

모의 사용후핵연료에 함유된 루테늄의 양이온교환 분리 및 정량

徐武烈* · 孫世哲 · 李昌憲 · 崔珖洵 · 金都洋 · 朴榮哉 · 朴庚均 · 池光龍 · 金元浩
한국원자력연구소 원자력화학연구팀
(2000. 5. 23 접수)

Cation Exchange Separation and Determination of Ruthenium in a Simulated Spent Nuclear Fuel

Moo-Yul Suh*, Se-Chul Sohn, Chang-Heon Lee, Kwang-Soon Choi, Do-Yang Kim, Yeong-Jae Park, Kyoung-Kyun Park, Kwang-Yong Jee, and Won-Ho Kim
Nuclear Chemistry Research Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea
(Received May 23, 2000)

요 약. 사용후핵연료에 미량 함유되어 있는 루테늄 분석법을 개발하기 위하여 양이온교환법을 이용한 분리 조건을 조사하였다. 산분해 장치를 사용하여 9:1 몰비의 혼합산(HCl-HNO₃)으로 루테늄 시료를 용해시켰다. 염산 용액에서 루테늄의 흡수스펙트럼과 이온교환 기동 조사를 통해 분리에 관련된 루테늄의 화학종을 제시하였다. 미량의 루테늄이 함유되어 있는 우라늄 용액을 양이온교환수지(AG 50W×8, 100~200 mesh) 분리관(0.7×8.0 cm)에 넣고 0.5 M 염산으로 루테늄을 용리시켰다. 모의 사용후핵연료에 확립된 루테늄 분리방법을 적용하고 유도결합 플라즈마 원자방출분광분석법으로 분석한 결과 루테늄 회수율은 98.5% 이었다.

ABSTRACT. Cation exchange separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric(ICP-AES) determination of ruthenium in HCl solutions were studied to quantitatively determine ruthenium in spent nuclear fuels. Ruthenium-bearing samples were dissolved with the mixed acid solution(9 : 1 mole ratio, HCl-HNO₃) using an acid digestion bomb. Based on the absorption spectra and ion exchange behaviour of ruthenium in hydrochloric acid media, its possible chemical species were discussed. On a cation exchange column (0.7 × 8.0 cm) packed with AG 50W × 8(100-200 mesh) and equilibrated with 0.5 M HCl, ruthenium was eluted with 0.5 M HCl while uranium was retained on the column. The established separation method was applied to a simulated spent nuclear fuel and resulted in the recovery of 98.5% with a relative standard deviation of 0.7%.

서 론

핵연료 연소 과정에서 생성되는 루테늄은 핵연료의 기계적 특성에 영향을 줄 뿐 아니라 사용후핵연료 재처리 공정에서는 제거하기 힘든 핵분열생성물 중의 하나로서 늘 관심이 되고 있다. 10년 냉각시킨 35,000 MW DMTU 연소기의 가압경수로 사용후핵연료에는 우라늄이 90% 정도 그리고 루테늄은 합금 형태로 대략 0.23% 함유되어 있다.

루테늄은 시료의 매질과 함량에 따라 중량분석, 부피

법 적정, 플라로그래피, 원자흡수분광분석, 비색분석, 질량분석, 방출분광분석 등의 방법으로 정량한다.¹⁻⁶ 유도결합 플라즈마 원자방출분광분석법(ICP-AES)은 강도가 우수하여 미량의 방사성 시료 분석에 적합하지만 사용후핵연료 중의 루테늄을 분석할 경우는 방출스펙트럼이 매우 복잡한 우라늄이 간섭을 일으키므로 루테늄을 먼저 분리해야 된다. 일반적으로 침전, 용매추출, 이온교환수지 또는 증류법으로 방해물질로부터 루테늄을 분리한다.⁷ 사용후핵연료 용액이나 방사성 액체 폐기물과 같은 용액 시료의 경우는 RuO₄의 휘발성을

이용해서 증류법으로 루테튬을 분리하는 방법을 자주 사용한다.³ 그렇지만, 대기압 아래에서는 루테튬 금속이나 합금은 황수로도 용해시키기 어렵기 때문에 사용후 핵연료와 같은 고체 시료에는 이 방법을 적용하기 어렵다.

