

## PWR 사용후핵연료내 플루토늄의 전기량적 정량

孫世哲\* · 徐武烈 · 金正錫 · 宋柄哲 · 池光龍 · 崔仁圭 · 金元浩

한국원자력연구소

(2000. 8. 10 접수)

## Coulometric Determination of Plutonium in PWR Spent Fuels

Se Chul Sohn\*, Moo Yul Suh, Jung Suk Kim, Byung Chul Song, Kwang Yong Jee,

In Kyu Choi, and Won Ho Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received August 10, 2000)

**요 약.** 가압경수로형 사용후핵연료에 포함된 플루토늄을 분리하여 전기량 적정방법으로 정량하였다. 플루토늄은 음이온 교환수지(AG MP-1)를 이용하여 분리하였으며 플루토늄의 정량은 조절전위전기량 적정 방법을 이용하였다. 본 연구에서는 플루토늄 분리와 관련된 산화상태 조절, 분리 회수율 및 정량과 관련된 몇 가지 전기량 적정조건들에 대해 검토하였다. 실험결과 플루토늄은 산화상태를 조절하여 분리하는 것이 정량결과에 대한 정확도를 높였으며, 플루토늄의 전기량 적정결과에 미치는 몇 가지 금속이온들에 의한 영향은 나타나지 않았다. 플루토늄 표준용액을 이용하여 측정된 전기량 정량결과에 대한 정확도는 회수율로 나타냈을 경우 0.230~3.02 mg 범위에서 99.36%이었다. 가압경수로형 사용후핵연료 용해용액들에 포함된 0.250~0.450 mg의 플루토늄을 적정하여 얻은 전기량 정량결과에 대한 평균 정밀도(상대표준편차, RSD)는 0.38%이었다.

**ABSTRACT.** Separation and coulometric titration method were applied for the determination of plutonium content in samples of PWR spent fuel. Plutonium was separated on an anion exchange(AG MP-1) column and determined by the controlled-potential coulometric titration. In this study, we discussed some experimental conditions related to the separation and determination of plutonium in PWR spent fuel samples. Average accuracy(recovery of plutonium) for the determination of 0.230~3.02 mg plutonium standard was 99.36%. Average precision(relative standard deviation, RSD) for the determination of 0.250~0.450 mg plutonium in PWR spent fuel samples was 0.38%.

### 서 론

사용후핵연료에 포함된 플루토늄은 질산 매질 하에서 효율적이고 정량적으로 분리할 수 있으며<sup>1</sup> 분리된 플루토늄은 방사선계측법,<sup>2</sup> 질량분석법<sup>3</sup> 또는 전기화학 적 방법<sup>4,5</sup> 등을 이용하여 효과적으로 정량할 수 있다. 일반적으로 플루토늄의 양이  $\mu\text{g}$  단위인 경우에는 방사선계측법이나 질량분석법이 유용하며 mg 단위인 경우에는 전기화학적 방법이 적합한 정량방법이다. 플루토늄의 정량에 이용되는 전기화학적 방법에는 전위차 적

정방법<sup>4,5</sup>과 전기량 적정방법<sup>6,9</sup> 등이 있다. 그 중에서 조절전위전기량 적정방법은 실험방법이 간단하고 정량 하고자 하는 물질에 대한 선택성이 좋으며, 시료의 양이 적은 경우에도 우수한 정확도와 정밀도를 갖는 정량결과를 주는 장점이 있어 다른 방법에 비해 비교적 많이 이용되고 있다.<sup>10</sup> 사용후핵연료와 같은 핵물질 내에 포함된 플루토늄을 정량하는 경우에서와 같이 플루토늄과 비슷한 산화 또는 환원전위를 갖는 핵분열생성물 또는 부식생성물들이 정량에 간섭을 일으키는 경우이거나, 또는 플루토늄의 함량이 미량인 시료의 경우

