

Simultaneous Assay of ^{14}C and ^3H in Evaporator Bottom by Chemical Oxidation Method

화학적 산화 방법을 이용한 농축폐액 내 ^{14}C 와 ^3H 정량

Hong-Joo Ahn, Heung-Nae Lee and Sun-Ho Han

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

heungnaelee@hanmail.net

안홍주, 이흥래, 한선호

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received May 24, 2005 / Approved July 21, 2005)

Abstract

^{14}C and ^3H in the evaporator bottom (EB) discharged from the Nuclear power plant (NPP) were extracted simultaneously into a gaseous $^{14}\text{CO}_2$ and liquefied HTO by using the chemical oxidation, which is the method to oxidize samples completely using potassium persulfate and sulfuric acid. The extracted ^{14}C and ^3H were counted by the liquid scintillation counter (LSC) after the quench correction. To examine the recovery of ^{14}C using the radioactive standards, $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$, ^{14}C -alcohol, and ^{14}C -toluene as ^{14}C , and HTO as ^3H were used. Also, the most suitable method for oxidizing ^{14}C -toluene, which is difficult to be oxidized, was investigated through FT-IR spectra according to the concentration of sulfuric acid. With the identical method, ^{14}C and ^3H in the EB generated in the NPP were assayed in the range of $8.35 \sim 1.38 \times 10^5$ Bq/g and $2.46 \times 10^2 \sim 1.40 \times 10^4$ Bq/g, respectively.

Key Words : ^{14}C , ^3H , radwaste, chemical oxidation, LSC

요 약

원전에서 발생된 농축폐액 방사성폐기물로부터 ^{14}C 및 ^3H 를 분리 정량하기 위하여 potassium persulfate와 sulfuric acid의 산화제를 이용하는 산화증류법을 적용하였으며, ^{14}C 와 ^3H 는 각각 $^{14}\text{CO}_2$ 기체와 HTO 액체로 순차적으로 분리되었다. 분리된 ^{14}C 와 ^3H 는 액체섬광계수기를 이용하여 계수되었고, 소광효과를 보정하여 방사능을 측정하였다. 산화증류법을 검증하기 위하여 ^{14}C

방사성 표준물은 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 와 ^{14}C -alcohol, 그리고 ^{14}C -toluene의 3종류, 그리고 ^3H 방사성 표준물은 HTO가 이용되었다. 또한 산화되기 어려운 방향족 화합물 중 ^{14}C -toluene을 대상으로 가장 최적의 산화 조건을 조사하고자 황산용액 농도에 따라 FT-IR 피크 변화를 평가하였다. 방사성표준 시료의 경우와 동일한 방법으로 원전 농축폐액 시료로부터 ^{14}C 와 ^3H 를 분리 검출하였는데, 그 결과 회수율은 ^{14}C 와 ^3H 가 각각 $8.35 \sim 1.38 \times 10^3$ Bq/g와 $2.46 \times 10^2 \sim 1.40 \times 10^4$ Bq/g로 검출되었다.

중심단어: ^{14}C , ^3H , 방사성폐기물, 화학적 산화, 액체 섬광 계수기

I. 서론

휘발성 특성을 가진 방사성 동위원소로 ^{14}C 및 ^3H 은 각각 5730년과 12.3년의 긴 반감기를 가진 핵종으로 환경 중에 널리 분포되고 있다. 이들 핵종은 원자력 발전, 사용후 핵연료 재처리 과정, 방사성 동위원소 생산 과정, 그리고 의료분야 등에서 주로 생성되며, 생물체와의 강한 치환반응으로 동식물류의 생태에 영향을 줄 수 있는 방사성 동위원소인 것으로 알려지면서 지속적인 감시와 관리가 요구되고 있다. 원자력 발전 중 ^{14}C 의 생성은 일반적으로 1차 냉각계통수에서 중수(D_2O)의 산소원자 또는 우라늄 산화물에 존재하는 0.038%의 ^{17}O 에 의한 $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ 의 핵반응과 냉각 계통수내 첨가제인 hydrazine 주입에 의한 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 의 핵반응으로부터 주로 생산된다. 또한 고온가스로나 흑연 감속로 등의 원전에서는 $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ 의 핵반응에 의하여 일부 ^{14}C 가 생성된다. 한편, ^3H 은 $^7\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ 와 $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$ 의 핵반응, 그리고 ^{235}U 의 핵분열에 의하여 생성되고, 주로 냉각계통수 내에 존재한다. 냉각계통수 내에서 이들 핵종의 존재 형태는 ^{14}C 가 $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, H^{14}CO_3 와 탄화수소의 유기물 형태로, ^3H 은 HTO 형태로 대부분 존재하는 것으로 알려져 있으며, 이들 화합물의 생성량은 원전 반응기의 형태, 운전방식, 그리고, 사용후 핵연료 재처리 방법 등에 따라 크게 달라진다 [1,2].

