

기체크로마토그래피에 의한 핵분열기체 조성의 정량분석

박순달, 김정석, 한선호, 송규석

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

nsdpark@kaeri.re.kr

핵분열생성물중 Xe, Kr 등 핵분열기체의 생성량은 UO_2 핵연료 조사시 생성되는 총 핵분열생성물의 약 30%에 달한다. 핵분열기체의 생성량 및 Xe/Kr의 비는 핵연료의 종류, ^{235}U 의 농축도, 연소도, 조사 선속 등에 따라 달라진다. 이와 같이 핵연료의 연소과정에서 생성된 핵분열기체는 대부분 핵연료 조직 내 기포, 공극 및 결정립계에 포집되어 있으며 매질 내에 용존된 상태로 존재할 확률은 매우 낮다. 핵연료 내에 잔류되어 있는 핵분열기체는 핵연료의 물리화학적 특성을 변화시키며, 핵분열기체의 일부는 핵연료 조직에서 이탈하여 핵연료봉내 자유공간으로 방출된다. 핵분열기체의 방출에 의해 핵연료봉내 헬륨의 몰분율이 감소되며, 그에 따른 열전도도 저하로 핵연료의 온도가 더욱 상승하고, 핵분열기체의 방출량을 더욱 증가시키는, thermal feed back 현상이 일어날 수 있다. 핵분열기체의 방출량 증가는 핵연료의 온도와 핵연료봉내압을 증가시켜 핵연료 및 피복관의 물리화학적 건전성을 열화 시킬 수 있다. 더구나 원자력발전의 고연소화와 함께 핵분열기체의 측정 자료는 핵연료의 연소도 상한 설정에 중요한 자료가 된다. 따라서 핵연료봉내 방출 핵분열기체의 양, 조성 및 동위원소 분포측정은 사용후핵연료의 조사시험에서 필수 측정항목으로 규정되어 있다.

핵분열기체의 분석에는 감마스펙트럼미터에 의한 방사능계측법, 기체크로마토그래피법 및 질량분석법 등이 사용되고 있다^{1,2,3)}. 질량분석법에 의한 핵분열기체의 분석은 핵분열기체의 조성과 Kr, Xe의 동위원소분포비를 측정할 수 있는 장점이 있다. 핵분열기체의 질량분석에는 마그네트타입의 기체분석전용 질량분석기 및 사중극자질량분석기를 사용하고 있다. 마그네트타입의 기체분석전용 질량분석기는 측정 감도가 높고 재현성이 우수하지만 장치가 복잡하고 고가이다. 이에 비해 사중극자질량분석기는 장치가 비교적 간단하고 소형이며 가격이 싼 장점이 있다. 현재 대부분의 연구기관에서 핵연료봉내 방출 핵분열기체의 분석에 사중극자질량분석기를 사용하고 있다. 사중극자질량분석기는 마그네트타입의 질량분석기에 비해 재현성이 좋지 않고 메모리 효과가 큰 단점이 있다.

이와 같은 사중극자질량분석기의 단점을 보완하기 위해 핵분열기체의 조성분석은 기체크로마토그래피로 하고 동위원소 분포측정은 사중극자질량분석기로 하는 경우도 있다. 또한 원자로의 cover gas 및 재처리공장에서 방출되는 Xe 분석시 방사성 ^{133}Xe , ^{135}Xe 등을 기체크로마토그래피로 분리, 측정하는 경우도 있다. 기체크로마토그래피에 의한 핵분열기체분석시 적절한 칼럼을 사용하여 Kr, Xe를 개별 분리해야하며, 더구나 핵분열기체의 미량성분인 공기조성을(N_2 , O_2 , Ar, CO_2) 분리정량하기 위해서는 별도의 칼럼과 분리기술이 요구된다. 따라서 사중극자질량분석법에 비해 분석 소요시간이 길어진다.

현재 조사후 핫셀에서 친공 포집한 핵연료봉내 방출 핵분열기체의 조성 및 동위원소 분포 측정에는 기 확립된 사중극자질량분석법을 사용하고 있다. 핵분열기체 시료와 비슷한 조성의 몇 가지 혼합표준기체로 표준검증곡선을 작성하여 핵분열기체의 조성을 정량분석한다. 사중극자질량분석법에 의한 핵분열기체의 분석결과를 검증하고 고연소핵연료봉에서 포집한 핵분열기체분석의 정확도를 높이기 위해 다른 분석법에 의한 비교, 검토의 필요성이 있다. 본 연구에서는 대기압 이하 음압의 기체 시료를 정량적으로 주입할 수 있는 기체주입장치를 갖춘 기체크로마토그래피에 의한 미량 핵분열기체의 N_2 , Kr, Xe 정량 분석법을 개발하였다. 미량기체 주입장치는 압력 및 온도 센서, 진공배기시스템, sample loop 및 자동주입장치 등으로 구성되어 있다. 또한 일련의 혼합표준기체를 시료와 같은 압력으로 주입하여 표준검증할 수 있도록 장치되어 있다. 시료 포집병에 Xe 30 v%, Kr 5.2 v%, He 바탕기체의 혼합표준기체를 100 torr, 200 torr, 300 torr, 400 torr, 500 torr, 600 torr 및 700 torr의 절대압력으로 포집한 후 기체크로마토그래피의 시료 주입장치에 주입하여 포집압력에 따른 시료 주입장치의 확장압력 변화를 측정하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 약 16 mL, 약 20 mL 용량의 시료 포집병에 포집한 혼합표준기체의 포집압력과 시료 주입장치의 확장 압력간에 R^2 값 0.9999 이상의 좋은 직선성을 확인 할 수 있었다.

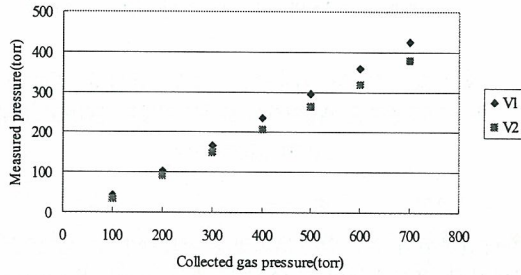


Fig. 1. Relationship between a collected standard gas pressure and an expanded one in a gas inlet system with two kinds of sampling bottles, internal volume of V1 is about 20 mL and that of V2 is about 16 mL.

참고문헌

1. BARC-2005E026, U. K. Viswanathan, et al., "Measurement of fission gas release from irradiated nuclear fuel elements," 2005
2. M. Mogensen RISO-M-2437, "Utilization of the isotopic composition of Xe and Kr in fission gas release research," 1984.
3. JAERI-M 91-010, "Dissolution studies of spent nuclear fuels," Japan Atomic Energy Research Institute(JAERI), 1991.