

PWR 사용후핵연료 중 Sm 동위원소 정량을 위한 분리 및 정제

김정석* · 전영신 · 최광순 · 박순달 · 이창현 · 김원호
한국원자력연구소 원자력화학연구팀
(2001. 3. 19 접수)

Separation and Purification for the Determination of Samarium and its Isotopes in PWR Spent Nuclear Fuels

Jung Suk Kim*, Young Shin Jeon, Kwang Soon Choi, Soon Dal Park, Chang Heon Lee and Won Ho Kim
Nuclear Chemistry Research Team, KAERI,
P.O. Box 105, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea
(Received March 19, 2001)

요약 : 사용후핵연료내 핵분열생성물중 Sm 동위원소 정량을 위한 분리 및 정제에 관한 연구를 수행하였다. 일차적으로 핵분열생성물 대신 여러 비방사성 금속이온(Cs, Ba, Gd, Eu, Sm 및 Nd)들로 구성된 모의용액을 시료로 사용하였다. Sm은 AG 1×8 음이온교환수지관에서 1 M HNO₃/90% MeOH 용액으로 세척 후 0.5 M HNO₃/80% MeOH 용액으로 용리하였다. 용출액에 함유되어 있는 미량의 Ba를 제거하기 위하여 0.2 M alpha-hydroxyisobutyric acid 용액(pH 4.5-4.6)으로 전처리한 AG 50W×8 양이온교환수지관에서 정제하였으며, 순수한 Sm을 90% 이상 분리, 회수할 수 있었다. 실제 PWR 사용후핵연료에 함유되어 있는 Sm의 분리 및 정제에 적용하여 용출액을 질량분석한 결과 Gd, Eu, Pm, Nd 및 BaO에 의한 동중원소 영향이 나타나지 않았다. ¹⁵⁴Sm 스파이크를 이용한 동위원소희석 질량분석법으로 사용후핵연료 중의 Sm 및 각각의 성분 동위원소(¹⁴⁷Sm, ¹⁴⁸Sm, ¹⁴⁹Sm, ¹⁵⁰Sm, ¹⁵¹Sm, ¹⁵²Sm and ¹⁵⁴Sm)들을 정량하였다.

Abstract : A method of separation and purification of Sm for quantitation of Sm isotopes from various fission products in PWR spent nuclear fuels has been studied. Simulated solution containing inactive metal ions(Cs, Ba, Gd, Eu, Sm and Nd) in place of radioactive fission products was prepared. Sm was separated with 0.5 M HNO₃/80% MeOH after washing with 1 M HNO₃/90% MeOH on AG 1×8, anion exchange resin. Sm was purified on cation exchange resin, AG 50W×8, pretreated with 0.2 M alpha-hydroxyisobutyric acid(pH 4.5-4.6) to remove Ba causing isobaric effect during mass spectrometry. Recovery of Sm was over 90%. The method was applied to separate Sm from PWR spent fuel. As a result of mass spectrometric measurement, eluted Sm portion did not include isobars from other elements such as Gd, Eu, Pm, Nd and BaO. The contents of Sm and its isotopes(¹⁴⁷Sm, ¹⁴⁸Sm, ¹⁴⁹Sm, ¹⁵⁰Sm, ¹⁵¹Sm, ¹⁵²Sm and ¹⁵⁴Sm) in spent fuel were determined by isotope dilution mass spectrometric method spiking ¹⁵⁴Sm.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-8155, Fax : +82+(0)42-868-8148
E-mail : njskim1@kaeri.re.kr

Key words : samarium separation, anion and cation exchange chromatography, IDMS

1. 서 론

사용후핵연료(spent fuel) 중에는 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd 및 Dy 등의 희토류원소 핵분열생성물이 포함되어 있다. 이들 원소중 몇가지 핵종은 핵연료의 연소도 지표원소(burnup monitor)로 이용되고 있다. 핵연료의 연소 중에 생성되는 핵분열생성물 중에서 ^{149}Sm 및 ^{152}Sm 등은 원자로의 반응도(reactivity)를 상당히 감소시키는 것으로 알려졌으며, 특히 ^{149}Sm 은 핵분열생성물 중에서 중요한 버너블포이즌(burnable poison)이므로 핵연료 중의 성분농도를 아는 것이 매우 중요하다^{1,2}.

사용후핵연료 중의 Sm과 제반 동위원소들을 정밀, 정확하게 측정하기 위해서는 천연 Sm으로부터의 오염이 없어야 하며, 또한 동위원소 질량분석시 동위원소들의 간섭을 피하기 위해서 엄격한 분리와 정제과정이 요구된다. 특히 화학적 성질이 비슷한 핵분열생성물 희토류원소들 중에서 Sm을 순수하게 분리해야 하며, 이러한 분리에는 주로 citrate, lactate, ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA), ammonium alpha-hydroxyisobutyrate, alpha-hydroxyisobutyric acid(HIBA) 및 $\text{HNO}_3\text{-MeOH}$ 계를 이용한 이온교환 혹은 용매추출 방법이 이용되고 있다²⁻¹². 무기산-알칼계에서의 음이온교환분리는 분리용액의 불순물이 적고 준비가 간단하며 점도가 낮아 유속을 빠르게 할 수 있다. 긴사슬 알칼을 사용하여 흡착력을 높일 수 있고 끓는점이 낮으므로 용출액을 증발시켜 신속하게 방사능 계측을 위한 선원을 만들 수 있다. 또한 elution gradient, 미세한 이온교환수지 사용 및 고온분리로 란탄족원소들을 신속하고 효과적으로 분리할 수 있다^{8,9}.

