

원전발생 방사성폐기물 시료 중 초우란원소의 정량

Determination of Transuranic Elements in Radwaste Samples from Nuclear Power Plant

조기수, *김태현, 전영신, 지광용, 김원호,
한국원자력연구소, *주식회사 액트

요 약

원전발생 방사성폐기물 시료 중 TRU를 정량하기 위해 모의 사용후핵연료 시료 용액중 Pu, Am 및 Cm 을 이온교환수지 및 HDEHP 추출크로마토그래피로 분리한 다음 알파분광분석법으로 각 핵종의 함량을 정량하였다. Dowex AG1 음이온수지에서 12M HCl-0.1MHI 용리액으로 Pu 를 분리하고 이차분리관인 HDEHP 흡착 분리관에서

DTPA-Lactic Acid 용리액으로 Am과 Cm을 균분리하였다. 분리된 Pu, Am 및 Cm은 0.1M NaHSO₄-0.53M Na₂SO₄ 매질에서 전착한 다음 알파분광분석법으로 ²³⁹Pu, ²⁴¹Am 및 ²⁴⁴Cm 의 알파에너지의 방사능을 측정하여 회수율을 구하였다. 비방사성 금속원소 및 우라늄을 포함하는 합성 용액 시료중 ²³⁹Pu, ²⁴¹Am 및 ²⁴⁴Cm 을 측정된 결과 각각 83.8%, 85.2% 및 86.3% 의 회수율을 나타내었다.

Abstract

Transuranic elements such as Pu, Am and Cm in synthetic solution of spent nuclear fuel samples were determined by electrodeposition followed by alpha-spectrometry after separation using anion exchange and extraction chromatography in order to determine the transuranic elements in radwaste samples from nuclear power plants. Plutonium was separated by 12M HCl-0.1M HI as an eluent on anion exchange column. As a second step Am and Cm were separated in a group by DTPA-Lactic acid as the eluent on HDEHP coated column. The nuclides of ²³⁹Pu, ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm separated were determined by alpha-spectrometry after electrodeposition in 0.1M NaHSO₄-0.53M Na₂SO₄ buffer solution as an electrolyte. The recovery yields of ²³⁹Pu, ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm were 83.8%, 85.2% and 86.3%, respectively, from the synthetic solution containing uranium and non-radioactive metal elements.

