

## 하나로 중성자 방사화분석의 $k_0$ -표준화 정량기법 연구

### Study on $k_0$ -Standardization Method of Neutron Activation Analysis in HANARO Research Reactor

정용삼, 문종화, 김선하, 백성열, 박광원  
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

조승연\*

연세대학교, 강원도 원주시 흥업면 매지리 234

#### 요 약

최근의 중성자 방사화분석법에서 주요 개발중의 하나는 실험적 편의성, 높은 정확성, 조사와 계측조건의 융통성, 전산화의 적합성에 장점을 갖고 있는  $k_0$ -표준화 정량법( $k_0$ -NAA)이다. 본 연구에서는 하나로의 NAA #1 조사장치에  $k_0$ -NAA의 적용을 고려하기위해 감마선 분광시스템의 교정, 중성자 스펙트럼과 관련된 조사특성의 주요 보정인자인  $\alpha$ 와  $f$  값을 측정하였고 표준물질을 이용한 시료분석에 적용하여 정확성을 비교하였다. 몇가지 토양표준물질의 분석에서 보증값과의 편차는  $\pm 15\%$ 이내이었고 Z-값은 1.5 이내이었으며 측정분석의 결과로부터 하나로  $k_0$ -NAA의 적용능력을 평가할수 있었다.

#### Abstract

The neutron activation analysis based on  $k_0$ -standardization method ( $k_0$ -NAA) has been known as one of the remarkable developments of NAA in recent with advantages of experimental simplicity, high accuracy, excellent flexibility with respect to irradiation and counting conditions, and suitability for computerization. This work has carried out to consider the application of  $k_0$ -NAA on NAA #1 of HANARO research reactor such as the calibration of gamma-ray spectrometry and irradiation facility.  $\alpha$  and  $f$ -values related to the the reactor neutron spectrum parameters as main factor of irradiation quality are measured and some SRMs are analyzed to compare the accuracy of the measured results. The analytical results with the deviation mostly less than  $\pm 15\%$  and all Z-score lower 1.5 in comparison between the experiment value and that value certified of some SRMs has shown a promising capability in application of  $k_0$ -NAA on the HANARO research reactor.

## 1. 서 론

실제적으로 중성자 방사화분석(Neutron Activation Analysis)에서 정확, 정밀한 함량의 측정을 위해 절대법, 비교법 또는 단일비교체의 표준기법이 이용되어 왔으며 각각의 정량법은 고유한 장, 단점을 갖고 있으므로 이용자들은 선택적으로 이들 방법중의 하나를 사용하거나 조합하여 사용하고 있으며 지금까지 많은 응용분야에서 유용한 기여를 해왔다. 그러나 이들 기법들은 응용에서 다소 불편한 점도 인정되어 왔다. 예를들면, 많은 실험부담, 미지시료분석의 어려움, 다원소분석의 부적합성, 핵자료의 부정확성이나 불일치성, 조사·계측조건의 비유동성 등을 들 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 그동안 많은 연구자들은 지속적인 노력을 기울여왔으며 새로운 표준기법은 실험적 단순성, 높은 정확도, 조사·계측조건의 우수한 유동성, 자동화를 위한 전산처리의 적합성 등을 해결할수 있어야한다는 전제적 조건을 필요로 하게 되었다.[1] 중성자 방사화분석법의 괄목할만한 개발중의 하나는 1975년부터 착수한  $k_0$ -NAA 이다.[2] 본 기법은 물리적인 현상을 설명하는 이론이 아니며 측정분석의 교정절차를 위한 표준기법으로서 신뢰할 수 없는 핵데이터를 실험적으로 구한 정확한 복합 핵상수, 즉 선원-검출기의 배열 및 검출기와 중성자 스펙트럼의 변화하는 특성에 대해 유동성을 갖는 단일비교체 표준으로 또는 소위  $k_0$ -factor로 대체되는 절대표준으로 개발되었으며 원자로의 종류 및 조사공의 특성에 따라 측정하여 사용된다.  $k_0$ -factor의 정의에서 조사와 계측조건과의 독립성인  $k_0$ -factor는 다음식으로 나타낸다.

$$k_{0,c}(s) = \frac{M_c g_s q_s S_{0,s}}{M_s g_c q_c S_{0,c}} \quad (1)$$

일반적으로 관련데이터는 유용한 값들로서 문헌이나 표에서 찾을 수 있다. 모니터,  $m$ 과 동시조사된 시료,  $k_{0,m}(s) = k_{0,c}(s)/k_{0,c}(m)$ , 로 전환함에 의해 분석원소의 농도를 구할 수 있다.

