ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol.17, No.5, 438-442, 2004
Printed in the Republic of Korea

= 단신 =

유도결합플라스마 질량분석을 위한 사용후핵연료 중 테크네튬-99의 추출크로마토그래피 분리

서무열★ · 이창헌 · 한선호 · 박영재 · 지광용 · 김원호
한국원자력연구소 원자력화학연구부
(2004. 6. 29. 접수, 2004. 8. 9 승인)

Extraction Chromatographic Separation of Technetium-99 from Spent Nuclear Fuels for Its Determination by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Moo-Yul Suh★, Chang-Heon Lee, Sun-Ho Han, Yeong-Jae Park, Kwang-Yong Jee and Won-Ho Kim
Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute
P.O. Box 105, Yusong, Taejon, 305-600, Korea
(Received Jun. 29, 2004, Accepted Aug. 9, 2004)

Abstract : To determine the contents of ^{99}Tc in the spent PWR (pressurized water reactor) nuclear fuels by ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometry), a technetium separation method using an extraction chromatographic resin (TEVA · Spec resin) has been established. ^{99}Tc was separated from a spent PWR nuclear fuel solution by this separation procedure and its concentration was determined by ICP-MS. The result agrees well with the value calculated by the program ORIGEN 2 and also the value measured by AG MP-1 resin/ICP-MS method described in our previous paper. It can be concluded that the present separation procedure is superior to the AG MP-1 resin procedure with respect to the time required for technetium separation as well as the efficiency of decontamination from other radioactive nuclides

Key words : technetium, spent nuclear fuel, extraction chromatographic resin, TEVA · Spec resin, ICP-MS

1. 서 론

^{99}Tc은 β-선을 방출하는 인공 방사성핵종으로서 핵실험, 원자력발전 및 ^{99m}Tc의 의학적 이용에 의해서 환경으로 유입된다. ^{99}Tc은 반감기(2.13×10^5 년)가 길 뿐만 아니라 산화성 분위기의 지질권에 이동성이 큰 TcO_4^- 이온 상태로 존재하기 때문에 환경에서 ^{99}Tc 거동연구 또는 환경방사능 관리의 목적으로 환경시료 중의 ^{99}Tc 정량이 많이 수행되고 있다. 한편, ^{99}Tc은 원자로에서 열중성자에 의한 ^{235}U과 ^{239}Pu의 핵분열에서 생성되므로 사용후핵연료의 ^{99}Tc 분석결과가 사용후핵연료의 물리 · 화학적 특성을 규명하고 핵연료의 연소거동을 예측하는 데 기본적인 자료로 활용될 수 있음에도 불구하고 대상 시료가 고방사성이고 그 매질이 복잡하기 때문에 실제 사용후핵연료에 함유되어 있는 ^{99}Tc의 분석사례는 많지 않다.[1,2]

가압경수로에서 타고 나온 사용후핵연료에는 우라늄 1톤 당 대략 800 g의 테크네튬이 들어있으며 이 테크네튬의 거의 전부가 ^{99}Tc이다. ^{99}Tc은 순수 β-핵종

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-8152 Fax : +82+(0)42-868-8148
E-mail : smy@kaeri.re.kr

이므로 일반적으로 β-선 계측방법으로 정량하지만 ^{99}Tc이 방출하는 β-입자들의 에너지 (E_{max} = 292 keV)가 낮기 때문에 β-선 계측에 앞서 다른 β-핵종들과 α-/γ-핵종들을 완전히 제거하고 테크네튬만을 순수하게 분리해야 된다. 사용후핵연료의 경우 여러 가지 다른 방사능 핵종들이 ^{99}Tc보다 훨씬 많이 함유되어 있기 때문에 테크네튬을 분리하는 일이 매우 힘들다. 일반적으로 증류법, 침전법, 용매추출법 및 이온교환법이 테크네튬 분리에 이용되고 있으나 어느 한 가지 방법만으로는 테크네튬을 순수하게 분리하기 어렵기 때문에 β-선 계측법으로 ^{99}Tc을 정량하기 위해서는 몇 가지 분리방법을 겸용해야 되는 번거로움이 있고 시간도 많이 걸린다.