1. 서 론

방사성폐기물 시료중 핵분열생성 물질 및 악티늄족원소의 함량을 정량하는 것은 방사성폐기물의 이력을 정확히 이해할 뿐 만 아니라 이를 통하여 방사성폐기물의 처리처분관련 공정설계 등 방사성폐기물사업 전반에 중요한 자료를 제공하는데 활용될 수 있다. 이와같이 방사성 폐기물 사업을 효율적으로 수행하기 위해서는 우선 방사성폐기물 시료 중 각 핵종을 정확히 분석할 필요가 있으며 이를 위해서는 원전에서 발생하는 각종 폐기물에 대한 핵종분포 및 농도를 구하는 업무가 수행되어야 한다. 일차 핵종분포 및 그 농도가 구해지면 이를 토대로 하여 향후 비파괴적 방법으로 각 핵종을 분석할 수 있는 각 핵종별 축소인자(scaling factor)를 구하는 것이 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 이들 핵종 중 알파선 방출핵종인 Am, Cm, Pu 등의 초우란원소 및 그 동위원소의 함량을 구하는 화학적 파괴분석법을 확립하고자 한다. 이들 초우란원소 들은 알파방사선을 방출하므로 취급시 체내흡입이 되지 않도록 유의하여야 하며, 따라서 분석방법이 비방사성시료에 비하여 매우 제한적이다. 일반적으로 용매추출이나 이온교환법으로 개별분리 또는 군분리를 거친후 해당 원소를 전착하여 알파분광분석법(alpha-spectrometry)으로 정량하는 것이 널리 알려져 있다. 또는 분리과정을 거친후 질량분석법(thermoionization mass spectrometry)으로 동위원소비를 측정하거나 유도상플라즈마 질량분석법(inductively coupled plasma mass spectrometry)으로 개별핵종을 정량하고 있다[1,2]. 본 연구에서는 방사성폐기물 시료중 Pu, Am 및 Cm 을 음이온교환수지[3]와 추출크로마토그래피[4]를 차례로 사용하여 분리한 후 알파분광분석법으로 ^{239}Pu , ^{241}Am 및 ^{244}Cm 의 개별 핵종을 정량하고자 하였다. 12M HCl 매질에서 Pu(VI)를 음이온교환수지에 흡착시키고 요드 이온에 의해 Pu는 Pu(III)로 환원하여 용리하고 있으며 또한 Am과 Cm 의 경우는 2-(di-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) 흡착분리관에서 Am과 Cm이 흡착되고 DTPA-lactic acid 용리제로 이를 용리하여 분리한다. 특히 알파분광분석법으로 ^{241}Am 및 ^{244}Cm 을 정량할 경우에는 검출효율을 높이고 또한 검출기 오염방지를 위하여 전기전착을 한 다음 각 핵종의 알파 에너지를 측정하여 정량하였다. 악티늄족원소에 대한 전착방법으로는 ammonium sulfate 매질을 사용하는 Talvitie 법[5]이 일찌기 알려져 있으며, 그의 mixed oxalate-chloride 매질, $\text{NaHSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4$ buffer system, ammonium oxalate-ammonium sulfate, organic matrix 및 $\text{NaHSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 매질 등을 이용하는 방법이 보고되고 있다[6-9]. 이들 방법중 $\text{NaHSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 매질[9]을 이용하는 경우 전착율에 중요한 변수로 작용하는 전착매질의 pH 조절이 매우 용이하다는 장점이 있다. 특히 본 전착방법은 방사성시료를 차폐시설 내에서 원격으로 조작하여 전착하는 경우 최종적인 pH 조절이 용이하므로 취급이 매우 간편하다. 따라서, 본 연구에서는 방사성폐기물 시료중 Am, Cm 및 Pu을 군분리 또는 개별분리하여 $\text{NaHSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 매질에서 전착한 후 알파분광분석법으로 ^{239}Pu , ^{241}Am 및 ^{244}Cm 의 함량을 정량하고자 하였다.

2. 실 험

기기 및 시약

TRU 분리를 위해 Dowex AG1x8, 100-200 mesh size 의 음이온교환 수지를 채운 분리관(4 mm Φ x 45mm H)과 Amberlite XAD XVI 지지체에 2-(di-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP)를 흡착한 분리관(4 mm Φ x 48mm H, 350 mg)을 연속으로 사용하여 Pu, Am 및 Cm를 각각 분리하였다. 알파에너지 측정에 사용된 α -Spectrometer는 EG&G/ORTEC 사의 제품이며 300mm² silicon surface barrier detector 가 부착된 Alpha-King module 이었다. 전착장치는 polyethylene 전착셀