한편, 염산 용액에서 양이온교환수지의 흡착특성 연구결과⁴⁻⁶에 따르면 묽은 염산에서 루테튬은 음이온 클로로 착물을 형성하기 때문에 양이온교환수지에 흡착이 안 되지만 양이온으로 존재하는 우라늄은 흡착된다. 핵분열생성물이 함유되어 있는 산용액의 매질을 염산으로 바꾸어 루테튬을 클로로 착물로 전환시킨 다음 양이온교환수지로 루테튬을 분리한 후 방사능 측정법¹⁰이나 ICP-AES¹¹로 정량한 결과도 보고되었으나 이들 연구에서는 루테튬의 분리와 정량에 역점을 두었으며 분리과징에서의 루테튬 화학종에 대해서는 특별히 조사되지 않았다. 그러나, 루테튬은 염산 용액에서 여러 가지 클로로 착물을 형성할 뿐 아니라 가수분해나 중합반응도 일으키기 때문에 대단히 복잡한 화학종으로 존재하며, 이들 화학종들 사이의 전환 속도가 매우 느린 화학적 특성을 보이고 있다.¹²⁻¹⁴ 이러한 특성을 이용하여 다른 원소들로부터 루테튬을 분리하기도 하지만 시간에 따라 화학종의 종류와 분포가 변함으로써 비정량적 회수의 요인으로 작용하기도 한다. 따라서, 사용후핵연료 용해용액으로부터 루테튬을 분리할 때 분리시기와 회수율과의 상관성을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 루테튬이 함유되어 있는 사용후핵연료를 산분해 장치(acid digestion bomb)로 용해시키고 염산 매질에서 루테튬을 양이온교환수지로 분리한 다음 ICP-AES로 정량하는 분석방법을 검토하였다. 루테튬 분리조건을 최적화하기 위해서 염산 용액에서의 루테튬 흡수스펙트럼과 이온교환 특성을 조사하여 루테튬 화학종의 종류와 분포를 알아보고 양이온교환수지법에 의한 루테튬의 분리 회수율을 조사하였다. 그리고, 제시한 루테튬 분리방법을 모의 사용후핵연료에 미량 함유되어 있는 루테튬 분리와 ICP-AES에 의한 정량에 적용하고 신뢰성을 평가하였다.

실 험

기기 및 시약. 우라늄과 루테튬은 Jobin Yvon사의 ICP-AES(JY 38 PLUS)를 사용하여 Table 1의 실험 조건에 따라 측정하였다. 루테튬의 흡수스펙트럼 측정

Table 1. Operation conditions of ICP-AES and analytical wavelengths selected for uranium and ruthenium

Item	Condition
RF generator	40.68 MHz
Incident power	1000 w
Linear dispersion	0.26 nm/mm
Argon gas flow rates	
-Outer	12 L/min
-Sheath	0.4 L/min
-Injector	0.4 L/min
Sample uptake rate	1 mL/min
U	385.958 nm
Ru	240.272 nm

에는 Varian사의 흡수분광분석기(CARY 3E)를 사용하였다. 루테튬 시료의 용해에는 테프론 재질의 내부용기(Parr A255AC), 특수강 재질의 외부용기(Parr 4746), 가열장치(Berghof DAH 2)와 온도조절기(Berghof BTU 842)로 구성된 산분해 장치를 사용하였다. 양이온교환수지로 AG 50W×8, 100~200 mesh, 수소형을, 음이온교환수지로는 AG 1×8, 100~200 mesh, 염산형을 사용하였다. 우라늄 용액 제조에는 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck GR)를 사용하였으며, 분석시약급의 루테튬 금속분말(99.9%), 니트로실 루테튬 질산염 용액(1.5% Ru), $RuCl_3$ 등의 루테튬 화합물들, 그리고 염산, 질산 등은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

시료의 용해. 산분해 장치로 루테튬 시료를 용해할 때는 10~150 mg의 시료에 대해 염산(37%)과 질산(70%)을 9:1의 볼비율로 섞은 혼합산 1~2 mL를 사용하였으며, 220 °C로 24시간 가열시켜 용해하였다. 용해가 끝나면 냉각시킨 다음 용해용액을 5.0 M 염산으로 희석하여 보관하였다[금속 루테튬을 용해시켜 제조한 용액을 금속 루테튬 용액(dissolved ruthenium solution)으로 표현한다].

루테튬의 흡수스펙트럼 측정. 5.0 M 염산 매질의 금속 루테튬 용액과 역시 5.0 M 염산 매질의 니트로실 루테튬 질산염, $RuCl_3$, K_2RuCl_6 와 $(NH_4)_2RuCl_6$ 용액에서의 흡수스펙트럼 변화를 측정하였다. 그리고, 금속 루테튬 용액을 가온 건조시킨 다음 0.5 M 염산으로 용해시킨 용액과 양이온교환수지를 통과시킨 후 얻은 루테튬 용출액 흡수스펙트럼을 비교하여 보았다.

루테튬 화학종 분리. 수소형 양이온교환수지와 염산형 음이온교환수지, 그리고 이들 수지를 1:1(w/w)로 섞은 혼합수지를 각각 일회용 폴리에틸렌 피펫

(SAMCO사, USA)에 0.7×5.0 cm 부피로 충전시키 3종의 분리관을 만들고 0.5 M 염산으로 전처리하였다. 동일한 부피의 금속 루테늄 용액을 3개 취해서 건조시킨 다음 0.5 M 염산으로 녹인 후 각각의 분리관에 넣고 흡착되지 않은 루테늄 화학종을 증류수로 용리시킨 다음 ICP-AES로 루테늄 농도를 측정하였다.

