

## Separation and Recovery for the Analysis of Radioiodine in RI Wastes

### RI 폐기물 내 방사성요오드 분석을 위한 분리 및 회수

Sang-Hoon Kang, Sun-Ho Han, Heung N. Lee, Kwang-Yong Jee, In-Koo Lee\*

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Youseong-gu, Daejeon

\*Korea Hydro & Nuclear Power Co., Ltd., 25-1 Jangdong, Youseong-gu, Daejeon

[indoor@hanmail.net](mailto:indoor@hanmail.net)

강상훈, 한선호, 이흥래, 지광용, 이인구\*

한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 대덕대로 1045

\*(주)한국수력원자력 원자력발전기술원, 대전시 유성구 장동 25-1

(Received July 13, 2007 / Approved October 22, 2007)

#### Abstract

Various kinds of RI wastes are discharged from licensed organizations of radioisotopes such as hospitals and clinic organizations, educational organizations, research institutions, and public organizations. Radioiodines such as  $^{125}\text{I}$  and  $^{131}\text{I}$  are radioisotopes mainly used in nuclear medicine and industry. A method for the determination of radioiodines in RI wastes has been applied to measure low level activity using acid decomposition method and HPGe gamma ray spectrometer. Prior to analysis of real samples,  $^{131}\text{I}$  reference solution and 10 g of yellow tissue paper was added to flask in mantle and was heated in 100 mL of 0.4 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  and 100 mL of 9 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and then distilled after adding 10 mL of 30 %  $\text{H}_2\text{PO}_3$  and 1 mL of 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The condensed iodine by circulator was extracted into  $\text{CCl}_4$ , then back-extracted into the aqueous phase with 10 mL of 5 %  $\text{K}_2\text{SO}_2$  solution. Finally,  $^{131}\text{I}$  was measured at 364.48 keV using HPGe gamma ray spectrometer after precipitation and filtration. Chemical yield of three steps such as acid decomposition process, chemical separation process, and precipitation and filtration process was more than 94 % respectively. MDA(Minimum Detectable Activity) of  $^{131}\text{I}$  at this analytical condition was 0.16 Bq/g.

**Key words** : Acid decomposition method, Radioiodine, RI waste

#### 요 약

RI 폐기물 내에 있는 낮은 방사능의 요오드의 함량을 결정하기 위해 산분해법과 HPGe 감마

선분광계를 이용하는 방법이 개발되었다. 분석에 앞서 모의시료인 제염지 내에  $^{131}\text{I}$ 이 일정량 첨가되었으며, 100 mL의 0.4 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 와 100 mL의 9 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 mL의 30%  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 1 mL의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 넣고 산분해과정을 거치면서 증류된 용액을 응축하여 포집하였다.  $\text{CCl}_4$ 의 용매추출에 의한 화학 분리과정을 거친 후  $\text{AgNO}_3$ 를 첨가해서 얻은  $\text{AgI}$  침전물을 여과하고 건조하여 측정하였다. 산분해 과정, 화학 분리과정, 여과 및 침전과정 등 세 단계로 나눠 회수율을 측정한 결과, 각각 94% 이상의 회수율을 나타냈으며, 본 연구의 측정조건에서 최소검출방사능은 0.16 Bq/g이었다.