(inner dia 2cm x height 8cm)과 SS 재질의 전착 planchet(dia 1 inch x thickness 0.5m)을 금속 재질의 받침대에 부착한 후 Pt 전극을 Cell 속에 넣어서 구성하였다. HDEHP 흡착용 지지체는 Amberlite XAD XVI(Aldrich Chemical Co, 50 mesh)를 분쇄한 후 100~200 mesh 크기로 만들었으며 TRU 분리에 용리액으로 Diethylenetriaminepentaacetic acid(DTPA, Aldrich Chem. Co, 97%)와 lactic acid (85~90%, Tedia Co., U.S.A.)를 혼합하여 사용하였다. 0.1M NaHSO₄-0.53M Na₂SO₄의 전착매질을 제조하기 위해서 사용한 NaHSO₄는 Junsei Co의 extra pure 급 이었고 Na₂SO₄는 Merck GR 급 이었다. 시료중 유기물을 파괴하는 전처리 과정에서 Merck GR 급의 H₂SO₄ 과 HClO₄ 및 HNO₃을 각각 사용하였다. 전착 종료시 산성매질을 중화하기 위해 전착셀에 주입한 NH₃는 Merck GR 급 이었다. 그리고 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 의 표준용액은 모두 North America Scientific Inc. 의 제품으로 각각 11.27 μ ci/5.0379 g 과 10 μ ci/5.0297 g 의 방사능을 갖는 원용액을 약 20 dps/mL 되도록 희석하여 사용하였다. 전착된 핵종의 알파선 측정에 사용한 표준 알파선원 (Amersham Co, UK)은 ²³⁹Pu, ²⁴¹Am 및 ²⁴⁴Cm 이 거의 같은 비율로 혼합된 것으로 방사능이 3.28x10⁵ dps 였으며 이 표준선원을 사용하여 계측기의 계측효율을 측정하였다. 이때 Cm-244 표준용액 및 표준알파선원의 방사능은 Cm-244의 반감기(18.1y)을 고려하여 보정한 후 사용하였다.

TRU 분리 및 정량

TRU 의 분리는 그림 1의 과정에 따라 합성용액 일정량을 취하여 증발건조 시킨 다음 12M HCl 매질에서 Pu를 음이온교환수지관에 흡착시키고 0.1M HI-12M HCl 용리액으로 Pu를 분하였다. Pu 흡착시 용출된 Am과 Cm은 0.1M HNO₃ 질에서 HDEHP extraction column에 흡착시킨다. 다시 0.05M DTPA-0.5M Lactic Acid 용리액으로 Am과 Cm을 분리하였으며 이들 분리된 Pu, Am 및 Cm은 전기전착을 하여 알파분광분석법으로 방사능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

