

방사성핵종 탐지 특성을 이용한 무기형광제 함침 고분자막의 형상 분석

한명진*, 남석태, 이근우¹, 서범경¹경일대학교 화학공학과, 한국원자력연구소 제염해체기술연구개발부¹

(mjhan@kiu.ac.kr*)

Morphology analysis of fluor-embedded polymer membranes using radioactive detection efficiency

Myeong-Jin Han*, Suk-Tae Nam, Kune-Woo Lee¹, Bum-Kyoung Seo¹Kyungil University, Korea Atomic Energy Research Institute¹

(mjhan@kiu.ac.kr*)

서론

고분자 구조 내부에 특정물질과 반응하는 물질을 함침시켜 물질의 탐지 및 정량분석에 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 이러한 연구의 일환으로 저에너지 방사성핵종을 탐지할 수 있는 무기형광제를 고분자 구조에 침지시켜 고분자 측정막을 제조하기 위한 연구가 다각적으로 이루어지고 있다[4-6]. 고에너지 γ -선 방사능을 방출하는 물질은 방사능 탐지 계기로 비교적 쉽게 측정할 수 있으나, β -동위원소인 ^{14}C 또는 ^3H 와 같이 저에너지 방사능 물질은 일반적인 방사능 탐지기로 정량적으로 탐지하기는 어렵다. 이러한 저에너지 방사성핵종은 비파괴 측정이 요구되는 약제 전달 같은 분야의 연구에 널리 이용되고 있다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 일정 지역에서 지속적으로 장기간 연구가 진행될 경우, 연구 장소는 인체에 해를 끼칠 수 있는 방사능 오염도에 도달할 가능성이 있다. 이러한 위험도에 도달하기에 앞서 사전에 오염도를 주기적으로 관찰하고 일정 수준의 오염도가 도달하였을 때 관련 지역의 오염물질 제거 공정을 수행하는 것이 방사능 관리 규정에 명기되어 있다[7]. 특정 표면의 방사성핵종 오염도를 측정하는 방법으로는 계기를 사용하는 직접 방법과 대상 지역을 탐지 매개체를 이용하여 문지르고 매체에 묻어있는 방사능 오염도를 측정하는 간접 방법이 활용되고 있다. 일반적으로 주위의 방사능 오염도에 의해 영향을 받는 직접법에 비해 측정 지역의 오염도를 비교적 정확하게 탐지할 수 있는 간접법의 적용이 일반적으로 선호되고 있다.

오염 예상지역을 문지르는 매체로서는 일반적으로 실험실에서 사용하는 필터페이퍼로부터 유리섬유필터에 이르기까지 다양한 물질이 사용되고 있다. 보편적인 측정 방법은 이러한 매체를 방사성핵종과 반응하여 불꽃을 일으키는 유기 형광용액에 핵종을 포함하는 매체를 침지시켜 매체에 존재하는 방사능 오염도를 측정하는 것이다. 이러한 방법은 비교적 적용 방법이 용이하나 측정과정에서 부수적으로 발생하는 2차 방사성 오염 물질의 양산이라는 부작용을 수반한다. 이러한 문제점을 개선하고자, 이러한 물질에 방사성핵종과 반응하는 형광제를 침지시켜 매체에 부착된 방사성핵종을 형광 용액의 도움 없이 탐지시켜 부수적 양산 폐기물의 생성 없이 측정 시간 및 측정 요원의 절감등을 이루기 위한 연구가 진행되어 왔다[8-9].

