

하나로 중성자 방사화 분석장치의 조사특성연구

Study on Irradiation Quality of Neutron Activation Analysis System in HANARO Research Reactor

문 중 화, 정 용 삼, 김 선 하, 백 성 열

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

연구용 원자로, 하나로시설중의 하나인 중성자방사화 분석용으로 설치된 공압이송장치와 조사공 중의 하나인 NAA #3의 조사특성시험을 수행하였다. 24MW 열출력에서 조사시간에 따른 온도의 변화를 측정하여 적절한 조사시간을 결정하였으며 열중성자, 열외중성자 및 고속중성자속을 측정하고 이들의 변동을 알아보았다. 또한 미국표준연구소의 인증표준물질 4종을 선택, 열중성자방사화분석법을 적용하여 분석하고 분석의 품질관리를 위하여 분석값을 보증값과 비교하여 정확, 정밀도를 알아보았다. 또한 고속중성자반응에 의한 핵적간섭영향의 정도를 이론적으로 계산하였다.

Abstract

To enhance the application of NAA#3 irradiation hole for the neutron activation analysis, the temperature of irradiation hole was firstly measured with the irradiation time and the optimum condition was determined. The thermal, epithermal and fast neutron flux were measured and their fluctuation was estimated. Four kinds of NIST SRM were selected and analyzed by thermal neutron activation analysis under the given condition. The measured values were compared with certified and recommended values for the analytical quality control and the effects of nuclear interferences by fast neutron reaction was calculated theoretically.

1. 서 론

한국원자력연구소의 연구용 원자로인 하나로에는 중성자 방사화 분석을 위한 조사시설로 반사체내에 위치가 다른 3개의 조사공에 공압이송장치(Pneumatic Transfer System)가 반자동 및 자동으로 설치되어 있다. 이들은 각각 NAA#1, #2 및 #3로 명명하였으며 NAA#1은 장, 단기조사를 통한 방사화분석에 널리 이용되고 있으며 NAA#2 조사공은 카드뮴으로 피복하여 열외중성자 방사화분석용으로 사용되고 있다. 이에 반하여 NAA#3는 노심에 가장 근접되어 있기 때문에 중성자속이 높고 조사시간중의 온도상승이 높아 장반감기 핵종을 이용한 원소분석에는 적당하지 않아 제한적으로 이용되고 있는 실정이다. 원자로의 열중성자에 의한 (n, γ) 핵반응을 이용하는 중성자 방사화분석을 실행할 때, 첫 번째 고려사항은 시료를 방사화시키기 위한 원자로의 조사특성을 파악하는 일이며 두 번째 고려사항은 조사공의 중성자 분포에 영향을 받는 핵적간섭과 감마선 계측시에 발생하는 분광학적간섭을 추정하는 것이다. 조사특성은 원자로의 출력, 조사공의 위치에 따라

다르며 이에 대한 측정자료는 정확한 분석을 위해 필수적이다. 본 연구에서는 NAA#3 조사공을 단반감기 핵종을 이용한 원소분석에 안정적으로 활용하기 위하여 조사시간에 따른 온도의 변화를 알아보고 100°C 이상의 고온에서 열변형이 발생하는 폴리에틸렌 재질의 조사용 용기에 대한 안정성을 확보하기 위해 조사시간을 결정한 뒤 열, 열외 및 고속중성자속을 측정하여 열중성자에 의한 방사화분석이 적용될 경우의 열외중성자와 고속중성자에 의한 간섭의 정도를 추정하고자 하였다. 또한 미국표준연구소의 인증표준물질 4종을 선택, 분석하여 분석법의 품질관리에 이용하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 조사공의 온도 및 중성자속 측정

조사공의 온도는 조사용기내에 제품의 50 ~ 110°C 범위의 온도측정용 테이프(Thermo Label, Nichiyu Giken Kogyo Co. Japan)를 삽입하여 측정하였으며 조사시간에 따른 온도의 변화를 확인하였다. 온도는 5°C 간격으로 나뉘어진 지시점의 변색여부로 알 수 있다.