이상적으로 열외중성자의 에너지분포는  $1/E$  로 설명할 수 있으며 실제로는  $1/E$  분포로부터의 편차를  $1/E^{1+\alpha}$ 를 이용하여 모델화할 수 있다. Høgdahl 규칙은 핵적 특성으로서 유효공명에너지,  $\bar{E}_r$ 를, 중성자 스펙트럼 파라미터로서  $\alpha$ 를 적용함에 의해 비이상적 열외중성자 스펙트럼으로 개조하였다. 이것은 물리수학적으로 설명할 수 있는 신호여기와 검출의 원리를 잘 이해하는데 바탕을 둔 방법과 함께  $k_0$ -NAA를 신뢰성이 있는 정확한 방법으로 전환하였다.

본 연구에서는 하나로의 NAA #1 조사장치에  $k_0$ -NAA의 적용을 고려하기위해 감마선 분광시스템의 교정, 중성자 스펙트럼과 관련된 조사특성의 주요 보정인자인  $\alpha$ 와  $f$  값의 측정을 시도하였고 표준물질을 이용한 시료분석에 적용하여 정확성을 비교하고자 하였다.

## 2. $k_0$ -NAA 기본식

원자로의  $(n, \gamma)$ 방사화와 감마선분광법을 조합할 때, 반응율( $R$ )과 전에너지 피이크로 수집된 계측수( $N_p$ )간의 관계는 다음과 같다.

$$R = \frac{N_p / t_c}{N_A q e_p g / M} \quad (2)$$

여기서,

$N_A$  : Avogadro's number ( $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$N_p$  : 측정된 알짜피이크면적(counts);

$S$  : 포화인자 ( $1 - e^{-\lambda t_i}$ );  $t_i$  : 조사시간 ; 감쇠상수 ( $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ ); 반감기 :  $T_{1/2}$

$D$  : 감쇠인자 ( $e^{-\lambda t_d}$ ); 감쇠시간 ;  $t_d$

$C$  : 계측인자 [ $(1 - e^{-\lambda t_c}) / \lambda t_c$ ];  $t_c$  : 계측시간

$w$  : 조사된 원소의 질량 (g)

$\theta$  : 동위원소준재비

$\epsilon_p$  : 전에너지 피이크 계측효율

$\gamma$  : 감마선 절대 방출비

$M$  : 원자질량 ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Høgdahl 규칙에 따라서 핵자당 ( $n, \gamma$ )반응율은 식(3)과 식(4)로 나타낸다.

$$R = \int_0^{E_{Cd}} \mathbf{s}(E) \Phi(E) dE + \int_{E_{Cd}}^{\infty} \mathbf{s}(E) \Phi(E) dE \quad (3)$$

$$R = G_{th} \Phi_{th} \mathbf{s}_0 + G_e \Phi_e I_0(\mathbf{a}) \quad (4)$$

여기서  $G_{th}$  와  $G_e$ 는 각각 열 및 열외중성자 자기차폐에 대한 보정인자이다. 식(2)과 식(4)을 조합하면 다음의 방사화식이 얻어진다.

$$A_{sp} = \frac{N_A \mathbf{q} \mathbf{g}}{M} [G_{th} \Phi_{th} \mathbf{s}_0 + G_e \Phi_e I_0(\mathbf{a})] \mathbf{e}_p \quad (5)$$

$$A_{sp} = \frac{N_p / t_c}{SDCW} \quad (6)$$

식(6)과 식(7)을 조합하면 시료의 계산된 원소의 농도를 구하는  $k_0$ -NAA기법의 기본식이 얻어진다.

$$\mathbf{r} = \frac{\left( \frac{N_p / t_c}{SDCW} \right)_a}{A_{sp,m}} \cdot \frac{1}{k_{0,m}(\mathbf{a})} \cdot \frac{G_{th,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_{0,m}(\mathbf{a})}{G_{th,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_{0,a}(\mathbf{a})} \cdot \frac{\mathbf{e}_{p,m}}{\mathbf{e}_{p,a}} \quad (7)$$