이러한 연구 결과로서 방사능 물질과 반응하여 생성된 빛을 효율적으로 전달하는 방향족 화학구조를 지니는 고분자에 형광제를 함침시키는 연구가 진행되어 왔다. 대표적 고분자로는 폴리설폰을 들 수 있으며, 이는 대부분의 화학물질에도 강한 내성을 지니는 장점이 있다. 폴리설폰에 무기형광제인 세륨활성화된 yttrium silicate (CAYS)를 함침시켜 방사성핵종 측정막을 제조하기 위한 연구는 가장 대표적이라 할 수 있다. 측정막의 제조는 폴리설폰과 용매로 이루어진 용액에 CAYS를 분산시키고 이를 비용매를 활용하여 침지시켜 CAYS가 함침된 고분자 복합체 형성을 통해 이루어진다. 본 연구에서는 생성된 폴리설폰 고분자 복합체의 방사성핵종

탐지도를 측정하고, 방사능 탐지 특성과 복합체 형상과의 관계를 분석함으로써 복합체 형상과 제조 인자와의 관계를 파악하여 복합체 최적화를 위한 기초 데이터를 확보하는데 목표를 둔다.

실험

CAYS 함침막은 제막용액을 유리판에 도포 후 비용매 욕조에 침지시켜 제조된 단일막과 고밀집도의 1차막을 제조하고 그 위에 CAYS 분산된 제막용액을 도포시킨 후 비용매를 통해 침지시켜 제조된 이중막의 두 가지로 이루어졌다. 지지용 1차막은 메틸렌클로라이드 (MC) 80 g과 폴리설폰 (PSF) 25 g을 혼합한 투명한 1차 제막용액을 만들고 필름 어플리케이터를 이용하여 유리판 위에 300 μm 의 이격 두께로 제막하여 용액 필름을 만들었다. 이중막의 경우, 1차 제막용액을 증발시켜 형성된 폴리설폰 필름 위에, 디메틸포름아마이드 (DMF) 25 g과 폴리설폰 4.5 g으로 이루어진 균일한 용액에 CAYS 5g을 분산시킨 2차 제막용 용액을 만들고 유리판과 200 μm 이격 두께로 도포함으로써, CAYS를 포함하는 용액이 1차 고형화 필름 위에 덮여지도록 제막하였다. 1차 지지용 폴리설폰 고형화 필름과 CAYS를 포함하는 2차 용액 필름으로 이루어진, 2중 구조를 지니는 용액 필름은 물 또는 메틸알코올의 비용매에 침지시켜 최종 고형화 되었다. 비용매 욕조에 침지되어 고형화한 막은 24시간 경과 후 침지용 비용매 욕조로부터 대기로 옮겨졌다. 단일막은 폴리설폰과 DMF로 이루어진 제막용액을 200 μm 이격두께로 유리판 위에 도포 후 비용매 욕조에 침지시켜 제조하였다.

제조한 무기형광제 함침막의 방사선학적인 적용성을 평가하기 위하여 저에너지 β -선 방출핵종인 ^{14}C 를 이용하였다. 준비한 ^{14}C 표준선원에 이소프로판올을 첨가하여 방사능 농도가 2.3 Bq/ μl 인 표준용액을 제조하였다. 표준용액을 여러 가지 공정에 따라 제조한 CAYS 함침막에 50 μl 를 떨어 Em린 후 광전자증배관(Photomultiplier Tube, PMT)와 저준위 알파/베타계수기(Low Background α/β Counter, LB)를 이용하여 측정하고 결과를 상호 비교하였다.

결과 및 고찰

막의 제조는 우선 CAYS가 없는 상태에서 단일막과 이중구조막을 제조하고 이들의 특성을 상호 비교한 후 CAYS가 충전된 막을 제조하는 두 단계로 나누어 진행되었다. 단일막을 제조하였을 때 제조된 막들은 침지용 비용매에 관계없이 전형적인 비대칭형 구조를 지니며, 손가락 형태의 macropores를 지니는 형상을 보여주었다. 메타놀에 의해 침지된 막들이 물에 의해 침지된 막 보다 상대적으로 큰 기공을 보여주었다. 한편, 이중막의 구조를 지니는 형상으로 제조되었을 때 막들은 비용매에 관계없이 macropores 들이 크게 압축되는 형상을 보여주었다. 방사성핵종의 탐지 특성을 측정하는 PMT와 LB의 경우, 서로 다른 방법으로 방사능 정도를 정량함으로써 두 측정 방법은 각기 서로 다른 장점 및 단점을 지니고 있다. LB의 경우 방사성핵종으로부터 나오는 방사능 에너지를 탐지 보조 물질의 도움 없이 직접 측정할 수 있는 장점이 있으나 ^3H 같은 저에너지 β 선 경우에는 거의 측정이 불가능하다. PMT의 경우 저에너지의 방사성핵종을 탐지할 수 있으나, 방사성핵종과 반응하는 형광체의 1차적인 반응이 수반되어야 하므로 탐지 효율의 저하가 불가피하다.