1990 년대 초부터 원소분석에 이용되기 시작한 ICP-MS는 감도가 매우 높아서 ng/mL보다 낮은 농도 수준의 금속이온도 측정이 가능하므로 경우에 따라서는 사전 분리나 농축을 않고도 정량이 가능하다. 이러한 ICP-MS의 장점 때문에 환경시료 중 극미량의 악티늄족 원소나 ^{99}Tc의 정량에 이 방법이 널리 이용되고 있으며,[3,4] 방사성 액체폐기물과 같은 방사성 시료의 분석에도 이용되고 있다.[5]

저자들은 사용후핵연료에 함유된 ^{99}Tc을 다공성 음이온교환수지 (AG MP-1) 분리관을 이용해서 분리한 후 ICP-MS로 측정하는 분석기술을 개발한 바 있다.[2] 본 연구에서는 사용후핵연료에 함유되어 있는 ^{99}Tc을 ICP-MS로 정량하기 위해서 테크네튬에 대한 흡착선택성을 가지고 있는 TEVA · Spec 수지 분리관을 이용한 테크네튬의 분리조건을 최적화하였다. 또한, 이 분리방법을 36,000 MWD/MtU 연소도의 사용후 가압경수로 핵연료 시료에 적용하고 분리된 ^{99}Tc을 ICP-MS로 측정하여 그 결과를 ORIGEN 2 전산코드로 계산한 결과와 비교함으로써 테크네튬 분리방법을 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

KIO_4, HNO_3 등의 시약은 Aldrich사의 분석시약급을 사용하였다. 금속이온 혼합용액은 Spex사의 U, Ru, Mo, Zr, La, Sr, 및 Ba의 유도결합플라스마 원자방출분광분석 (ICP-AES) 표준용액들을 적정량 혼합하여 증발건조시킨 다음 잔여물을 0.5 M 질산으로 용해시켜 만들었다. TEVA · spec 수지 (100-150 mesh)는 Eichrom Technologies사에서 구입하였다. ^{99}Tc 표준용액은 An Eckert & Ziegler사에서 구입한 ammonium pertechnetate (NH_4TcO_4, ^{99}Tc 순도 >99%)의 수용액을 희석하여 제조하였다. 액체섬광 측정을 위한 섬광제로는 Packard사의 Insta-gel XF를 사용하였다.

우라늄과 비방사성 금속이온들의 농도는 ICP-AES (Jobin Yvon JY 38 PLUS)를 이용하여 측정하였다. ^{99}Tc의 질량분석에는 고분해능 ICP-MS (Finnigan MAT ELEMENT)를 사용하였다. ^{99}Tc의 β-방사능 측정에는 액체섬광계수기 (Packard TRI-CARB 2500TR/AB)를 사용하였다. γ-방사능 핵종 측정에는 감마분광계측시스템 (EG & G ORTEC, ADCAM100)에 순수 게르마늄 검출기 (EG & G ORTEC, GMX30195-P)를 연결하여 사용하였다.

2.2. 사용후핵연료 시료의 용해

납 재질의 핫쎌 (hot cell)에 설치된 환류 용해장치에 0.1~0.5 g의 사용후핵연료 시료와 50 mL의 묽은질산 (1:1, v/v)을 넣고 24 시간 가열하여 시료를 녹였다. 용해용액을 유리 거르게 (Whatman, GF/F, 0.7 μm)로 걸러서 무게를 잰 폴리에틸렌 병에 거른 액을 옮기고, 묽은질산으로 환류 용해장치를 씻어 합쳐서 100 mL로 희석시키고 무게를 측정하였다.

2.3. 테크네튬의 분리

SAMCO사 (Ca. U.S.A.)의 폴리에틸렌 재질 스포이드 (i.d.: 7 mm)의 벌브를 제거한 다음 반대쪽 끝을 유리솜으로 막고 증류수에 분산시킨 TEVA · Spec 수지를 60 mm 높이로 채우고 수지 상부를 유리솜으로 얇게 덮었다. 3 mL의 0.5 M 질산을 흘려보내 분리관을 안정시킨 다음 *Fig*. 1의 절차에 따라 5 mL의 0.5 M 질산 매질의 금속이온 (Sr, Zr, Mo, Ru, Ba, La, U, Tc) 혼합시료를 주입하고, 10 mL의 1 M 질산과 15 mL의 10 M 질산을 차례로 통과시키면서 용출액을 분취하여 각 금속이온 농도를 ICP-AES 또는 액체섬광계수기로 측정하였다.