여기서,

$\rho$  : 분석원소 a 의 농도 (g/g)       $m$  : 동시조사된 중성자속 모니터

$W$  : 시료의 질량 (g)

$k_{0,m}(\mathbf{a})$  : 분석원소 a 와 모니터 m 의  $k_0$ -factor ( $= \frac{M_m \mathbf{g}_a \mathbf{q}_a \mathbf{s}_{0,a}}{M_a \mathbf{g}_m \mathbf{q}_m \mathbf{s}_{0,m}}$ )

$f$  :  $\Phi_{th} / \Phi_e$  ratio

$Q_0(\alpha) : \frac{Q_0 - 0.429}{\bar{E}_r^\alpha} + \frac{0.429}{E_{Cd}^\alpha (2\alpha + 1)} (1eV)^\alpha$ ,  $Q_0 = I_o / \sigma_o$ ,  $I_o$  : 공명적분,  $E_{cd} = 0.55 \text{ eV}$

$\bar{E}_r$  : 유효공명에너지, eV

$\alpha$  :  $1/E^{1+\alpha}$  로 근사화된  $1/E$  로부터 열외중성자분포의 편차

### 3. 실험 및 방법

#### 3.1 감마선의 측정 및 교정

각 시료의 감마선계측에 의한 방사능측정을 위하여 사용된 고순도의 게르마늄 반도체 검출기 (GEM20180)는 EG&G ORTEC사 제품으로서 20% relative efficiency,  $^{60}\text{Co}$ 의 1332 keV에서 1.80 keV FWHM 및 Peak to Compton ratio가 45 : 1 이며, 10 cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화 하였고, 데이터 수집 및 해석을 위한 16K-Multichannel Analyzer와 personal computer에 연결하였다. 계측시간동안의 통계적 오차를 줄이기 위해 불감시간은 5%이하로 유지하였으며 감쇠 및 pile-up의 보정은 MCA와 주증폭기에서 자동적으로 수행되도록 구성하였다.

실험에 사용된 검출기의 에너지 및 검출효율 교정을 위해 복합감마선원(1" disk type, IPL Co.)을 이용하여 감마분광시스템의 지정된 위치에서 계측한후 교정곡선을 작성하였다. 해당에너지에 대한 감마선 세기를 나타내는 각 점을 그래프로 그리고 4차 다항식 곡선에 의해 휘팅하였다. 측정된 에너지 범위(50~1800 keV)내에서 곡선의 편차는 2.5 % 이내이었다. 효율곡선의 계수는 계산된 감마에너지에서 해당 효율값으로 전환시키기 위해 지정된 파일로 저장하였다. Fig.1에 효율곡선을 나타냈다.

#### 3.2 원자로 중성자스펙트럼의 교정

ko-NAA와 관련된  $\alpha$ 와  $f$  값의 측정을 위해 먼저 조사공 NAA #1의 열, 열외, 속중성자속을 측정하였다. 중성자속의 측정을 위하여 Reactor Exp.사의 Au-Al(0.125% Au) wire를 사용하였다. 특히 열외중성자속의 측정을 위하여 같은 회사의 약 0.1 mm 두께의 카드뮴판을 이용하여 카드뮴봉투를 만들어 Au에 대한 카드뮴비를 계산하여 열외중성자속을 측정하였다[3]. 또한 Ni wire를 사용하여  $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$  반응에 의하여 생성된 Co-58의 811 keV를 측정하여 고속중성자속을 측정하였다. 조사공의 열외중성자 에너지영역에서  $\alpha$ 의 직선성을 조사하기 위하여 해당하는 공명에너지 영역의 모니터를 선정하였다 ; Zr sheet (99.939%, thickness 0.127 mm), Al-0.1124%Au wire (dia. 0.508 mm), Co wire (99.952%, dia. 0.0381 mm), Zn sheet (99.987%, thickness 0.254 mm), Mo wire (99.945%, dia. 0.0508 mm), Ni wire (99.982%, dia. 0.0762 mm), pure cadmium sheet (thickness 0.5 mm). 준비된 모니터를 두가지 방법으로 중성자 조사하였다. 사용된 모니터의 관련 핵자료를 Table 1에 나타냈다. 조사된 모니터는 true coincidence effect를 무시할 수 있는 15 cm 거리를 두어 핵종의 반감기에 따라 120~1000초간 계측하였다.