한편, CAYS를 포함하는 막을 사용하여 방사성핵종의 에너지를 탐지할 경우 막에 부착된 핵종의 실제 에너지 보다 경감된 상태의 탐지 특성을 보일 수 밖에 없다. 이의 이유로는 막의 기공을 통한 핵종의 누출과 막에서의 탐지 효율의 저하에 기인한다. 우선, PMT의 경우 불완전한 탐지는 막의 기하학적 형상과 CAYS의 함침 특성에 기인한다. 기공을 포함하는 형상은 막의 내부에 존재하는 핵종이 CAYS와 반응하여 빛을 발할 때 이들은 막을 투과하여 외부로 나와야 하므로 빛의 에너지가 감소하게 되는데 이를 소멸효과라 부른다. 또한, 고분자가 CAYS 감싸고 있으므로 핵종의 방사성 에너지는 CAYS와 반응을 위해 고분자를 통해야 한다. 즉, CAYS를 감싸고 있는 고분자 두께가 두꺼울수록 형광 효과는 반비례하여 감소하게 된다. 한편, LB를 사용할 경우 PMT의 소멸효과와 비슷한 막의 두께에 따른 방사능 에너지 흡수효과가 일어나게 되며 이는 총 탐지 효율의 감소로 나타나게 된다.

LB로 측정된 경우 이중구조막들의 탐지값은 단일막의 측정값 보다 크게 나타났다. 단일막의 상대적으로 낮은 측정값은 두 가지 가능성에 의해 일어나게 된다. 막의 형상이 표면으로부터 하부 표면으로 연결된 기공을 통해 투여된 핵종의 누출이 일어났을 가능성에 의한 것과, 또 하나는 기공에 의한 흡수효과의 증대에 의한 것으로 구분될 수 있다. 이러한 저감 효과들은 이중구조를 지니는 형상에서 보이는 것과 같이 밀집된 구조의 지지층이 핵종의 누출을 방지시키고, 지지층 효과와 아울러 일어나는 막에서의 macropores 의 형성 억제 효과에 의한 총 macropore 기공도의 저감 효과에 의한 것이다. 또한, 물에 의해 제조된 막들은 단일막 또는 이중막에 관계없이 메타놀에 의해 침지되어 제조된 막에 비해 낮은 탐지 값을 보여준다. 단일막의 경우 메타놀에 의해 침지된 막에 비해 물에 의해 침지된 막이 낮은 값을 보이는 이유는 투여 과정에서 핵종이 막으로부터 누출된 가능성이 크기 때문이다. 대조적으로 이중막의 경우 핵종의 누출보다는 자체흡수에 의한 영향이 클 것이므로, 이중막에서의 막의 탐지 저감효과는 단일막의 차이와 비교할 때 상대적으로 적게 나타나게 된다. 전반적인 LB 값은 단일막의 형상에서 물에 의해 침지된 막이 메타놀에 의해 침지된 막보다 더욱 기공도가 큰 것으로 해석될 수 있다.