에는, 플루토늄을 정확하고 정밀하게 분석하기 위해 적절한 방법으로 플루토늄을 분리하여 정량하는 것이 좋은 실험결과를 얻는 방법이 될 수 있다.<sup>11</sup> 또한, 사용후핵연료로부터 플루토늄을 분리하는 것은 신뢰할 수 있는 분석결과를 얻기 위해서 뿐만 아니라 방사선 피폭으로부터 분석자를 보호하기 위해서도 필수적인 전처리 과정이 될 수 있다. 플루토늄은 침전법이나 용매추출법으로도 분리할 수 있지만, 이들 방법은 분리과정이 복잡하여 핫셀(hot cell)내에서 수행하기에 어려움이 있고 분리 회수율도 또한 작다. 따라서, 플루토늄에 대한 분리 및 정제방법으로는 일반적으로 음이온교환분리 방법이 많이 적용되고 있다.<sup>12,13</sup> 특히, 사용후핵연료와 같이 강한 질산 매질에 용해한 시료에 포함된 플루토늄의 분리에는 음이온교환분리 방법이 효율적이다. 즉, 우라늄을 포함한 대부분의 핵분열생성물들은 강한 질산 매질 하에서 음이온교환수지에 흡착되지 않거나 약하게 흡착되는데 반하여 플루토늄 4가 이온은  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4^{2-}$  착물을 형성하여 음이온교환수지에 잘 흡착되므로 플루토늄을 다른 원소들로부터 효과적으로 분리할 수 있다. 이 경우에 플루토늄 3가와 6가 이온은 음이온교환수지에 세게 흡착되지 않기 때문에 음이온교환수지로 플루토늄을 분리하려면 적절한 산화제 또는 환원제를 사용하여 플루토늄을 4가 산화상태로 조절한 후 분리해야 된다.<sup>14</sup>

본 연구에서는 가압경수로형(Pressurized water reactor, PWR) 사용후핵연료 내에 포함된 플루토늄의 정량과 관련하여, 과산화수소를 이용한 플루토늄 산화상태 조절방법<sup>14</sup>을 적용한 다음 플루토늄을 음이온교환수지로 분리하였으며, 조절전위전기량 측정방법을 적용하여 분리된 플루토늄을 정량하였다. 또한, 플루토늄 표준용액에 대한 조절전위전기량 측정결과를 이용하여 본 연구에서 적용한 측정방법에 대한 정확도 및 정밀도를 측정하였으며 플루토늄의 전기량 측정에 미치는 몇 가지 측정조건들에 대해 검토하였다.

## 실 험

**기 기.** 플루토늄의 조절전위전기량 측정에는 Potentiostat Galvanostat(EG&G PARC 263A), Digital coulometer(Scribner 279A) 및 Titration cell system(EG&G PARC 377A)으로 구성된 전기량 측정장치를 이용하였다. 전기량 측정 시 사용한 작업전극은 백금방 전극

(EG&G PARC E3002)이었으며, 보조전극과 기준전극으로는 각각 백금 전극(EG&G PARC K0030)과 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, EG&G PARC K0077)을 사용하였다.

**시 약.** PWR 사용후핵연료 및 플루토늄 표준물의 용해, 분리 및 지지전해질의 제조에 사용한  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{HNO}_3$  및  $\text{HCl}$  등은 Aldrich 또는 Merck사의 G.R 또는 A.C.S.급이었다. PWR 사용후핵연료내 플루토늄의 분리에는 BIO-RAD사의 AG MP-1 음이온교환수지를 사용하였다. 플루토늄 표준용액은 산화플루토늄( $\text{ORNL}$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $^{242}\text{Pu}$ -99.93% 또는  $\text{NBL}$ , CRM 122,  $\text{Pu}$ -87.790 Wt.%)을 15 M  $\text{HNO}_3$ -0.01 M  $\text{Hf}$  혼합산으로 용해한 후 제조하여 사용하였다. 플루토늄의 전기량 측정에는 포화  $\text{AlCl}_3$  용액,  $\text{Fe}$  용액(5 mg  $\text{Fe}$  mL) 및 1.5 M  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  용액을 각각 8 mL, 1 mL 및 8 mL 씩 취하여 1 M  $\text{HCl}$  1 L에 희석한 지지전해질을 사용하였다.<sup>9</sup> 여기서, aluminum은 시료에 포함된 fluoride 이온과 착물을 형성하여 제거하기 위해,  $\text{Fe}(\text{II})$ 는  $\text{Pu}(\text{VI})$ 를  $\text{Pu}(\text{IV})$ 로 환원시키기 위해, sulfamic acid는 nitrite 이온을 파괴시키기 위해 각각 사용하였다.

