ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 13, No. 4, 2000
Printed in the Republic of Korea

# 양 · 음이온교환 크로마토그래피와 유도결합플라스마 원자방출분광법을 이용한 모의 사용후핵연료 중 핵분열생성물 분석

최광순* · 손세철 · 표형렬 · 서무열 · 김도양 · 박양순 · 지광용
한국원자력연구소 원자력화학연구팀
(2000. 4. 11 접수)

# Determination of Fission Products in Simulated Nuclear Spent Fuels by Cation · Anion Exchange Chromatography and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

**Kwang Soon Choi*, Se Chul Sohn, Hyung Yeol Pyo, Moo Yul Suh, Do Yang Kim, Yang Soon Park and Kwang Yong Jee**
*Nuclear Chemistry Research Team, Korea Atomic Energy Research Institute*
*P.O. Box 105, Yusong, Taejon, Korea*
(Received April 11, 2000)

**요 약:** 질산에 잘 녹지 않는 백금족 원소를 포함하고 있는 모의 사용후핵연료(SIMFUEL)를 고압산분해 방법으로 녹였다. 핵분열생성물 원소들은 우라늄과 분리한 다음 유도결합플라스마 원자방출분광법(ICP-AES)으로 분석하였다. 핵분열생성물 원소들의 피크가 우라늄 스펙트럼으로부터 분광학적 간섭을 받으므로 Mo, Pd, Rh 및 Ru은 양이온교환수지로, Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y 및 Zr는 음이온교환수지로 우라늄과 원소들을 군분리하였다. 사용후핵연료의 조성과 비슷한 모의 핵연료용액을 만들어 양이온 교환수지로 분리한 다음 측정한 회수율은 99-103%이고, 음이온교환수지로 분리하고 측정한 회수율은 이트륨을 제외하고 96.5-107%이었다. 이 방법을 금속원소의 농도가 수백에서 수천 ppm 존재하는 SIMFUEL에 적용하여 측정한 상대표준편차는 1.3-6.7%이었다.

**Abstract:** The simulated nuclear spent fuel (SIMFUEL) containing the platinum group elements which will not be dissolved in a nitric acid was completely dissolved with a acid digestion bomb. The metallic elements separated in the SIMFUEL were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Because the peaks of metallic elements were spectrally interfered by uranium spectrum, uranium and metallic elements were separated by cation exchange resin for Mo, Pd, Rh and Ru and by anion exchange resin for Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y and Zr, respectively. The recovery of Mo, Pd, Rh and Ru after separation by cation exchange chromatography found to be 99-103% and anion exchange separation showed 96.5-107% of recovery except Y with the simulated solution whose concentration was similar to the spent nuclear fuel. The relative standard deviation of this method showed 1.3-6.7% in the SIMFUEL whose concentrations of metallic elements were between several $10^2$-$10^3$ ppm.

**Key words:** SIMFUEL, anion · cation exchange chromatography, ICP-AES

* Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-8149 Fax : +82-(0)42-868-8148
E-mail : nkschoi@nanum.kaeri.re.kr

## 1. 서 론

한국은 전기생산의 약 50%를 원자력발전이 차지하며 이 중 저농축 우라늄을 사용하는 가압 중수로와 3-5%의 농축도를 사용하는 가압 경수로의 비가 현재 가동중인 발전소를 기준으로 계산하면 1:3으로 후자가 많다. 사용후 핵연료에는 다시 사용할 수 있는 유용한 성분이 많으므로 캐나다와 미국은 공동으로 가압 경수로 원자력발전에 사용한 핵연료를 용해 과정을 거치지 않고 고체 상태로 가압 중수로 원자력발전의 연료로 만들어 재 사용하기 위한 경·중수로 연계 핵연료(DUPIC, direct use of spent PWR fuel in CANDU)에 관한 연구를 시작하였다. DUPIC에 관한 연구는 방사성 물질을 다루어야 하는 어려움은 있지만 이 연구가 실용화된다면 사용후핵연료의 재처리 문제와 자원의 재활용 면에서 이점이 있다. 한국원자력연구소는 이 과제에 공동 참여하여 DUPIC 핵연료의 제조 및 성능 평가를 수행하고 있다.