본 연구에서는 사용후핵연료 용해용액으로부터 Sm을 순수하게 분리하는 방법을 확립하기 위하여 먼저 몇가지 비방사성의 금속이온을 함유하고 있는 모의용액을 AG 1×4 및 1×8 이온교환수지를 사용하여 $\text{HNO}_3\text{-MeOH}$ 매질에서 Sm과 여러 원소들의 용리거동을 조사하였다. Sm의 질량분석을 간섭하는 Ba으로부터 Sm을 순수하게 분리하기 위하여 AG 50W×8 양이온교환수지를 사용하여 HIBA 용액으로 분리하였다. 예비실험으로 확립된 분리방법을 토대로 실제 PWR

사용후핵연료 시료에 함유되어 있는 Sm을 분리, 정제한 후 질량분석하여 동위원소비를 측정하고 동위원소의 간섭을 조사하였다. 또한 ^{154}Sm 스파이크를 이용한 동위원소희석 질량분석법(IDMS)으로 핵연료시료 중의 Sm(동위원소들의 합) 및 각각의 성분 동위원소들을 정량하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

HCl(37%) 및 HNO_3 (65%), NH_4OH (25%)는 Merck 사의 GR급을 사용하였다. HIBA(99%)는 Aldrich사, ethanol(94.8-95.8%)은 동양화학의 1급, methanol (99.8%)은 Junsei 사의 특급, AG 1×8(100-200 및 200-400 mesh), 50W×8 (200-400 mesh) 이온교환수지는 Bio Rad 사, 6종 원소(Cs, Ba, Gd, Eu, Sm 및 Nd)의 표준용액은 AccuTrace 혹은 Spex사의 ICP-AES용 표준용액(1,000 mg/L)을 사용하였다. ^{154}Sm 동위원소는 Oak Ridge National Laboratory(ORNL)로부터 검증된 $^{154}\text{Sm}_2\text{O}_3$ (98.69 atom %)를 이용하였다(Table 1).

Table 1. Isotopic analysis of ^{154}Sm spike from ORNL

Isotopic analysis		
Isotope	Atom %	Precision
144	0.02	0.010
147	0.14	0.020
148	0.12	0.020
149	0.17	0.020
150	0.12	0.020
152	0.74	0.050
154	98.69	0.100

진탕기는 Burrell 사 제품이고, 원심분리기는 Fisher 사의 Marathon 26KM을 사용하였다. 유도결합플라즈마 원자방출분광계(ICP-AES)는 Jobin Yvon 사의 JY 38 PLUS 및 50 P, 원자흡광분광계(AAS)는 Perkin Elmer 5100 R, UV/Vis 분광분석기는 Varian 사의 CARY 3E를 사용하였다. 그리고 열이온화 질량분석기(TIM)는 FINNIGAN MAT 262를 사용하였다.

2.1.1. 표준시료

핵분열생성물로부터 순수한 Sm 분리에 따른 동중원소(Nd, Eu, Gd 및 BaO)들의 분리 및 간섭효과를 조사하기 위하여 아래와 같이 ICP-AES용 표준용액을 이용하여 몇가지 표준시료를 준비하였다.

- 1) 표준시료 I : 1종 표준용액(Sm) 100 μg
- 2) 표준시료 II : 6종 표준용액(Cs, Ba, Gd, Eu, Sm, Nd) 각각 100 μg
- 3) 표준시료 III : 6종 표준용액(Cs, Ba, Gd, Eu, Sm, Nd) 각각 200 μg
- 4) 표준시료 IV : 2종 표준용액(Ba, Sm) 각각 200 μg

표준시료 I~IV는 각 표준용액을 일정한 양을 취하여 테프론 비이커에서 건조시켜 사용하였다.

2.1.2. ^{154}Sm 스파이크용액

사용후핵연료 중의 Sm을 동위원소희석 질량분석법으로 정량하기 위하여 필요한 스파이크용액은 산화물형태의 ^{154}Sm 동위원소 표준물질(ORNL)을 이용하여 준비하였다. $^{154}\text{Sm}_2\text{O}_3$ 11.8 mg을 테프론비커에 넣고 $\text{HNO}_3(1+1)$ 용액으로 녹이고 일정한 용액으로 만든다음 정확한 농도의 천연 Sm(AccuTrace 사, Reference Standard)를 이용한 동위원소희석 질량분석법으로 정량하였다.

2.1.3. 사용후핵연료 시료

사용후핵연료 시료는 고리1호기 원자력발전소에서 연소한 핵연료시료(PWR형 UO_2) 소량을 준비하여 방사선구역 화학합셀(hot cell)에서 $\text{HNO}_3(1+1)$ 용액으로 녹였다. 용해한 시료용액 일정량을 취하여 glove box로 옮긴 후 화학적 전처리 및 비방사성 표준용액을 이용하여 확립한 방법을 토대로 이온교환분리 및 정량하였다.