모의시료 중의 루테늄 분리 및 정량. 수소형 양이온 교환수지를 증류수에 분산시키 1 회용 폴리에틸렌 펠렛에 0.7×8.0 cm 부피로 충전하여 분리관을 만들고, 사용 직전에 0.5 M 염산으로 전처리하였으며, 핫셀(hot cell) 안에서는 원격으로 용리속도를 조절할 수 없기 때문에 중력에 의해서 용리가 유지되도록 용리속도를 0.15 ml/min로 정하였다. 금속 루테늄 용액을 가온 건조시킨 다음 0.5 M 염산으로 녹여서 분리관에 넣은 후 0.5 M 염산으로 루테늄을 용리시키고 ICP-AES로 정량하여 회수율을 결정하였으며, 5.0 M 염산의 니트로실 루테늄 질산염, $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, K_2RuCl_6 와 RuCl_3 용액들에 대해서도 같은 방법으로 조사하였다. 또한, 우라늄과 루테늄 농도가 각각 10 mg/ml와 23.0 $\mu\text{g/ml}$ 이고 염산 농도가 5.0 M인 혼합용액을 1.0 ml 취해서 같은 규격의 분리관과 분리방법으로 루테늄을 분리하여 ICP-AES로 정량하였다. 그리고, 본 연구에서 확립된 분리 및 정량기술의 적용성을 평가하기 위하여 1 g에 2.05 mg의 루테늄이 함유되어 있는 가압경수보형 모의 사용후 UCX 펠렛(pellet)을 분쇄한 다음 일정량의 분말을 취하여 산분해시킨 후 앞에서와 같은 방법으로 루테늄을 분리, 정량하였다.

결과 및 고찰

염산용액에서 루테늄의 거동. 사용후핵연료 중에 핵금 상태로 존재하는 루테늄을 산화성 산으로 용해시키면 일부 루테늄이 휘발성의 RuO_4 로 산화되어 손실될 수 있다.¹⁵ 따라서, 루테늄 시료는 일반적으로 고온 고압에서 비산화성 염산이 주성분인 왕수로 용해시키며,² 질산에 용해되지 않고 남아 있는 루테늄을 함유한 불용성 잔유물은 염산과 질산의 혼합산으로 용해시킨다.¹⁶ 본 연구에서는 산분해 장치를 사용하여 금속 루테늄을 불비율 9:1의 HCl-HNO₃ 혼합산으로 1 일만에 용해시킬 수 있었으며, ICP-AES로 루테늄 농도를 측정할 결과 용해과정에서 휘발에 의한 루테늄 손실이 거의 없었음이 확인되었다. 이와같은 이유는 산성 매질에

서 안정한 Ru(III)와 Ru(IV) 화학종이 NO와 반응하여 니트로실 루테늄 (RuNO^{2+})으로 전환되고,¹⁷ 따라서 NO 분위기의 산분해 장치 안에서 루테늄의 용해과정에서 RuNO^{2+} 의 클로로 착물이 생성되고 5.0 M 염산 매질에서 이 착물이 더욱 안정화되는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 염산 매질에서 생성될 수 있는 루테늄 화학종을 확인하기 위하여 5.0 M 염산 매질의 금속 루테늄 용액을 부피 플라스크에 넣은 후부터는 시간에 따른 흡수스펙트럼 변화를 측정하였다. 초기에는 산딸기색(purple)이었으나 7일 후부터는 붉은 갈색으로 변하기 시작해서, Fig. 1에서와 같이 시간이 경과됨에 따라 흡수스펙트럼의 모양이 변하는 것을 볼 수 있었다. 용해시킨 후 곧 측정된 흡수스펙트럼(Fig. 1의 0 d)을 확대하여 보면 500 nm 부근에서 피크를 확인할 수 있었다. 5.0 M 염산 매질의 니트로실 루테늄 질산염 용액을 제조한 즉시 측정된 스펙트럼도 Fig. 1의 0 d와 모양이 비슷하였으며, 용액의 색깔도 산딸기색이었다. 이 용액을 30 일 동안 방치하면서 측정된 흡수스펙트럼 변화도 Fig. 1과 비슷하였다. 또한, 5.0 M 염산 매질의 RuCl_3 , K_2RuCl_6 와 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 용액에 대한 흡수스펙트럼 변화도 조사하였다. 금속 루테늄 용액의 흡수스펙트럼(Fig. 1)은 Ru(III) 산화상태의 RuCl_3 나 K_2RuCl_6 의 흡수스펙트럼과는 완전히 다르게 조사되었다. 산화상태가 Ru(IV)인 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 용액은 붉은 갈색이었으며, Fig. 2에서와 같이 흡수스펙트럼은 금속 루테늄 용액의 초기 흡수스펙트럼(Fig. 1의 0 d

