.17)로 나타났다. 또한, 짝지어진 자료군에 대하여 그 차이의 신뢰성을 검정할 때 사용하는 paired t-test를 이용하여 26 개의 측정결과들에 대한 두 분석방법의 차이에 대한 통계적 유의성을 평가한 결과, 두 가지 측정 방법에 따른 차이는 유의(p value = 0.48)하지 않은 것으로 나타났다. 그리고, Fig. 4에 산점도로 나타난 상관계수가 0.82로 두 결과값이 분석불확도를 고려할 때 유사한 범위내에서 측정되고 있는 것으로 판단된다. 따라서 LSC 측정과 ICP-MS 측정의 ^{129}I 회수율 결과가 유사한 수준이라고 판단할 수 있으며, 결과적으로 ICP-MS를 사용하여 ^{129}I 의 방사능 농도를 측정하는 방법이

유효함을 확인하였다.

3.2. ^{129}I 및 ^3H , ^{14}C 의 동시분석법 유효성 확인

모의 제작된 콘크리트 시료에 대해 방법론 최적화를 통해 최종적으로 결정한 ^{129}I 분석법의 유효성 및 ^3H , ^{14}C 과의 동시 분석 능력을 평가하였다. 이동상 가스의 종류, 연소지속시간, 촉매 사용량, 그리고 포집용액의 조건은 Method III-c에서 결정된 바와 같이 Air와 O_2 를 사용하며, 6시간의 연소시간과 촉매는 5 g을 충전하고, 0.01 M HNO_3 20 mL에 환원제 NaHSO_3 을 50 mg 추가하는 것으로 최적화하였다. 이러한 ^{129}I 분석법을 사용하여 ^3H 과 ^{14}C 을 동시에 분석하는 방법의 적용성을 파악하고자 Fig. 5의 분석조건에 따라 분석방법의 유효성을 평가하고, 결과를 Table 3에 정리하였다. 본 연구에서 사용한 Mini-tube furnace를 이용하였을 때 회수율로 평가한 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 분석정확도

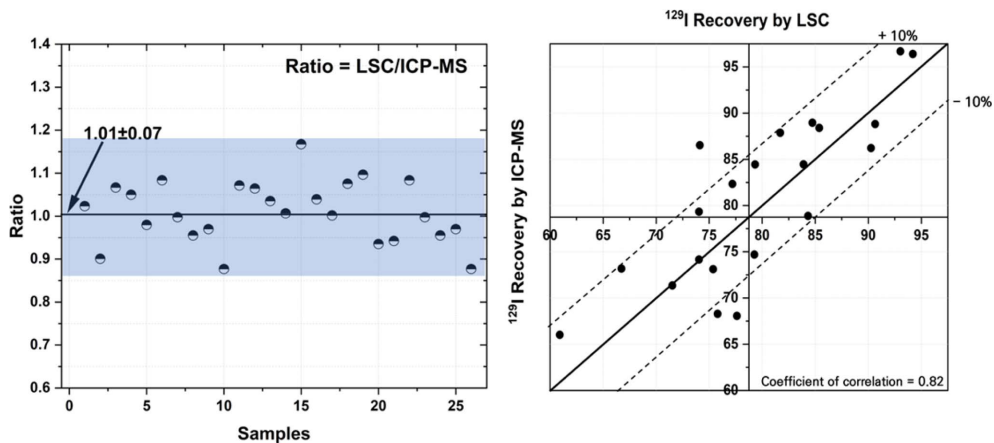


Fig. 4. Comparison of ^{129}I results between LSC and ICP-MS measurement.

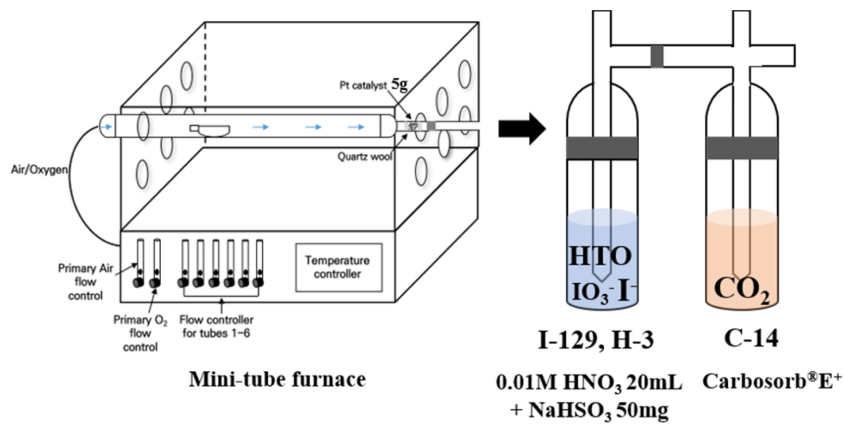


Fig. 5. Schematic diagram of simultaneous analysis process of ^{129}I , ^3H and ^{14}C .