음이온교환수지 및 HDEHP 추출크로마토그래피에 의한 TRU 분리

방사성폐기물 시료중 미량으로 존재하는 TRU를 분리하기 위해서는 시료매질인 우라늄을

Separation of Pu, Am and Cm from U matrix sample solutions

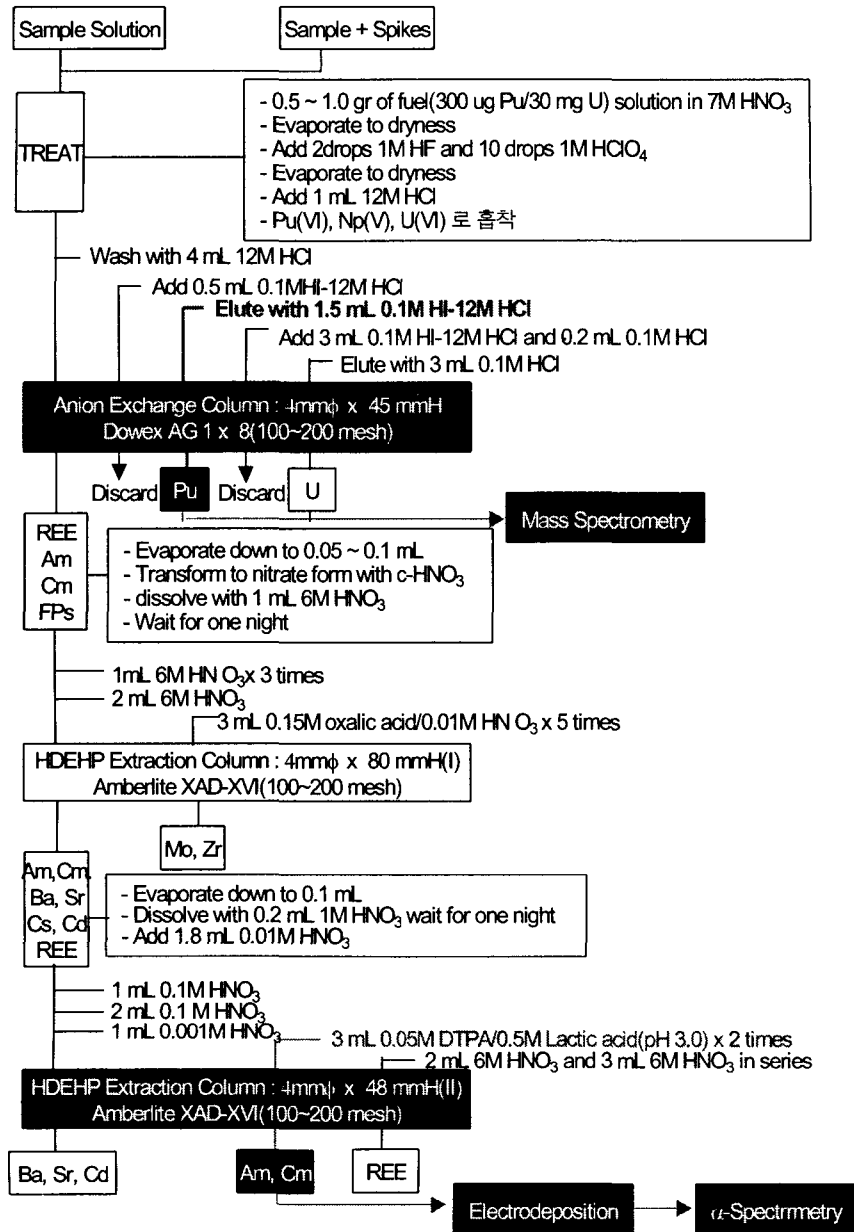


Fig 1. Separation scheme of Pu, Am and Cm by anion exchange and extraction chromatography

포함하는 핵분열생성물질의 분리거동을 동시에 검토하여야 한다. 즉, 이들 원소들이 TRU와 함께 포함될 경우 전착과정에 함께 전착이 되어 알파에너지 측정에 간섭영향을 줄 수 있다. 핵분열생성물질의 비방사성 금속원소들의 용리거동을 검토한 결과 Pu 용리부분에 Ba와 Zr 이 Am과 Cm 용리부분에 Zr이 소량 용출되었다. 그러나 이들 원소들은 TRU의 알파에너지를 측정하는데 방해효과를 발견되지 않았다. ^{239}Pu 1.6 Bq, ^{241}Am 1.7 Bq 및 ^{244}Cm 2.7 Bq를 합성용액에 각각 주입하여 분리한 후 액체섬광계수기(LSC)로 각 핵종의 방사능을 측정하여 회수율을 구한 결과 각각 72%,

98%, 78% 로 나타났다. 그리고 원전폐기물 시료와 유사한 우라늄 및 금속불순물이 함유된 매질에 Pu, Am 및 Cm을 일정량을 가한 합성시료로 부터 TRU를 분리하여 전기전착한 후 ^{239}Pu , ^{241}Am 및 ^{244}Cm 를 정량한 결과 Pu의 경우 평균 87.8%의 회수율을 나타내었으며 재현성도 매우 높았다.

그러나 Am과 Cm의 경우는 회수율이 상대적으로 낮고 재현성 또한 좋지 않았다. 이것은 Am과 Cm의 경우 용리된 시료 중에 많은 양의 유기물이 함유되어 있어 이것을 파괴하는 시료 전처리 과정에서 손실된 것으로 판단된다. 따라서 향후 이와같은 시료에 대해서는 유기물 파괴방법에 대한 연구가 요구된다. 본 분리과정에서 TRU의 흡착거동을 보면 Pu은 12M HCl 매질에서 $[\text{PuO}_2\text{Cl}_4]^{-2}$ 상태의 음의 착물로서 음이온교환수지에 흡착되고 I에 의해 Pu(III) 상태로 환원될 때 용리된다. 또한 Am과 Cm의 경우는 0.1M HNO_3 매질에서 HDEHP 흡착 분리관에 흡착되며 DTPA-Lactic acid 착화제에 의해 용리된다.

