

Determination of ^{241}Am and ^{244}Cm in Radwaste Samples

방사성폐기물 시료 중 ^{241}Am 과 ^{244}Cm 의 정량

**Kih-Soo Joe, *Tae-Hyun Kim, Young-Shin Jeon, Kwang-Yong Jee
and Won-Ho Kim**

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseung-Gu, Daejeon

* Atomic Creative Technology, Ltd. 1688-5, Shinil-dong, Daeduck-Gu, Daejeon

ksjoe@kaeri.re.kr

조기수, *김태현, 전영신, 지광용, 김원호

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

*주식회사 액트, 대전시 대덕구 신일동 1688-5번지

(Received September 15, 2004 / Approved February 15, 2005)

Abstract

Anion exchange chromatography and HDEHP extraction chromatography using DTPA-lactic acid as an eluent were applied in series for the separation of ^{241}Am and ^{244}Cm in radwaste samples. The separated elements were determined by electrodeposition at the sodium hydrogen sulfate-sodium sulfate buffer solution followed by alpha-spectrometry. The recovery yields of ^{241}Am and ^{244}Cm were $85.2 \pm 17\%$ and $86.3 \pm 15.3\%$, respectively, from the synthetic solution of spent nuclear fuel sample. The amounts of ^{241}Am and ^{244}Cm determined in radwaste sample solutions of condensate bottoms were at the range of $1.5 \sim 1.9 \text{ Bq/g}$ and $\sim 1.7 \text{ Bq/g}$, respectively.

Key Words : ^{241}Am , ^{244}Cm , trans uranium, HDEHP extraction chromatography, electrodeposition, radwaste samples, alpha spectrometry

요약

방사성폐기물 시료 중 ^{241}Am 과 ^{244}Cm 을 정량하기 위하여 음이온교환수지 및 DTPA-lactic acid 용리액을 사용하는 HDEHP 추출크로마토그래피로 이들 핵종을 분리하였다. 분리된 핵종은 황산염 매질에서 전착한 다음 알파분광분석법으로 각 핵종의 방사능을 측정하였다. 모의 시료용액 중 ^{241}Am 및 ^{244}Cm 을 측정된 결과 각각 $85.2 \pm 17\%$ 및 $86.3 \pm 15.3\%$ 의 회수율을 나타내었다. 본 방법을 방사성 농축폐액 시료에 적용하여 ^{241}Am 과 ^{244}Cm 을 정량한 결과 각각 $1.5 \sim 1.9 \text{ Bq/g}$

및 ~1.7 Bq/g 의 방사능 값을 나타내었다.

중심단어 : 아메리슘, 큐륨, 초우란원소, HDEHP 추출크로마토그래피, 전착, 방사성폐기물 시료, 알파 분광분석

I. 서론

방사성폐기물 시료 중 핵분열생성 물질 및 악티늄 원소의 함량을 정량하는 것은 방사성폐기물의 이력을 정확히 이해할 뿐 만 아니라 이를 통하여 방사성 폐기물의 처리처분관련 공정설계 등 방사성 폐기물 사업 전반에 중요한 자료를 제공할 수 있다. 이를 위해서는 원자력 발전소 및 방사성물질 취급시설에서 발생하는 각종 폐기물에 대한 핵종분포 및 그 농도를 구하는 것이 요구된다. 그런데 다양한 시료형태 및 다양한 농도분포를 갖는 모든 종류의 시료에 대해 화학적 방법으로 핵종분석을 수행하는 것은 시간적으로 또는 경제적으로 많은 비용이 소요된다. 따라서, 일정한 대표시료를 선정하고 이로부터 핵종분석을 수행하여 기초자료를 확보하여 미지시료 중 각 핵종의 농도를 예측할 수 있는 척도인자(scaling factor)를 구하는 연구가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 위와 같은 이유 때문에 방사성폐기물 시료 중 알파선 방출 핵종인 Am, Cm, Pu 등의 초우란원소(TRU) 및 그 동위원소의 함량을 구하는 화학적 분석법을 확립하고자 하였다. 일반적으로 초우란 원소들에 대한 분석은 용매추출이나 이온교환법으로 개별분리 또는 군분리를 거친 후 알파분광분석법(alpha-spectrometry)으로 정량한다. 또는 성분원소를 개별 분리한 후 질량 분석법(mass spectrometry)으로 동위원소 비를 측정하여 알파분광분석법을 보완하고 있다[1]. 본 연구에서는 음이온교환수지와 2-(di-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) 추출크로마토그래피를 [2,3] 차례로 사용하여 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 을 분리한 후 알파분광분석법으로 정량하고자 하였다. 일차, 음이온 교환수지에서 Pu 과 U 등 다른 악티나이드를 제거하고, 다음으로 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 은 HDEHP 추출크로마토그래피에서 0.05M DTPA-0.5M lactic acid 용리제로 용리하여 분리하였다. 마지막으로 분리된