**사용후핵연료 용해.** 고리 원자력발전소에서 3년간 연소를 마치고 10년 동안 냉각된 PWR 사용후핵연료에서 취한 시료를 핫셀 내에서 용해하였다. 사용후핵연료 시료는 일정량을 정확히 무게 측정하여 취한 다음 용해장치에 넣고  $\text{HNO}_3(11)$  용액을 가한 후 환류하여 용해하였다.

**플루토늄 분리.** PWR 사용후핵연료내 플루토늄은 8 M  $\text{HNO}_3$  매질 하에서 일정량의 과산화수소를 가하여 산화상태를 조절한 다음, AG MP-1(200~400 mesh) 다공성수지로 채운 컬럼에 흡착시키고, 우라늄과 핵분열생성물들을 8 M  $\text{HNO}_3$  용액으로 세척한 후 0.02 M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -0.5 M  $\text{HNO}_3$  용액으로 플루토늄을 용리하여 분리하였다.

**전기량 측정.** 음이온교환수지를 이용하여 용리한 PWR 사용후핵연료내 플루토늄 분리용액 10 mL를 가열장치 위에서 0.5~1.0 mL가 남을 때까지 증발시킨 다음 지지전해질 용액 25 mL를 이용하여 전기량 측정 셀에 옮겼다. 15분 동안 아르곤 기체로 purging하여 지지전해질 용액내 용존산소를 제거하고 -250 mV(vs. SCE)에서 30  $\mu\text{A}$ , -900 mV(vs. SCE)에서 30  $\mu\text{A}$  및 1560 mV(vs. SCE)에서 20  $\mu\text{A}$ 의 잔류전류가 얻어질

때까지 순서대로 플루토늄을 산화 또는 환원시켰다.<sup>9</sup> 각각의 반응과정에서 20~30  $\mu\text{A}$ 의 잔류전류를 도달했을 때 전기량의 값도 일정한 값을 유지하였기 때문에 이 때를 반응의 완결 점으로 칭하였다. 플루토늄의 양은 3번째 단계에서 얻은 시료용액에 대한 전기량 측정값에서 지지전해질 용액에 대한 동일한 단계에서의 바탕전기량 측정값을 빼 값으로부터 계산하였다. 상기 모든 플루토늄의 전기량 측정과정은 실험자가 플루토늄과의 직접 접촉을 피할 수 있도록 차폐된 glove-box 내에서 수행하였다.

## 결과 및 고찰

**플루토늄 정량조건.** 본 실험에서 적용한 플루토늄의 조절전위전기량 적정법은  $\text{Pu(III)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)}$  couple의 가역적 산화환원반응 특성을 이용하였다. 전기량 적정과정은 -250 mV의 전위에서 적정초기에 지지전해질 용액 내에 포함된 플루토늄과 철을  $\text{Pu(III)}$  및  $\text{Fe(II)}$  산화상태로 환원시킨 다음 900 mV에서  $\text{Pu(III)}$ 와  $\text{Fe(II)}$ 를 각각  $\text{Pu(IV)}$ 와  $\text{Fe(III)}$  상태로 산화시킨다. 560 mV에서는 선택적으로  $\text{Pu(IV)}$ 만을  $\text{Pu(III)}$ 로 환원시키며 이때 얻어진 전기량 값을 이용하여 시료 용액내 플루토늄의 양을 계산하였다. 이와 같은 형태의 산화환원반응 특성은 플루토늄의 전기량 적정에 비교적 자주 적용되는 방법<sup>10,11)</sup> 실험자나 측정조건에 따라 적용전위에 약간의 차이가 있다. PWR 사용후핵연료내 플루토늄을 전기량 적정방법으로 정량하기에 앞서 지지전해질 용액에 대한 바탕전기량 값을 측정하였다. 측정결과, 지지전해질 용액에 대한 바탕전기량 측정값은 매 측정시마다  $8 \pm 1 \text{ mC}$ (milli-Coulomb)의 일정한 값을 나타냈으며, 이 값은 플루토늄을 포함한 시료용액의 경우나 또는 포함하지 않은 바탕용액의 경우나 모두 동일한 값이므로 전기량 적정 후 플루토늄의 양을 계산하는 데는 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 한편, 본 실험에서는 PWR 사용후핵연료 내에 포함되어 플루토늄의 전기량 적정에 방해될 것으로 예상되는 몇 가지 금속이온들에 대한 영향을 검토하였다. 금속이온들의 방해효과 측정은 PWR 사용후핵연료에 포함된 핵분열생성물 또는 부식생성물 중에서 비교적 함량이 많은 것으로 알려진  $\text{Nd(III)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$  및  $\text{Fe(III)}$  이온들에 대하여 실험하였다. 측정 방법은 이들 금속이온 중에서 한가지