사용후 핵연료에는 핵분열 수율, 중성자 에너지 및 핵연료의 연소도와 같은 인자에 따라 다르지만 전산코드인 "ORIGEN" 코드로 핵분열생성물을 계산하면 Nd, Mo, Zr, Ce, Ru, Ba, Pd, La, Y, Sr, Rh와 같은 원소들이 고체 무게를 기준으로 수백에서 수천 ppm 정도 생성된다. 실제 사용후핵연료는 방사능이 높아 이 시료의 물리, 화학적 성질을 연구하기 위해서는 방사능 차폐를 위한 시설이 꼭 필요하며 시설이 갖추어진 다음에도 telemanipulator를 사용해야 하므로 비방사성 물질을 다룰 때와 견주어 시간이 많이 소요되며 작업 능률도 저하된다. 따라서 사용후핵연료의 특성과 연구용 원자로 내의 연소거동을 연구하기 위하여 천연 이산화우라늄 분말에 핵분열 생성물을 가한 다음 산화, 환원 과정을 여러 번 반복하여 만든 모의 사용후핵연료(simulated nuclear spent fuel, SIMFUEL)로 실험한다.

이산화우라늄 분말에 불순물로 존재하는 미량의 금속원소는 핵연료를 부식시키며, 특히 희토류 원소는 중성자 흡수 단면적이 커서 연쇄반응을 억제하므로 이들 금속원소의 분석은 핵연료제조의 품질 관리를 위하여 매우 중요하다. 이산화우라늄은 질산에 잘 용해되며 불순물로 존재하는 금속원소는 함량이 높지 않을 뿐만 아니라 주성분인 우라늄의 방출스펙트럼이 복잡하여 우라늄과 이들 금속원소들을 분리한 다음 유도결합플라스마 원자방출분광법(ICP-AES)로 정량하는 방법이 이미 확립되어 한국원전연료(주)에 기술을 이전하였다. 그러나 사용후핵연료에는 중성자와 우라늄과의 연쇄반응으로 인하여 Nd, Mo, Zr, Ce, Ru, Ba, Pd, La, Y, Sr, Rh와 같은 원소들이 핵분열생성물로 만들어진다. 경·중수로의 원료인 이산화우라늄은 질산에 잘 용해되나 사용후핵연료는 연소도에 따라 다르지만 백금족원소가 수백에서 수천 ppm 생성되므로 용해시키기 어렵다. 사용후핵연료 용해방법은 혼산처리법, PTFE나 autoclave를 이용한 고압산분해법 및 용융제를 이용한 용융법 등이 적용되고 있다.[1-2] Lausch와 공동연구자들은[3] 사용후핵연료를 질산에 용해시킨 다음에 남은 소량의 불용성잔류물을 염산과 질산의 혼산용액(9:1, v/v)으로 180°C의 autoclave에서 16시간을 가열하여 잔류물을 완전히 용해시킬 수 있었으며, Adachi 등도[4] 역시 염산과 질산의 비가 9:1인 혼산과 PTFE 산분해용기를 사용하여 180°C에서 20시간 동안 가열하여 모의 사용후핵연료에 포함된 불용성잔류물을 용해하였다. 사용후핵연료를 질산으로 용해시킬 때 60-80%의 불용성 성분은 Ba, Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Te 원소들이라고 알려졌다.[5] 이들 불용성성분의 생성률은 핵분열 수율이나 핵연료의 연소도와 같은 인자에 따라 생성률이 다르나 이들 원소 중에서 몰리브덴과 루테늄이 가장 많이 생성되는 것으로 알려졌다.[6]

본 연구에서는 먼저 기존의 방법으로 잘 용해되지 않는 모의 사용후핵연료 용해방법을 확립하고자 하였다. 한편 질산에 잘 용해되지 않는 몰리브덴, 루테늄, 팔라듐 및 로듐을 용해시키기 위하여 염산과 질산의 혼합산을 사용하여야 한다. 그러나 혼합산과 TBP (tributyl phosphate), TEHP [tri (2-ethylhexyl)-phosphate]와 같은 추출제에서 각 원소의 분배계수를 알 수 없으며 또한 약 7 M 질산매질과 TBP에서 우라늄과 지르코늄의 분배계수가 비슷하므로 이산화우라늄의 분리방법으로 확립된 용매추출법을 적용할 수 없었다. 따라서 우라늄매트릭스에서 과량으로 존재하는 핵분열생성물 금속원소를 분리하기 위하여 음·양이온교환수지법을 적용하여 군분리한 다음 ICP-AES로 측정하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 기기 및 장치