²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 은 황산염 매질에서 전착을 한 다음 알파분광분석법으로 정량하였다. 악티늄원소에 대한 전착방법으로는 ammonium sulfate 매질을 사용하는 Talvitie 법[4]이 일찌기 알려져 있으며, 그 외 여러 종류의 전해질에서 전착하는 방법이 보고되어 있다 [5-8]. 본 연구에서는 이들 방법 중 NaHSO₄-Na₂SO₄ 매질[8]을 이용하였으며, 특히 본 방법은 전해질의 pH 조절이 매우 용이하므로 방사성 시료와 같이 차폐시설 내에서 원격으로 조작하는 경우 매우 간편한 이점이 있다. 본 연구에서는 위와같이 기존의 방법들을 현장시료에 맞게 보완한 후 원전발생 방사성폐기물 시료 중 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 를 정량하는데 적용하고자 하였다.

II. 실험

가. 기기 및 시약

그림 1과 같은 TRU 분리관을 사용하였으며, Dowex AG1x8, 100-200 mesh size 의 음이온교환수지를 채운 분리관(4 mm ϕ x 45mm H)과 Amberlite XAD XVI 지지체에 2-(di-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)를 흡착한 분리관(4 mm ϕ x 48mm H, 350 mg)을 각각 사용하였다. 알파에너지 측정에 사용된 Alpha-Spectrometer는 EG&G/ORTEC 사의 제품이며 300mm² silicon

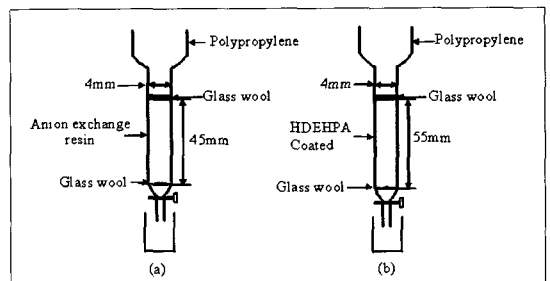


Fig 1. Chromatographic columns for TRU separation (a) for Pu Separation, (b) for Am and Cm Separation