2.1.4. 크로마토그래피 분리관

이온교환분리관은 내경 0.4 cm인 유리관을 사용하였으며 핵연료로부터 핵분열생성물 분리를 위한 1차 분리관은 음이온교환수지(AG 1 \times 8 100-200 mesh)를 5 cm, 1차 분리된 핵분열생성물 중의 Sm 분리를 위한 2차 분리 및 표준시료중의 성분원소 분리를 위한 분리관은 음이온교환수지(AG 1 \times 8 200-400 mesh)를 7cm 높이로 채웠다. Sm 정제를 위한 분리관은 양이온교환수지(AG 50W \times 8, 200-400 mesh)를 7.5cm 높이로 채워 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 분배계수 측정

15 mL 용량의 폴리에틸렌 용기 12 개를 준비하여

각각에 표준시료 II(Cs, Ba, Gd, Eu, Sm 및 Nd 각각 100 μg)와 이온교환수지(AG 1 \times 8 200-400 mesh) 0.6 g씩을 넣고 0.01-3 M 범위의 HNO_3 용액을 포함하는 80-95% MeOH 용액을 10 mL 씩 가하였다. 마개를 하고 진탕기를 사용하여 12 시간 이상 평형시킨 후 500 rpm에서 4 분간 원심분리하였다. 각 용기로부터 일정량(7.5 mL)의 용액을 취하여 부피 플라스크에 넣고 일정 산농도로 조절한 다음 ICP-AES로 정량하였다.

2.2.2. 표준시료 중의 성분원소 분리

표준용액 I, II 및 III을 취하여 건조시키고 질산을 가한 다음 다시 건조시킨다. HNO_3 : EtOH(1:10) 용액으로 녹인 다음 동일용액으로 평형시킨 음이온교환 분리관에 넣는다. 각각의 시료를 1 M $\text{HNO}_3/90\%$ MeOH 용액 1, 2, 5 및 7 mL로 씻어준 다음 0.5 M $\text{HNO}_3/80\%$ MeOH 용액으로 용리(유속: ~ 0.04 mL/min)하면서 1 mL 씩 15 개, 이어 3 mL 씩 여러 개의 부피 플라스크에 분획분취하였다. 일정 산농도로 조절한 다음 ICP-AES 및 AAS(Cs 분석)로 정량하였다. 표준용액 I의 용출용액은 비색분석을 위하여 KCl-HCl 완충용액(pH = 2) 5mL와 0.1% Arsenazo III 0.5 mL를 가하여 발색시킨 후 일정부피로 만들었다.

2.2.3. Ba으로부터 Sm의 분리

양이온교환 크로마토그래피를 이용하여 Ba으로부터 Sm을 순수하게 분리 및 정제하였다. Ba와 Sm 각각 200 μg 을 포함하는 표준용액 IV를 테프론 비이커에 일정량 취하여 건조시킨다. 4 M HCl 용액을 가하고 건조시킨 다음 소량의 0.2 M HIBA 용액에 녹인다. 분리관을 증류수로 씻어준 다음 NH_4OH 를 통과시켜 평형에 도달시킨다. 재차 증류수로 씻어주어 잔류 NH_4OH 를 제거한다. pH 4.5-4.6의 0.2 M HIBA 용액(c- NH_4OH 를 이용하여 pH 조절)을 준비하여 분리관에 충분히 통과시킨 다음 소량의 용액에 녹인 시료를 부하시킨다. 0.2 M HIBA 용액으로 용리(유속 ~ 0.08 mL/min)하면서 테프론비커에 각각 1 mL씩 분획분취하였다. 건조시킨 후 HNO_3 1 mL를 가하고 건조시킨다. 1 M HNO_3 용액으로 일정한 농도로 조절한 다음 ICP-AES로 Ba와 Sm을 정량하였다.

2.2.4. 핵연료시료 중의 Sm 분리

사용후핵연료 시료(PWR 형 UO_2)로부터 순수한 Sm을 분리하기 위하여 Fig. 1과 2에 나타난 분리과정에 따라 분리하였다. 먼저 사용후핵연료 시료로부터 Sm을 포함한 핵분열생성물을 1차적으로 분리하였다. 이