실험에 사용한 ICP-AES는 프랑스 Jobin Yvon사의

단색화 장치(모델: JY 38 PLUS)이며 시료는 Meinhard 분무기로 주입하였다. ICP-AES의 제원과 작동조건, 고압산분해 장치 및 양이온교환수지의 재질과 규격은 다른 논문에 기술하였다.[7] 음이온교환수지관은 pyrex 재질의 분리관(내경 0.7 cm, 길이 10 cm)을 사용하여 우라늄 매트릭스로부터 Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y 및 Zr을 분리하였다. 모의 사용후핵연료 중의 우라늄 양은 Mettler사의 전위차적정장치(모델 : DL70ES)를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. 시 약

진한 질산(70%)과 인산(85%)은 Aldrich사 제품을, 진한 염산(32%)는 Merck사와 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 루테늄 분말은 Aldrich사 제품을 사용하였다. 이산화우라늄 분말은 한국원전연료(주)에서 제공한 핵연료 제조용을, 모의 사용후핵연료는 한국원자력연구소에서 제조한 것을 사용하였다. 모의 사용후핵연료의 화학조성이 비슷한 용액을 조제하기 위하여 우라늄은 금속우라늄을 질산에 용해시켜 우라늄의 농도가 88.5 mg/mL가 되도록 만들어 사용하였다. Mo, Nd 및 Zr은 AccuTrace사와 Spex사의 표준용액(10,000 mg/L)을 Ba, Ce, La, Rh, Pd, Ru, Sr, Te 및 Y은 Spex사와 AccuTrace사의 표준용액(1,000 mg/L)을 사용하였으며, 양 · 음이온교환수지는 각각 Bio-Rad사의 AG 50W-X8, 200-400 mesh와 AG 1-X8, 200-400 mesh를 사용하였다.

### 2.3. 루테늄 분말 및 모의 사용후핵연료 용해

루테늄 분말, 루테늄 분말과 이산화우라늄 혼합 시료는 10 mg을, 모의 사용후핵연료 시료는 250 mg을 정확히 달아 가압산분해용 테프론 용기에 넣고 진한 염산과 질산의 혼합산(12.5 : 1, v/v)을 루테늄 분말 시료는 1 mL를, 모의 사용후핵연료 시료는 4 mL 취하여 테프론 용기에 가하였다. 테프론 용기를 acid digestion bomb에 넣고 이 용기를 완전히 밀폐시킨 다음 acid digestion bomb을 heating block에 넣고 온도를 200°C로 맞추어 가열하였다. 이때 용해온도는 자동온도조절장치로 조절하였다. 20시간 후 가열을 멈추고 실온으로 냉각시킨 다음 용해용액을 정량적으로 25 mL 용량의 플라스크에 옮겼다. 그리고 5 M 염산 5 mL로 테프론 용기를 씻어 넣고 5 M 염산용액으로 25 mL 되게 하였다. 루테늄의 용해정도는 ICP-AES로 루테늄의 양을 측정하여 결정하였다.

### 2.4. 양이온교환수지를 이용한 Mo, Ru, Pd 및 Rh 군분리

#### 2.4.1. 양이온교환수지관 준비

비커에 Bio-Rad AG 50W-x8, 200-400 mesh 수지를 적당량 넣고 증류수로 1-2회 씻은 다음 묽은 염산(1 : 1, v/v)을 가하고 약 30분 동안 방치한 후 증류수로 3-4회 씻었다. 직경 0.7 cm의 폴리에틸렌 재질의 일회용 피펫으로 만든 분리관의 아래쪽 끝을 유리솜으로 막고 증류수를 10 cm 정도 채운 다음, 미리 팽윤시킨 수지를 주입하여 7 cm 높이까지 채웠다(유속은 대략 10 mL/60 min). 5 mL의 5-6 M 염산으로 수지를 씻고, 증류수로 염산을 완전히 씻은 다음 증류수를 채워 수지가 마르지 않게 보관하였다.

