

Radioactivity Analysis of ^{55}Fe and ^{63}Ni in Dismantled Concrete

해체 콘크리트 폐기물에 포함된 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 방사능 분석

Mun Ja Kang, Kun Ho Chung, Sang Bum Hong, Geun Sik Choi and Chang Woo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

munkang@kaeri.re.kr

강문자, 정근호, 홍상범, 최근식, 이창우

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received August 29, 2006 / Approved December 7, 2006)

Abstract

Combined method of extraction chromatography and liquid scintillation analysis was established for determining ^{55}Fe and ^{63}Ni radioactivity in solid samples. Activated concrete wastes generated from dismantling KRR-2 were analysed. The sequential separation including precipitation and extraction chromatography resulted in the above 90% chemical recoveries of Fe. Above 62% recoveries of Ni were obtained by this procedure exception to 43.6 and 46.5% recoveries. The separation and counting procedure was also confirmed with spiked samples of known quantity. The measured and spiked quantity were agreed with the 3.7% and 0.7% variations in the ^{55}Fe and ^{63}Ni experiments, respectively. The radioactivities of ^{55}Fe in the dismantled concretes are shown from below MDA to maximum 362 Bq/g. The radioactivities of ^{63}Ni in all concrete samples are below MDA. The ^{63}Ni doesn't exist in dismantled concretes from KRR-2. The radioactivity of ^{55}Fe is decreased rapidly as the sampling depth is increased from the concrete surface.

Key words : ^{55}Fe , ^{63}Ni , dismantled concrete, extraction chromatography, LSC

요 약

추출크로마토그래피법과 액체섬광계수법을 이용하여 고체 시료중의 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 방사능을 측정할 수 있는 분석법을 확립하고 연구로 2호기의 해체시 발생되는 방사화된 콘크리트 폐기물을 분석하였다. 침전법과 추출크로마토그래피법으로 화학분리를 하면, 경우 Fe의 화학적 회수율은 대부분의 시료에서 90%이상이었으나 Ni의 회수율은 43.6과 46.5%를 나타낸 시료가 있으며 나머지는 62% 이상을 나타내었다. Spiked 시료를 이용하여 분리과정과 액체섬광계수법의 과정을 확

인한 결과 ^{55}Fe 의 경우는 3.7% 오차내의, ^{63}Ni 의 경우는 0.7% 오차내의 결과가 얻어졌다. 연구로 2호기의 해체 콘크리트 시료중 ^{55}Fe 방사능은 MDA이하의 값도 있으나 TC3시료의 경우는 362 Bq/g의 값이 얻어졌다. 그리고 ^{63}Ni 의 경우는 모든 시료에서 MDA이하 값이 얻어져 ^{63}Ni 이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 그리고 콘크리트 벽의 해체시 표면의 시료는 ^{55}Fe 의 방사능이 높다가 표면으로부터 깊은 시료일수록 ^{55}Fe 의 방사능이 급격히 줄어들었다.

중심단어 : ^{55}Fe , ^{63}Ni , 해체 콘크리트, 추출크로마토그래피법, 액체섬광계수법

I. 서론

방사성 핵종인 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 은 철과 니켈의 안정 동위원소가 방사화되어 생성되는 핵종으로 핵실험에 의해 환경 중에 존재할 수 있다. 핵실험의 경우는 무기 제작 물질과 주변 토양에 철이 포함되어 있어 이들의 방사화에 의해 핵실험 낙진이나 핵실험 주변 환경에 ^{55}Fe 가 포함되어 있을 가능성이 높다. 보고에 의하면 1961년과 1962년 사이에 있었던 지상 핵실험 결과로 환경중에 누출된 ^{55}Fe 가 2×10^{18} Bq로 예측되었다[1]. 뿐만 아니라 원자력시설을 구성하는 금속재질이나 콘크리트에도 철과 니켈이 포함되어 있으므로 원자력시설에서 발생하는 폐기물에도 이들 핵종이 포함되어 있을 가능성이 있다. 영국의 경우 Sellafield 재처리시설에서 발생하는 폐기물내의 ^{55}Fe 함량이 2×10^{10} Bq, ^{63}Ni 함량이 2.7×10^{11} Bq로 보고된 바 있다[2]. 그리고 원자력시설을 구성하는 콘크리트에는 철성분의 함량이 높으므로 원자력시설의 해체시 발생하는 콘크리트 폐기물에는 ^{55}Fe 함량이 높을 것으로 예상할 수 있다. 이렇듯 방사성 핵종인 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 의 분석은 원자력시설 발생 폐기물이나 원자력시설 해체 폐기물의 처리에 앞서 수행되어야 할 분석 항목이며 앞으로 방사성폐기물의 처분시 처분장 주변의 부지 환경에서도 모니터링 되어야 할 핵종이라 할 수 있다.