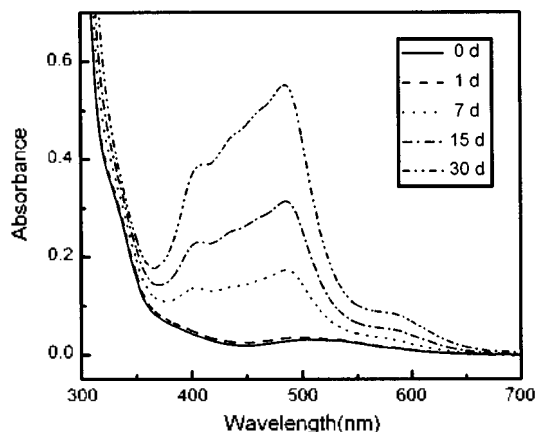


Fig. 1. Variation of the absorption spectrum of ruthenium as a function of the aging time of the dissolved ruthenium solution in 5.0 M HCl; $[\text{Ru}] = 6.0 \times 10^{-4}$ M.

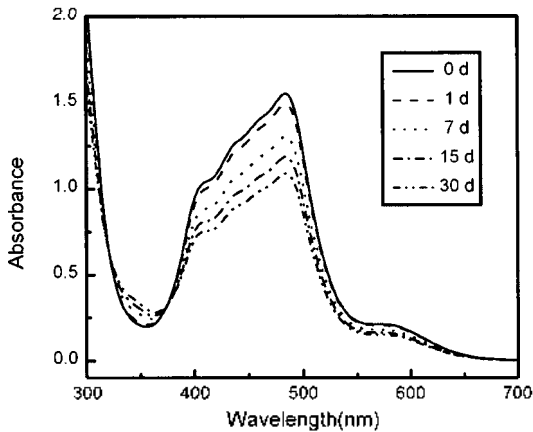


Fig. 2. Variation of the absorption spectrum of ruthenium as a function of the aging time of $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ solution in 5.0 M HCl. $[\text{Ru}] = 3.0 \cdot 10^{-4}$ M.

및 1 d)과 크게 달랐지만 시간이 지남에 따라 비슷해졌다. 또한, $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 의 경우는 시간이 경과됨에 따라 380 nm 부근의 흡광도에 비해 400~500 nm에서 흡광도가 크게 감소하였는데 이러한 이유는 Shouan 등¹⁸이 조사한 바와 같이 시간이 지남에 따라 RuCl_6^{2-} (485 nm)가 $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5^{2-}$ (455 nm)로 가수분해된 후 $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ (383 nm)와 같은 이합체 그리고 더 나아가 중합체를 형성하기 때문에 흡수스펙트럼이 변하는 것으로 생각한다.

니트로실 루테늄(RuNO^{3+})은 염산 농도에 따라 여러 가지 클로로 착물 $\text{RuNOCl}_n^{(n-3)}$ ($n=1\sim 5$)을 형성하며, 4 M 이상의 염산에서는 99%가 중성 또는 음이온 클로로 착물로 존재하며,^{19,20} 염산 용액에서 $\text{RuNOCl}_n^{(n-3)}$ 는 자외선에 의해 분해되어 중간물질인 Ru(III)의 클로로 착물을 거쳐 RuCl_6^{2-} 로 변하는 것으로 밝혀졌다.^{17,21} 금속 루테늄 용액에 남아 있는 $\text{RuNOCl}_n^{(n-3)}$ 와 생성된 RuCl_6^{2-} 의 양적 관계를 조사할 때는, 500 nm 부근에서 $\text{RuNOCl}_n^{(n-3)}$ 와 RuCl_6^{2-} 의 흡광계수^{12,19}가 각각 50과 5250 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로써 차이가 대단히 크다는 점을 고려해야 된다. Fig 2의 0 d는 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 용액을 제조한 날 측정된 흡수스펙트럼이므로 이 용액의 RuCl_6^{2-} 농도는 3.0×10^{-4} M이고 485 nm에서 흡광도 1.55는 RuCl_6^{2-} 에 기인한다고 볼 수 있다. 이 흡광도와 Fig 1에 나타낸 각 흡수스펙트럼의 흡광도(485 nm)를 비교함으로써 금속 루테늄 용액이 방치되는 동안 생성되는 RuCl_6^{2-} 양을 대략적으로 계산할 수

있으며, 7일 방치되면 $\text{RuNOCl}_n^{(n-3)}$ 의 5% 정도, 그리고 30 일이면 20% 정도가 RuCl_6^{2-} 로 전환되는 것으로 확인되었다.

양이온교환수지의 루테늄 흡착 특성. 진한 염산 용액에서 중성 또는 음이온의 루테늄 착물들이 일단 생성되면 루테늄 화학종 간의 전환속도가 느리기 때문에 염산 농도를 물게 하여도 상당 시간 동안 화학종이 그대로 유지되어 양이온교환수지에 흡착되지 않으므로 붉은 염산에서 양전하를 가진 우라늄이나 다른 원소들 부터 루테늄을 쉽게 분리할 수 있을 것이다.