#### 2.4.2. Mo, Ru, Pd 및 Rh 군분리

우라늄의 농도가 10 mg/L인 모의 사용후핵연료 용해용액을 3 mL 취하여 비커에 넣고 가열판이나 적외선 램프를 이용해서 증발, 건고하였다. 2 mL 정도의 5-6 M 염산을 가하고 다시 증발, 건고하는 조작을 3 회 반복하여 완전히 염화물로 바꾼 후 1 mL의 0.5 M 염산으로 용해시켜 최종 시료로 하였다. 시료를 전처리하는 동안 5 mL 이상의 0.5 M 염산을 양이온교환수지관에 흘려 넣은 후 10 mL 용량의 플라스크를 수지관 아래에 놓고 시료용액을 이온교환수지관의 상단에 넣었다. 소량의 0.5 M 염산으로 비커를 수 회 씻어서 수지관에 넣고, 이어서 용출액이 10 mL 될 때까지 0.5 M 염산을 흘려 넣었다. 수지교환능은 1.7 meq/mL이었으며 30 mg 정도의 우라늄은 수지관의 1/3 정도에 흡착되었다.

### 2.5. 음이온교환수지를 이용한 Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y 및 Zr 군분리

#### 2.5.1. 음이온교환수지관 준비

비커에 Bio-Rad AG 1-x8, 200-400 mesh 수지($Cl^-$ form)를 적당량 넣고 증류수로 3-4회 씻은 다음에 부유물을 버렸다. Pyrex 재질의 분리관(안지름 0.7 cm, 길이 10 cm)의 아래쪽 끝을 유리솜으로 막고 증류수를 10 cm 정도 채운 다음, 미리 팽윤시킨 수지를 주입하여 10 cm 높이까지 채웠다(유속은 대략 10 mL/60

min). 충전 부피의 2-3배의 6 M 염산으로 수지를 씻고, 증류수로 염산을 완전히 씻은 다음 용액의 산도가 0.01 N인 염산용액을 채워 수지가 마르지 않게 보관하였다.

2.5.2. Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y 및 Zr 군분리

우라늄의 함량이 대략 10 mg/mL인 가압 산분해로 녹인 시료 용액 10 mL을 비커에 취해서 가열판 또는 IR-lamp를 이용해서 증발, 건고하였다. 100 mg의 우라늄이면 수지관(지름 0.7 cm × 길이 10 cm)의 1/2 정도에 흡착되었다(수지 교환능 = 1.2 meq/mL). 진한염산(비중 1.18) 10 mL을 가하고 증발, 건고하여 염화물 형태로 바꾸었다. 질산매질의 시료인 경우는 3 회 더 반복하여 완전히 염화물 형태로 바꾸어 주었다. 진한염산 2-3 mL로 다시 용해시킬 때 잘 용해되지 않아 가열판 위에서 가열하였다. 최종적으로 6 M 염산으로 용해시켜 10 mL로 하고 준비한 분리관의 상단에 주입하였다. 시료를 전처리하는 동안에 충전부피의 3-4배의 6 M 염산을 음이온교환수지관에 흘려주어서 분리 조건으로 조절하였다. Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y 및 Zr 원소를 받을 50 mL 용량의 비커를 수지관 아래에 놓고 1-2 mL/min의 유속으로 용출액을 받았다. 6 M 염산 5 mL와 10 mL로 비커를 각각 2회 씻어서 분리관의 상단에 주입하고, 전체 용출액을 모아 증발, 건고하여 3 M 염산으로 다시 녹이고 25 mL 부피플라스크에 채웠다.

### 2.6. 파장선택

우라늄으로부터 핵분열생성원소들을 분리한 다음 ICP-AES로 측정할 때 공존원소간의 분광학적 간섭을 받지 않는 최적 파장을 찾기 위하여 2종류의 표준용액을 만들었다. 양이온교환수지로 군분리되는 Mo, Ru, Pd 및 Rh이 혼합된 표준용액과 음이온교환수지로 군분리되는 Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y 및 Zr이 혼합된 각각의 표준용액의 농도가 10 mg/L을 사용하여 공존원소간의 분광간섭 정도를 조사하였다. 파장에 따라 작은 차이는 있지만 선택한 파장의 좌우 0.0801-0.0957 nm 범위를 조사하였으며, integration time은 스텝 당 0.05초, 스텝 크기는 0.003 nm이었다. 이러한 파장조사 결과는 최적의 파장 선택과 바탕값의 위치를 정하는 데 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 루테늄 분말 및 모의 사용후핵연료 용해