PMT 에 의해 측정된 값의 경우, LB로 측정된 값에 비해 현저히 낮은 값을 보여주는데 이는 CAYS 감싸고 있는 고분자들에 의해 CAYS 와 핵종이 반응해야 하는 2차적인 저감효과에 의한 것이다. PMT에 의해 측정된 값은 LB에 의해 측정된 값과 반대의 경향을 보인다. 즉, 물에 의해 침지되어 제조된 막의 탐지 특성이 메타놀에 의해 침지되어 제조된 막들에 비해 상대적으로 우수한 탐지 효율의 보여준다. 이러한 현상은 핵종의 형광 반응을 이해하면 쉽게 풀 수 있다. 형광제와 핵종의 반응은 막의 표면에서 뿐만 아니라 막의 내부에서도 일어나게 된다. 막의 내부에서 일어난 반응에 의해 생성된 빛들은 소멸효과를 보이며 막의 외부로 나오게 된다. 전반적인 방사성핵종 탐지 특성은 이중막이 단일막에 비해 우수한 성능을 지닌 것을 확인시켜 준다. 이러한 구조적 효율의 증대는 단일막의 단점인 막으로부터 핵종을 누출을 방지하는 효과와 단일막에서의 macropores 들이 이중막에서 억제되는 효과에 의한 것으로 해석 되었다.

참고문헌

1. Wunderly, S. W. and Quint, J. F., US Patent 4,916,320 (1990).
2. Schellenberg, K. A., US Patent 4,562,158 (1985).
3. Costa, L. F., Harrington, D. C. and Miller, R. S., US Patent 4,692,266 (1987).
4. Han, M. J., Bummer, P. M. and Jay, M., *J. Membrane Sci.*, **140**,235 (1998).
5. Han, M. J., Bummer, P. M. and Jay, M., *J. Membrane Sci.*, **148**, 223 (1998).
6. Han, M. J. and Jay, M., *Korea Polymer J.*, **6(4)**, 341 (1998).
7. U.S. Nuclear Regulatory Commission, "Radiation Safety Surveys at Medical Institutions", Washington DC, NRC Regulatory Guide 8. 23, Rev. 1, January 1981.
8. Klein, R. C., Linins, L. and Gershey, E. L., *Health Phys. Soc.*, **62**, 186 (1992).
9. Potter, C. G. and Warner, G. T., "Scintillation counting of harvested biological samples with low energy beta emitters, using solid scintillant filters", In Ross, H., Noakes, J. E. and Spaulding, J.D. (Eds.), *Liquid Scintillating Counting and Organic Scintillators*, Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, 1991.

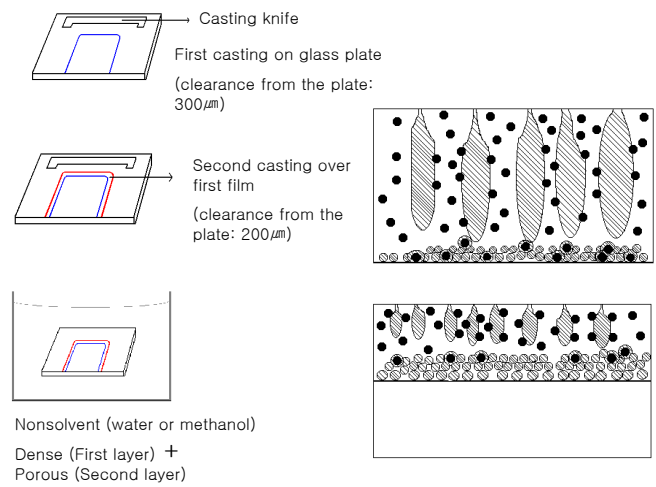


Fig. 1. Schematic diagrams for membrane preparation and CAYS impregnation in the polymer matrix

Table 1. Radionuclide Detection Capacity of CAYS-embedded membranes

(단위 : CPM)

	이중 물	이중 메타놀	단일 물	단일 메타놀
PMT	59.6	40.1	75.2	58.3
	59.8	44.8	73.6	54.1
	62.0	44.1	77.5	56.2
	61.4	40.3	78.0	57.2
	62.0	42.4	0.0	0.0
평균	60.9	42.3	76.1	56.5
표준편차	1.2	2.2	2.1	1.8

(단위 : CPM)

	이중 물	이중 메타놀	단일 물	단일 메타놀
LB	114.3	120.7	89.4	114.3
	114.6	118.9	97.5	116.9
	108.4	118.9	97.7	124.6
	107.1	118.8	94.9	118.5
	113.8	115.3	98.8	115.9
평균	111.6	118.5	95.7	118.0
표준편차	3.6	2.0	3.8	4.0