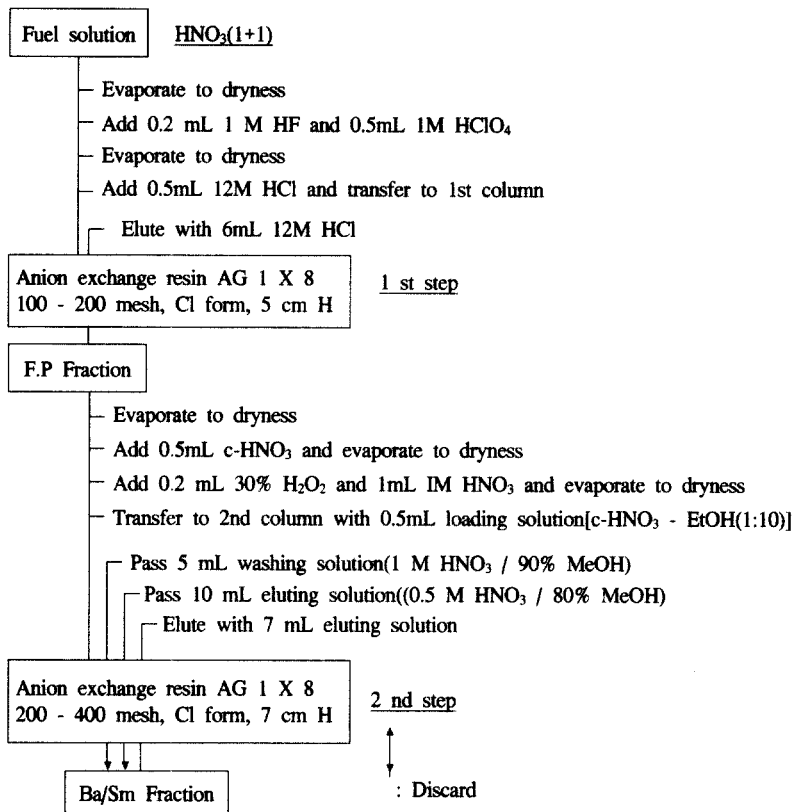


Fig. 1. Separation scheme-I for Sm in PWR spent fuel.

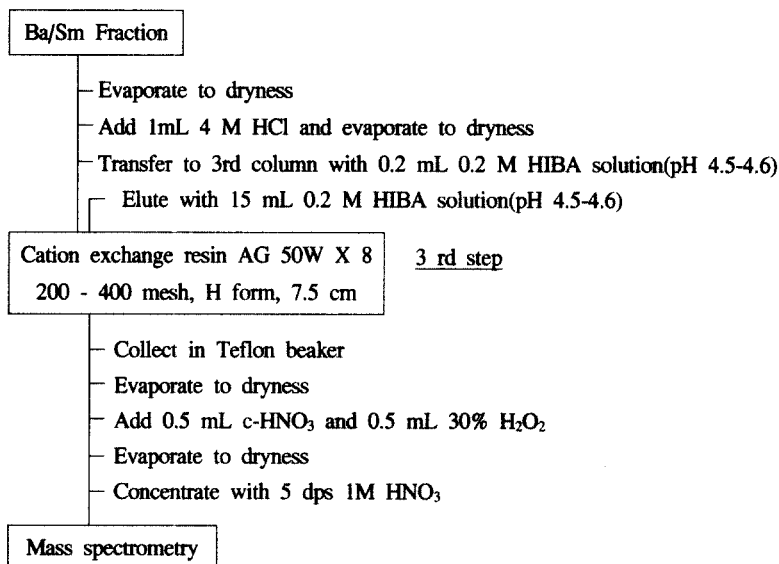


Fig. 2. Separation scheme-II for Sm in PWR spent fuel.

어 표준시료를 사용하여 확립된 분리조건을 토대로 핵분열생성물중의 Sm(+ Ba)을 분리하였다(Fig. 1). Sm 분리용액은 표준시료를 이용하여 확립한 Fig. 2의 과정에 따라 Ba으로부터 정제하였다. 화학적 분리는 소량의 핵연료 시료용액 일정량을 준비하여 방사선구역 화학실험실(glove box)에서 수행하였다. 연속적 분리과정에 따라 분리한 최종 분리용액은 테프론 비이커에 수집하여 건조시켰다.

2.2.5. 사용후핵연료 및 스파이크첨가 사용후핵연료 중의 Sm 분리

동위원소희석 질량분석법으로 사용후핵연료 중의 Sm을 정량하기 위하여 일정량의 ¹⁵⁴Sm 스파이크를 사용후핵연료 시료용액에 첨가하였다. 첨가량은 사용후핵연료의 이력과 계산에 의한 사용후핵연료 중의 Sm 동위원소 함유량의 예측값¹³을 토대로 정하였다. 일정량의 스파이크를 첨가한 사용후핵연료 시료는 첨가하지 않은 사용후핵연료 시료와 동일하게 Fig. 1과 2의 2단계 분리과정에 따라 전처리 및 연속적 음이온교환과 양이온교환 분리를 하였다.

2.2.6. Sm의 질량분석

위의 2.2.4-2.2.5 과정에 의하여 얻은 사용후핵연료 시료와 스파이크 첨가한 사용후핵연료시료의 최종 건조물을 1 M HNO₃ 용액 3~4 방울로 녹인 다음, 열이온화질량분석기로 동위원소 조성을 측정하였다. 농축용액을 질량분석기의 고순도 rhenium 이중필라멘트에 접착하고 ion counting 법으로 질량분석하였다. 질량 147, 148, 149, 150, 151, 152 및 154에 대한 동위원소 조성을 측정하고 동중원소들로부터의 간섭을 확인하였다. 또한 위의 2.1.2 과정에 따라 만든 스파이크용액을 표정하기 위하여, 준비한 스파이크용액, 천연 Sm 표준용액 및 두 용액의 혼합용액을 건조시키고 1 M HNO₃ 용액으로 농축시킨 후 같은 조건으로 질량분석하였다. 질량 144, 147, 148, 149, 150, 152 및 154에 대한 동위원소 조성을 측정하였다.