사용후 핵연료를 질산으로 용해시킬 때 용해되지 않는 대부분은 루테늄과 몰리브덴이므로 모의 사용후핵연료를 용해시키기 위하여 먼저 고압 산분해방법으로 루테늄 분말의 용해정도를 실험하였다. 반응온도, 가열시간 및 혼합산의 양에 따른 루테늄의 용해정도를 *Table* 1에 요약하였다. 반응용기의 온도는 200°C일 때 루테늄이 완전히 용해되었으며 온도가 낮아질수록 루테늄의 용해정도는 감소하는 것을 알 수 있었다. 산분해시간은 20시간 이상을 용해하였을 때 루테늄이 완전히 용해되었으며 용해시간이 짧을수록 용해정도는 감소하였다. 혼합산의 조성이 염산과 질산의 비가

*Table* 1. Results of dissolution for ruthenium by acid digestion method[a]

| Temp. (°C) | Time (hr) | HCl : $HNO_3$[b] | Ru (mg) | Solubility[c] (%) |
|---|---|---|---|---|
| 160 | 20 | 2.5 : 0.2 | 10.31 | < 10 |
| 180 | | | 10.41 | ~ 50 |
| 200 | | | 10.05 | > 98 |
| 200 | 8.5 | 2.5 : 0.2 | 11.57 | ~ 25 |
| | 16 | | 10.99 | > 90 |
| | 24 | | 9.74 | > 98 |
| | 30 | | 9.96 | > 98 |
| 200 | 20 | 2.5 : 0.2 | 12.56 | > 98 |
| | | 1.8 : 0.2 | 11.24 | ~ 75 |
| | | 1.2 : 0.2 | 11.01 | ~ 10 |

[a] Volume of PTFE vessel : 5 mL
[b] Volume of acid mixture : 1 mL
[c] Determination by ICP-AES

*Table* 2. Results of dissolution for ruthenium and uranium mixtures by acid digestion method[a]

| Temp. (°C) | Time (hr) | HCl : $HNO_3$[b] | Ru + U (mg) | Solubility[c] (%) |
|---|---|---|---|---|
| 200 | 20 | 2.5 : 0.2 | 1.60 + 101 | > 98 |
| | | | 2.09 + 117 | ~ 100 |
| | | | 1.94 + 59.8 | ~ 100 |
| | | | 1.99 + 33.0 | < 20 |

[a] Volume of PTFE vessel : 5 mL
[b] Volume of acid mixture : 1 mL
[c] Determination by ICP-AES

2.5 : 0.2에서 염산의 양이 작아질수록 루테늄은 잘 용해되지 않았다. 루테늄의 용해조건과 같게 하여 루테늄과 우라늄의 혼합시료의 용해정도를 *Table* 2에 나타내었다. 시료의 용해정도는 Ru/U의 비가 1/30에서 루테늄의 양이 작아지는 경우에는 루테늄과 우라늄의 혼합시료가 완전히 녹았지만 루테늄의 양이 상대적으로 커서 Ru/U의 비가 1/15인 경우 혼합시료의 용해정도는 20% 이하로 감소하였다.

### 3.2. 파장 선택

루테늄의 용해정도를 ICP-AES로 측정하기 위하여 루테늄과 우라늄 혼합시료의 경우 우라늄에 의한 분광학적 간섭을 조사한 결과 240.272 nm의 루테늄 파장이 가장 적당하였다. 이 파장은 공존하는 우라늄의 농도가 150 mg/L까지 증가하여도 1 mg/L의 루테늄을 측정할 때 우라늄의 영향을 거의 받지 않았다. *Table* 3에서 알 수 있듯이 우라늄의 농도가 증가하면 루테늄의 방출세기와 바탕값이 몰리브덴의 경우와 동일하게 모두 증가하였다.[7] 우라늄의 농도가 250 mg/L일 때 루테늄의 Net 방출세기는 우라늄이 없는 경우를 기준으로 약 4.7% 감소하였고 바탕값의 위치는 −0.03 nm에 정하였다.