중성자속의 측정은 다양한 방법이 사용되고 있다[1-4]. 이번 실험에서는 열 및 열외중성자속의 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[5]. 또한 Ni wire를 사용하여 $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ 반응에 의하여 생성된 Co-58의 811 keV를 측정하여 고속중성자속을 측정하였다. (위의 반응을 이용할 경우, 조사시간에 따른 burn-up에 의한 손실을 보정하여야 하지만 이번 실험에서는 1분간 조사하여 burn-up의 보정은 무시될 수 있다)

2.2 인증표준물질의 분석

분석값의 품질관리를 위하여 NIST SRM 1648, Urban Particulate Matter, NIST SRM 2709, San Joaquin Soil, NIST SRM 1577b, Bovine Liver와 NIST SRM 1572, Citrus Leaves를 선택하여 분석하였다. 선택된 표준물질들은 환경시료와 동식물시료의 분석시에 품질관리를 위해 자주 사용되고 있는 시료물질로서 각 시료들에 대한 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 환경시료의 경우, Al-28, Mn-56, Na-24의 강한 방사능생성에 따라 분석시 간섭을 초래하여 시료량의 적절한 조절이 요구된다.

2.3 감마선의 측정

각 시료의 감마선계측에 의한 방사능측정을 위하여 사용된 고순도의 게르마늄 반도체 검출기는 EG&G ORTEC사 제품으로서 25% relative efficiency, ^{60}Co 의 1332 keV에서 1.85 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. 또한 에너지 및 검출효율을 교정해주기 위해 NIST로 부터 보증받은 NEN사의 디스크형 표준 복합선원을 사용하였다. 계측시간동안의 통계적 오차를 줄이기 위해 불감시간은 5%이하로 유지하였으며 감쇠 및 pile-up의 보정은 MCA와 주증폭기에서 자동적으로 수행되도록 구성하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 NAA #3 조사공 온도 및 중성자속의 측정결과

조사공의 온도는 1분까지는 60°C이하로 측정되었고 1분 30초에서 80°C까지 증가되었다. 2분 이상에서는 100°C 이상으로 측정되었다. 카드뮴봉투를 사용하였을 경우에는 위의 결과보다 평균 20 - 30°C 이상 더 높은 온도를 나타냈다. 이는 카드뮴에서 방출되는 즉발감마선에 의한 영향이라고

생각할 수 있다. 이와 같은 결과로 부터 단반감기 핵종을 이용한 원소분석을 위한 조사시간은 아래 논의될 중성자속을 고려할 때 1분 정도가 조사용기의 안정성과 분석시료의 방사능생성을 위해 적당하였다.

열중성자속의 평균값은 $9.62 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, 열외중성자속은 $7.17 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 으로 측정되었고 Au-198 핵종에 대한 카드뮴비는 9.6 정도로 나타났다. 또한 고속중성자속은 $8.81 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 으로 측정되었다. 각 중성자속의 변동율은 1일의 측정기간에서 열중성자 5.3 %, 열외중성자 5.8 % 및 고속중성자 1.45% 로서 분석시의 불확도를 고려하면 특별한 간섭이 없는 정상운전시에는 안정적임을 알 수 있었다. 이에 대한 결과를 Table 2에 정리하였다.

3.2 열외중성자 및 고속중성자에 의한 간섭의 추정평가

열외중성자에 의한 영향은 측정된 카드뮴비와 중성자속을 고려하여 열중성자방사화분석법을 적용할 경우에 열외중성자에 의한 반응의 방사능생성 기여도는 Au-198 핵종의 경우 10% 정도가 됨을 알 수 있다. 즉 단반감기 핵종의 분석시에 열외중성자에 의한 영향을 고려한다면 열중성자방사화단면적(σ_0)에 비해 resonance integral(I_0)이 아주 큰(10이상) 핵종들에 의해서 생성된 Br-80, In-116m, I-128 을 제외하면 거의 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다.

고속중성자에 의한 영향을 추정하기 위하여 시료양 10 mg, 조사시간 1분, 대표적인 인증표준물질중의 주요간섭원소의 평균농도를 5% 라고 가정하여 초기방사능을 구한 후 열중성자 반응에 의해 생성되는 방사능에 상당하는 분석목적원소의 무게를 계산하여 농도로 환산한 후 간섭정도를 농도단위로 알아보았다. 이에 대한 계산결과와 사용된 핵데이터를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 단반감기 핵종분석시, 높은 간섭을 초래하는 반응들은 $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$ 반응에 의해 Mg의 분석시에 600 ppm 정도의 간섭영향을 끼치며 $^{37}\text{Cl}(n,p)^{37}\text{S}$ 반응에 의한 S의 분석시 2000 ppm 정도까지 높은 간섭을 보일 것으로 예상된다. 실제적으로, 각 반응의 간섭정도는 측정시료에서 분석대상원소의 농도범위에 따라 고려되어야 하며 실험적인 방법에 의해 간섭정도를 측정하여야 한다.