사용후핵연료 용해용액을 8 M 질산으로 희석시킨 용액 0.3 mL (0.07 mg 정도의 우라늄 함유)에 0.1 M KIO_4 용액 한 방울을 가하고 하룻밤 방치시켰다. 5 mL의 0.05 M 질산을 가해서 용액의 질산 농도를 0.5 M로 조절한 다음 에탄올 (99%)을 한 방울 가하였다. 이 시료용액을 3 mL의 0.5 M 질산으로 안정시킨 TEVA · Spec

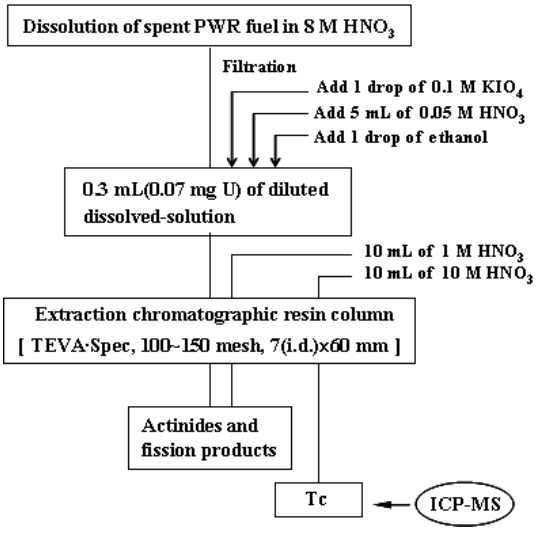

Fig. 1. Schematic diagram for the chromatographic separation of technetium in spent PWR nuclear fuels.

수지 분리관 (7 mm × 60 mm)에 주입하고, 10 mL의 1 M 질산으로 분리관을 세척한 다음 10 mL의 10 M 질산으로 테크네튬을 용리시켰다. Tc-용출액 0.5 mL에 증류수를 가해서 10 mL로 희석시킨 다음 ICP-MS로 ^{99}Tc 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속이온 분리거동

사용후 가압경수로핵연료의 주성분인 우라늄 그리고 미량 함유되어 있는 악티늄족 원소들과 핵분열생성물들은 거의 모두 금속원소들로서 사용후핵연료 용해용액을 묽은 질산 상태로 희석시키면 대부분이 양이온 상태로 존재하기 때문에 음이온교환수지에 흡착되지 않는다. 그러나, 테크네튬과 루테늄은 사용후핵연료 시료를 진한 질산으로 용해하면 각각 TcO_4^- 이온과 니트로실루테늄 ($RuNO^{3+}$)의 음이온 착물로 전환되어 묽은 질산 용액에서 음이온교환수지에 세게 흡착된다.[6-8] 사용후핵연료 성분들의 이러한 특성을 이용하면 원리상으로 음이온교환수지를 이용해서 루테늄을 제외하고 우라늄을 포함한 악티늄족 원소들과 핵분열생성물로부터 테크네튬을 분리할 수 있다. 루테늄의 경우도 8 M 질산 용액에서 KIO_4를 사용해서 니트로실루테늄을 양이온 또는 중성 루테늄으로 전환시킴으로써 흡착되지 않게 할 수 있음을 저자들이 밝힌 바 있다.[2] 그런데, β-선 계측으로 ^{99}Tc을 측정하기 위해서는 시료가 방사능 계측 측면에서 매우 깨끗하게 정제되어야 한다. 사용후핵연료에는 ^{99}Tc에 비해서 다른 β-핵종들이 방사능 기준으로 수만 배 이상 많고 β-선 계측에 간섭을 일으키기는 α/ɣ-핵종들도 대단히 많이 들어있기 때문에 음이온교환분리만으로 β-선 계측에 의한 정량이 가능할 정도로 깨끗하게 테크네튬을 분리 정제하기 어렵다. 그래서 저자들은 테크네튬이 순수하게 분리되지 않아도 ^{99}Tc의 동중핵종만 제거되면 적용할 수 있는 ICP-MS를 ^{99}Tc의 최종 측정 방법으로 선택하였다. 사용후 가압경수로핵연료에는 미량의 ^{99}Ru를 제외하고는 ^{99}Tc의 동중핵종이 존재하지 않기 때문에 ICP-MS의 적용이 더욱 용이하다. 이런 점을 고려할 때 ^{99}Ru을 제거하고 동시에 ICP-MS의 내부 오염을 줄이기 위한 목적으로는 음이온교환분리만의 테크네튬 정제로도 충분하다.