**중심단어** : 산분해법, 방사성요오드, 방사성동위원소 폐기물

## I. 서론

최근 방사성동위원소는 의료분야에서 진단, 치료 그리고 연구와 교육 목적 등으로 다양하게 이용되고 있다. 그 중에서도 방사성요오드를 사용하는 RI 이용기관이 꾸준히 늘어나면서 병원 및 의료기관에서는 인체 갑상선의 진단 목적으로 105곳에서  $^{125}\text{I}$ 를, 44곳에서  $^{131}\text{I}$ 를, 갑상선의 치료 목적으로 36곳에서  $^{125}\text{I}$ 를 이용하고 있으며, 연구기관에서는 다양한 연구실험을 위해 36곳에서  $^{125}\text{I}$ 를, 교육기관에서는 87곳에서  $^{125}\text{I}$ 를, 공공기관에서는 3곳에서  $^{131}\text{I}$ 를 이용하고 있다[1]. 이렇게 주요 기관 및 시설에서 방사성요오드의 사용량이 증가하면서 RI 폐기물의 발생 및 축적량도 증가하고 있으며, 그에 따른 RI 폐기물의 안정적이고도 경제적인 처리와 처분이 중요한 사안으로 떠오르고 있다. 현재 방사성폐기물의 자체처분 등에 관한 과학기술부 고시에서 반감기 100일 이하의 베타/감마선을 방출하는  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^{131}\text{I}$  등의 핵종에 대해서 총 제한농도를 100 Bq/g으로 정하고 있고, 개별 핵종에 대해 구체적인 제한치는 정하고 있지 않다[2]. 저준위의 방사성요오드를 정량하기 위해서는 시료의 전처리 과정을 통한 요오드의 분리공정이 선행되어야 한다. 분리방법에는 증류장치를 이용하여 강산으로 요오드를 기화시킨 후 응축기를 통해 포집하는 산분해법[3], 전기로에서 요오드를 고온으로 휘발시켜 포집용액으로 회수하는 연소법[3,4], 혼합산을 넣고 일정시간 동안 침출해 내는 산침출법, 알칼리 용융제와 산화제를 함께 넣고

용융시키는 알칼리용융법[5], 이온상태의  $\text{I}^-$ 를 이온교환수지를 이용하여 분리하는 이온교환수지분리법[6], 활성탄을 이용하여 요오드 기체를 포집하는 활성탄흡착법[7] 등이 있다. 시료 매질의 종류와 특성, 시료량과 처리 시료수 등을 전체적으로 고려하여 적절한 전처리 방법과 분리 과정을 적용하는 것이 필요하다.

본 연구의 목적은 RI 폐기물에 포함되어 있는  $^{125}\text{I}$ 와  $^{131}\text{I}$  등의 방사성요오드를 측정하기 위해 시료의 특성 및 처리 시간 등에 따른 산분해법의 최적 전처리 방법과 분리 및 분석 조건을 구하고, 각 단계별 회수율 검증을 통해 실제 시료 내 저준위 방사성요오드를 효과적으로 측정할 수 있도록 하기 위함이다. 따라서 산분해 과정에 필요한 증류장치를 설치하여 모의시료와 방사성요오드를 첨가하여 1차 회수율을 검토하였으며, 화학적인 추출과정을 통해 2차 회수율을 검토하였고, 여과 및 침전과정을 거쳐 3차 회수율을 검토함으로써 방사성요오드의 최적 분리 및 회수 조건을 찾고자 하였다.

## II. 실험방법

방사성요오드를 분리·회수하는 방법은 산분해법, 산침출법, 알칼리용융법, 연소법, 이온교환수지법, 활성탄흡착법 등이 있는데, 이전의 연구에서 연소법은 평균 84.5%의 회수율을 보였으나 처리 시간이 길고 많은 갯수의 시료를 짧은 시간에 처리하기 힘들었으며, 부피가 큰 제염지 등의 시료를 많은 양

으로 관상로 내에 위치시키는데 어려움이 있었다. 염산과 질산을 혼합하여 가해주는 산침출법은 평균 76.7%의 회수율로 시료 매질에 따라 차이가 많이 나는 편이었으며, 알칼리용용법은 난용성물질을 처리할 수 있는 장점이 있으나 방사성물질의 휘발 및 오염확산 등으로 취급이 쉽지 않았다[8,9]. 이온교환수지법은 액체상태의 시료를, 활성탄 흡착법은 요오드 기체를 효과적으로 분리하고 포집해 내는데 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 비교적 반응시간이 짧고 회수율이 높으며 다량의 RI 폐기물 시료를 신속, 정확하게 분리해 낼 수 있는 산분해법을 적용하여 Fig. 1과 같이 산분해과정, 추출과정, 그리고 침전 및 여과과정의 3단계로 나누어 실험한 후 각 단계별 회수율을 구하였다.