3.2 인증표준물질의 분석결과

SRM 1648, Urban Particulate Matter를 10회 반복분석하여 11종의 원소를 분석하였다. 이중 보증값이 있는 원소는 Al, Cu, V 이고 나머지 원소들은 추천값이다. 또한 SRM 2709, San Joaquin Soil을 6회 반복분석하여 10종의 원소를 분석하였다. Dy을 제외한 나머지 원소는 보증값이 있는 원소들이다. 이 두 환경시료에 대한 분석결과를 Table 4에 정리하였다. 분석결과를 보면 Ba, Mg, Cu를 제외한 나머지 원소들은 상대오차 10% 이내의 범위에서 보증값 및 추천값과 잘 일치하고 있으며 상대표준편차는 계측오차에 따라서 1.6 - 18%의 범위를 보였다. 특히 Mg, Cu의 분석값이 차이나는 이유는 감마선 계측통계오차에 의한 불확도에서 가장 크게 기인한다고 볼 수 있다.

SRM 1572, Citrus Leaves를 6회 반복분석하여 11종의 원소를 분석하였다. 이중 보증값이 있는 원소는 Cl을 제외한 10종의 원소들이다. SRM 1577b, Bovine Liver를 6회 반복분석하여 보증값이 있는 6종의 원소를 분석하였다. Table 5에 두가지 동식물시료의 분석결과를 정리하였다. 이 두시료의 분석결과 역시 I을 제외하고는 1.5 - 13% 범위내에서 보증값과 잘 일치하고 있다. I 분석값의 차이는 열외중성자의 기여($I_0/\sigma_0 \approx 25$)를 고려하지 않은 데서 비롯된다고 볼 수 있다. 계측오차를 포함한 상대표준편차는 1 - 15% 범위이었다.

이상과 같이 4종의 인증표준물질을 분석하여 보증값 및 추천값과 비교한 결과 보정이 필요한 I과 Mg을 제외한 13종의 원소를 상대오차 10% 범위안에서 농도에 관계없이 분석할 수 있음을 알 수 있었으며 중성자속의 측정에 의해 예상한 I과 Mg의 간섭 추정값과도 비슷한 경향을 나타냈다. 그러므로 NAA#3 조사공을 이용하여 15종의 원소에 대하여 정확하고 신뢰성 있는 분석이 가능하리라 판단되며 앞으로 다양한 시료의 분석에 활용될 것이다.

사사 : 본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기사업의 일환으로 수행되었음.

4. 참고문헌

- [1] Zijp, W. L., " Review of Activation Methods for the determination of Fast Neutron Spectra", RCN-37, Petten, 1965
- [2] Zijp, W. L., " Review of Activation Methods for the determination of Intermediate Neutron Spectra", RCN-40, Petten, 1965
- [3] F. De Corte, A. Speecke, J. Hoste, J. Radioanal. Chem., Vol 3, 205, 1969
- [4] D. De Soete, R. Gijbels, J. Hoste "Neutron Activation Analysis"
- [5] A. Simonits, F. De Corte, J Hoste, J. Radioanal. Chem., Vol 24, 31 - 46, 1975

Table 1. 4가지 인증표준물질의 분석조건 (조사시간 : 1분)

분석시료명	분석시료량	냉각시간	계측시간	분석핵종(원소)
NIST SRM 1648	3 - 4 mg	20 분	500 초	Al-28, Cu-66, Mg-27, Ti-51, V-52
		45 분	800 초	Ba-139, Cl-38, In-116m, K-42, Mn-56, Na-24
NIST SRM 2709	3 - 4 mg	20 분	500 초	Al-28, Ca-49, Mg-27, Ti-51, V-52
		45 분	800 초	Ba-139, Dy-165, K-42, Mn-56, Na-24
NIST SRM 1577b	10 - 15mg	7 분	500 초	Cl-38, Cu-66, K-42, Mg-27, Mn-56, Na-24
NIST SRM 1572	10 - 15mg	5 분	300 초	Al-28, Ca-49, Cu-66, Mg-27
		25 분	800 초	Ba-139, Cl-38, I-128, K-42, Mn-56, Na-24, Sr-87m