Table 3. Statistical summary of recovery using analytical and combustion condition

	Mini-Tube Furnace			Pyrolyser-6		
	Mean±SD	Range	N	Mean±SD	Range	N
³ H	97.3±9.6	77.3~103.3	12	92.0±12.1	71.8~108.5	12
¹⁴ C	100.7±11.0	70.1~111.4	12	98.3±7.1	86.3~107.1	12
¹²⁹ I	82.1±8.3	68.2~96.7	12	81.9±19.2	45.0~108.0	12

Concentrations of ³H and ¹⁴C were determined by LSC, while those of ¹²⁹I were determined by ICP-MS

는 각각 97.3±9.6 %, 100.7±11.0 %, 82.1±8.3 %로 나타나 분석 결과가 유효한 것으로 판단된다. 그리고, ¹²⁹I을 단독으로 분석한 경우 약 80 %의 회수율을 보인 것과 비교하였을 때, ³H과 ¹⁴C의 영향없이 ¹²⁹I가 유사한 분석정확도를 나타냄을 확인하였다. 방사성 폐기물 시료의 대부분의 경우 ³H이 ¹²⁹I 보다 높은 농도로 존재할 것으로 예상되지만 ¹²⁹I가 높은 농도로 존재할 경우에 LSC를 이용한 ³H의 측정에 영향을 줄 수 있다. 이는 ³H 측정 스펙트럼에서 충분히 탐지가 가능하다. ICP-MS를 이용한 ¹²⁹I 측정은 LSC 측정방법보다 매우 민감하며, 훨씬 낮은 검출한계를 얻을 수 있으므로 이러한 경우에는 ICP-MS 측정농도를 이용하여 ³H의 LSC 측정값을 보정할 수 있다. 또한, LSC의 측정 영역 중 ³H과 ¹²⁹I의 중첩영역은 각 측정영역의 약 10 % 미만으로 작아 ³H의 측정영역을 좁게 하여 영향을 저감할 수 있지만, 각 시료의 quenching 정도에 따라 충분한 영역으로 좁힌 quenching 효율곡선이 필요로 하게 되어 검출효율이 낮아지게 되는 단점이 있다. 따라서, 본 연구에서 최적화된 연소로를 이용하는 휘발핵종의 동시분석법은 ³H, ¹⁴C 그리고 ¹²⁹I 이 서로의 측정에 영향을 주지 않으면서 효과적으로 분석할 수 있는 것으로 판단된다. 다만 ¹²⁹I의 경우 촉매 사용으로 인한 회수율의 손실이 일부 존재하였으나, 상대표준편차가 10 % 미만으로 나타나 분석결과의 재현성이 우수한 것으로 판단된다.

또한, 방사능 분석에서의 최소검출가능농도(MDA, Maximum detectable activity)는 분석 품질 및 분석방법에 대한 효율을 평가할 수 있는 중요한 척도이다. 본 연구에서는 LSC로 측정된 ³H과 ¹⁴C은 Currie (1968)식을, ICP-MS를 이용한 ¹²⁹I는 LOD (Limit of detection)를 사용하여 분석 MDA를 평가하였다. 이러한 조건에서 ¹²⁹I, ³H, ¹⁴C의 동시분석법을 적용하였을 때 핵종별 MDA는 각각 0.01 mBq/g, 60 mBq/g, 30 mBq/g 수준으로 나타났다. 한편, LSC 측정을 통한 ¹²⁹I의 MDA를 평가하였을 때는 30 mBq/g수준으로 ICP-MS로 ¹²⁹I를 측정하는 방법을 이용할 때 더 낮은 농도 범

위에서 정밀한 측정이 가능하다. 또한 분석시간의 측면에서도 ICP-MS 측정이 더 신속하고 간단하게 측정이 가능하므로 ICP-MS로 ¹²⁹I을 분석하는 것이 더 효과적인 방법인 것으로 판단된다.