원전에서 발생된 방사성폐기물로부터 ^{14}C 와 ^3H 분리는 산화방법을 이용하여 각각 $^{14}\text{CO}_2$ 기체와 HTO 액체로 분리시키는 방법이 일반적으로 적용된다. 이들 핵종의 산화는 850℃의 온도에서 시료

를 산화시켜 ^{14}C 및 ^3H 를 분리, 정량하는 고온산화 방법과 산소를 가압하여 시료를 산화시키는 고압산화 방법, 그리고 산화제를 이용하여 화학적으로 시료를 산화시키는 방법 등이 있으며, 이 외에도 고온 방법과 산소 고압 방법을 연계한 상용화된 산화장비를 이용하여 시료를 산화시키는 방법 등이 최근 소개되고 있다. 그러나, 각 산화 방법은 시료의 불완전 산화, 유기물만 선택적 산화, 후처리 공정 등의 제한성 때문에 시료의 특성 조사 등의 선행과정을 걸쳐 적절하게 이들 핵종의 분리 방법이 연구되어야 한다. 이중 화학적 산화방법은 산화제의 선택 등의 산화조건 연구에서 시간적 소비가 요구되지만, 저렴한 장치 비용과 후처리 공정으로 핵종의 정제 과정이 불필요하고, 특히 ^{14}C 및 ^3H 의 연속적 분리가 가능하므로 보다 효율적으로 이들 핵종의 분리 및 정량이 가능할 것으로 여겨진다[4, 5, 6].

따라서 본 연구에서는 원자력 발전에서 발생하는 중저준위 농축폐액 방사성폐기물로부터 산화중류법을 적용하여 ^{14}C 및 ^3H 를 $^{14}\text{CO}_2$ 와 HTO의 형태로 순차적으로 분리, 정량하였다. 산화중류법을 검증하기 위하여 ^{14}C 및 ^3H 방사성 표준물로 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$, ^{14}C -alcohol, ^{14}C -toluene의 HTO 회수율을 측정하였으며, 특히 농축폐액 방사성폐기물 내에 ^{14}C 는 일부 유기 화합물로 치환될 가능성이 있으므로 산화 분해반응이 난해한 ^{14}C -toluene 방향족 화합물의 산화를 모델로 산화제 변화와 FT-IR 분광기 등을 이용하여 ^{14}C 의 산화분해 반응 조건을 조사하였다. 이를 근거로 원전에서 발생된 농축폐액으로부터 ^{14}C 및 ^3H 를 분리 검출하였고, 시료의 선량

을 크기에 따라 검출된 ^{14}C 및 ^3H 의 농도 상관관계를 평가하였다.

II. 실험

가. 소광효과 보정 곡선

^{14}C 및 ^3H 에 대하여 소광효과에 따른 계측 효율을 구하고자 14,878과 73,059 Bq의 ^{14}C 와 ^3H (speccheck, Packard)을 각각 vial에 취하였으며, ^{14}C 는 carbo-Sorb E(Packard)와 permafluor E+(Packard)를, ^3H 는 ultima Gold XR 14 mL을 각각 10 mL씩 vial에 첨가하였다. 소광시약으로는 nitromethane을 사용하였고, ^{14}C 에 대해서는 0에서 200 μl 까지, ^3H 는 0 ~ 100 μl 의 범위에 순차적으로 각 vial에 취하였다. 소광인자로는 ^{133}Ba 의 감마 방사능을 외부 소광 표준 감시 선원으로 사용하는 소광 지시자를 tSIE/AEC (transformed spectral index of external standard)의 mode로 고정하여 소광효과 보정 곡선을 작성하였다. 표준 용액으로부터 얻은 소광효과 보정 곡선은 Figure 1(a), (b)에 ^{14}C 와 ^3H 를 각각 나타내었다. 일반적으로 nitromethane의 첨가량이 증가하면 소광효과가 증가하여 계측효율이 낮아지므로 Figure 1(a)와 (b)에서도 일치함을 알 수 있었다. 또한 tSIE에 따라 계측효율은 증가함을 보여주었고, nitromethane이 전혀 첨가되지 않은 quench set의 ^{14}C 는 86.4%의 높은 계측효율을 나타내었고, ^3H 는 43.0%로 비교적 낮은 계측효율을 보여주었다(7,8).