5.0 M 염산 매질의 우라늄 용액을 가온 건조시킨 다음 염산 농도를 0.1~1.0 M로 조절시킨 후 우라늄에 대한 양이온교환수지의 분배계수를 측정하였으며, 5.0 M 염산 매질의 니트로실 루테늄 질산염 용액에 대해서도 같은 방법으로 루테늄에 대한 분배계수를 측정하여 Fig. 3에 나타냈다. 루테늄은 1.0 M까지 거의 흡착되지 않았으며, 제조 초기의 금속 루테늄 용액에 대해서도 니트로실 루테늄 질산염의 경우와 같은 결과를 얻었다. 이 실험 결과를 바탕으로 루테늄 용리액으로 0.5 M 염산을 선택하였으며, Zr(IV)등과 같은 중금속 핵분열생성물의 가수분해를 억제시키기 위해서 이보다 붉은 염산은 사용하지 않았다.

0.5 M 염산 매질에 존재할 수 있는 루테늄 화학종을 조사하기 위해 양이온교환수지, 음이온교환수지, 그리고 양·음이온 혼합 교환수지를 사용해서 루테늄 화학종을 분리하였다. 제조 후 1일이 경과된 금속 루테늄 용액에는 음이온교환수지에 흡착되지 않는 양이온

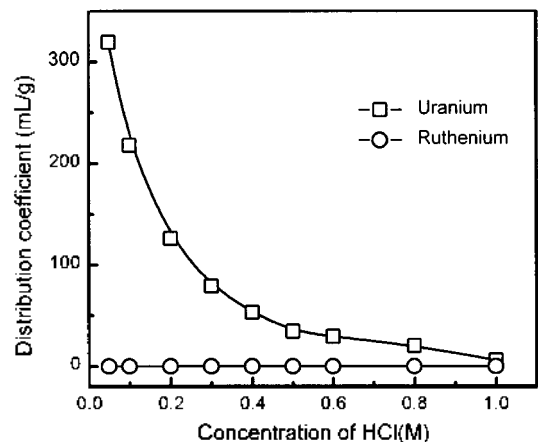


Fig. 3. Distribution coefficients of U(VI) and nitrosyl ruthenium on AG 50W-8 cation exchange resin in HCl solutions.

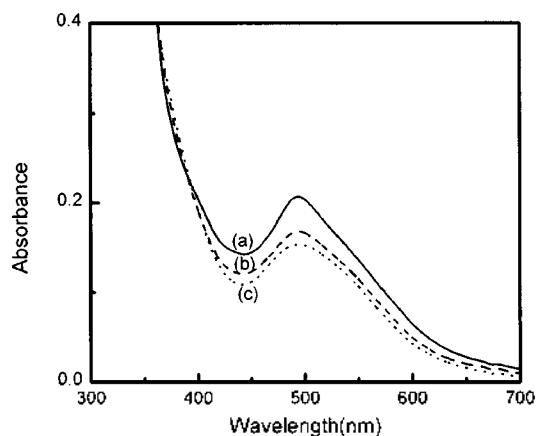


Fig. 4. Absorption spectra of ruthenium in the cation exchange process for the dissolved ruthenium solution aged for 1 day: $[Ru] = 3.0 \cdot 10^{-5}$ M. (a) dissolved ruthenium solution in 5.0 M HCl. (b) loading solution in 5.0 M HCl. (c) effluent in 5.0 M HCl.

화학종이 1.2% 들어 있었으며, 혼합 교환수지에 흡착되지 않는 중성 화학종이 1.0%, 그리고 양이온교환수지에 흡착되지 않는 중성과 음이온 화학종이 98.8% 들어 있었다. 따라서, 97.8%가 음이온 화학종으로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과로부터 양이온교환수지 분리관에서 0.5 M 염산 용액으로 용리되는 주요한 니트로스일 루테늄의 화학종은 Mercer, Polak 등의 연구^{19,20}에서와 같이 $RuNOCl_2$ 와 $RuNOCl_4$ 으로 추정할 수 있다.

Fig. 4에 1일이 지난 금속 루테늄 용액(a)과 이것을 건조시킨 다음 0.5 M 염산으로 녹인 용액(b), 그리고 양이온교환수지 분리관에서 흘러나온 용출액(c)에 대한 흡수스펙트럼을 나타내었다. Fig. 1의 0 d 또는 1 d를 확대하여 보면 흡수스펙트럼 모양이 Fig. 4와 비슷하며, Fig. 4에서 흡수스펙트럼들은 모양이 서로 같은 것으로 보아서 제조 초기의 금속 루테늄 용액의 염산 농도를 5.0 M에서 0.5 M로 감소시킨 후 다시 양이온교환수지를 통과시키면 니트로스일 루테늄 착물이 그대로 유지된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 30일 지난 금속 루테늄 용액(a)과 이것을 건조시킨 다음 0.5 M 염산으로 녹인 용액(b), 그리고 양이온교환수지 분리관에서 나온 용출액(c)에 대한 흡수스펙트럼들이다. Fig. 5의 (a): Fig. 1의 30 d 또는 $(NH_4)_2RuCl_6$ 용액의 흡수스펙트럼(Fig. 2)과 매우