**가. 시료준비 및 산분해과정**

Fig. 2와 같이 4개의 시료를 동시에 처리할 수 있는 가열장치(heating mantle, EAM9203, Top's)를 후드 내에 위치시키고, 500 mL 둥근 플라스크에 모의 시료인 제염지 5 g과 <sup>131</sup>I 표준물질(HANARO, KAERI)을 100배 희석해서 준비한 용액을 첨가하였다. 500 mL 비이커에 0.8 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 100 mL와 9 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 mL를 서서히 첨가하여 발열반응이 일어나도록 하고 실온까지 방치시켜 놓은 용액을 모의 시료가 완전히 잠기도록 한 후 30% H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 10 mL를 첨가하고 산분해 장치를 조립하고 120 °C로 가열하였다. 산분해장치에서 플라스크와 응축기(Graham condenser) 사이에는 진공관을 설치하여 온도 손실

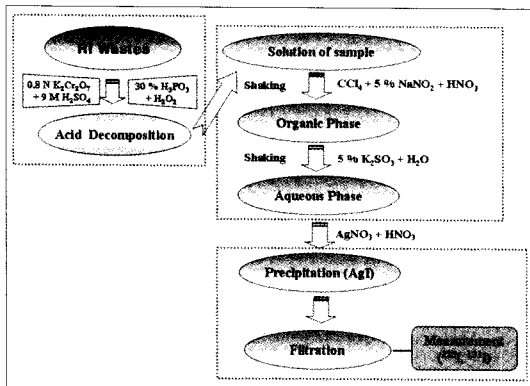


Fig. 1. Analytical scheme for determination of radioiodine in RI wastes

을 최소화 하였으며, 응축기에는 18 °C로 설정된 물순환기(circulator, CRM6LAVDA, Brnkmann)를 연결하여 응축된 용액 내에 요오드가 빨리 포집되도록 하였다. 포집용기(Florence flask)에는 미리 1 M LiOH을 5 mL씩 채우고 응축되어 나오는 유분을 포집하였다. 포집된 용액은 분리에 앞서 U-8 용기에 넣고 HPGe 감마선분광계에서 5,000초 동안 계측한 후, 산분해 전에 동일한 조건에서 미리 측정하여 기준으로 정한 방사능과 비교하여 그 시간만큼 반감기에 따른 감쇄보정을 한 후 회수율을 계산하였다.

**나. 추출과정**

포집된 용액을 Fig. 3과 같은 과정으로 125 mL 분별깔대기(separatory funnel)에 옮겨 CCl<sub>4</sub> 30 mL, 5% NaNO<sub>2</sub> 10 mL, c-HNO<sub>3</sub> 2 mL를 첨가한 후 자동교반장치에서 10분간 일정한 속도로 교반하고 층이 완전히 나누어지도록 가라앉힌 후, 무색의 상부 수층은 버리고 보라색의 하부 유기층을 취하여 요오드를 회수하였다[10]. 회수된 용액에 5% K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 10 mL와 H<sub>2</sub>O