나. 방사성 표준물을 이용한 화학적 산화증류 장치 검증

산화증류장치의 검증을 위하여 방사성표준물로 ^{14}C 는 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$, 1-pentanol과 1,3-butanediol의 구조를 갖는 ^{14}C -alcohol류, 그리고 ^{14}C -toluene의 3종류를 이용하였고, ^3H 는 HTO를 대상으로 산화 증류 장치를 적용하여 회수율 특성을 평가하였다. 특히 산화 분해가 난해한 ^{14}C -toluene 방향족 화합물을 모델로 산화 조건 확립을 위하여 산화 과정을 FT-IR 스펙트럼의 피크 변화로 조사하였다. 방사성표준물

^{14}C 및 ^3H 의 회수방법은 반응기인 3구 플라스크에 표준물 및 산화제(5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.5 \text{ g AgNO}_3$)를 첨가하고 3 N H_2SO_4 20 mL를 천천히 첨가하여 표준물의 산화반응으로부터 $^{14}\text{CO}_2$ 를 발생시켰다. 이때 반응용액은 원전시료의 농축배액과 유사성을 갖도록하기 위하여 1 g의 붕산을 반응전에 첨가하였다. 반응 온도는 96~98 $^\circ\text{C}$ 이고, 반응이 일어나는 동안 He 가스를 5~100 cc/min로 반응용액에 주입시켜 반응용액에 용존된 $^{14}\text{CO}_2$ 를 carbo-sorb E(Packard) 용액과 흡착 반응하도록 유도함으로써 회수 효율을 높였다. 3시간 산화 반응 후 carbo-sorb E 용액 10 mL 전량을 10 mL의 Permafluor E+(Packard) cocktail과 혼합하고, 액체섬광계수기로 계측하였다. $^{14}\text{CO}_2$ 발생을 위한 방사성 표준시료의 산화반응 후 플라스크 내 잔여 용액은 ^3H 를 측정하고자 증류를 통하여 funnel pressure equalizing에 포함하였고, 이중 5 mL 분취하여 14 mL의 ultima Gold XR cocktail (Packard)과 혼합후 액체섬광계수기로 계측하였다.

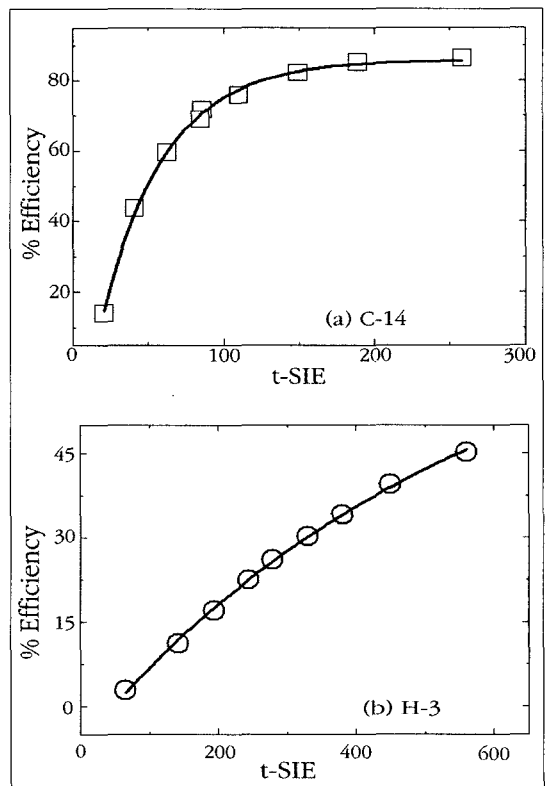


Figure 1. Quench correction curves of ^{14}C and ^3H

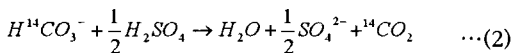
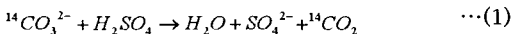
다. 농축폐액 방사성폐기물로부터 ¹⁴C 및 ³H 정량

농축폐액 방사성폐기물은 원전에서 발생되는 1차 냉각 계통수를 대부분 증발시킨 후 원심분리기를 이용하여 비교적 방사능이 높은 침전물을 포함한 하층부를 분리시켜 얻어진다. 일부 수거된 농축폐액 시료로부터 ¹⁴C와 ³H를 연속적으로 분리 정량하고자 각 선량을 크기에 따라 0.5~1 g을 채취하여 산화제와 반응시켰고, 분리된 ¹⁴C와 ³H는 각각 카테일과 혼합 후 액체섬광계수기를 이용하여 방사능을 측정하였다. 농축폐액 시료로부터 ¹⁴C 및 ³H 분리 정량 방법은 (나)절의 방사성 표준물을 이용한 화학적 산화증류 장치 검증과 동일한 방법을 적용하였고, 일련의 시료 채취, 산화반응, 계측 등의 모든 과정을 3회 반복하여 측정값의 신뢰도를 높였다.