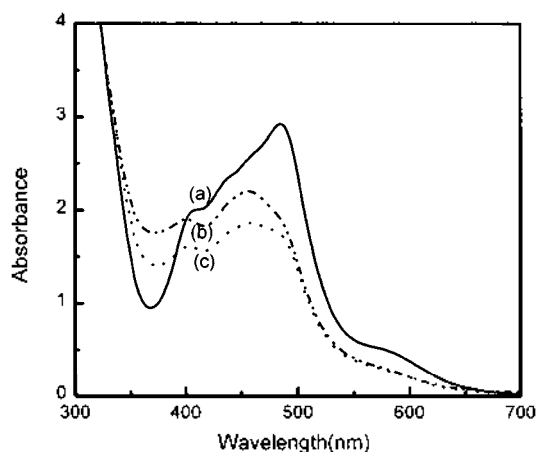


Fig. 5. Absorption spectra of ruthenium in the cation exchange process for the dissolved ruthenium solution aged for 30 days: $[Ru] = 3.0 \cdot 10^{-3}$ M. (a) dissolved ruthenium solution in 5.0 M HCl. (b) loading solution in 5.0 M HCl. (c) effluent in 5.0 M HCl.

비슷하다. 그리고, Fig. 5에서 스펙트럼 (b)와 (c)는 (a)와 모양이 매우 다르며, (b)와 (c)의 경우는 $Ru(OH)Cl_2$ 와 $Ru_2OCl_{10}^{1-}$ 로 추정되는 흡수피크를 각각 457 nm와 390 nm에서 볼 수 있다. 이 경우도 루테늄 분리 회수율이 95%를 넘었으며, 따라서 장시간 지장으로 인해 니트로스일 루테늄의 가수분해물이나 이합체가 상당량 형성되어도 대부분 양이온교환수지에 흡착되지 않고 0.5 M 염산에 의해 용리된다는 것을 알았다. 이런 실험 결과로부터 루테늄 시료를 산분해 장치로 용해시킨 후 양이온교환수지로 분리할 경우 용액 제조 초기에는 Fig. 4에서와 같이 니트로스일 루테늄 클로로 착물($RuNOCl_2$, $RuNOCl_4$)로 분리되지만 시간이 지남에 따라 루테늄 일부가 Ru(IV)의 클로로 착물($RuCl_6^{2-}$, $Ru(OH)Cl_2$, $Ru_2OCl_{10}^{1-}$)로 분리된다(Fig. 5)는 것을 알았다. 그런데, 금속 루테늄 용액이나 5.0 M 염산 매질의 $(NH_4)_2RuCl_6$ 용액의 경우 제조한 지 대략 7일부터는 양이온교환수지 분리관의 수지 상단에 일부 루테늄이 세게 흡착되어 점점씩 띠를 형성하며 0.5 M 염산으로도 용리되지 않고 남아 있는 경우가 가끔 있었다. 이것은 일부 $RuCl_6^{2-}$ 가 가수분해되어 $Ru_4(OH)_2^{4+}$ 와 같은 양전하를 띤 중합체를 형성하여 양이온교환수지에 흡착되기 때문이라고 생각하며, 회수율을 저하시키는 요인으로 작용하는 것 같다.¹⁷ Shukla¹⁴는 높은 염산 용액에서 Ru(III)의 음이온 클로로 착물이 공기

중에서 산화되고 Cl 이 H₂O로 치환되어 점차로 Ru(H₂O)₆³⁺ 착물로 변한다고 주장하였다. 5.0 M 염산 용액에서는 이런 반응이 느리기는 하겠지만 Ru(H₂O)₆³⁺ 착물 형성을 완전히 배제할 수는 없을 것이다. 이러한 연구결과들은 금속 루테늄 용액의 경우 니트로실 루테늄 클로로 착물 RuNOCl₂⁻⁽⁺³⁾이 자외선에 의해 분해되어 Ru(III)의 클로로 착물이 되고 다시 RuCl₂²⁻로 변하므로 용액을 오래 방치할수록 양전하를 띤 중합체 또는 Ru(H₂O)₆³⁺ 착물이 많이 형성되어 양이온교환 분리 회수율이 낮아질 가능성이 크다는 것을 의미한다. 또한, 제조한 시료용액을 오래 방치하면 이러한 양이온 착물들 외에도 RuNOCl₂⁻⁽⁺³⁾, Ru(III)의 클로로 착물, RuCl₂²⁻, Ru(OH)Cl₂⁻, Ru₂(OCl)₁₀⁺ 등 여러 가지 화학 종이 공존하므로 조성이 동일한 용액으로 조작하기 힘들 것이고 이로 인해 분리할 때마다 회수율이 다를 수 있을 것이다.