#### 3.3 데이터의 처리

$\alpha$ 의 계산을 위해 아래와 같은 반복과정에 의해 MS-EXCEL을 이용한 그래픽 방법을 이용하였다. 실험데이터(피이크의 계측수, 검출효율 등)와 함께 ko-방법론에 바탕을 둔 모니터의 특성을 결정하는 파라미터( $E_\gamma$ ,  $Q_0$ ,  $k_{o,Au}$ -factor)를 스프레드 시트에 입력한다. 모니터의 비방사능( $A_{sp}$ )을 계산한다. Cd-ratio multimonitor법에 관한 식에 의해 계산된  $T_i$ 로  $\log(T_i)$ 대  $\log(E_{\gamma,Au})$ 의 그래프를 작성한다. 기울기(- $\alpha$ )를 구하기 위하여 최소자승회귀분석을 통해 실험점을 직선으로 맞추는 작업을  $\alpha = \alpha_1$ 의 초기근사법으로 주어진  $\alpha = 0$ 에 대한 첫단계와,  $Q_0(\alpha)$ 를 계산하는데  $\alpha_1$ 을 사용

하고,  $T_i$  값을 계산하기 위하여  $Q_0(\alpha)$ 를 사용하는 몇단계에 적용한다. 최종적으로 실험에 사용된 ko-NAA 프로그램은 Ho의 것을 이용하였다.[4-6]

### 3.4 인증표준물질의 분석

ko-NAA의 측정불확도 및 적용성을 확인하기 위하여 분석품질관리에 이용되는 인증표준물질 (Coal Fly Ash, NIST-1633A ; Soil-7, IAEA ; San Joaquin Soil, NIST-2709)을 선택하여 분석하였다. 보증서에 제시된 절차에 따라 건조시킨후 단수명 핵종과 중장수명 핵종 분석을 위하여 10~100 mg씩 화학저울(Mettler, Readability 1 $\mu$ g)로 정확히 칭량하여 조사시료로 준비하였다. 시료조사는 5분과 30분씩 두부류로 하였다. 냉각시간은 단, 중, 장수명 핵종에 대해 각각 5-10분, 1-3일, 3일-수주를 주었다. 정확도의 검증을 위해 측정값과 인증값의 편차를 구하였으며, 수행능력의 비교를 위해 Z-값을 계산하였다.

## 4. 결과 및 토의

### 4.1 중성자스펙트럼 파라미터의 측정결과

Table 2에는 24 MW 열출력에서 하나로 NAA #1 조사공의 중성자스펙트럼 파라미터의 측정결과를 나타냈다.  $\alpha$ -값은  $0.07 \pm 0.01$ ,  $f$ -값은  $1250 \pm 50$ , 카드뮴비는  $81.5 \pm 0.5$  이었다. 열중성자속의 측정값은  $2.14 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.sec, 열외중성자속은  $1.71 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>.sec, 속중성자속은  $1.59 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>.sec 이었다. 조사위치의 중성자는 열중성자화가 우수하였으며 열중성자에 비해 열외 및 속중성자 비율은 아주 적었다. 이 경우에 (n,  $\gamma$ )반응에 의한 열외중성자에 의해 생성되는 대상 핵종의 방사능은 아주 낮았으므로 열중성자에 의해 생성된 것의 통계적 변동에 의해 중첩되었다. 따라서  $\alpha$ 의 정량을 위한 카드뮴비의 측정과 Cd 포장조사에 바탕을 둔 Cd-법의 적용이 적합하였다.