III. 결과

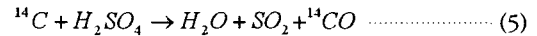
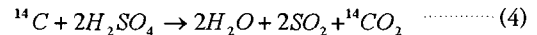
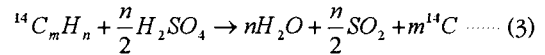
가. 방사성표준물로부터 ¹⁴C 및 ³H의 산화반응 특성과 회수율 검증

원전에서 발생되는 농축폐액 방사성폐기물은 주로 ¹⁴C는 ¹⁴CO₃²⁻, H¹⁴CO₃의 무기성과 탄화수소의 유기성 화합물 형태로, ³H는 HTO 화합물 형태로 존재하는 것으로 알려져 있으며, 이들 화합물로부터 ¹⁴C 및 ³H의 정량은 보통 산화반응을 통하여 시료로부터 각각 기체형태인 ¹⁴CO₂와 액체 형태인 HTO로 각각 순차적으로 회수되어 얻어진다[1,2,5,6]. 일련의 ¹⁴C와 ³H의 분리, 정량 과정에서 가장 주된 문제는 유기물을 함유한 시료의 완전 산화 반응의 유도이다. 일반적으로 시료에 포함된 무기성 ¹⁴CO₃²⁻와 H¹⁴CO₃는 산에 의하여 쉽게 분해되어 ¹⁴CO₂를 발생시키며, 이를 (1)과 (2)식에 나타내었다.



그러나, ¹⁴C가 치환된 탄화수소 형태의 유기성 화합물 또는 탄소 고체의 반응은 (3)와 (4)식의 연속반

응으로 H₂SO₄과의 산화반응에 의하여 ¹⁴CO₂ 기체를 발생시켜 시료로부터 분리되지만, 일부 시료는 H₂SO₄에 의하여 완전 산화 반응하지 못하고, 불완전 산화되어 (5)식과 같이 ¹⁴CO를 발생시킨다. 여기서 발생된 ¹⁴CO 가스는 흡착제인 carbo-sorb E와는 흡착 반응하지 못하고 대기중으로 바로 배출되기 때문에 (5)식과 같은 반응이 형성되면 시료로부터 ¹⁴C 수율은 다소 작아지는 경향을 나타낸다. 이와 같은 현상을 방지하기 위해서는 시료 무게, 산화제의 함량과 반응온도 등의 조건에 의하여 불완전 산화반응을 조절하여야 하지만, 유기성 ¹⁴C를 함유한 시료의 완전한 산화반응은 어려운 문제인 것으로 알려져 있다[9].



이처럼 ¹⁴C가 치환된 탄화수소 형태의 유기성 시료는 ¹⁴CO₂의 완전 산화와 ¹⁴CO의 불완전 산화반응으로 동시에 일어나기 때문에 산화 조건을 확립하기 위하여 산화분해 반응이 난해한 것으로 알려진 toluene 방향족 화합물을 대상으로 산화제인 H₂SO₄의 농도에 따라 FT-IR 분광기의 피크 변화를 조사하였다. 반응기에 toluene 2 mL와 20 mL H₂SO₄의 농도를 0~7 N로 변화시키면서 96~98 ℃에서 3시간 산화 반응시켰고, 이를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2는

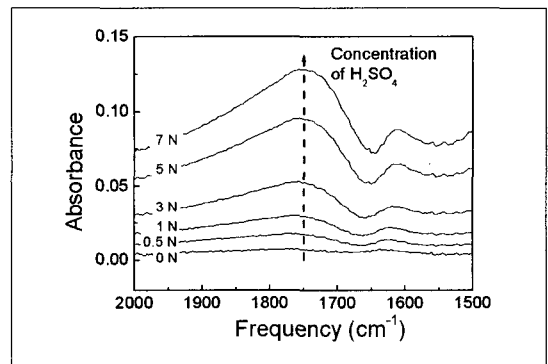
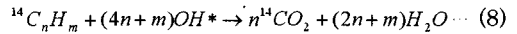
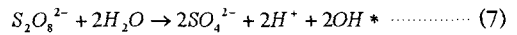