모의 사용후핵연료 중의 루테늄 분리 및 정량. 사용후핵연료는 고방사능 물질이므로 가능하면 소량의 시료를 다루어야 한다는 점과 ICP-AES의 측정 정밀도를 고려하면 10~20 µg의 루테늄을 10 ml의 용리액으로 분리, 회수하는 것이 적당하다. 따라서, 약 10 mg의 우라늄이 함유되어 있는 사용후핵연료로부터 20 µg 정도의 루테늄을 분리, 회수해야 된다. 이런 양적 관계를 고려하여 0.5 M 염산 매질에서 10 mg의 우라늄을 분리관(0.7×8.0 cm)에 넣고 같은 농도의 염산으로 용리하는 경우 25 ml.까지도 우라늄이 전혀 용리되지 않았다. 이에 반해서, 20 µg 루테늄에 상당하는 니트로실 루테늄 질산염 용액을 클로로 착물로 전환시킨 다음 분리관에 넣고 0.5 M 염산으로 용리하면 10 ml.까지는 거의 모든 루테늄이 회수되었다.

이 분리관에서 0.5 M 염산 용리액에 의한 Ru(III), RuNO⁺와 Ru(IV)의 클로로 착물 회수율을 조사하기 위해 5.0 M 염산 매질의 RuCl₂, K₂RuCl₆, 니트로실 루테늄 질산염과 (NH₄)₂RuCl₆ 용액을 대상으로 방치 시간을 변화시키면서 루테늄의 회수율 변화를 조사하였다. 4가지 화합물 모두 용액 제조 초기에는 10 ml.의 용리액으로 거의 모든 루테늄을 회수할 수 있었으며, 금속 루테늄 용액의 경우도 마찬가지이었다. 그 이유는 루테늄 화학종 간의 전환반응이 느리기 때문에 금속 루테늄 용액 제조 초기에는 미량의 RuNOCl₂⁻⁽⁺³⁾만이 Ru(III) 또는 Ru(IV)로 산화되고, 다시 이들 중 극히 일부만이 양이온 착물을 형성하여 양이온교환수

지에 흡착되는 것으로 생각된다.¹⁷ 그리고, 남은 루테늄 중 대부분은 RuNOCl₂와 RuNOCl₂ 착물로, 일부는 Ru(III)와 Ru(IV)의 중성 또는 음이온 클로로 착물로 용리됨으로써 회수율이 거의 100%에 가까운 것 같다. 그러나, 4가지 화합물과 금속 루테늄 용액을 제조한 후 7일이 지나면 회수율이 1~2% 낮아지고 제현성도 감소하였다.

이와 같은 실험 결과들을 바탕으로, 루테늄 시료를 산분해시킨 다음 7일 이내에 0.5 M 염산 매질로 바꾸어서 양이온교환수지(AG 50W×8, 100~200 mesh)를 0.7×8.0 cm 부피로 충전한 분리관에 넣고 0.5 M 염산 10 ml로 루테늄을 용리시키는 것이 적당하다고 판단되었다. 이렇게 확립된 루테늄 분리방법의 사용후핵연료 용액에 대한 적용성을 검토하기 위해서 먼저, 우라늄 용액과 금속 루테늄 용액을 혼합한 용액 시료를 대상으로 루테늄을 분리하고 ICP-AES로 농도를 측정하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 루테늄의 실제 농도 23.0 µg/ml과 측정값들을 비교하면 회수율이 97.0~101.3%로서 분리 재현성이 높다는 것을 알 수 있다. 또한, 모의 사용후핵연료 시료를 산분해 방법으로 용해시킨 다음 같은 절차로 루테늄을 분리하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 루테늄의 실제 함량 2.05 mg/g에 대해서 측정값들의 평균은 2.02 mg/g이었으며, 표준편차는 0.015 mg/g이었다. 측정값들을 회수율로 환산하면 98.0~99.5%로서 시료를 산분해시키는 과정에서 루테늄의 손실이 거의 없었다는 것을 알 수 있으며, 분리 재현성도 높게 나타났다.

한편, 루테늄을 산분해시킨 다음 12 M 염산 매질로 조절된 금속 루테늄 용액과 12 M 염산 매질의 루테늄 화합물들의 용액에 대해서도 5.0 M 염산 매질에서와 동일한 실험을 하였다. 5.0 M 염산 용액의 경우에 비해 큰 차이를 발견할 수 없었으며, 12 M 염산 용액의

Table 2. Results of ruthenium determination in a synthetic solution and in a simulated spent nuclear fuel

	Synthetic solution, 23.0 µg Ru/ml.	Simulated spent fuel, 2.05 mg Ru/g-fuel
Aging period	Found, µg mL	Found, mg g-fuel
Fresh	22.3	2.02
3 d	23.3	2.01
7 d	22.6	2.04
Average	22.7(0.51)*	2.02(0.015)*

*() : standard deviation

경우는 연화수소 증기 때문에 취급하기 어렵고 피펫오차도 크게 나타났다. 따라서, 실제 사용후핵연료에 대해서도 시료를 산분해시킨 후 용해용액의 염산 농도를 5.0 M 이상으로만 조절하면 99%에 가까운 높은 회수율로 루테튬을 분리할 수 있을 것으로 생각한다.