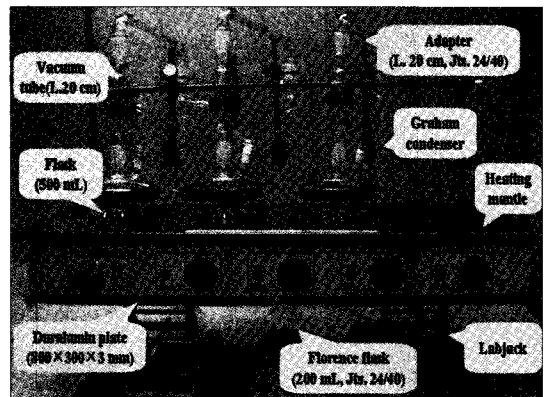


Fig. 2. Experimental equipment for acid decomposition of radioiodine

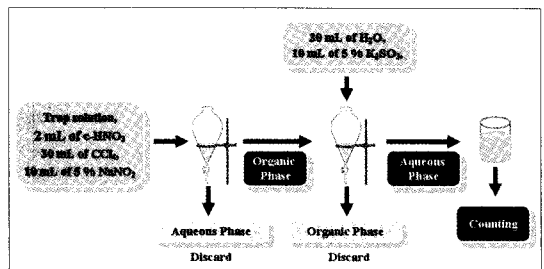


Fig. 3. Chemical separation process for determination of <sup>131</sup>I

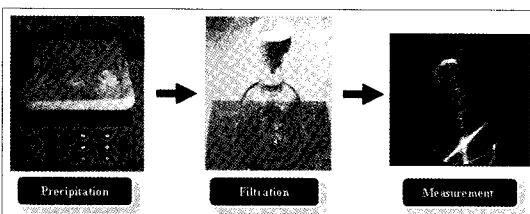
30 mL를 첨가한 후 다시 10분간 교반하여 요오드를 상부 수층으로 이동시켰다. 하부 유기층은 제외하고 무색의 상부 수층만을 취해 U-8 vial에 넣고 밀봉한 후 HPGe 감마선분광계에서 5,000초 동안 계측한 다음, 분리과정 전에 같은 높이와 같은 부피에서 같은 시간동안 미리 측정된 <sup>131</sup>I 데이터와 비교하여 반감기에 따른 감쇄보정을 하고 화학 분리과정의 회수율을 계산하였다. 회수율을 더욱 높이기 위해 남아 있는 용액으로 유기층과 수층 이동의 중간 과정을 반복 수행하여 잔류 요오드를 대부분 회수할 수 있었다.

**다. 침전 및 여과과정**

Fig. 4와 같이 분리과정이 끝난 용액을 100 mL 비이커에 옮기고 10 mL의 AgNO<sub>3</sub>와 2 mL의 c-HNO<sub>3</sub>를 첨가한 후 가열교반기(hot plate, Cole Parmer)에서 70~80 °C로 30분간 교반하여 입자핵의 크기와 표면적이 충분히 커지도록 하였고, 실온에서 4시간 이상 방치하여 노란색의 AgI 침전이 형성되었다. 직경 55 mm 필터(No. 1822 055, Whatman)가 장착된 감압 여과장치(A-1000S, EYELA)에서 침전물을 여과한 후, 건조기(dry oven)에서 80 °C로 2시간 동안 건조하였다. 건조된 시료는 밀봉하여 U-8 용기의 바닥면에 놓고 HPGe 감마선분광계에서의 정 중앙에 위치시킨 후 5,000초 동안 계측한 방사능을 미리 공필터에 <sup>131</sup>I을 같은 양으로 침적하여 계측해 놓은 데이터와 비교하기 위해 그 시간만큼의 반감기를 고려하여 감쇄보정한 다음 회수율을 계산하였다.

**III. 결과 및 고찰**

방사성요오드 표준물질로 사용된 <sup>131</sup>I의 측정은 HPGe 감마선 분광계를 이용하였으며, Fig. 5와 같이

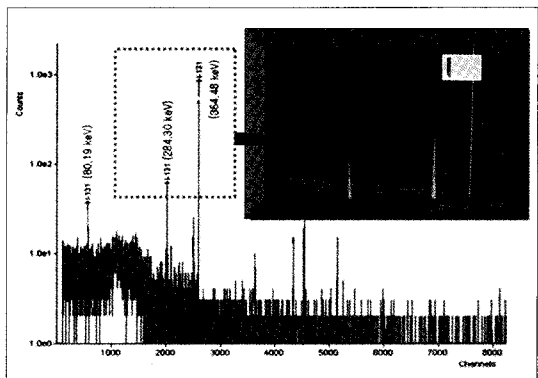


**Fig. 4. Precipitation and filtration process for determination of <sup>131</sup>I**

80.19 keV(2.62 %), 284.30 keV(6.06 %), 364.48 keV(81.20 %), 636.98 keV(7.27 %)의 에너지와 감마 방출율을 나타냈다. 이 중 감마선 방출율이 가장 높은 364.48 keV로부터 방사능을 측정하여 산분해과정, 추출과정, 여과 및 침전과정의 회수율을 구하였다.

**가. 산분해과정의 회수율**

산분해과정에서 맨틀 플라스크와 용축기 사이에 기체가 새어나오지 않고 안정되게 용액을 포집할 수 있도록 연결관과 어댑터를 직접 제작하였으며, 용축기 온도를 18 °C로 유지한 결과 포집시간이 1시간 30분 정도 소요되었다. 또한, 용액 포집시간을 줄이면서 회수율을 높이기 위해 연결관의 높이를 30 cm에서 20 cm로 줄이고 진공관의 형태로 다시 제작하여 온도 손실을 최소화 하였으며, 소요시간은 20분 이상 단축되었고 회수율은 5 % 이상 향상되었다. 또한 Table 1의 결과와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량의 변화에 따라 회수율에 큰 변화를 나타냈는데, 현재의 실험조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하지 않았을 경우와 최고온도에서 2 mL를 한 번에 첨가했을 경우 50 % 이하의 회수율을 보였으며, 0.2 mL씩 5회에 걸쳐 총 1 mL를 첨가했을 경우엔 최대 99.1%의 회수율을 보였다. 또한, 1.0 mL의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1회 첨가하여 산분해 과정을 수행한 값은 92.6%였으며, 0.5 mL의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 2회에 나눠 첨가했을 경우엔 95.3%의 회수율을 보였다. 따라서 제작한 산분해장치에서 요오드 기체가 새어나오지 않도록 점검하는 것이 중요하며, 산분해과정에서 적절한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가는 회수율 향상에 큰 영향을 주었다.