Figure 2. IR spectra of toluene oxidized by H₂SO₄

toluene의 산화반응이 진행되는 동안 FT-IR 분광기를 이용하여 피크 변화를 조사하였고, 이때 1740~1750 cm⁻¹의 주파수에서 ester기로 여겨지는 C=O 결합 신축 띠의 변화를 관찰할 수 있었다. 반응성 향상을 위하여 황산 농도를 증가시켜주었는데, 이때 FT-IR 분광 그림에서는 C=O 결합 신축 띠의 세기가 산의 농도와 함께 증가함을 보여주어 toluene의 방향족 탄화수소가 황산에 산화 분해되고 있음을 알 수 있었고, 산의 농도 증가에 따라 방향족 탄화수소의 산화 반응 속도도 증가하는 것으로 사료되었다. Table 1은 720 Bq의 ¹⁴C-toluene의 방사성 표준시료를 이용하여 Figure 2의 방법과 동일한 방법으로 시료를 산화 반응시키고, ¹⁴CO₂를 발생시켜 액체섬광계수기로 계수하였다. 산화제인 H₂SO₄의 농도가 증가함에 따라 회수된 ¹⁴CO₂의 농도 계수값도 증가하여 Figure 2의 C=O의 결합 신축 띠 세기 증가와 동일한 결과를 보였다. 즉, 1 N H₂SO₄이 적가되어 시료를 산화반응 시켰을 때 회수된 ¹⁴CO₂는 168 Bq이 검출되어 23.3%의 회수율을 나타내었으며, H₂SO₄ 농도가 3 N로 증가하였을 때는 1 N H₂SO₄을 적가하였을 때보다 ¹⁴CO₂ 발생이 2.7배 증가한 454 Bq이 검출되어 63.1%의 회수율을 보였다. 그러나, H₂SO₄ 농도가 5 N로 더욱 증가하면 3 N H₂SO₄가 첨가되었을 때와 다소간의 차이는 보이지만 유사한 결과를 보였고, 그 결과 산화반응 후 ¹⁴CO₂가 456 Bq이 검출되어 63.4%의 회수율을 보였다. 이러한 결과는 H₂SO₄ 농도가 3 N 이상 첨가될 경우 ¹⁴C-toluene의 방사성 표준시료가 한계 반응물로 작용하였거나, 또는 시료의 일부가 불완전 산화반응으로 상당히 많은 비율로 ¹⁴CO가 발생한 것으로 사료되었다. 따라서 보다 효율적인 ¹⁴C이 치환된 유기물을 산화분해하고자 H₂SO₄외의 산화제로 K₂S₂O₈을 추가로 첨가하였다. K₂S₂O₈은 수용액에서 sulfate 이

온의 해리 반응으로 물로부터 강력한 산화제인 hydroxide radical을 생성시킨다. Hydroxide radical의 산화반응은 ¹⁴C 및 ³H이 치환된 유기물을 쉽게 산화반응시켜 ¹⁴CO₂를 발생시키며, 산화분해 반응은 다음과 같다.



이와 같이 ¹⁴C이 치환된 유기물의 산화분해 반응을 향상시키고자 K₂S₂O₈ 첨가에 의한 (6)~(7)식의 반응 메커니즘을 이용하여 180 Bq의 ¹⁴C-toluene을 대상으로 0~15 g K₂S₂O₈의 첨가량 변화에 따른 회수율을 조사하였다. 이때 20 mL 3 N H₂SO₄ 용액을 적가하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. K₂S₂O₈가 첨가되지 않았을 때 ¹⁴C-toluene은 63.4%의 회수율을 보였고, K₂S₂O₈의 함량이 증가할수록 회수율도 동시에 증가하여 5 g일 때 82.5%의 회수율을 나타내었다. K₂S₂O₈의 함량이 더욱 증가하여 10 g이 첨가되었을 때는 회수율이 Figure 3의 결과에서 가장 높은 83.1%로 다소 증가하였지만, 5 g 첨가할 때와 유사한 결과를 보였고, 15 g이 첨가되었을 경우 81.5%로 오히려 감소하였다. 이러한 현상은 K₂S₂O₈의 함량이 5 g 이상으로 첨가되었을 경우 산화분해에 의하여 생성된 ¹⁴CO₂ 가스가 상당량 발생된 SO₂ 또는 SO₃ 가스와 함

Table 1. ¹⁴C-toluene oxidation with various concentrations of H₂SO₄

		Carbon-14 (Bq)		%Recovery
		Added	Found	
H ₂ SO ₄ Conc.	1 N	720	168	23.3
	3 N	720	454	63.1
	5 N	720	456	63.4

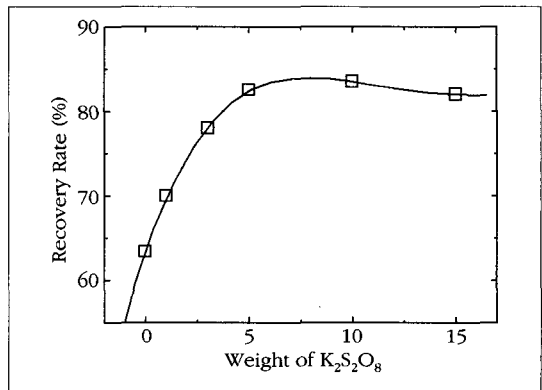


Figure 3. Recovery yield of ¹⁴C from ¹⁴C-toluene oxidized with various weight of K₂S₂O₈

계 흡착제인 carbo-sorb E 용액을 통과함에 따라 이들 가스가 $^{14}\text{CO}_2$ 의 흡착을 방해하는 결과를 보인 것으로 사료되었으며, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 이 5 g 첨가되었을 경우 가장 효율적으로 유기성 ^{14}C 을 분해할 것으로 여겨졌다.