surface barrier detector 가 부착된 Alpha-King module 이었다. ²⁴¹Am과 ²⁴⁴Cm의 전착은 polyethylene 전착셀, SS 재질의 planchet 및 Pt 전극으로 구성되는 전착장치를 사용하였다[9]. HDEHP 흡착분리판의 지지체는 Amberlite XAD XVI(Aldrich Chemical Co, 50 mesh)를 100~200 mesh 크기로 분쇄한 것을 사용하였으며, ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 분리에 사용한 용리액은 Diethylenetri-aminepentaacetic acid(DTPA, Aldrich Chem. Co, 97%) 와 lactic acid (85~90%, Tedia Co., U.S.A.)를 혼합한 것을 사용하였다. 전착용액 (0.1 M NaHSO₄-0.53 M Na₂SO₄)을 제조하기 위해서 사용한 NaHSO₄ 는 Junsei Co의 extra pure 급 이었고 Na₂SO₄는 Merck GR 급 이었다. 시료중 유기물을 파괴하는 전처리 과정에서 Merck GR 급의 H₂SO₄ 과 HClO₄ 및 HNO₃을 각각 사용하였다. 전착 종료시 산성매질을 중화하기 위해 전착셀에 주입한 NH₃ 는 Merck GR 급 이었다. 그리고 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm의 회수를 측정에 사용한 표준용액은 모두 North America Scientific Inc. 의 제품으로 각각 2,237 μci/g과 1,988 μci/g의 방사능을 갖는 원 용액을 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 알파분광분석기의 에너지 검정 및 계측효율 측정에 사용한 표준 알파선원 (Amersham Co, UK)은 ²³⁹Pu, ²⁴¹Am 및 ²⁴⁴Cm 가 거의 같은 비율로 혼합된 것으로 3.28x10⁵ dps(1986. 7. 1)의 방사능을 갖는 것이었다.

나. ²⁴¹Am 및 ²⁴⁴Cm 의 분리 및 정량

²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm(TRU)의 분리 및 정량은 연소도가 35000 MWD/MTU 되는 사용후 핵연료를 대상으로 하는 합성용액(표 1)을 사용하여 검토하였다. 모의시료를 사용후핵연료를 대상으로 한 것은 방사성폐기물의 시료형태 및 그 성분원소의 농도가 매우 다양하므로 방사성폐기물 전체를 대표하는 모의시료를 제조하는 데 한계가 있기 때문이며, 보다 포괄적인 성분원소를 포함하는 사용후핵연료를 대상으로 하였다. 합성용액 일정량(0.5 mL)을 취하고 여기에 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 의 표준용액을 각각 일정량(<10 Bq)씩 가한 다음 시료용액을 증발건조 시켰다. 그림 2의 분리 절차도에 따라 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm을 분리 정량하였다. 시

료용액 일정량을 취하여 과염소산 및 질산으로 TRU의 산화수를 조절한 후 그림 1의 음이온교환 수지관에 흡착하였다. 이때 Pu 과 U은 음이온교환수지에 흡착되고 ²⁴¹Am과 ²⁴⁴Cm은 흡착되지 않고 용출된다. ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 를 포함하는 용출액을 다시 시료 전처리를 통하여 질산염으로 변환시킨 다음 그림 1의 HDEHP 추출 분리판에 흡착하였다. 0.05M DTPA-0.5M lactic acid 용리액으로 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 을 다른 핵분열생성물질로 부터 순수하게 분리하였다. 음이온교환수지 및 HDEHP 추출크로마토그래피에 의해 분리된 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 을 sodium sulfate(0.1M NaHSO₄-0.53M Na₂SO₄) 전해질에서 전착한[8] 다음 알파분광분석법으로 정량하였다. 이때 시료매질을 전착매질로 변환하기 위해 유기성분인 DTPA와 Lactic Acid 을 혼산(H₂SO₄, HNO₃ 및 HClO₄) 처리법으로 파괴하였다(그림 3). 1,2A에서 1시간동안 전착한 후 각 핵종의 알파에너지(²⁴¹Am;5.48 Mev, ²⁴⁴Cm;5.81 Mev) 를 측정하여 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

가. 음이온교환수지 및 추출크로마토그래피에 의한 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 의 분리

방사성폐기물 시료 중 미량으로 존재하는 TRU

Table 1. Synthetic solution of fission products in spent nuclear fuel sample referring to burnup of 35000 MWD/MTU