모의 사용후핵연료 중 핵분열생성물 원소들을 음 · 양이온교환수지로 분리한 다음 ICP-AES로 측정할 때 용액 중의 각 원소의 농도는 음이온교환수지의 경우는 약 2-25 mg/L이며, 양이온교환수지의 경우는 1-10 mg/L이었다. 음 · 양이온교환수지로 군분리한 용액 중의 원소들의 농도비가 1-13으로 높지 않았다. 따라서 공존원소간의 분광학적 간섭을 알아보기 위하여 공존원소의 농도비가 1인 표준용액으로 조사한 결과는 Ce 413.765 nm와 Nd 401.225 nm를 제외하고는 분광학적 간섭은 없었다. Ce과 Nd는 분광학적 간섭을 받지 않는 각각 418.660과 430.358 nm의 파장을 이용하였으며 각 원소들의 파장은 *Table* 4에 수록하였다.

*Table* 3. Effect of uranium on Ru intensity at 240.272 nm

| Concentration of U (mg/L) | Ru Intensity[a] | Background | Net intensity[b] |
|---|---|---|---|
| 0 | 88.4 | 20.3 | 68.1±0.6 |
| 50 | 92.2 | 24.4 | 67.8±0.3 |
| 100 | 95.9 | 28.4 | 67.5±0.5 |
| 150 | 99.1 | 32.4 | 66.7±0.9 |
| 200 | 102.1 | 36.7 | 65.4±1.2 |
| 250 | 105.3 | 40.4 | 64.9±1.3 |

[a] Concentration of Ru in each sample : 1 mg/L
[b] n=3

*Table* 4. Wavelengths used for the determination of elements in the SIMFUEL

| Element | Wavelength (nm) | Element | Wavelength (nm) |
|---|---|---|---|
| Ba | 455.403 | Rh | 343.489 |
| Ce | 418.660 | Ru | 240.272 |
| La | 408.672 | Sr | 421.552 |
| Mo | 202.030 | Y | 360.073 |
| Nd | 430.358 | U | 385.958 |
| Pd | 340.458 | Zr | 339.198 |

### 3.3. 모의 사용후핵연료 중 음 · 양이온교환수지로 군분리한 원소 정량

이산화우라늄 분말 중에 미량으로 존재하는 금속원소들을 측정하기 위하여 앞에서도 언급하였듯이 질산매질에서 TBP를 추출제로 한 용매추출법으로 분리한 다음 ICP-AES로 정량하는 방법을 확립하였다. 따라서 위의 분리방법을 모의 사용후핵연료에 적용이 가능한지를 알아보기 위하여 모의 사용후핵연료와 조성이 비슷한 모의 용액을 *Table* 5와 같이 만들었다. 이때 우라늄은 각 방법의 회수율을 측정하기 바로 전에 혼합표준용액에 가하였다.[8] 이 모의 사용후용액을 가지고 이산화우라늄 분말 중 금속원소 분리방법인 용매추출법으로 우라늄과 금속원소들을 분리한 다음 ICP-AES로 회수율을 측정하였다. 그 결과 Ce, Nd, Pd, Ru, Y 및 Zr의 회수율은 50% 이하였으며, 그 외의 원소들의 회수율은 80-94%이었다. 특히 지르코늄의 경

*Table* 5. Compositions of simulated spent fuel solution

| Element | Concentration (mg/L) | Element | Concentration (mg/L) |
|---|---|---|---|
| Ba | 132 | Rh | 24 |
| Ce | 144 | Ru | 148 |
| La | 72 | Sr | 60 |
| Mo | 240 | Y | 32 |
| Nd | 340 | U* | 9614 |
| Pd | 88 | Zr | 240 |

* Addition of U standard solution prior to separation procedure

우는 99.9% 이상이 우라늄과 같이 유기층으로 추출되었다. 이트륨 역시 4%만이 수층에 남아있고 96%는 유기층인 TBP층으로 이동하여 회수율이 매우 낮으므로 용매추출법을 모의 사용후핵연료 시료의 분리방법으로 적용할 수 없었다.