이와 같이 유기물의 보다 효율적인 산화분해 반응 조건을 바탕으로 방사성 표준시료를 통한 ^{14}C 과 ^3H 의 동시 정량적 회수 평가 비교를 위하여 1 g의 봉산이 첨가된 반응기에 방사성 표준시료와 산화제인 5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 첨가한 후 3 N H_2SO_4 을 천천히 적가시켜 $^{14}\text{CO}_2$ 발생을 유도하였다. Figure 4에서는 Figure 1, 2와 3의 산화반응을 근거로 산화증류법을 이용하여 다양한 방사성 표준시료로부터 기체 형태로 발생된 $^{14}\text{CO}_2$ 와 증류를 통해 회수되는 HTO를 cocktail과 혼합 후 LSC를 통하여 계수한 그림을 나타내었다. 여기서 점선과 실선은 각각 산화증류 전후의 LSC 계수값을 의미한다. 무기성 방사성 표준시료인 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 는 113 Bq의 방사능이 첨가되었고 93.2 .6%의 높은 회수율을 보였다. 또한 유기성 방사성 표준시료인 149 Bq의 ^{14}C -alcohol과 180 Bq의 ^{14}C -toluene은 산화반응 후 각각 134와 149 Bq이 검출되어 ^{14}C -alcohol은 $90.1 \pm 1.8\%$ 의 회수율을, ^{14}C -toluene은 $82.5 \pm 2.1\%$ 의 회수율을 보여 무기성 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 시료보다 3 ~ 10% 낮은 회수율을 보였다. 이처럼 유기성 방사성 표준 시료가 무기성 ^{14}C 보다 낮은 회수율을 보이는 것은 불완전 산화에 의하여 일부 일산화탄소나 메탄

가스 같은 탄화수소 형태로 carbo-sorb E 용액에 흡착 반응하지 못하고 대기중으로 방출되었기 때문이며, M. S. Mozes의 유기성 시료 산화분해 실험에서도 CO/CO_2 비율이 0.21~0.23으로 IR에 의한 가스상 분석에서 확인했었다고 보고하였다[10]. ^3H 는 245 Bq의 HTO가 첨가되어 산화반응과 증류를 통해 238 Bq을 얻었고, 회수율은 $97.0 \pm 2.2\%$ 의 높은 값을 얻었다.

나. 원전 방사성 폐기물 중 농축폐액의 ^{14}C 및 ^3H 분리 검출

원전에서 발생된 농축폐액 방사성폐기물로부터 시료를 0.5~1 g의 시료를 채취하여 방사성폐기물 회수와 동일한 방법을 적용하여 ^{14}C 과 ^3H 를 분리 검출하였다. 이때 액체섬광계수기를 이용한 검출한계(MDA)는 0.5 g의 시료를 30분간 계측하였을 경우 ^{14}C 과 ^3H 가 각각 0.09과 0.69 Bq/g이었으며, 이들 핵종의 바탕값은 ^{14}C 가 22.07, ^3H 는 6.41 cpm으로 측정되었다. 액체섬광계수기를 이용하여 산화증류법으로 분리 검출된 ^{14}C 과 ^3H 의 계측값은 각각의 바탕값으로 차감하였고, 차감된 계측값은 소광효과를 보정하여 방사능 값을 계산하였다. 또한 측정값에 대한 회수율 보정은 국내 원전 1차 계통수 내 ^{14}C 의 화학적 특성을 정확히 파악하기 어렵기 때문에 평균 80.65%의 유기성과 19.35%의 무기성 ^{14}C 를 함유하는 미국 내 PWR형 원자로의 냉각 계통수를 모델로 이용하였고[1], (가)장에서 산화증류장치의 검증을 위하여 유기성인 ^{14}C -alcohol과 무기성인 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 방사성표준물을 이용한 측정된 회수율을 미국 원전 무기성 및 유기성 ^{14}C 비율과 동일하게 적용하여 획일적으로 92.6 %의 회수율로 보정하였다. 이러한 결과를 각 시료의 선량율과 함께 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 각 시료의 선량율은 0.05에서 2.25 $\mu\text{Sv/hr}$ 로 다양하게 조사되었으며, 이에 따라 ^{14}C 및 ^3H 의 농도는 일정하게 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 산화증류법으로 분리 검출된 ^{14}C 의 방사능은 0.05 $\mu\text{Sv/hr}$ 의 선량율을 보인 A 시료에서 8.4 Bq/g의 가장 낮은 농도를 보였으며, 2.11 $\mu\text{Sv/hr}$ 의 높은 선량율을 가진 F 시료에서 1.38×10^3 Bq/g의 가장 높은 농도를 보여 A 시료의