Element	Spent Fuel (μg/g)	Synthetic solution(μg/mL)	
		Stock soln	working soln
Mo	3528	260	130
Zr	3805	280	140
Ba	1835	135	67.5
Sr	806.6	60	30
La	1284	95	47.5
Ce	2505	185	92.5
Pr	1177	85	42.5
Nd	425.7	30	15
Sm	906.9	70	35
Eu	141.6	10	5
Gd	136	10	5
Y	476.7	35	17.5
Cs	2511	200	100

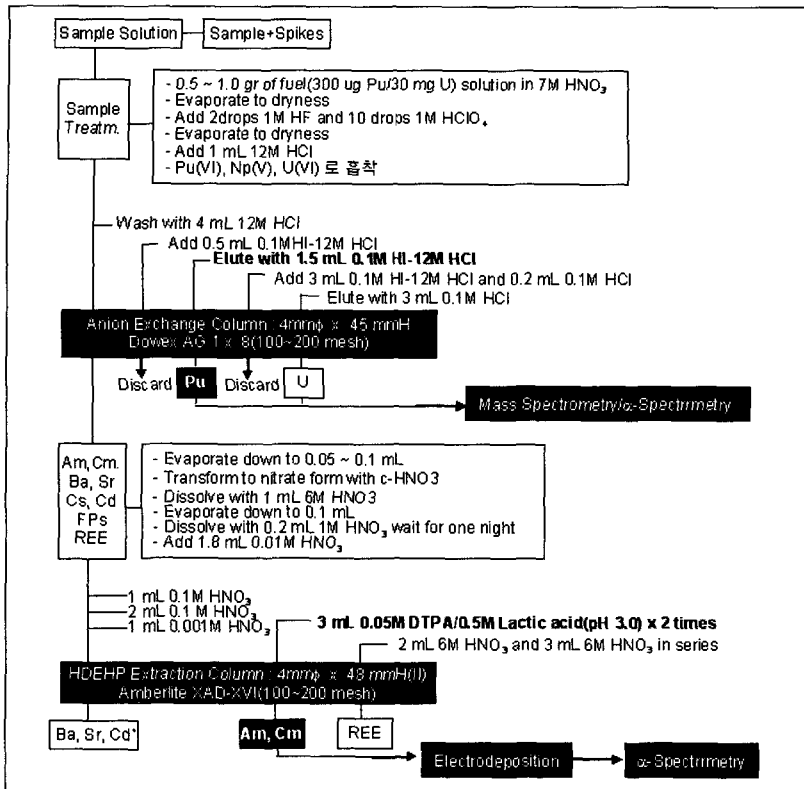


Fig 2. Separation scheme of Pu, Am and Cm by anion exchange chromatography followed by HDEHP extraction chromatography

를 분리하기 위해서는 우라늄 및 핵분열생성물질의 분리거동을 동시에 검토하여야 한다. 즉, 이들 불순물 원소들이 분리과정에서 TRU와 함께 포함되어 전착될 경우 알파에너지 측정에 간섭영향을 줄 수 있다. 따라서 표 1의 합성용액(5 mL)을 사용하여 이들 원소의 분리거동을 검토한 결과 ^{241}Am 과 ^{244}Cm 의 용리부분에 Ba(0.7 μg)과 Zr(~20 μg) 만이 소량 용출되었다. 즉 5 mL 시료중에는 Zr 이 140 μg , Ba이 67.5 μg 등 많은 양의 금속성분 원소들이 포함되어 있다. 이와 같이 Ba 과 Zr 이 ^{241}Am 과 ^{244}Cm 용리부분에 일부 포함되는 것은 주입한 시료량이 분리관 용량(column capacity)에 비해 과다하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 표 1의 성분원소의 조성은 사용후핵연료를 대상으로 하였기 때문에 실제 원전 폐기물시료에 함유되어 있는 이들 원소의 함량에 비해 매우 높은 농도이다. 따라서 폐기물 시료중의 성분원소의 농도에 맞게 시료량을 줄여서 (0.5 mL) 같은 방법으로 분리거동을 검토하였다.