**Fig. 5. <sup>131</sup>I spectrum by HPGe gamma ray spectrometer**

**Table 1. Recovery of radioiodine with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at acid decomposition process**

Sample	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Recovery(%)
# 1	0	40.4
# 2	2.0 (2.0 × 1 time)	47.9
# 3	1.0 (1.0 × 1 time)	92.6
# 4	1.0 (0.5 × 2 times)	95.3
# 5	1.0 (0.2 × 5 times)	99.1

**Table 2. Recovery of radioiodine at chemical extraction process**

Sample number	Standard activity (Bq)	Measured activity (Bq)	Gross counts	Net counts	Recovery(%)
# 1	37.8	37.7	2058	2029 ± 46	94.8
# 2	37.4	36.2	1959	1920 ± 45	96.3
# 3	37.0	35.2	1915	1886 ± 44	92.8
					Mean : 94.6 ± 1.8

**Table 3. Recovery of radioiodine at precipitation process**

Sample number	Standard activity(Bq)	Measured activity(Bq)	Gross counts	Net counts	Recovery(%)
# 1	74.9	71.0	3855	3802 ± 63	99.7
# 2	74.1	71.3	3876	3823 ± 63	96.8
# 3	73.1	67.8	3686	3609 ± 62	95.2
					Mean : 97.2 ± 2.3

**나. 추출과정의 회수율**

화학적인 추출과정의 회수율 측정을 위해 분별칼 대기에 <sup>131</sup>I 표준용액이 들어있는 수용액에 5 mL의 1 M LiOH, 2 mL의 c-HNO<sub>3</sub>에 <sup>131</sup>I 표준용액을 넣고 유기층과 수층을 2회 반복 통과해 얻어진 방사성요오드를 측정된 결과 Table 2와 같이 35.2~37.7 Bq로 나타났다. 유기층과 수층으로의 이동을 위해 강력한 교반을 해 주었으며, 층분리 후에는 다시 섞이지 않도록 바로 다음 과정을 수행하였다. 추출 전에 측정된 <sup>131</sup>I 표준용액의 반감기(8.04일)를 고려하여 감쇄보정한 기준값 37.0~37.8 Bq과 비교하여 95.2~99.7%의 회수율을 얻을 수 있었으며, 평균회수율은 97.2±2.3%를 나타냈다. 유기층과 수층을 1회 통과한 용액의 회수율은 평균 95.1±3.1%로 나와 2회 통과한 용액의 회수율 보다 평균 2.1% 낮게 나왔지만 오차 범위에 드는 정도로서, 유기층과 수층을 1회 통과하면서 대부분의 방사성요오드가 추출되는 결과를 보였으며, 실제 시료 분석시에는 추출과정의 시간을 줄이기 위해 유기층과 수층을 1회만 통과시켰다.

**다. 침전 및 여과과정의 회수율**

세 번째 단계인 침전 및 여과과정의 회수율을 구하기 위해 <sup>131</sup>I 표준용액이 들어있는 수용액에 10 mL의 AgNO<sub>3</sub>와 2 mL의 c-HNO<sub>3</sub>를 첨가한 후 AgI 침전을 만들어 건조한 후 HPGe 감마선분광계로 측정된 결과 Table 3과 같이 침전 및 여과과정 전후 방사능이 73.1~74.9 Bq에서 67.8~71.3 Bq로 나타났다. 회수율의 비교를 위해 여과과정에 사용된 것과 같은 직경 5.5 cm의 Whatman 공필터에 같은 양의 <sup>131</sup>I 표준용액을 고르게 첨가한 후 건조과정을 거쳐 방사능을 측정하였다. 침전 과정에서 회수율을 높이기 위해 hot plate에서 70~80 °C로 30분 이상 교반한 후 4시간 정도 방치하였으며, 침전 및 여과 실험 후 계산한 회수율은 92.8~96.3%의 범위였으며, 평균 회수율은 94.6±1.8%로 나타났다.