한편, 본 연구에서 최적화된 분석 조건을 여러 문헌에서 사용되고 있는 Pyrolyser-6 Trio™ Furnace (Raddec Inc. UK)에 적용하고 다핵종 동시분석법의 결과를 평가하여 본 연구의 분석방법에 대한 둔감도(ruggedness)를 평가하였다. 선행연구결과들에 따르면, Pyrolyser-6 Trio™ Furnace와 같은 튜브연소로를 사용할 때 ³H과 ¹⁴C은 90 % 이상의 회수율로 분석할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{20,23} 본 연구에서도 Pyrolyser-6 Trio™ Furnace를 사용하였을 때 ³H, ¹⁴C의 평균 회수율은 각각 92.0±12.1 %, 98.3±7.1 %로 나타났으며, ¹²⁹I의 평균 회수율은 81.9±19.2 %로 본 연구에서 사용한 Mini-tube furnace의 결과와 유사한 범위로 나타났다. 그러나, 연소관의 체원이 큰 Pyrolyser Furnace의 경우 ¹²⁹I의 분석결과의 정밀도가 19.2 %로 상대적으로 큰 편차를 보였는데 이러한 결과의 원인으로 고려되는 메모리효과를 평가하여 Table 4에 정리하였다. 두가지 연소로의 메모리효과는 Mini-tube furnace와 Pyrolyser Furnace에서 각각 0.4±0.6, 7.2±6.4 %로 나타났으며, 연소관의 체원이 큰 Pyrolyser Furnace에서 ¹²⁹I 회수율이 45.0 %로 최솟값을 보였을 때의 메모리효과가 최대 20.9 % 나타났다. 이는 Pyrolyser Furnace의 sample zone에서 휘발된 I₂가 온도가 500 °C로 유지되는 middle zone에서 튜브 벽에 흡착되어 회수율의 손실이 발생하게 되는 것으로 판단된다. 반면에 Mini-Tube Furnace에서의 메모리효과는 0.4±0.6 %로 거의 확인되지 않았다. 그러나, ¹²⁹I의 상시 분석을 위해서는 시료 연소

Table 4. Memory effects of ¹²⁹I in combustion furnaces tube

	Range	Mean±SD	N
Mini-Tube Furnace	0~1.7	0.4±0.6	12
Pyrolyser-6	0.5~20.9	7.2±6.4	12

Concentrations of ¹²⁹I were determined by ICP-MS

후 연소관에 잔류할 수 있는 ^{129}I 의 완전한 제거를 위한 추가 연소와 baking 과정이 필수적으로 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고온 튜브연소로를 이용하여 방사성 폐기물 시료 내에서 효과적으로 ^{129}I 을 추출하고 ICP-MS를 이용하여 농도를 정량 분석할 수 있는 신속한 분석법을 확립하였다. 또한 동일한 과정으로 동시에 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 을 분석할 수 있는 방법의 유효성을 평가하였다. 본 연구에서 확립한 다핵종동시분석을 위한 열분해방법은 Air와 O_2 를 모두 사용하고, 촉매 5 g을 사용하며, 900 °C에서 6시간 동안 연소하는 조건에서 포집용액을 0.01M HNO_3 , 20 mL에 NaHSO_3 , 50 mg을 첨가하여 목적핵종을 추출한 후, LSC와 ICP-MS를 동시에 이용하여 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 를 각각 측정할 수 있다. 최종적으로 확립한 분석법을 사용하여 ^3H , ^{14}C 그리고 ^{129}I 을 동시에 분석하였을 때, 각각 97.3±9.6%, 100.7±11.0%, 82.1±8.3%의 회수율을 나타내어 분석 방법의 유효성이 확인되었다. 이를 ^{129}I 을 단독으로 분석한 경우 약 80%의 회수율을 보인 것과 비교하였을 때, ^3H 과 ^{14}C 의 영향없이 ^{129}I 가 유사한 분석정확도를 보였다. 따라서, 본 연구에서 최적화된 연소로를 이용하는 휘발핵종의 동시분석법은 ^3H , ^{14}C 그리고 ^{129}I 이 서로의 측정에 영향을 주지 않으면서 효과적으로 분석할 수 있는 것으로 판단된다. 본 연구에서 확립한 ^{129}I , ^3H , ^{14}C 의 동시분석법을 적용하였을 때 핵종별 MDA는 각각 0.01 mBq/g, 60 mBq/g, 30 mBq/g 수준으로 평가되었으며, ^{129}I 의 경우 LSC로 측정하였을 때의 MDA가 30 mBq/g 수준인 것과 비교하였을 때, 보다 정밀한 ^{129}I 측정을 위해서는 ICP-MS를 사용하는 것이 더 효과적인 방법이다.

본 연구에서 확립한 ^{129}I 연소로 분석법은 ^3H 과 ^{14}C 과 같은 핵종들의 동시 분석이 가능하며 분석장비 운용이 간단하고 효율적인 공정으로서 많은 시료를 처리할 수 있기 때문에 중저준위 방사성폐기물 또는 자체처분 수준의 방사성 폐기물의 신속한 방사선적 특성평가에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원 주요사업의 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호: 521510).