결 론

사용후핵연료 시료를 산분해 장치로 용해시킨 다음 양이온교환수지로 루테튬을 분리하여 ICP-AES로 정량하는 분석방법을 검토하였다. 산분해 장치를 이용해서 9:1 물비의 HCl-HNO₃ 혼합산으로 시료를 용해시켜 루테튬 용액을 제조할 수 있었다. 루테튬 산분해 용액 제조 초기에는 대부분이 RuNOCl₂과 RuNOCl₃로 존재하지만 매우 느린 속도로 RuCl₂²⁺를 거쳐서 Ru(OH)Cl₂²⁺와 Ru₂OCl₁₀⁴⁺로, 일부는 양이온교환수지에 흡착되는 양이온 착물과 중합체로 전환되는 것으로 나타났다. 루테튬 산분해 용액을 5.0 M 염산 매질로 조절한 다음 7일 이내에 0.5 M 염산 매질로 바꾸어서 양이온교환수지(AG 50W×8, 100~200 mesh) 분리관(0.7×8.0 cm)에 넣고 10 mL의 0.5 M 염산으로 루테튬을 용리시킴으로써 정량적으로 분리할 수 있었다. 모의 사용후핵연료 시료에 이 방법을 적용하여 회수율 98.5%의 재현성 있는 결과를 얻었다. 이 방법을 사용후핵연료 시료에 적용하면 우리나라로부터 루테튬을 정량적으로 분리하여 ICP-AES로 분석할 수 있을 것으로 생각한다.

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드린다.

인 용 문 헌

1. Avtokratova, T. D., *Analytical Chemistry of Ruthenium*, Ann Arbor-Humphrey Sci. Pub.: London, 1969; pp. 37-143.
2. Ginzburg, S. I.; Ezerskaya, N. A.; Prokof'eva, I. V.;

- Fedorenko, N. V.; Shlenskaya, V. I.; Bel'Skii, N. K., *Analytical Chemistry of Platinum Metals*, John Wiley & Sons: New York, 1975; pp. 16, 167-487.
3. Schulz, W. W.; Metcalf, S. G.; Burney, G. S., *Radiochemistry of Ruthenium*, U.S.DOE Report NAS-NS-3029(Rev.), 1984.
4. Huff, E. A.; Horwitz, E. P., *Spectrochim. Acta* **1985**, *40B*, 279.
5. Bruce, T.; Ashley, R. W., *The Determination of Ruthenium in Mixtures of Uranium Dioxide and Ruthenium*, AECL(Canada) Report AECL-2771, 1967.
6. Gunji, K.; Yoshida, Z.; Adachi, T.; Komori, T., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* **1987**, *118*, 225.
7. Nelson, F.; Murase, T.; Kraus, K. A., *J. Chromatog.* **1964**, *13*, 503.
8. Strelow, F. W. E., *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 1185.
9. Akatsu, E.; Aratono, Y.; Bahk, C. Y., *J. Nucl. Sci. & Tech.* **1973**, *10*, 453.
10. Guillon, A.; Colonomos, M.; Sauvagnac, R., *Radiochim. Acta* **1963**, *1*, 89.
11. Desheng, C.; Shirong, D.; Fengzhou, Q.; Jinying, L.; Huaili, Z., *Atomic Energy Sci. & Tech.* **1992**, *26*, 31.
12. Seddon, E.; Seddon, K., *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier Sci. Pub.: Amsterdam, 1984; pp. 91-154, 1110-1114.
13. Ohyoshi, E.; Ohyoshi, A.; Shinagawa, M., *Radiochim. Acta* **1970**, *13*, 10.
14. Shukla, S. K., *J. Chromatog.* **1962**, *8*, 96.
15. Granaghan, J. T., *Volatile Ruthenium Chemistry*, Du Pont Report DPST-80-254, 1980.
16. Glatz, J. P.; Alonso, G.; Kameyama, T.; Koch, L.; Pagliosa, G.; Tsukada, T.; Yokoyama, H., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *203*, 11.
17. Maya, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 67.
18. Shouan, D.; Xiaoyun, Y., *Anal. Chim. Acta* **1997**, *345*, 243.
19. Mercer, E. E.; Campbell, Jr, W. M.; Wallace, R. M., *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1018.
20. Polak, P., *Radiochim. Acta* **1977**, *24*, 193.
21. Cox, A. B.; Wallace, R. M., *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, *7*, 1191.