**IV. 결론**

RI 폐기물 내에 저준위의 상태로 존재하는 방사성요오드인 <sup>125</sup>I와 <sup>131</sup>I을 검출하기 위해 다양한 시료 전처리 및 분리방법 가운데 산분해법을 적용하였으며, 전체적인 실험과정을 산분해과정과 추출과정, 그리고 여과 및 침전과정의 3단계로 나눠 회수율을 조사한 결과 각각 평균적으로 94% 이상을 나타냈다. 산분해과정에서는 10 mL의 적절한 KI 담체 첨가와 1 mL의 과산화수소 첨가, 추출과정에서는 10분 정도의 강력한 교반시간, 침전과정에서는 충분한 익힘과정을 거친 후에 여과와 건조를 하여 측정함으로써 회수율을 높일 수 있었다. 실제시료 측정을 위해 131I은 위에서 제시한 HPGe 감마선분광계를 이용하고, 낮은 에너지를 갖는 <sup>125</sup>I은 LEPS(Low Energy Photon Spectrometer)를 이용하는 것이 좋다고 판단된다. 본 연구의 측정 조건으로부터 0.16 Bq/g의 최소검출방사능(MDA) 값을 얻음으로서 실제시료 분석시에도 위의 산분해법을 적용하여 RI 폐기물 자체 처분 허용기준인 100 Bq/g을 1/100 이하로 검출할 수 있으며, 분석 데이터는 꾸준한 모니터링과 지속적인 관리를 위한 백그라운드 자료로 활용될 수 있을 것이다.

## 감사의 글

본 논문은 (주)한국수력원자력 원자력발전기술원 으로부터 수탁 받은 “RI 폐기물 핵종 분석기술” 사업 의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 중  $^{129}\text{I}$  측정을 위한 시료의 전처리”, 한국방사 성폐기물학회지, Vol. 3(1), pp. 49-56, 2005
- [10] Xiaolin Hou, H. Dahlgaard, and S. P. Nielsen, "Chemical Speciation Analysis of  $^{129}\text{I}$  in Seawater and a Preliminary Investigation to Use It as a Tracer for Geochemical Cycle Study of Stable Iodine", Mar. Chem., Vol. 74, pp. 145-155, 2001
- [1] 채화목, “방사선 이용실태 조사”, 과학기술부 & 한국방사성동위원소협회, pp. 29-41, 2006
- [2] “자체처분 허용기준 및 핵종별 농도”, 과학기술 부고시 2001-30호 별표 1, 2001
- [3] 강상훈, 김철수, 김용재, 신형기, “연소법 및 산 분해법을 이용한 요오드의 화학적 분리에 관한 연구”, 대한방사선방어학회 추계학술발표회, 2005.05
- [4] Y. Muramatsu, S. Uchida, and Y. Ohmomo, "Determination of I-129 and I-127 in Soil and Trace Experiments on the Adsorption of Iodine on Soil", J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, Vol. 138(2), pp. 377-384, 1990
- [5] J. H. Chao, C. L. Tseng, C. J. Lee, C. C. Hsia, S. P. Teng, "Analysis of  $^{129}\text{I}$  in Radwaste by NAA", Appl. Radiat. and Isot., Vol. 51, pp. 137-143, 1999
- [6] Y. Bichsel and Urs Von Gunten, "Determination of Iodine and Iodate by Ion Chromatography with Post Column Reaction and UV/Visible Detection", Anal. Chem., Vol. 71, pp. 34-38, 1999
- [7] E. Albert and Jr. Symonds, "Absorption System for Radioactive Iodine", Engineering and Equipment, (TID-450, 16th Ed), DP-646, 1961
- [8] 최계천, 한선호, 지광용, “방사성폐기물 중의  $^{129}\text{I}$  정량을 위한 요오드의 분리 및 회수”, 한국 방사성폐기물학회 추계학술발표회, 2003.11
- [9] 최계천, 한선호, 지광용, 최기섭, “방사성폐기물