모의 사용후핵연료에 과량으로 존재하는 핵분열생성물 원소들의 농도가 수백에서 수천 ppm으로 높으므로 ICP-AES로 분리과정을 거치지 않고 바로 측정하고자 하였다. 우라늄에 의한 분광학적 간섭 때문에 모의 사용후핵연료의 경우 바로 측정할 수 있는 원소는 몰리브덴과 루테늄 외에 몇 개의 원소가 더 있으나 몰리브덴을 제외하고는 실용성이 없었다. 분리과정 없이 몰리브덴을 바로 분석하는 방법은 U-Mo 합금 시료에 적용이 가능하였다.[7]

우라늄 스펙트럼의 간섭 때문에 음이온교환수지로 우라늄과 핵분열생성물들을 군분리한 다음 측정한 회수율을 *Table* 6에 나타내었다. 이 표에서 알 수 있듯이 음이온교환수지로 분리할 경우 몰리브덴은 99.7% 이상이 회수되지 않았으며 2개 분리한 다음 측정한 상대표준편차도 20%로 매우 높았다. 팔라듐의 회수율도 1.5%로 매우 낮았으며 상대표준편차는 9.3%이었다. Ru의 회수율은 6.9%로 매우 낮았으나 상대표준편차는 2.0%로 양호하였다. Mo, Pd 및 Ru의 실험 결과는 참고문헌의 결과와 동일하게 수지에 흡착되어 대부분이 회수되지 않았다. Yokotsuka의 실험결과에 의하면 이트륨은 염산농도에 관계없이 Diaion SAN-1과 Amberlite IRN-78과 같은 음이온교환수지에 흡착되지 않는 것으로 나타났다.[9] 그러나 6 M 염산으로 분리한 다음 측정한 회수율은 84.6% 낮았으며 그 원인은 알아내지 못하였다. 그 외의 원소들은 문헌의 결과와 같았고 회수율은 96.5-107%로 양호하였으며, 같은 시료 2개를 양을 다르게 하여 분리한 다음 측정한 상대표준편차는 몰리브덴과 팔라듐을 제외하고는 0.15-2.2%이었다. Mo, Pd 및 Ru의 회수율이 *Table* 6에서 알 수 있듯이 매우 낮으므로 이들 원소들의 회수율을 높이기 위하여 양이온교환수지로 분리한 다음 측정한 Mo, Pd, Rh 및 Ru의 회수율을 *Table* 7에 나타내었다. *Table* 7에서 알 수 있듯이 양이온교환수지로 분리한 다음 측정한 원소들의 회수율은 99-104%로 양호하였다. Rh은 음·양이온교환수지로 분리가 가능하였고 회수율은 각각 103와 104%이었다. 이상의 회수율 실험으로부터 과량의 핵분열생성물 원소들은 우라늄매

*Table* 6. Recovery for 11 elements in the simulated solution with anion exchange separation

| Element | Added (mg/L) | Found (mg/L) | Added (mg/L) | Found (mg/L) | Recovery* (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ba | 31.7 | 32.7 | 47.5 | 48.1 | 102.3±1.3 |
| Ce | 34.6 | 35.0 | 51.8 | 52.5 | 100.2±1.8 |
| La | 17.3 | 18.2 | 25.9 | 27.6 | 105.9±1.0 |
| Mo | 57.6 | 0.17 | 86.4 | 0.23 | 0.20±0.04 |
| Nd | 81.6 | 78.8 | 122.4 | 118.0 | 96.5±0.14 |
| Pd | 21.1 | 0.3 | 31.7 | 0.5 | 1.5±0.14 |
| Rh | 5.8 | 5.9 | 8.6 | 9.0 | 103.2±2.1 |
| Ru | 35.5 | 2.5 | 53.3 | 3.6 | 6.9±0.14 |
| Sr | 14.4 | 15.5 | 21.6 | 23.0 | 107.1±0.78 |
| Y | 7.7 | 6.6 | 11.5 | 9.6 | 84.6±1.6 |
| Zr | 57.6 | 58.0 | 86.40 | 84.3 | 99.2±2.2 |

* n=2

*Table* 7. Recovery for 4 elements in the simulated solution with cation exchange separation

| Element | Added (mg/L) | Found (mg/L) | Recovery (%) |
|---|---|---|---|
| Mo | 24.0 | 23.8 | 99.2 |
| Pd | 8.8 | 8.7 | 98.9 |
| Rh | 2.4 | 2.5 | 104.2 |
| Ru | 14.8 | 14.9 | 100.7 |