2.2.7. 동위원소희석 질량분석법에 의한 Sm 정량

¹⁵⁴Sm 스파이크용액의 표정 및 사용후핵연료 중의 Sm 농도는 다동위원소희석 질량분석법으로 계산한다. 천연 Sm 표준용액을 이용하여 ¹⁵⁴Sm 스파이크용액을 표정하는 관계식은 아래와 같다.

$$C_n = C_a \cdot \frac{G_a}{G_n} \cdot \frac{M_n}{M_a} \cdot \frac{R_a - R_m}{R_m - R_n} \cdot \frac{\sum n R_i}{\sum a R_i}$$

여기에서,

C_n : ¹⁵⁴Sm 스파이크용액의 농도(μg Sm/mL)

C_a : 천연 Sm 표준용액의 농도(μg Sm/mL)

G_n : 취한 ¹⁵⁴Sm 스파이크용액의 양(mL)

G_a : 취한 천연 Sm 표준용액의 양(mL)

M_n : ¹⁵⁴Sm 스파이크용액의 평균원자량

M_a : 천연 Sm 표준용액의 평균원자량

R_a : 천연 Sm 표준용액 중의 두 기준동위원소의 비

R_m : 천연 Sm과 스파이크 혼합용액 중의 두 기준동위원소의 비

R_n : ¹⁵⁴Sm 스파이크용액 중의 두 기준동위원소의 비

∑n R_i : ¹⁵⁴Sm 스파이크용액의 기준동위원소에 대한 동위원소비들의 합

∑a R_i : 천연 Sm 표준용액의 기준동위원소에 대한 동위원소비들의 합이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분배계수 및 분리인자

질산-메탄올 계에서 Sm의 용리특성을 조사하기 위하여 먼저 질산 및 메탄올 농도변화에 따른 분배계수(K_d)를 조사하였다. 분배계수는 배치방법으로 측정하였으며 아래식으로 구하였다.

$$K_d = \frac{\text{millimoles of metal on resin/gram of dry resin}}{\text{millimoles of metal in solution/mL of solution}}$$

같은 농도의 메탄올을 포함하는 용액에 대하여 용액 중의 질산농도가 증가할수록 모든 성분원소들의 분배계수는 증가하였다. Fig. 3은 0.01-3 M 범위의 질산을 포함하는 80% 메탄올용액에서의 분포곡선을 나타내었다. 질산농도 변화에 따른 Sm에 대한 인접 원소들의 분리인자는 차이가 크지 않았으나 0.5 M HNO₃/80% MeOH, 0.1 M HNO₃/90% MeOH 및 0.1 M HNO₃/95% MeOH 용액에서 비교적 높은 값을 보였다. Fig. 4는 0.5 M 질산을 포함하는 메탄올용액에서 메탄올의 농도변화에 따른 분배계수 변화를 나타내었다. 같은 농도의 질산을 포함하는 용액에 대하여 용액 중의 메탄올농도가 증가할수록 모든 성분원소들의 분배계수는 증가하였다. 그러나 Sm에 대한 인접 원소들의 분리인자는 크게 변하지 않았다. 따라서 본 연구의

Sm 분리를 위한 용리액으로 0.5 M HNO₃/80% MeOH 용액을 선정하였다.

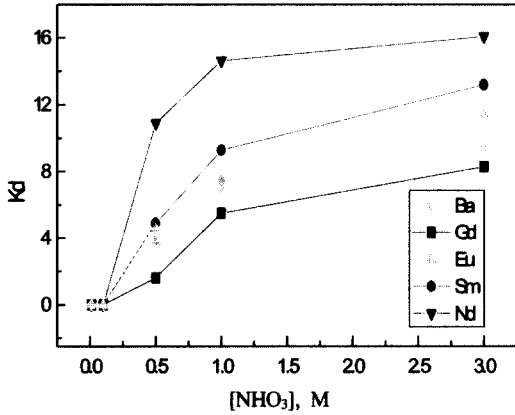


Fig. 3. Dependence of the distribution coefficients on the acid concentration in solutions containing 80% of CH₃OH.

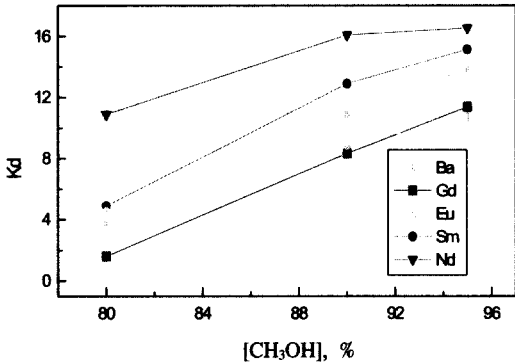


Fig. 4. Dependence of the distribution coefficients on the methyl alcohol concentration in the solution acid concentration of 0.5 M.