금속이온을 실제 사용후핵연료내에 포함된 양보다 상당히 과량인 양에 해당하는 0.2~4.0 mg 범위에서 농도별로 지지전해질 용액에 가한 다음 전기량 측정과정에서 3번째 단계(-560 mV)에서의 전기량을 측정하고 지지전해질 용액에 대한 바탕전기량과 차이를 비교하여 이들이 적정에 미치는 영향을 검토하였다. 실험결과, 이들 금속이온이 포함된 용액에 대한 전기량 측정값은 전체적으로  $9 \pm 1 \text{ mC}$ 으로 지지전해질 용액에 대한 바탕전기량 값인 8.1 mC과 동일하였다. PWR 사용후핵연료내 플루토늄은 사전에 분리단계별 기친 후 정량하기 때문에 다른 이온들에 의한 영향은 없을 것으로 예상되지만, 실제 이들 이온들이 실험범위 내에서 시료용액 내에 존재한다 하여도 플루토늄의 정량결과에는 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 우라늄의 경우에도 동일한 실험결과를 얻을 수 있었다. 즉, 우라늄이 각각 10, 50 및 100 mg 포함된 지지전해질 용액에 대한 전기량 값을 측정할 결과, 지지전해질 용액에 대한 바탕전기량 값과 동일한 8.1 mC의 전기량 값을 얻을 수 있었으며, 이 결과 역시 우라늄이 시료용액에 다량 존재하여도 플루토늄의 전기량 측정에는 영향을 주지 않음을 말해준다. 그러나, 철의 경우는 이미 보고된 바와 같이<sup>12)</sup> 첨가된 양에 비례하여 전기량 측정값도 증가하는 경향을 나타냈다. 철의 농도변화에 따른 전기량 측정값의 증가 정도를 도시하여 이미 지지전해질 용액 내에 포함되어 있는 5 g mL의 철에 의한 영향을 검토한 결과, Miller 등<sup>13)</sup>이 밝혔듯이 지지전해질 용액내에 존재하는 5 g mL의 철은 플루토늄의 전기량 적정에 방해될 주지 않는 것으로 판단되었다. PWR 사용후핵연료내 플루토늄은 0.02 M  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (0.5 M  $\text{HNO}_3$ ) 용액으로 용리하기 때문에 용리용액 내에 포함된  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 이 전기량 적정에 영향을 줄 수 있을 것으로 예상된다. 이에 대한 영향을 측정하기 위해 플루토늄 용리용액 10 mL에 포함되어 있는 양에 해당하는  $7.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 이 포함된 용액에 대한 바탕전기량을 측정할 결과, 전기량 적정과정의 2번째 단계에서 30분 이상의 반응시간이 경과하여도 30  $\mu\text{A}$ 의 낮은 잔류전류를 얻을 수 없는 등 방해현상이 나타났다. 이것을 해결하기 위해  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 가 포함된 용액을 가열장치 위에서 약하게 가열하여  $\text{NH}_4\text{OH}$ 을 분해시킨 다음 전기량을 측정할 결과 전기량 측정과정에 방해될 주지 않는 현상을 제기할 수 있었다.