환경시료 중의 테크네튬 분리에 AG 1 X 8 류의 음이온교환수지와 TEVA · Spec 수지가 많이 이용되고 있다.[2] TEVA · Spec 수지는 Amberlite XAD-7 또는 Amberchrom CG 71에 지방족 4차 아민을 흡착시킨 추출크로마토그패피 수지로서 음이온교환반응에 의해서 이온들의 분리가 이루어지며 TcO_4^-에 대해 큰 흡착선택성을 가지고 있다. 본 연구에서는 방사성 시료를 취급하는 점을 고려하여 1 회 사용 목적으로 폴리에틸렌 스포이드에 TEVA · Spec 수지를 채운 분리관을 사용하였다. 같은 이유에서 흐름속도를 조절하는 특별한 장치를 쓰지 않고 분리관에 채운 TEVA · Spec 수지 높이에 의해 흐름속도가 조절되어 방해이온들로부터 테크네튬의 분리가 이루어지도록 하였으며, 흐름속도는 대략 0.35 mL/min이었다.

사용후 가압경수로핵연료 용해용액을 모사한 금속이온 혼합시료를 사용하여 TEVA · Spec 수지 분리관에서 우라늄과 대표적인 핵분열생성원소들의 거동을 조사하였다. 분리관에 주입된 각 금속의 양은 0.2 μg (3.4 nanocuries) ^{99}Tc, 40 μg U, 20 μg Sr, 42.5 μg Ba 그리고 Mo, Ru, Zr과 La이 각각 12.5 μg 이었다. *Fig*. 2에서 보는 바와 같이 테크네튬을 제외하고는 우라늄과 핵분열생성원소들이 분리관에 시료가 주입되는 동안 흡착되지 않고 대부분이 흘러나왔으며 수지에 묻어있던 나머지도 10 mL의 1 M 질산에 의해 거의 완전히

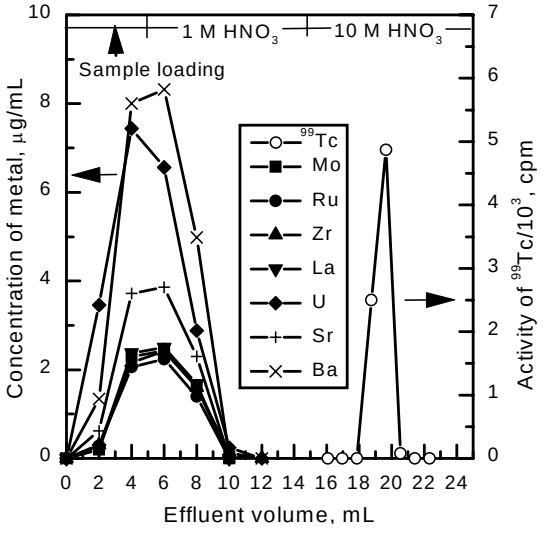

Fig. 2. Separation of technetium from uranium and fission product metals on an extraction chromatographic resin. Bed; 7 mm(i.d.)×60 mm(h). Resin; TEVA · Spec, 100-150 mesh. Loading amounts; 113 μg of fission product elements, 40 μg of U and 3.4 nCi of ^{99}Tc in 5.0 mL of 0.5 M HNO_3. Wash solution; 1 M HNO_3. Eluent of Tc; 10 M HNO_3.