3.2. 성분원소들의 용리분포

사용후핵연료 중의 Sm 및 성분 동위원소들을 동위원소희석 질량분석법으로 정량하기 위해서는 핵연료시료로부터 Sm을 순수하게 분리해야 한다. 핵분열생성물 Sm 동위원소(147, 148, 149, 150, 151, 152 및 154)는 천연의 Sm 동위원소와 조성과 존재비에서 차이가 있다(Table 2). Table 3에는 사용후핵연료중의 핵분열생성물 Sm의 동위원소들과 이들 동위원소들과 같은 질량을 가지는 천연 및 핵분열생성물 동중원소(Gd, Eu, Nd 및 BaO)들을 나타내었다. 따라서 동위원소희

석 질량분석법으로 핵분열생성물 Sm 및 성분 동위원소들을 정확하게 정량하기 위해서는 이들 동중원소들로부터 Sm을 순수하게 분리해야 한다.

Table 2. Natural isotopes and major fission products of samarium

Isotope	Natural	F.P	Half-life	Thermal neutron cross section (barn)
¹⁴⁴ Sm	O	-	-	1.6
¹⁴⁷ Sm	O	O	1.06 x 10 ¹¹ y	56
¹⁴⁸ Sm	O	O	7 x 10 ¹⁵ y	2.4
¹⁴⁹ Sm	O	O	10 ¹⁶ y	40100
¹⁵⁰ Sm	O	O	-	102
¹⁵¹ Sm	-	O	90 y	15200
¹⁵² Sm	O	O	-	206
¹⁵³ Sm	-	O	1.929 d	420
¹⁵⁴ Sm	O	O	-	7.2

F. P : Fission product
- : Stable.

Table 3. Contribution of other isobars for fission product samarium isotopes

Isotope	Fission products	Natural
144	Nd, Ce	Nd, Sm
145	Nd	Nd
146	Nd	Nd, ¹³⁰ Ba ¹⁶ O
147	Sm, Pm	Sm
148	Sm, Nd	Nd, Sm, ¹³² Ba ¹⁶ O
149	Sm	Sm
150	Sm, Nd, ¹³⁴ Ba ¹⁶ O	Sm, Nd, ¹³⁴ Ba ¹⁶ O
151	Sm, Eu	Eu, ¹³⁵ Ba ¹⁶ O
152	Sm	Sm, Gd, ¹³⁶ Ba ¹⁶ O, ¹³⁶ Ce ¹⁶ O
153	Eu, ¹³⁷ Ba ¹⁶ O	Eu, ¹³⁷ Ba ¹⁶ O
154	Sm, Eu, Gd, ¹³⁸ Ba ¹⁶ O	Sm, Gd, ¹³⁸ Ba ¹⁶ O, ¹³⁸ La ¹⁶ O, ¹³⁸ Ce ¹⁶ O
155	Eu, Gd, ¹³⁹ La ¹⁶ O	Gd, ¹³⁹ La ¹⁶ O
156	Gd, ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O	Gd, Dy, ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O

- Ignored for the contributions of the compounds with ¹⁷O and ¹⁸O.

사용후핵연료 중의 Sm을 포함한 핵분열생성물들을 12 M HCl 매질의 음이온교환분리(AG 1×8, 100-200 mesh)로 분리하는 방법은 이미 발표된 바 있으며¹⁴, 본 연구의 핵분열생성물 분리를 위한 1차분리로 이용하였다. 표준시료 II는 사용후핵연료 중의 핵분열생성물을 질산-메탄올 계에서 분리할 때 Sm의 분리를 간섭하는 주요성분 및 동중원소를 가지는 원소들을 표준용액을 이용하여 만든 모의 핵분열생성물 용액이다. Sm 분리를 위한 2차 음이온교환분리에서 시료를 메탄올 대신 흡착력이 강한 에탄올에 녹여 분리관에 부하시켰다. Fig. 5는 표준시료 II를 이온교환 분리관(Dowex 1×8, 200-400 mesh)에 넣고 질산-메탄올 계에서 성분원소들을 분리한 분포곡선을 나타내었다. 6종의 성분원소 중 Nd만이 매우 느리게 용리되었으며 성분원소들의 회수율은 95% 이상이었다. 세척용액(1 M HNO₃/90% MeOH)을 5 mL 이상 통과시키고 용리액(0.5 M HNO₃/80% MeOH)으로 Sm을 용리하였을 때 동중원소인 Gd과 Nd의 간섭없이 Sm 분리가 가능하였으나 소량의 Eu이 간섭하였으며 Ba의 간섭은 피할 수 없었다.

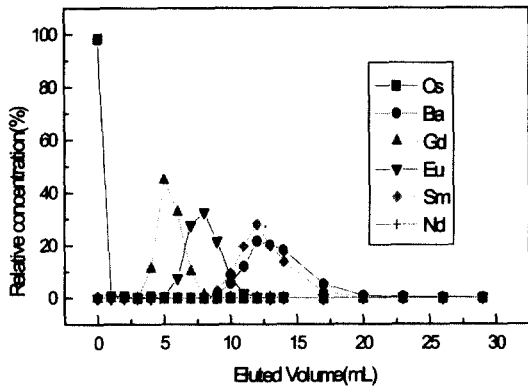


Fig. 5. Elution of Sm from simulated fission products with 0.5 M HNO₃/80% MeOH after washing with 5 mL of 1 M HNO₃/90% MeOH on column with AG 1×8.