References

1. H. Fujiwara, K. Kawabata, J. Suzuki, and O. Shikino, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **26**(12), 2528-2533 (2011).
2. X. Hou and Y. Wang, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **31**(6), 1298-1310 (2016).
3. Nuclear Safety Committee, Regulations on radioactive waste classification and self-disposal standards, NSSC Notice No. 2020-6 (2020).
4. Nuclear Safety and Security Commission, General Acceptance Criteria for Low and Intermediate Level Radioactive Waste, NSSC Notice No. 2021-26 (2021).
5. G. Yang, H. Tazoe, and M. Yamada, *Anal. Chim. Acta.*, **1008**, 66-73 (2018).
6. K. Julshamn, L. Dahl, and K. Eckhoff, *J. AOAC Int.*, **84**(6), 1976-1983 (2001).
7. A. L. H. Muller, P. A. Mello, M. F. Mesko, F. A. Duarte, V. L. Dressler, E. I. Muller, and E. M. M. Flores, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **27**(11), 1889-1894 (2012).
8. Y. Muramatsu, H. Matsuzaki, C. Toyama and T. Ohno, *J. Environ. Radioact.*, **139**, 344-350 (2015).
9. Y. Muramatsu, Y. Takada, H. Matsuzaki, and S. Yoshida, *Quat. Geochronol.*, **3**(3), 291-297 (2008).
10. T. Ohno, Y. Muramatsu, Y. Shikamori, C. Toyama, N. Okabe, and H. Matsuzaki, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **28**(8), 1283-1287 (2013).
11. J. Y. Chai and Y. Muramatsu, *Geostan. Geoanal. Res.*, **31**(2), 143-150 (2007).
12. T. C. Oliveira, R. P. G. Monteiro, G. F. Kastner, and A. H. Oliveira, *Braz. J. Radiat. Sci.*, **9**(1A), 2-8 (2021).
13. J. H. Chao, C. L. Tseng, C. J. Lee, C. C. Hsia, and S. P. Teng, *Appl. Radiation Isotopes*, **51**(2), 137-143 (1999).
14. B. Remenec, S. Dulanska, B. Horvathova and E. Matel, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **311**, 1649-1655 (2017).
15. P. Cassette, J. Bouchard, and B. Chauvenet, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **339**(1-2), 339-342 (1994).
16. A. Schmidt, C. Schnabel, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, J. M. Lopez, and M. Suter, *Sci. Total Environ.*, **223**(2-3), 131-156 (1998).
17. S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H. Synal, Ch. Schnabel, M. Suter, and J. M. Lopez-Gutierrez, *Kerntechnik*, **65**, 160-167 (2000).
18. X. Hou, H. Dalgaard, B. Rietz, U. Jacobsen, S. P. Nielsen, and A. Aarkrog, *Analyst*, **124**(7), 1109-1114 (1999).

19. N. Buraglio, A. Aldahan, and G. Possnert, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **161-163**, 240-244 (2000).
20. B. Michalke, P. Schramel, and H. Witte, *Biol. Trace Elem. Res.*, **78**, 81-91 (2000).
21. M. Haldimann, B. Zimmerli, C. Als, and H. Gerber, *Clin. Chem.*, **44**(4), 817-824 (1998).
22. D. S. Hardisty, T. J. Horner, S. D. Wankel, J. Blusztajn, and S. G. Nielsen, *Chem. Geol.*, **532**, 119360 (2020).
23. K. Li, E. Vogel, and U. Krahenbuhl, *Radiochim. Acta.*, **97**(8), 453-458 (2009).
24. X. Hou, *Appl. Radiation Isotopes*, **62**(6), 871-882 (2005).
25. C. P. Shelor and P. K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta.*, **702**(1), 16-36 (2001).
26. T. Tafilik, F. A. Duarte, E. L. M. Flores, F. G. Antes, J. N. G. Paniz, E. M. M. Flores, and V. L. Dressler, *J. Brazil. Chem. Soc.*, **23**(3), 488-495 (2012).
27. J. M. Lim, M. J. Kang, K. H. Chung, C. J. Kim, and G. S. Choi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 1111-1115 (2015).

Authors' Positions

Chae-yeon Lee	: Graduate student
Jong-Myoung Lim	: Principal researcher
Hyuncheol Kim	: Principal researcher
Ji-Young Park	: Senior researcher
Jin-Hong Lee	: Professor