0.5 mL 합성용액을 취한 후 이들 원소들의 분리거동을 검토한 결과 Zr과 Ba이 30 ng 이하로 거의 혼합되지 않았다. 따라서 위의 분리조건에서 금속불순물의 간섭영향은 거의 없는 것으로 판단된다. 표 1의 합성시료 0.5 mL에 ^{241}Am 과 ^{244}Cm 일정량(4 ~ 5 Bq)을 가한 다음 분리 회수율을 측정하였다(표 2). 표 2에서 보는 바와 같이 ^{241}Am 은 $87.3 \pm 2.79\%$, ^{244}Cm 은 $90.0 \pm 7.62\%$ 의 회수율을 각각 나타내었다.

Table 2. Recovery yields of ^{241}Am and ^{244}Cm separated from a synthetic solution by anion exchange and HDEHP extraction column

Nuclides	^{241}Am	^{244}Cm
Added(Bq)	4.1	5.1
Found(Bq)	3.67, 3.52, 3.47, 3.68	4.85, 4.12, 4.89, 4.52
Average $\pm 1\text{S}$	3.58 ± 0.1	4.59 ± 0.35
Recovery(%)	87.3 $\pm 2.79\%$	90.0 $\pm 7.62\%$

나. Alpha spectrometry 에 의한 ²⁴¹Am 및 ²⁴⁴Cm 정량

TRU 정량법으로는 개별분리 또는 군 분리를 거친 후 질량분석법을 사용하거나 알파분광분석법을 사용하는 것이 널리 알려져 있다. 알파분광분석을 적용하기 위해서는 분리된 핵종을 사전에 전착을 하는 것이 필수적으로 요구된다. 전착을 위한 시료 전처리과정으로 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm이 포함된 시료에 NaHSO₄ 와 H₂SO₄을 가하고 서서히 가열하여 유기물을 탄화시켰으며 최종적으로 탄소성분을 제거하기 위해서 질산과 과염소산을 가한 후 고온(~600 °C)으로 가열하였다[8]. 본 전처리 과정을 거치면 최종적으로 0.1M NaHSO₄-0.53M Na₂SO₄ 의 완충용액이 된다. 특히 본 연구에서 사용한 방사성폐기물 시료와 같이 매우 낮은 농도의 TRU가 포함될 경우 분리된 시료용액 전부 (6 mL)를 측정애 사용하여야 한다. 이 경우 시료용액 중 많은 양의 유기물(0.05M DTPA-0.5M Lactic Acid)을 파괴하여 전착매질로 변환하여야 하므로 시료 전처리과정이 매우 복잡하였다. 따라서 많은 양의 유기물을 함유하는 시료일 경우 시료전처리 과정을 줄일 수 있는 연구가 요구된다. ²⁴¹Am과 ²⁴⁴Cm 이 동시에 전착된 planchet을 알파분광 분석기로 각 핵종의 알파에너지를 측정하여 방사능을 구하고 이로부터 해당 핵종의 함량을 구하였다. 특히 TRU의 전착과정에 금속불순물이 혼입될 경우 알파분광분석법에 간섭영향을 일으킬 수 있으므로 이들 원소에 대한 전착영향을 검토하였다. 앞의 분리조건에서 TRU와 같이 혼입될 수 있는 Ba과 Zr에 대해 전착영향을 검토한 결과 Ba은 거의 전착되지 않았으나 Zr은 일부 전착이 되었다. 따라서 Zr 이 많을 경우 알파에너지 측정에 간섭영향을 줄 수 있으나 본 연구에서와 같이 미량일

Table 3. Recovery yield of ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm determined by alpha spectrometry after separation from a synthetic sample solution

Nuclides	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm
Added(Bq)	1.7 8.34 8.34	2.7 9.62 9.62
Found(Bq)	1.67 7.92 5.46	2.1 7.42 10.0
Recovery±1S(%)	85.2±17.0	86.3±15.3