3.3. Ba으로부터 Sm의 분리

Sm을 순수하게 분리하기 위하여 3.2의 음이온교환 분리에서 10-17 mL 부분의 용리액을 취하고 이어 연속적으로 양이온교환분리를 하여 Ba으로부터 정제하였다. Sm의 정제를 위한 Fig. 2의 분리과정에서 Ba은 전량 양이온교환수지상에 흡착되었으며 0.2 M HIBA

(pH 4.5-4.6) 용리액으로 Sm을 95% 이상 회수할 수 있었다. Fig. 6과 같은 용리분포를 얻었으며 초기 5 mL의 용리액으로 대부분 용리되었다.

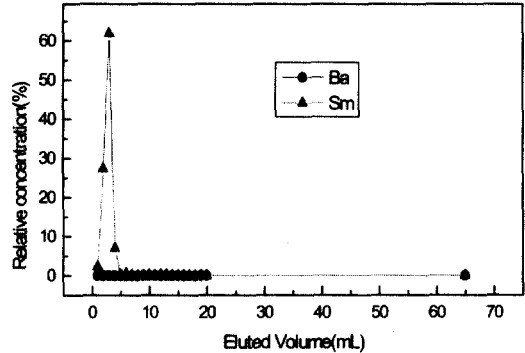


Fig. 6. Elution of Sm from Ba with 0.2 M HIBA(pH 4.5-4.6) on column with AG 50W×8.

3.4. 질량분석에 의한 동위원소 조성 측정

Sm의 동위원소 조성 측정 및 정량을 위한 질량분석기의 측정에서 질량편차의 보정은 정확하고 일관된 결과를 얻는데 중요한 인자이다. 질량편차 바이아스 계수(mass discrimination bias factor) B는 주어진 검출기에서의 스캐닝과 검출방법에 대한 상수이며 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$B = (1/c) [(R_{ab}/R_m) - 1]$$

$$R_{cab} = R_{ab} (1 + cB)$$

여기에서,

B : 질량편차 바이아스 계수

c : $\Delta \text{mass} / \text{mass}$

R_m : 측정된 동위원소비의 알려진 값,

R_{ab} : 동위원소 b에 대한 a의 측정된 동위원소비의 평균값,

R_{cab} : 동위원소 b에 대한 a의 평균 동위원소비의 보정값.

천연 Sm에 대하여 ¹⁵⁴Sm을 기준동위원소로 하여 측정된 각각의 동위원소비의 계산된 보정계수, 1 + cB 값을 구하여 질량분석에 의하여 측정된 모든 동위원소비를 보정하였다. 보정된 동위원소비를 이용하여 동위원소희석 질량분석법으로 ¹⁵⁴Sm 스파이크용액을 표정하고 사용후핵연료 중의 Sm을 정량하였다.

3.5. 핵연료 중의 Sm 동위원소 조성

미량(1 μg 이하)의 Sm을 포함하는 사용후핵연료 시료로부터 순수한 Sm을 분리하였으며, 최종 수십 ng이 질량분석을 위해 질량분석기에 주입되었다. 분리한 Sm을 질량분석한 결과 Sm은 Fig. 1 및 2의 분리 및 정제과정에 의하여 동중원소를 포함하는 Gd, Eu, Nd 및 BaO으로부터 순수하게 분리되는 것으로 판단되었다. 그러나 BaO는 핵분열생성물 외에도 질량분석과정에서 필라멘트로부터의 오염^{15,16} 및 화학적 전처리에 따른 천연으로부터의 오염이 가능하므로 최종 Ba로부터 Sm의 정제 및 질량분석 시료준비과정에서 세심한 주의가 필요하였다.

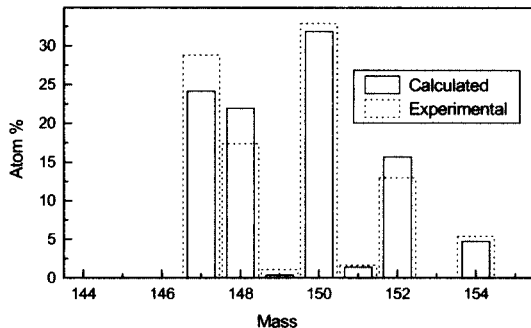


Fig. 7. Comparison of isotopic composition of calculated and experimental Sm in a spent fuel.

몇가지 Sm 동위원소(147, 148, 150, 152 및 154)는 천연의 동위원소이면서 핵분열과정에 의해서도 생성되므로 Sm의 분리 및 전처리 과정 중에 천연으로부터의 오염을 주의해야 한다. 이러한 사용후핵연료 시료로부터 순수한 Sm 동위원소 측정에 대한 간접 동위원소의 기여는 질량 144-154 범위의 질량분석 결과로부터 확인할 수 있었다. 질량분석 스펙트럼 상에 질량 144 피크의 존재는 천연 Sm의 기여를 나타낸다. 사용후핵연료 시료로부터 분리한 Sm의 질량분석 스펙트럼(Fig. 7)은 질량 144 피크를 보이지 않았으므로 천연 Sm으로부터의 기여는 무시할 수 있었다. 동중원소(Nd, Eu 및 Gd)들의 기여는 질량 145, 146, 153 및 155 피크의 존재로부터 확인할 수 있었으며 분리한 Sm에 대한 이들 동중원소들의 기여 또한 무시할 수 있었다. 천연에 존재하지 않고 핵분열생성물에만 존재하는 동중원소 Pm의 간접은 질산-메탄올계에서 Pm의 용리분포⁶, 질량분석결과와 ORIGEN 2 code를 이용하여 핵연료 중

의 함유량을 계산한 값¹³으로부터 질량 147 피크에 대한 Pm의 간접을 추정할 수 있었으며 분리한 Sm에 대한 Pm의 기여는 무시할 수 있었다. 순수하게 분리한 Sm에 대해 측정된 동위원소분율(Atom %)을 핵연료 중의 함유량을 계산한 값으로부터의 동위원소분율과 비교하였을 때 두 값 사이의 차이는 극미량의 ¹⁴⁹Sm을 제외하고 3-21% 범위에 있었다.