### 4.2 인증표준물질의 분석결과

Fig. 2, 3, 4에는 각각 인증표준물질인 Coal Fly Ash(NIST-1633A), Soil-7(IAEA CRM), San Joaquin Soil(NIST-2709)의 분석결과를 나타냈다. 원소농도의 편차는 인증값과 측정값의 비로 나타냈다. 측정된 대부분의 원소에 대한 측정오차는  $\pm 15\%$  이내이었다. 실험실간 비교에 이용되는 측정능력의 객관적인 평가를 위한 Z-값은 정의에 의해 다음과 같이 계산하였다.

$$Z = |X_{cert} - X_{exp}| / (\sigma_{cert}^2 + \sigma_{exp}^2)$$

여기서,  $X_{cert}$  와  $X_{exp}$  는 각각 인증값과 측정값이고,  $\sigma_{cert}$  와  $\sigma_{exp}$  는 각각 인증값과 측정값의 불확도이다. 세가지 인증표준물질의 Z-값은 1.5 이내로서 감마표준선원과 시료부피에 의한 불확도를 포함한 계측시스템의 표준불확도를 고려할 때 비교적 좋은 결과를 얻었다.

결론적으로 최근에 유럽지역을 중심으로 개발되고 보편적으로 이용되고있는 방법[7]인 ko-NAA를 하나로 NAA 시스템에 적용하여 이용자의 편의성을 높일 수 있는 표준기법으로 이용할수있는지 실증시험을 수행하였으며, 몇가지 실험적 고찰을 통해 앞으로 도입의 필요성이 있는 것으로 평가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기사업의 일환으로 수행되었으며 연구에 도움을 준 베트남 원자력연구소의 Ho Manh Dung에게 감사드립니다.

## 5. 참고문헌

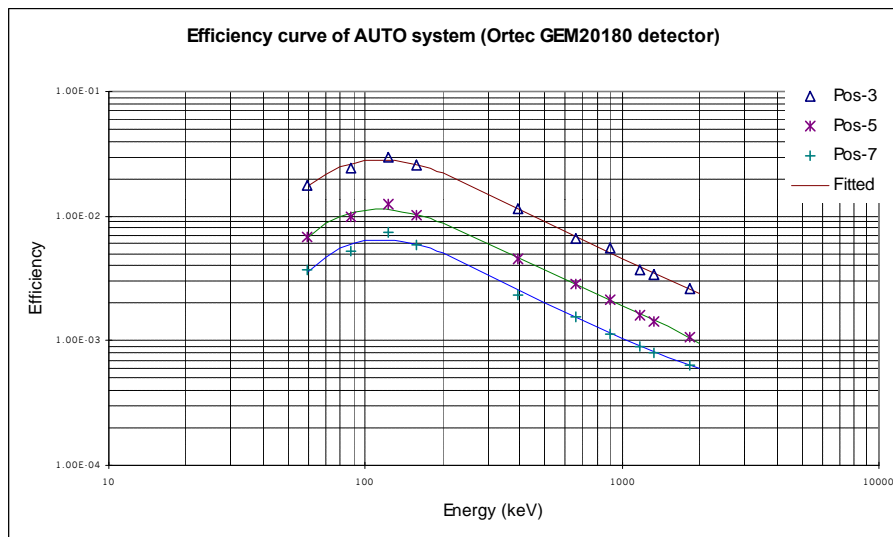
- [1] F. DeCorte, The  $k_0$ -Standardization Method - a Move to the Optimization of NAA, Rijksuniversiteit Gent, 1987.
- [2] A. Simonits, F. DeCorte, J. Hoste, *J. Radioanal. Chem.*, 24 (1975) 31.
- [3] A. Simonits, F. De Corte, J Hoste, *J. Radioanal. Chem.*, Vol 24, (1975)31-46.
- [4] F. DeCorte, K. Sordo, L. Moens, et al, *J. Radioanal. Chem.*, 62 (1981) 209.
- [5] Ho M. Dung and F. Sasajima, Experimental  $k_0$ -NAA Performance, JAERI-Tokai, Japan, Sept. 1998.
- [6] Ho M. Dung, A Simple Graphical Method for Calculation of and  $f$ -factor Supporting for  $k_0$ -NAA.
- [7] F. DeCorte, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 234, 1-2 (1998) 9-16.