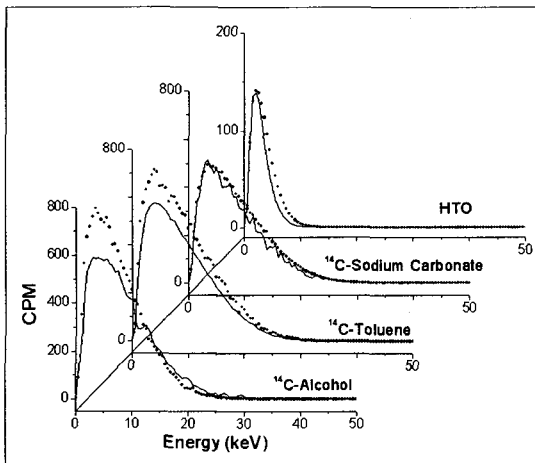


Figure 4. Recovery yields of ^{14}C and ^3H standards by chemical oxidation

Table 2. Assay of ^{14}C and ^3H in evaporator bottom of NPPs by chemical oxidation

Sample ID	Dose Rate ($\mu\text{Sv/hr}$)	Activities (Bq/g)	
		^{14}C	^3H
A	0.05	8.35	2.65×10^2
B	0.06	9.99	3.07×10^2
C	0.09	62.1	2.46×10^2
D	0.17	87.9	8.63×10^2
E	0.38	3.71×10^2	1.67×10^3
F	2.11	1.38×10^3	1.40×10^4
G	2.25	87.4	7.16×10^2

방사능보다는 약 165배 높은 방사능을 나타내었다. 이보다 높은 2.25 $\mu\text{Sv/hr}$ 의 선량율을 보인 G 시료의 ^{14}C 는 87.4 Bq/g로 낮게 측정되어 예상과는 다른 결과를 보였다. 농축폐액 방사성폐기물 시료에서 ^3H 의 방사능은 $2.46 \times 10^2 \sim 1.40 \times 10^4$ Bq/g의 범위로 검출되었으며, A, B와 C 시료의 ^3H 는 대체로 $2.46 \sim 3.07 \times 10^2$ Bq/g의 범위로 검출되어 모두 유사한 결과를 보였지만, F 시료의 경우는 이보다 57배 높은 1.40×10^4 Bq/g의 ^3H 농도를 보여 원전별로 다양하게 분포하고 있음을 알 수 있었으며, ^3H 도 ^{14}C 의 경우와 마찬가지로 방사능 농도의 다양함을 보여주었다.

다. 방사선량율과의 상관관계

Figure 5는 방사선량율에 따라 ^{14}C 및 ^3H 의 상관관계를 나타내었다. 일반적으로 선량율은 시료로부터 방출 에너지로 정의할 수 있으므로 순수한 베타선 방