알파분광분석법에 의한 ^{239}Pu , ^{241}Am 및 ^{244}Cm 정량

TRU 정량법으로는 개별분리 또는 군분리를 거친후 질량분석법을 사용하거나 알파분광분석법을 사용하는 것이 가장 널리 알려져 있다. 알파분광분석을 적용하기 위해서는 분리된 핵종을 사전에 전기전착을 하는 것이 필수적으로 요구된다. 전착방법으로는 앞에서 언급한 여러 방법 중 sodium sulfate 전해질(0.1M NaHSO_4 -0.53M Na_2SO_4)을 사용하는 것이 가장 효과적이라고 판단되어 본 방법을 이용하였다. 우선 Am과 Cm을 분리할 때 용리액으로 사용된 DTPA-Lactic Acid와 같은 유기물을 파괴하여 전착매질과 동일한 매질로 변화시켜야 한다. 시료 전처리 방법은 이미 알려진 방법[9]으로써 NaHSO_4 와 H_2SO_4 를 가하고 서서히 가열하여 유기물을 파괴하였으며 최종적으로 탄소성분을 제거하기 위해서 질산과 과염소산을 가한 후 고온으로 가열하였다. 본 전처리 과정을 거치면 최종적으로 0.1M NaHSO_4 -0.53M Na_2SO_4 의 완충용액이 된다. 따라서, 전처리 과정이 요구되지 않는 단순한 매질의 시료일 경우 직접 0.1M NaHSO_4 -0.53M Na_2SO_4 용액 10 mL만 가하여 전착을 하였다. 특히 본 연구에서 우라늄을 포함한 합성용액의 경우 TRU 양이 매우 낮으므로 용리된 전체 용액을 전처리하여 전착하고자 하였다. 따라서 많은 양의 용리액(0.05M DTPA-0.5M Lactic Acid)을 전처리 하여야 하며 시료 중 함유된 유기물을 파괴하기 위해서 많은 양의 질산과 과염소산을 여러번 반복하여 사용하였다. 이 경우 TRU의 손실이 발생할 위험성이 매우 높았다. 향후에는 많은 양의 유기물시료는 일차 건조한 다음 furnace 내에서 회화시킨 다음 산처리 하는 것이 바람직 할 것으로 생각된다. Pu의 경우는 용리된 12M HCl-0.1M HI 용액을 hot plate에서 서서히 가열하여 증발 건조한 다음 진한 질산을 소량 가하여 다시 건조하여 질산염으로 변환시켰다. 최종적으로 시료에 전착매질(0.1M NaHSO_4 -0.53M Na_2SO_4)을 소량 가하여 황산염 매질로 변환시킨 후 전착셀에 옮겨 전착하였다. Am과 Cm이 동시에 전착된 planchet을 알파분광 분석기로 각 핵종의 알파에너지(^{239}Pu ; 5.16 Mev, ^{241}Am ; 5.48 Mev, ^{244}Cm ; 5.81 Mev)를 측정하여 방사능을 구하고 다시 비방사능 (specific activity)을 적용하여 해당핵종의 함량을 구하였다. Pu의 경우는 Pu의 동위원소 간에 알파에너지가 겹쳐지므로 알파분광분석법과 질량분석법을 동시에 적용하여 각 동위원소의 함량을 구할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 ^{239}Pu 만 사용하여 5.16 Mev의 알파에너지를 측정하여 회수율을 구하였다. 그림 2에 ^{241}Am 및 ^{244}Cm 의 알파스펙트럼을 대표적으로 나타내었으며 각 핵종피크의 분해능(FWHM)은 모두 23~25 Kev 범위에 있었다.