**Table 1.** Some suitable monitors and relevant nuclear data

Monitor	$\bar{E}_r$ , eV	$Q_0$	half-life	$E$ , keV	$k_{0,Au}$
$^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$	5.65	15.71	2.695 d	411.8	1 ( $F_{Cd} = 0.991$ )
$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	136	1.990	5.271 y	1173.2 1332.5	1.32E+00 1.32E+00
$^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ → $^{99m}\text{Tc}$	241	53.1	66.02 h	140.5	5.27E-04
$^{96}\text{Zr}(n, \gamma)^{97m}\text{Nb}$	338	248	16.9 h	743.3	1.30E-05
$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$	2560	1.908	244 d	1115.5	5.72E-03
$^{94}\text{Zr}(n, \gamma)^{95}\text{Zr}$	6260	5	64.02 d	724.2 756.7	9.32E-05 1.15E-04

**Table 2.** The neutron spectrum parameters of the NAA #1 irradiation hole on HANARO research reactor (thermal, epithermal and fast neutron fluxes in n/cm<sup>2</sup>.s)

$\alpha$	$f$	$R_{Cd,Au}$	$\Phi_{th}$	$\Phi_{epi}$	$\Phi_{fast}$
$0.07 \pm 0.01$	$1250 \pm 25$	$81.5 \pm 0.5$	$2.14 \times 10^{13}$	$1.71 \times 10^{10}$	$1.59 \times 10^{10}$



**Figure 1.** Efficiency curve of the AUTO system using ORTEC GEM20180 detector

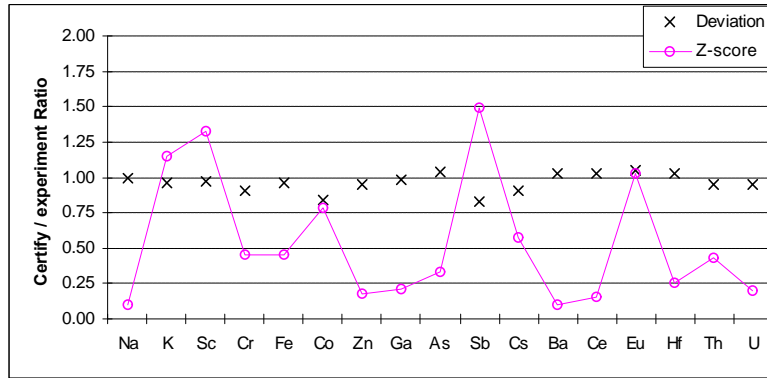


Fig 2. Comparison of experimental results with the certified (NIST-1633A)

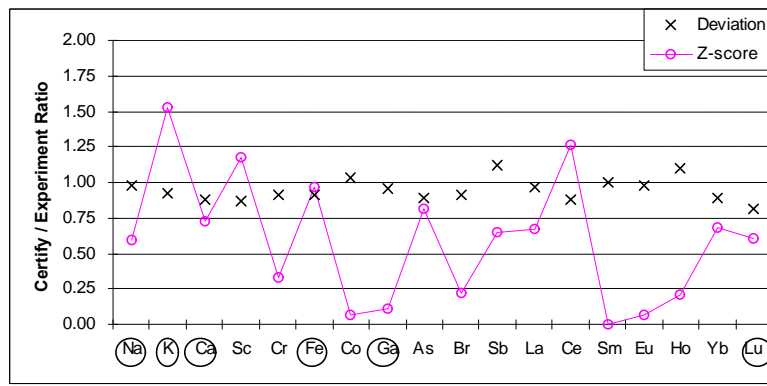


Fig 3. Comparison of experimental results with the certified (IAEA Soil-7)

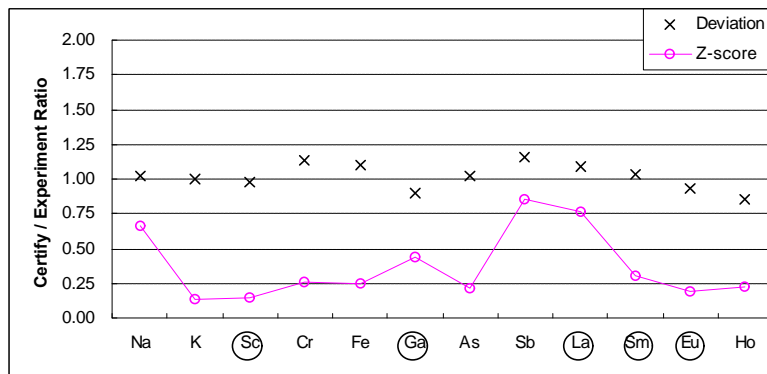


Fig 4. Comparison of experimental results with the certified (NIST-2709)

Remarks: ○ non-certified values