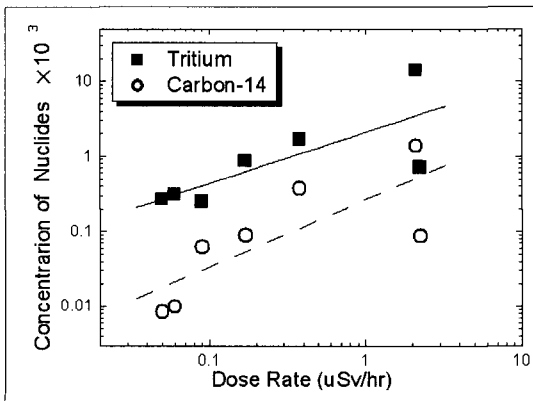


Figure 5. Correlation of ^{14}C and ^3H with gamma dose rate

출 핵종인 ^{14}C 와 ^3H 농도와 상관관계가 어느 정도 있는 것으로 표현할 수도 있다. EPRI 보고서에 따르면, 원전 방사성폐기물 중 잡고체와 같이 낮은 감마선 방출 핵종 농도를 함유한 시료와 개인 피폭이 예상되는 고준위 시료에 대해서는 방사선량율으로부터 산술적으로 감마선 방출 핵종의 농도를 평가하고 있다고 보고되고 있다[4]. Figure 5에서 본 연구 대상인 ^{14}C 및 ^3H 의 농도 분포와 선량율은 시료에 대한 값들의 분포가 부분적으로 편중되어 상당한 차이를 보이고 있으므로 농축폐액 및 선량율에 대한 시료의 값들을 로그스케일로 전환시켜 균일한 분포를 이루도록 하였다. 각 시료의 선량율에 대한 ^{14}C 및 ^3H 의 로그스케일에 대한 상관계수(r)는 각각 0.763과 0.784로 계산되었지만, G 시료를 제외시키면 각각 0.985와 0.958로 더욱 잘 일치하는 경향을 보였다. 2.25 $\mu\text{Sv/hr}$ 의 가장 높은 선량율을 보인 G 시료는 ^{14}C 과 ^3H 농도가 모두 0.17 $\mu\text{Sv/hr}$ 의 선량율을 가진 D 시료와 유사한 농도 분포를 가졌고, 이러한 경향은 G 시료가 β -선보다 높은 에너지인 γ -선 방출 핵종 농도가 다른 농축폐액 시료의 경향성보다 다소 높아 ^{14}C 및 ^3H 의 농도에 비하여 2.25 $\mu\text{Sv/hr}$ 의 높은 선량율이 측정된 것으로 사료되었다.

IV. 결론

PWR형 원전 방사성폐기물 중 농축폐액으로부터 ^{14}C 및 ^3H 를 분리 검출하기 위하여 산화중류법을 이용하였다. 농축폐액은 다양한 형태의 ^{14}C 와 ^3H 화합물이 존재할 것으로 여겨졌고, 또한 이를 산화 분해하기 위하여 ^{14}C -toluene을 모델로 5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 와 20 mL 3 N H_2SO_4 의 산화조건을 모색하였고, $82.5 \pm 0.76\%$ 의 높은 회수율을 얻었다. 이를 바탕으로 다른 유기성 및 무기성 방사성 표준시료의 회수율을 비교하였으며, 방사성표준시료로 ^{14}C 은 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 와 ^{14}C -alcohol, 그리고 ^{14}C -toluene의 3종류, ^3H 은 HTO이었다. 이들의 회수율은 ^{14}C 이 $82.5 \pm 0.76 \sim 93.2 \pm 0.85\%$, ^3H 이 $97.0 \pm 2.8\%$ 의 범위에 있었다. 방사성표준시료의 회수율 측정 방법과 동일한 방법으로 원전 시료로부터 ^{14}C 및 ^3H 를 분리 검출하였으며, ^{14}C 는

8.35~1.38×10³ Bq/g이, ³H은 2.46×10²~1.40×10⁴ Bq/g이 검출되었다. 산화증류법을 이용하여 검출된 ¹⁴C 및 ³H의 농도는 각 시료의 선량율에 대하여 일정하게 증가하는 선형관계를 보였다.

10. M. S. Mozes, Volume reduction of spent ion-exchange resin by acid digestion, Nuclear Technology, 59, 270-278(1982)

참고문헌

1. C. Hornibrook, Characterization of carbon-14 generated by the nuclear power industry, EPRI/TR-105715(1995)
2. M. Balonov, M. Dubourg, V. Efremkov, J. Gilpin, E. Mishin, R. Rabun, P. Wong, and M. Wright, Management of waste containing tritium and carbon-14, IAEA/TECH.421(2004)
3. C. Hornibrook, Low level waste characterization guidelines, EPRI/TR-107201(1996)
4. J. E. Martin, Carbon-14 in low-level radioactive waste from two nuclear power plants, Health Physics, 50, 57-64(1986)
5. F. Caron and M. L. Benz, Analysis and processing of samples for a carbon-14 monitoring program at a radioactive waste storage site, Analyst, 127, 1121-1128(2002)
6. F. Caron, J. Sutton, M. L. Benz and M. K. Haas, Determination of levels in heavy water and groundwaters, Analyst, 125, 59-64(2000)
7. A. Dyer, Liquid scintillation counting practice, Thomson Litho Ltd., 51-65(1979)
8. M. H. Lee, K. H. Chung, and C. W. Lee, Sequential radiochemical separation of ⁹⁰Sr and ⁹⁹Tc in aqueous samples and measurement by liquid scintillation counting, LSC2001/Advances in liquid scintillation spectrometry, 397-403(2002)
9. A. Magnusson, Measurement of the distribution of organic and inorganic ¹⁴C in a graphite reflector from a Swedish nuclear reactor, Thesis/Dept. of Physics/ AMS and radiation physics group Lund university(2002)