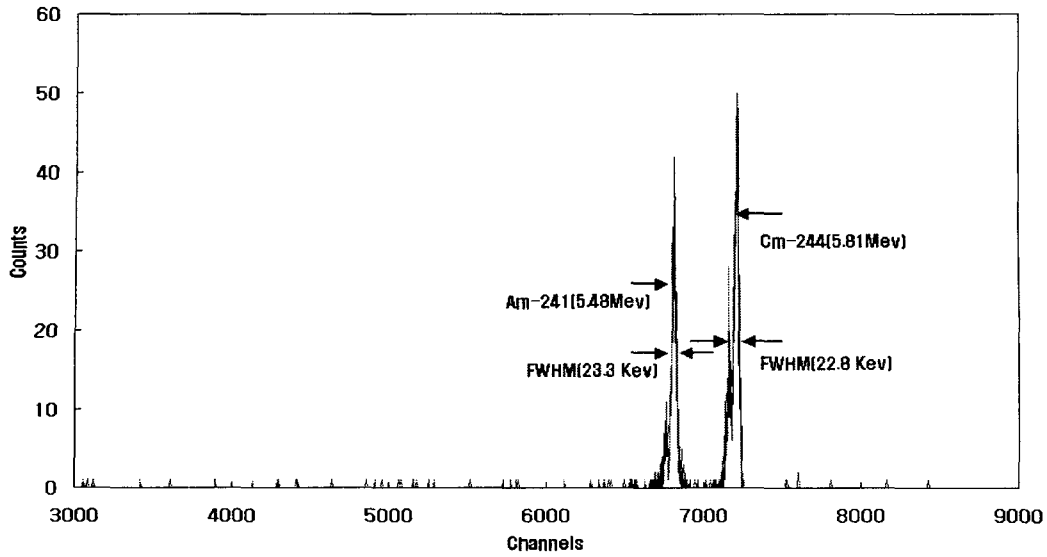


Fig 2 Alpha spectrum of ^{241}Am and ^{244}Cm in synthetic solution after electrodeposition, ^{241}Am 8.3 Bq, ^{244}Cm 9.6Bq, Counting time ; 3000 sec

3. 결 론

우라늄 및 핵분열생성물질의 매질에 TRU(Pu, Am, Cm) 가 미량 함유된 합성용액 시료를 사용하여 음이온교환수지 및 HDEHP 추출크로마토그래피로 TRU 를 우수하게 분리할 수 있었다. 분리된 각 원소들을 황산염 전해질에서 전기전착을 한 후 알파분광분석법으로 각 핵종을 정량하였다. ^{239}Pu , ^{241}Am 및 ^{244}Cm 의 평균 회수율이 각각 83.8%, 85.2% 및 86.3% 로 나타났으며, 이때 금속불순물 원소들은 TRU 용리시 미량으로 포함되었지만 알파에너지 측정에 간섭영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 향후 본 방법에 대한 회수율 및 정밀도를 보다 높여 원전폐기물시료 분석에 적용하고자 한다.

참 고 문 헌

1. 이창현, 서무열, 최계천, 박양순, 지광용, 김원호. “유도결합 플라즈마 원자방출분광기/차폐시스템의 특성 및 방사성 물질 분석에 대한 적용성 평가”, *J. Analytical Science & Technology*, **13**, 474(2000).
2. J. M. Barrero Moreno, M.Betti and J. I. Garcio Alonso, *J. Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, 355-361(1997).
3. ASTM E 321-75, Part 45(1975).
4. Chang Heon Lee, Moo Yul Suh, Kwang Soon Choi, Jung Suk Kim, Byong Chul Song, Kwang Yong Jee, Won Ho Kim, *Analytica Chimica Acta*, **428**, 133(2001).
5. N. A. Talvitie, *Analytical Chem.*, **44**(2), 280-283(1972).
6. Kenneth W. Puphal and Donald R. Olsen, *Anal. Chem.*, **44**(2), 284-289(1972).
7. S. E. Glover, R. H. Filby, S. B. Clark and S. P. Crytdal, *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **234**(1), 213-218(1998).

8. M. H. Lee and C. W. Lee, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 447, 593-600(2000).
9. S. Bajo, J. Eikenberg, J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 242(3), 745-751 (1999).