경우 그 영향이 크지 않을 것으로 생각된다. 표 3에는 표 1의 성분원소가 포함된 합성용액으로부터 분리 및 전착과정을 거쳐 최종적으로 알파분광분석법으로 ²⁴¹Am과 ²⁴⁴Cm을 정량하여 회수율을 구한 결과를 나타내었다. 표 3에서 보는 바와같이 ²⁴¹Am 은 85.2±17.0%, 그리고 ²⁴⁴Cm 는 86.3±15.3% 로 비교적 높은 회수율을 보였지만 재현성은 비교적 낮은 결과를 보였다. 측정값의 재현성이 낮은 것은 분리과정이 복잡하고 또한 일부 불순물의 전착으로 인한 알파분광분석에서의 오차에 기인한 것으로 생각된다. 그림 4에는 이들 핵종의 알파스펙트럼을 대표적으로 나타내었으며 각 핵종의 분해능(FWHM)은 모두 23~25 Kev 범위에 있었다.

다. 방사성폐기물 시료 중 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm 정량

²⁴³Am을 추적자(carrier) 로 사용하여 원전발생 농축폐액 시료 중 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm을 정량하였다. 시료용액 일정량(5mL)을 취하고, 여기에 4 Bq 정도의 ²⁴³Am 을 가한 후 앞에서와 동일한 방법으로 분리 및 전착과정을 거친 후 회수율을 구하고, 이로부터 시료 중 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm을 각각 정량하였다(표 4). 표 4에서 보는 바와같이 회수율이 46% ~ 64% 로 나타났으며 시료 중 ²⁴¹Am 은 1.5 ~ 1.9 Bq/g, 그리고 ²⁴⁴Cm는

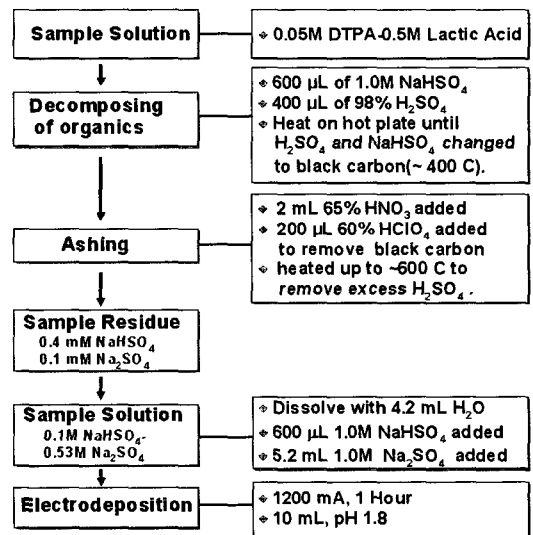


Fig 3. Flow sheet of sample pretreatment procedure for the electrodeposition

~1.7 Bq/g 의 농도분포를 각각 나타냈다. 본 시료의 경우 회수율이 표 1의 합성용액을 사용한 경우의 회수율(표3) 보다 낮게 나타났으며 재현성 또한 좋지 않게 나타났다. 이것은 시료매질 및 성분원소의 농도 등이 서로 다르기 때문에 나타나는 현상으로 생각되며, 향후 방사성폐기물 시료와 동일한 매질의 합성용액을 사용하여 회수율을 구한 후 이를 시료분석에 적용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

IV. 결론

음이온교환수지 및 HDEHP 추출크로마토그래피를 이용하여 방사성폐기물 시료 중 미량으로 존재하는 ²⁴¹Am 과 ²⁴⁴Cm을 분리한 후 전착과정을 거쳐 알파분광분석법으로 정량하는 방법을 확립하였다. 본 분석방법을 이용하여 방사성폐기물 관리사업에 연관