씻겨 나왔다. 이 단계에서 흘러나온 세척용액에서 ^{99}Tc은 전혀 발견되지 않았다. 테크네튬은 시료 주입 단계에서 수지에 세게 흡착되었으며, 1 M 질산에 의해 전혀 용리되지 않았다. 반면에 수지에 흡착된 테크네튬은 5 mL 정도의 10 M 질산에 의해 쉽게 용리되었지만 완전한 회수를 고려하여 10 M 질산 5 mL를 추가로 사용하였으며, 금속이온 혼합시료에 대한 3 회 분리실험에서 테크네튬의 회수율 평균은 98.5 ± 1.7%이었다. 그리고 Tc-용출액에서 우라늄과 다른 핵분열생성원소는 ICP-AES 분석으로 검출되지 않았으며, 따라서 1 M 질산에 의한 세척 단계에서 이들이 분리관에서 거의 완전하게 제거됨을 알 수 있었다.

이 테크네튬 분리절차에 의한 다른 방사성 핵종의 제거 정도를 조사하기 위해서 분리관에 주입하기 전의 사용후핵연료 용해용액 시료와 분리관으로부터 회수한 Tc-용출액의 γ-방사능 세기를 측정하여 보았다. Tc-용출액의 γ-방사능 세기는 바탕용액에 해당되는 10 M 질산의 γ-방사능 세기와 거의 비슷하였으며, ^{241}Am, ^{137}Cs, ^{95}Zr 및 ^{140}La에 대한 제염계수 (decontamination factor = [시료 용액의 핵종 농도]/[Tc-용출액의 핵종 농도])는 각각 6000, 65000, 6400 및 5600이었다. 이러한 결과는 저자들[2]이 이미 보고한 AG MP-1 수지 분리관보다는 TEVA · Spec 수지 분리관을 이용함으로써 테크네튬을 더 깨끗하게 분리할 수 있음을 의미하는 것이다.

3.2. 사용후 가압경수로핵연료 시료 분석

테크네튬 분리 방법의 적용성을 검증하기 위해서 36,000 MWD/MtU 연소도의 사용후 가압경수로핵연료 시료를 대상으로 *Fig.* 1의 분리절차에 따라 테크네튬을 분리하고 ICP-MS로 ^{99}Tc을 정량하였다. 질량분석기에 주입되는 Tc-용출액을 희석시킨 용액의 ^{99}Tc 농도가 0.25 ng/mL 정도가 되도록 TEVA · Spec 수지관에 주입되는 사용후핵연료 용해용액 시료의 양을 조절하였으며, 이 경우 시료에는 대략 50 ng의 ^{99}Tc과 주성분인 우라늄이 0.07 mg 정도 함유 된다.

ICP-MS에 의한 ^{99}Tc 측정에서 검정선은 0.1~0.5 ng/mL의 ^{99}Tc 농도 범위에서 원점을 통과하는 직선이 얻어졌으며 선형상관계수는 0.9999이었다. 검정선의 회귀표준편차 (regression standard deviation)를 바탕으로 계산한 ^{99}Tc의 검출한계는 5.25×10^{-3} ng/mL 이었다. 따라서, Tc-용출액을 1/20을 희석시킨 용액 (~0.25 ng/mL)의 ^{99}Tc 피크 측정에 전혀 어려움이 없었으며, 더 낮은 농도의 표준용액들을 이용해서 검정선을 구하면 더 적은 양의 사용후핵연료 용해용액 시료를 취해도 ^{99}Tc 분석이 가능할 것으로 생각한다. C. K. Kim 등[4]도 3.2×10^{-6} ng/mL 농도의 ^{99}Tc을 ICP-MS로 측정할 수 있다고 보고한 바 있다. 그리고, ^{99}Tc의 질량분석에서 동중핵종으로서 방해를 일으키는 ^{99}Ru의 제거 여부는 ^{99}Ru보다 농도가 큰 ^{101}Ru 피크 세기를 조사함으로써 확인할 수 있었다. 분리실험에서 얻은 Tc-용출액의 질량-101 피크 세기는 바탕용액의 경우에 견주어 무시할 수 있을 정도였으며, 따라서 테크네튬 분리과정에서 ^{99}Ru가 완전히 제거되었음을 알 수 있었다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 사용후핵연료 용해용액에서 5 개 시료를 취해서 ^{99}Tc을 분리 정량하고 그 값을 사용후핵연료 중의 우라늄을 기준으로 환산하였다. 즉, 사용후 가압경수로핵연료 중 ^{99}Tc 함량은 평균 879 μg/g (U)으로 측정되었으며, 이 값에 대한 상대표준편차는 1% 정도로 나타났다. 이 결과와 저자들[2]이 AG MP-1 수지 분리관을 이용해서 동일한 사용후 가