Table 2. NAA #3 조사공의 중성자속 측정결과

중성자 속	측정회수	평균 ± 표준편차	상대표준편차(%)
열중성자 (x 10 ¹³ n/cm ² .sec)	9 회	9.62 ± 0.51	5.30
열외중성자 (x 10 ¹¹ n/cm ² .sec)	9 회	7.17 ± 0.42	5.80
고속중성자 (x 10 ¹¹ n/cm ² .sec)	5 회	8.81 ± 0.13	1.45

Table 3. 고속중성자 반응에 의한 분석대상원소의 농도간섭의 이론적 계산
(조사시간 : 1분, 시료무게 : 10 mg, 간섭원소농도 : 5%로 가정)

표적핵종	핵반응	생성핵종	원자량 (g/mole)	존재비	평균반응단면적 (milli-barn)	초기방사능 (Bq)	간섭농도 (ppm)
Mg-24	(n,p)	Na-24	24.3	0.786	1.64	105	1.05
Al-27	(n, α)	Na-24	26.98	1	0.688	50.8	0.51
Al-27	(n,p)	Mg-27	26.98	1	4.28	29000	640
Si-30	(n, α)	Mg-27	29.09	0.031	0.131	25.6	0.56
Si-28	(n,p)	Al-28	29.09	0.922	6.13	133900	29
P-31	(n, α)	Al-28	30.97	1	2.44	54340	11.8
Cl-37	(n,p)	S-37	35.45	0.242	0.384	817	2050
Ca-42	(n,p)	K-42	40.08	0.0064	9.14	3.52	0.27
Cr-52	(n,p)	V-52	52.0	0.058	0.865	81050	1.7
Fe-56	(n,p)	Mn-56	55.85	0.917	1.06	198	0.035
Co-59	(n, α)	Mn-56	58.93	1	0.165	32	0.005

Table 4. NAA #3를 이용한 NIST SRM 1648과 2709의 분석결과(단위 : ppm)

원 소	NIST SRM 1648				NIST SRM 2709			
	보증값	± 불확도	분석평균값 (rsd, %)	상대오차(%)	보증값	± 불확도	분석평균값 (rsd, %)	상대오차(%)
Al	34200	± 1100	33314(3.9)	2.6	75000	± 600	74148(3.7)	1.1
Ba	(737)		865(8.8)	-17.4	968	± 40	1110(4.2)	-14.7
Ca					18900	± 500	18220(6.2)	3.6
Cl	(4500)		4941(5.6)	-9.8				
Cu	606	± 27	698(8.6)	-15.1				
Dy					(3.5)		3.27(15.7)	6.5
In	(1)		1.05(11.1)	-5.3				
K	(10500)		10346(11.6)	1.5	20300	± 600	20232(4.3)	0.34
Mg	(8000)		9388(18.4)	-17.3	15100	± 500	18087(10.3)	-19.8
Mn	(860)		778(4.6)	9.5	538	± 17	539(1.7)	-0.26
Na	(4250)		4306(4.9)	-1.3	11600	± 300	12137(1.6)	-4.6
Ti	(4000)		4174(4.4)	-4.4	3420	± 240	3969(6.2)	-16.0
V	140	± 3	132(4.8)	5.9	112	± 5	121(6.1)	-8.0

Table 5. NAA #3를 이용한 NIST SRM 1577b와 1572의 분석결과(단위 : ppm)

원 소	NIST SRM 1577b				NIST SRM 1572			
	보증값	± 불확도	분석평균값 (rsd %)	상대오차(%)	보증값	± 불확도	분석평균값 (rsd %)	상대오차(%)
Al					92	± 15	80(32.1)	13.1
Ba					21	± 3	22.0(8.3)	-4.8
Ca					31500	± 1000	30313(5.9)	3.8
Cl	2780	± 60	2829(2.1)	-1.8	(414)		402(3.8)	3.0
Cu	160	± 8	155(1.7)	3.2	16.5	± 1	16.3(12.8)	1.4
I					1.84	± 0.03	2.37(12.1)	-28.5
In								
K	9940	± 20	9592(6.0)	3.5	18200	± 600	17613(5.3)	3.2
Mg	601	± 28	686(15.2)	-14.2	5800	± 300	6180(6.4)	-6.6
Mn	10.5	± 1.7	9.77(7.4)	6.9	23	± 2	20.3(6.6)	11.8
Na	2420	± 60	2294(1.2)	5.2	160	± 20	156(5.3)	2.3
Sr					100	± 2	106(3.9)	-6.2