되는 제반 시료에 대한 핵종분석 자료를 제공할 수 있을 것으로 생각된다. 특히 본 분석방법은 분리 및 측정과정이 매우 복잡하여 많은 시간이 소요되는 단점이 있으므로 이를 보완하기 위한 개선책이 요구된다. 향후 본 방법에 대한 정밀도를 보다 높이고 또한 적용범위를 넓히므로 Pu 및 Np 등의 다른 TRU 분석에도 본 방법을 적용하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. M. Barrero Moreno, M. Betti and J. I. Garcia Alonso, "Determination of neptunium and plutonium in the presence of high concentrations of uranium by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry", J. Analytical Atomic Spectrometry, 12, 355-361(1997).
2. Chang Heon Lee, Moo Yul Suh, Kihsoo Joe, Tae Yoon Eom and Won Lee, "A chelating resin containing 4-(2-thiazolylazo)resorcinol as the functional group. Chromatographic application to the preconcentration and separation of some trace metal ions including uranium", Analytica Chimica Acta, 351, 57-63(1997).
3. Chang Heon Lee, Moo Yul Suh, Kwang Soon Choi, Jung Suk Kim, Byong Chul Song, Kwang Yong Jee, Won Ho Kim, "Separation of fission products from spent pressurized water reactor fuels by anion exchange and extraction chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis", Analytica Chimica Acta, 428, 133-142(2001).
4. N. A. Talvitie, "Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination", Analytical Chemistry, 44(2), 280-283(1972).

Table 4. Amount of ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm in radwaste samples determined by electrodeposition followed by alpha-spectrometry after a group separation

Sample	²⁴¹ Am		²⁴⁴ Cm		²⁴³ Am, Bq		
	Bq/g	uncer.	Bq/g	uncer.	Added	Found	Rec.(%)
S-1	1.61	0.22	1.74	0.23	4.12	1.90	46.1
S-2	1.87	0.25	1.75	0.23	4.12	2.14	51.9
S-3	1.52	0.20	1.70	0.22	4.12	2.63	63.8

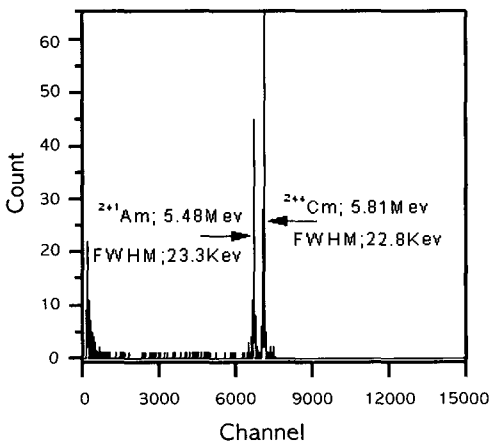


Fig 4. Alpha spectrum of ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm after electrodeposition Sample; ²⁴¹Am 8.3Bq, ²⁴⁴Cm 9.6Bq, Counting time; 3000sec, Counting efficiency; 6.5%

5. Kenneth W. Puphal and Donald R. Olsen, "Electrodeposition of alpha-emitting nuclides from a mixed oxalate-chloride electrolyte", *Anal. Chem.*, 44(2), 284-289(1972).
6. S. E. Glover, R. H. Filby, S. B. Clark and S. P. Crytdal, "Optimization and characterization of a sulfate based electrodeposition method for alpha-spectroscopy of actinide elements using chemometric analysis", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 234(1), 213-218(1998).
7. M. H. Lee and C. W. Lee, "Preparation of alpha-emitting nuclides by electrodeposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 447, 593-600(2000).
8. S. Bajo, J. Eikenberg, "Electrodeposition of actinides for alpha-spectroscopy", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 242(3), 745-751(1999).
9. Kihsoo Joe, Chang-Heon Lee, Byung-Chul Song, Young-Shin Joen, Won-Ho Kim and Jeong-Kee Suh, "Electrodeposition of ^{241}Am and ^{244}Cm in spent nuclear fuel samples for alpha-spectrometry", *Bull. of the Korean Chem. Soc.*, 24(5), 657-660(2003).