압경수로핵연료 용해용액으로부터 ^{99}Tc을 분리하여 ICP-MS로 측정한 결과 873μg/g(U)를 t-검정으로 비교할 때 통계학적으로는 95% 신뢰수준에서 서로 차이가 없음을 알 수 있었다. 또한, 핵물질의 특성과 핵종의 조성을 계산하는 컴퓨터 프로그램인 ORIGEN 2[9]를 이용해서 계산한 값 875 μg/g (U)과도 아주 잘 일치하였다. 그리고, 테크네튬을 분리하는 데 걸리는 시간은 대략 1 시간으로서 2 시간 이상 필요한 AG MP-1 수지의 경우보다 신속하게 테크네튬을 분리할 수 있었다. 따라서, ^{99}Tc의 TEVA · Spec 수지 분리방법은 사용후핵연료에 함유된 ^{99}Tc을 ICP-MS를 이용해서 정량하는 데 충분한 ^{99}Tc의 정제 능력을 가지고 있으며, 회수율이 높은 신속한 분리방법이라고 생각한다.

Table 1. Analytical result for ^{99}Tc in the spent PWR fuel with a burnup of 36,000 MWD/MtU

Test No.	Conc. of ^{99}Tc, μg ^{99}Tc/g(U)
1	890
2	863
3	876
4	880
5	885
Average	879
Std. dev.	10

4. 결 론

사용후 가압경수로핵연료에 함유되어 있는 ^{99}Tc의 ICP-MS에 의한 정량분석법을 개발하기 위해 테크네튬의 추출크로마토그래피 분리 연구를 수행하였다. TEVA · Spec 수지 (100~150 mesh)를 7 mm (i.d.) × 60 mm(h)로 채운 분리관에 0.5 M 질산의 사용후핵연료 용해용액 시료를 주입하고 1 M 질산으로 악티늄족 원소와 핵분열생성 원소를 세척 제거한 다음 10 M 질산으로 테크네튬을 회수하였다. 연소도 36,000 MWD/MtU의 사용후 가압경수로핵연료 용해용액에서 이 분리방법으로 ^{99}Tc을 분리하고 ICP-MS로 측정하여 879 ± 10 μg ^{99}Tc/g(U)의 결과를 얻었으며, 이 결과는 컴퓨터 프로그램 ORIGEN 2를 이용해서 계산한 값[875 μg/g(U)]과 아주 잘 일치하였다. 이 분리방법은 AG MP-1 음이온교환수지 방법에 비해 테크네튬의 회수율은 동일하였으며, 방해 핵종의 제염 효율과 분리 시간 측면에서 후자의 방법보다 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드린다.

참고 문헌

1. M. Y. Suh, C. H. Lee, K. S. Choi, B. C. Song, Y. J. Park, and W. H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc*., **23**, 1819-1822(2002).
2. M. Y. Suh, C. H. Lee, S. H. Han, J. S. Kim, Y. J. Park, and W. H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc*., **24**, 1686-1688(2003).
3. E. Holm, *Radiochim. Acta*, **63**, 57-62(1993).
4. Y. Igarashi, C. K. Kim, Y. Takaku, K. Shiraishi, M.Yamamoto, and N. Ikeda, *Anal. Sci*., **6**, 157-164(1990).
5. W. F. Kinard, N. E. Bibler, C. J. Coleman, and S. B. Wyrick, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 259-263 (1994).
6. E. Anders, “The Radiochemistry of Technetium”, NAS-NS-3021, 1960.
7. A. A. Siczek and M. J. Steindler, *Atomic Energy Rev*., **164**, 575-618(1978).
8. T. Sato, *Radiochim. Acta*, **47**, 219-228(1989).
9. ORIGEN 2 : Isotope Generation and Depletion Code - Matrix Exponential Method: in RSIC Computer Code Collection; RSIC Code Package CCC-371, ORNL, **1983**.