*Table* 8. Analytical results for SIMFUEL sample

| Element | Sample I* | Sample II* | Remarks |
|---|---|---|---|
| Ba, % | 0.16±0.006 | 0.17±0.006 | Anion exchange |
| Ce, % | 0.24±0.006 | 0.26±0.006 | 〃 |
| La, % | 0.113±0.004 | 0.127±0.004 | 〃 |
| Mo, % | 0.33±0.006 | 0.38±0.015 | Cation exchange |
| Nd, % | 0.56±0.02 | 0.63±0.01 | Anion exchange |
| Pd, % | 0.13±0.001 | 0.15±0.01 | Cation exchange |
| Rh, % | 0.037±0.001 | 0.039±0.01 | Anion exchange |
| Rh, % | 0.039±0.0004 | 0.043±0.006 | Cation exchange |
| Ru, % | 0.21±0.006 | 0.24±0.01 | Cation exchange |
| Sr, % | 0.066±0.003 | 0.074±0.004 | Anion exchange |
| Y, % | 0.051±0.001 | 0.056±0.001 | 〃 |
| Zr, % | 0.36±0.01 | 0.39±0.01 | 〃 |
| U, % | 84.4±0.08 | 84.1±0.05 | Measured by Titration |

*n=3

트릭스로부터 정량적으로 분리되는 것을 확인하였으므로 모의 사용후핵연료에 적용하였다. 고압산분해 방법으로 녹인 3개의 시료를 음 · 양이온이온교환수지로 분리한 다음 측정한 결과를 *Table* 8에 나타내었다. *Table* 8에서 이트륨 값만 회수율로 보정하였으며 측정한 값의 상대표준편차는 원소에 따라 1.3-6.7%이었다.

핵분열생성물의 전체양은 두 시료의 경우 각각 약 2.26와 2.52%이었으며, 이 시료 중의 우라늄을 Davies-Gray/NBL 적정법으로 정량한 결과는 *Table* 8에서 알 수 있듯이 각각 84.4와 84.1%이었다. 핵분열생성물이 없는 천연 이산화우라늄 시료의 경우는 우라늄의 함량이 87.2%이었다. 전체 핵분열생성물의 양과 우라늄의 양을 합한 값이 천연 이산화우라늄 중의 우라늄 양과 거의 같았으므로 분석 결과를 신뢰할 수 있다고 생각한다. 그러나 실제 사용후핵연료의 경우는 연소도에 따라 다르지만 플루토늄이 약 0.7-1.0% 생성되므로 실험자의 방사능 피폭을 줄이기 위하여 플루토늄을 먼저 분리해야 하므로 본 분리 방법을 적용할 수 없었다.

## 4. 결 론

모의 사용후핵연료를 녹이기 위하여 가압산분해 방법을 적용하면 투명하고 맑은 용액으로 만들 수 있었으며 실험조건은 다음과 같다. 반응용기의 내부 온도를 200°C로 하고, 가열 시간은 20시간 이상, 염산과 질산의 혼합산의 조성은 12.5 : 1일 때 시료를 완전히 녹일 수 있었다. 우라늄 스펙트럼으로부터 분광학적 간섭을 피하기 위하여 음 · 양이온교환수지로 핵분열생성물 원소를 분리한 후 ICP-AES로 측정하였다. 핵분열생성물 중 Ba, Ce, La, Nd, Rh, Sr, Y 및 Zr은 음이온교환수지로 분리하였다. 한편 음이온교환수지로 정량적으로 분리가 안 되는 Mo, Pd 및 Ru은 양이온교환수지로 분리할 수 있었으며 로듐은 양 · 음이온수지 모두 정량적으로 분리가 가능하였다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. H. Geckeis, W. Neumann and W. muller, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **152**, 199 (1991).
2. I. L. Jekins and P. E. Brown, *Radiochim. Acta*, **36**, 25 (1984).
3. J. Lausch, R. Berg, L. Koch, M. Coquerelle, J. P. Glatz, C. T. Walker and K. Mayer, *J. Nucl. Mater.*, **208**, 73 (1994).
4. T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi and T. Yamamoto, *J. Nucl. Mater.*, **160**, 81 (1988).
5. H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221 (1985).
6. H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.*, **171**, 181 (1990).
7. 최광순, 이창헌, 박순달, 박양순, 조기수, *분석과학*, **13**(3), (2000). 게재예정.
8. 김정석, 전영신, 박용준, 이창헌, 김원호, *분석과학*, **11**(6), 421 (1998).
9. S. Yokotsuka, E. Akatsu and K. Ueno, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **8**, 622 (1971).