Table 1. Determination of plutonium in plutonium standard solution by controlled-potential coulometric titration<sup>a)</sup>

Pu taken, mg	Pu found, mg	Recovery, %	Mean (RSD, %)
0.1179	0.1244	105.51	105.15
0.1189	0.1246	104.79	(0.48)
0.2390	0.2347	98.20	98.32
0.2382	0.2335	98.03	(0.37)
0.2362	0.2332	98.73	
0.4716	0.4770	101.19	100.47
0.4757	0.4745	99.75	(1.01)

<sup>a)</sup> Plutonium standard material : ORNL PuO<sub>2</sub> powder solution

PWR 사용후핵연료 내에 포함된 플루토늄을 정량하기에 앞서 플루토늄 표준용액(ORNL 표준용액)을 이용하여 미량의 플루토늄에 대한 전기량 적정결과의 정확도 및 정밀도를 측정하였다. 이때, 플루토늄은 0.120~0.470 mg 범위에서 플루토늄 표준용액 일정량을 부게 측정하여 취한 다음 정량하였다. Table 1에는 플루토늄 표준용액에 대한 전기량 정량결과를 요약하였다. 정량결과에 대한 회수율로 나타낸 정확도는 플루토늄의 양을 0.120 mg 정도로 작게 취한 경우에는 회수율이 105% 정도로 나타났으며, 플루토늄의 양이 많을수록 100%에 가까운 정확도를 얻을 수 있었다. 그러나, 적정결과에 대한 정밀도(RSD)는 플루토늄의 양과는 무관한 것으로 나타났다. 플루토늄의 정량과 관련하여 신뢰도 높은 정량결과를 얻기 위해서는 시료의 양을 많이 취하는 것이 좋은 방법이나, 수 mg의 플루토늄을 정량하기 위해서는 수백 mg의 사용후핵연료를 분리해야 하는 현실적인 어려움이 있다. 따라서, 본 연구에서는 낮은 정량범위의 플루토늄을 사용하여 정량할 수 있는 방법을 우선적으로 고려하고자 하였다. Table 1의 결과는, PWR 사용후핵연료내 플루토늄을 정량하기 위해 취하고자 하는 0.250~0.450 mg 정도의 플루토늄을 본 실험에서 적용한 적정방법으로 정량하는 경우에도 좋은 정확도를 갖는 실험결과를 얻을 수 있음을 의미한다. 한편, 본 실험에서는 플루토늄의 전기량 정량에 적용한 방법에 대한 정확도를 알아보기 위해 NBI, CRM-112 플루토늄 표준용액을 이용하여 측정된 정량결과를 검토하였다. 전기량 정량결과에 대한 정확도는 플루토늄 표준용액을 적정한 후 정량결과에 대한 회수율을 계산하여 측정하였으며 Table 2에 결과를 요약하였다. 플루토늄 표준용액에 대한 적정과정은 앞서

Table 2. Determination of plutonium in plutonium standard solution by controlled-potential coulometric titration<sup>a)</sup>

Pu taken, mg	Pu found, mg	Recovery, %	Mean (RSD, %)
0.2308	0.2294	99.41	
0.2307	0.2294	99.43	99.32
0.2291	0.2272	99.15	(0.13)
0.2314	0.2298	99.30	
0.4795	0.4779	99.67	
0.4828	0.4806	99.53	99.60
0.4839	0.4819	99.59	(0.06)
0.4809	0.4791	99.61	
0.9688	0.9622	99.32	
0.9683	0.9611	99.25	99.29
0.9701	0.9608	99.38	(0.08)
0.9670	0.9592	99.20	
3.0221	2.9987	99.23	99.23
3.0235	2.9999	99.22	(0.01)

<sup>a)</sup>Plutonium standard material: NBI, CRM-122 solution

수행한 실험 과정과 동일하였으며, 이때 플루토늄의 양은 0.230~3.02 mg 범위가 되도록 플루토늄 표준용액을 취하여 수행하였다. 적정은 각각의 플루토늄 실험농도에 대하여 2~4회씩 시료를 취하여 적정하였다. 실험결과로부터 얻은 플루토늄 표준용액을 이용한 전기량 정량결과에 대한 정확도는 회수율로 계산하였을 경우 0.230~3.02 mg 범위에서 평균 회수율 99.36±0.16%이었다.