3.6. 핵연료 중의 Sm 동위원소 정량

핵연료시료로부터 순수하게 분리한 Sm, 스파이크첨가 핵연료시료로부터 순수하게 분리한 Sm 및 ORNL로부터의 ¹⁵⁴Sm 스파이크의 동위원소분율을 이용하여 동위원소희석 질량분석법으로 핵연료시료중의 Sm 및 각각의 성분 동위원소들을 정량하였다(Table 4). 핵연료시료중의 총 Sm 농도를 동위원소희석 질량분석법에 의한 정량값과 계산에 의한 값을 비교하였을 때 방법간 편차는 4.7%로 나타났다. ORIGEN 2 code를 이용한 사용후핵연료중의 핵분열생성물 함유량 계산은 중성자선속등 여러 핵적상수를 필요로 한다¹³. 이러한 핵적상수의 알려진 값은 실제 원자로내에서의 값과 상당히 차이를 나타낼 수 있으며 Sm의 경우 중성자포획단면적이 큰 ¹⁴⁹Sm과 ¹⁵¹Sm등이 존재하므로 경우에 따라 계산결과와 상당히 벗어나는 것으로 알려졌다. 따라서 핵연료시료중의 정확한 Sm 및 성분 동위원소 정량은 화학적 방법만으로 가능하며 상기의 방법간 오차는 비교적 잘 일치한 것으로 판단된다.

Table 4. Determination of samarium and its isotopes in a PWR Fuel sample by isotope dilution mass spectrometry

Isotope	Quantity(μg)							Total
	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Sm	¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁰ Sm	¹⁵¹ Sm	¹⁵² Sm	¹⁵⁴ Sm	
Calculated*	0.086	0.079	0.001	0.116	0.005	0.058	0.018	0.363
Measured	0.108	0.066	0.004	0.126	0.006	0.050	0.021	0.381

* Calculated from ORIGEN2 by assuming that the specific gravity of HNO₃ solution before and after fuel dissolution not be changed.

4. 결 론

1) PWR 사용후핵연료중의 Sm은 본 실험에서 확립한

분리법을 적용하여 동중원소들의 간섭없이 순수하게 분리할 수 있었다.

- 2) 사용후핵연료 시료로부터 순수하게 분리된 Sm의 동위원소(^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{149}Sm , ^{150}Sm , ^{151}Sm , ^{152}Sm 및 ^{154}Sm) 측정결과를 이용하여 동위원소희석 질량 분석법으로 시료중의 Sm 및 Sm 동위원소들은 효과적으로 정량할 수 있었다.
- 3) 사용후핵연료로부터 Sm분리를 위한 본 분리도해는 핵연료중의 다른 원소들의 분리(Nd 및 Ba 등)에 적용이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. J. Anno et al., CEA-CONF-12301, "Description and Exploitation of Benchmarks Involving ^{149}Sm , a Fission Product Taking Part of the Burnup Credit in Spent Fuel", IPSN, France, 1965.
2. L. Maoliang et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **123**(2), 613 (1988).
3. G. R. Choppin and R. J. Silva, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 1543 (1956).
4. F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, **52**, 2422 (1980).
5. H. Hidaka and M. Ebihara, *Anal. Chem.*, **67**, 1437 (1995).
6. S. Usuda and N. Kohno, *Sep. Sci. & Tech.*, **23**(10 & 11), 1119 (1988).
7. R. G. Greene and J. S. Fritz, IS-1153, "Anion Exchange Separations of the Rare Earths in Nonaqueous Solvents" United States Atomic Energy Commission, 1965.
8. S. Usuda, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **111**(2), 399 (1987).
9. S. Usuda and M. Magara, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **119**(1), 67 (1987).
10. S. Usuda, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **123**(2), 619 (1988).
11. J. P. Faris and J. W. Warton, *Anal. Chem.*, **34**(8), 1077 (1962).
12. I. A. Lebedev et al., *J. Radioanal. Chem.*, **21**, 259 (1974).
13. 노성기 외, KAERI/PIED/note-001/87. "KNU 가압경수로 사용후핵연료내 방사성물질 함유량," 한국원자력연구소, 1987.
14. D. Karunasagar et al., *Sep. Sci. & Tech.*, **23**(12 & 13), 1949 (1988).
15. J. J. S. Shen et al., *Anal. Chem.*, **64**(19), 2216 (1992).
16. L. W. Green et al., *Anal. Chem.*, **56**(4), 696 (1984).