**사용후핵연료내 플루토늄 분리.** PWR 사용후핵연료내 플루토늄을 정량하기 위해서 일차적으로 음이온교환수지 분리관을 이용하여 사용후핵연료내 플루토늄을 분리하였다. 플루토늄을 분리하기에 앞서 플루토늄의 산화상태 조절이 플루토늄의 정량적 회수에 미치는 요인을 검토하였다. 실험은 사용후핵연료내 플루토늄을 분리하기 전에 과산화수소를 가하여 플루토늄의 산화상태를 조절한 경우와 과산화수소를 가하지 않아 플루토늄의 산화상태를 조절하지 않은 경우에 대한 전기량 정량결과를 비교하였다. Table 3에는 이들 두 가지 경우에 대한 실험결과를 요약하였다. 두 경우에서의 차이점은 플루토늄의 산화상태를 조절하지 않은 경우가 산화상태를 조절한 경우보다 플루토늄이 약 10% 정도 적게 분리 회수되는 것으로 나타났다. 따라서, 사용후핵연료내 플루토늄을 정량적으로 분리하기 위해서는 필수적으로 플루토늄의 산화상태를 조절한 다음 분리과정을 거쳐야 한다는 것을 확인할 수 있었다. 한편, Table

Table 3. Effect of pretreatment time on the coulometric titration of plutonium<sup>a)</sup>

Time, day	Sample, g	Results	
		Pu, $\mu\text{g}$	[Pu], $\mu\text{g/g}$
1	3.567	300.5	84.2
2	3.384	283.6	83.8
4	3.720	313.7	84.3
6	3.783	317.4	83.9
uncontrolled	3.646	276.9	75.9
	3.846	293.0	76.2

<sup>a)</sup>Plutonium standard material : NBL CRM-122 solution

3에는 과산화수소를 가하여 플루토늄의 산화상태를 조절할 시간에 따른 전기량 측정결과를 함께 보여주고 있다. 시료내의 플루토늄 산화상태는 1~6일 범위에서 정하여 조절하였으며, 산화상태를 조절한 시료에 대한 플루토늄의 질량결과는 산화상태 조절시간과 질량에서 얻은 플루토늄의 양 사이에는 뚜렷한 차이가 없음을 보여주고 있다. 이와 같은 실험결과를 바탕으로 과산화수소를 PWR 사용후핵연료 시료 용액에 일정량을 가한 다음 3일간 방치하여 사용후핵연료 내에 포함된 플루토늄의 산화상태를 조절한 후 분리과정을 수행하였다. 8 M HNO<sub>3</sub> 매질 하에서 플루토늄의 산화상태를 조절한 시료용액은 AG MP-1 다공성 음이온교환수지에 흡착시킨 다음 8 M HNO<sub>3</sub>으로 우라늄과 사용후핵연료 내에 존재하는 핵분열생성물들을 세척한 후 음이온교환수지에 흡착된 플루토늄을 0.02 M NH<sub>2</sub>OH · HCl-0.5 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 회수하였다.<sup>1)</sup>

**사용후핵연료내 플루토늄 정량.** PWR 사용후핵연료 용해용액내 플루토늄은 음이온교환수지를 이용하여 분리한 다음 조절전위전기량 측정법으로 정량하였다. 전기량 적정에 사용할 플루토늄의 양이 최소한 0.250~0.450 mg이 되도록 8 M 질산 매질 하의 PWR 사용후핵연료 용해용액 시료를 해당 시료에 대한 연소도 측정결과를 참고하여 4~8 gram 정도를 정확히 무게 측정하여 취하였다. 시료 용액에 과산화수소를 일정량 가하여 3일간 플루토늄의 산화상태를 조절한 후 음이온교환수지를 이용하여 플루토늄을 분리한 다음 정량하였다. Table 4에는 조절전위전기량 측정방법을 이용하여 얻은 PWR 사용후핵연료내 플루토늄의 함량을 나타냈다. Table 4의 결과는 실제 시료에 포함된 0.250~0.450 mg의 플루토늄을 전기량 적정하여 그 결과를 지

Table 4. Determination of plutonium in PWR spent fuel samples by controlled-potential coulometric titration<sup>a)</sup>

Sample No.	Results <sup>b)</sup>	
	[Pu], $\mu\text{g/g}$	RSD, %
1	48.9	0.18
2	85.5	0.32
3	99.4	0.37
5	84.3	0.40
8	106.2	0.53
11	75.5	0.47

<sup>a)</sup>PWR spent fuel samples from Kori-1. <sup>b)</sup> Number of titration: n = 2~6.

료용액 gram당 플루토늄의 양으로 환산하여 나타낸 값이며, PWR 사용후핵연료내 플루토늄의 함량은 시료에 따라 0.5~0.9% 정도를 나타냈다. 본 실험에서 얻은 PWR 사용후핵연료내 플루토늄의 질량결과에 대한 정밀도(상대표준편차, RSD)는 6개 시료에 대해 각각 0.18~0.53%의 결과를 나타냈으며, 이와 같은 본 실험에서의 정량결과는 Chitnis 등<sup>1)</sup>이 0.270~0.550 mg의 플루토늄을 전기량 적정하였을 때 얻은 0.28~0.40%의 측정 정밀도와 잘 비교가 된다.

## 결 론

PWR 사용후핵연료에 포함된 플루토늄을 전기량 적정법으로 정량하였다. 플루토늄은 음이온교환수지를 이용하여 분리하였으며 플루토늄 질량은 조절전위전기량 적정방법을 이용하였다. 플루토늄 표준용액을 이용한 전기량 적정결과와 정확도는 회수율로 나타냈을 때 0.230~3.02 mg 범위에서 평균 회수율 99.36±0.16%이었다. PWR 사용후핵연료 용해용액 시료에 포함된 0.250~0.450 mg의 플루토늄을 음이온 교환법으로 분리한 후 조절전위 전기량 적정방법으로 정량한 결과에 대한 정밀도(상대표준편차, RSD)는 평균 0.38%이었다.

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. Mitchell, W. G.; Spaletto, M. I.; Lewis, K.; Sariano, M. D.; Smith, M. M. Report NBL-323, 1990.

2. Aggarwal, S. K.; Saxena, M. K.; Jain, H. C. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1992**, *136*, 111.
  3. Sorantin, H.; *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, Verlag Chemie: Weinheim, 1975.
  4. Kuvik, V.; Vrboru, L. Report IAEA-AL-031, 1990.
  5. Ronesch, K.; Tammet, G.; Berger, J.; Doubek, N.; Bagliano, G.; Deron, S. Report IAEA-AI-059, 1992.
  6. Holland, M. K.; Weiss, J. R.; Pietri, C. E. Report NBL-299, 1981.
  7. Shults, W. D. *Talanta*, **1963**, *10*, 833.
  8. Jackson, D. D.; Holland, R. M.; Roensch, F. R.; Rein, T. E. *Anal. Chim. Acta*, **1980**, *117*, 205.
  9. Miller, F. C.; Hildebrandt, B. W.; Shurrock, S. C. Report AECL-MISC-218.
  10. Harrar, J. E.; *Electroanalytical Chemistry*, Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1975; Vol. 8.
  11. Scott, F. A.; Freeman, R. M. HW-58491, 1958.
  12. Coleman, G. H. NAS-NS-3058, 1965.
  13. Cleveland, J. M. *The Chemistry of Plutonium*, Am. Nucl. Soc.: 1979.
  14. Suh, M. Y.; Sohn, S. C.; Lee, C. H.; Kim, J. S.; Song, B. C.; Yoon, S. K.; Park, Y. J.; Park, K. K.; Jee, K. Y.; Kim, W. H. *J. Korean Chem Soc.* **2000**, *44*, 480.
  15. Chitinis, R. T.; Talnikar, S. G.; Thakur, V. A.; Paranjapa, A. H. *J. Radioanal. Chem.* **1979**, *49*, 71.
-