철의 방사성 동위원소는 ^{55}Fe 와 ^{59}Fe 가 존재하는데, ^{55}Fe 는 반감기가 2.74년이며 X-선 영역인 5.9 keV 에너지를 갖고 있다. ^{59}Fe 는 자연존재비가 0.3%로 매우 낮으며 ^{59}Fe 이 방사화된 것으로 반감기도 44.5일로 짧고 1099와 1292 keV의 감마에너지를 갖는다.

^{55}Fe 의 분리시 ^{59}Fe 도 공존하여 같이 분리되지만 에너지 차이로 구분이 가능하다. 니켈의 방사성 동위원소는 ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{65}Ni 가 존재하는데 ^{59}Ni 의 반감기는 7.6×10^4 년이며 X-선 영역인 6.9 keV 에너지를 갖고 있다. ^{63}Ni 은 반감기는 99년으로 길며 순수한 베타 핵종으로 65.9 keV의 에너지만 갖는다. ^{65}Ni 은 1116과 1482 keV의 감마에너지를 가지나 반감기가 2.5시간으로 매우 짧아 고려할 필요가 없다. 이와 같이 분석 대상이 되는 주요 핵종은 ^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{59}Ni 와 ^{63}Ni 인데 이 중에서 ^{59}Fe 는 감마에너지를 이용한 스펙트로메트리로 측정할 수 있다. 그리고 ^{55}Fe 와 ^{59}Ni 은 X-선 스펙트로메트리로 측정가능하나 검출한계가 높고 화학적 전처리가 필요하다. ^{59}Ni 와 ^{63}Ni 은 가속기 질량분석법으로 분석한 예가 보고되고 있으나 보편적인 방법은 아니다. 이러한 이유로 이들의 방사능 분석은 화학적 전처리를 거쳐 순수하게 분리한 후 낮은 에너지를 측정할 수 있는 액체섬광계수법을 사용하는 것이 보편적이다.

철과 니켈을 다른 핵종들과 화학적으로 분리하는 방법으로는 주로 용매추출법이 사용되었는데 철의 경우는 에테르나 케톤기가 있는 Diisopropyl ether, Diisobutyl ketone(DIBK)등의 용매가, 니켈의 경우는 Dimethylglyoxime(DMG)이 효과적인 것으로 알려져 왔다[3, 4]. 그러나 이들 용매추출법은 많은 양의 금속을 처리할 수 있으며 금속에 대한 선택성이 높은 용매를 선정하여 사용할 수 있는 반면 여러 번의 과정을 거쳐야 원하는 수준으로 분리를 할 수 있다. 이러한 이유로 최근에는 추출 크로마토그래피법을 이용한 화학분리 방법이 주를 이루고 있다. ^{63}Ni 의 분리를 위해 기존의 지지체 물질에 DMG를 코팅한

수지가 상용화되어 있으며 ^{56}Fe 의 경우는 기존의 TRU핵종의 분리에 사용하는 수지가 이용되나 처리할 수 있는 금속의 양이 적고 선택성도 상대적으로 낮은 단점이 있다[5, 6].

본 연구에서는 철과 니켈의 분리에 효과적인 용매인 DIBK와 DMG를 추출 크로마토그래피법에 적용시켜 시료에서 철과 니켈을 분리하고 이들 분리된 원소를 액체섬광계수법을 이용하여 ^{56}Fe 와 ^{63}Ni 의 방사능을 측정하는 방법을 정립하고 [7, 8] 이들 방법을 이용하여 서울 공릉동에 위치한 연구로 2호기 해체시 얻어지는 방사화된 콘크리트 시료중의 ^{56}Fe 와 ^{63}Ni 방사능을 분석하였다.

II. 실험

가. 시약 및 용액

실험에 사용된 산/염기 용액은 시약급 원액을 희석하여 제조한 것이며 희석과 제조에 사용된 탈염수는 초순수제조기 (Millipore사 Alpha-Q)에 통과시킨 증류수를 사용하였다. Fe, Ni, Co 담체는 농도 1000 ppm 표준용액을 사용하였다.

DMG 수지는 DMG (Acros사, 99%이상) 3g을 아세톤 100 ml에 녹인 후 여기에 Pre-filter 물질 (Eichrom사, 100-150 μm) 10 g을 넣어 제조하였다. 이때 비이커는 가열판(hotplate)에서 40 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 교반자석을 사용하여 교반시켰다. 그리고 비이커 위쪽에서 IR 램프로 쬐어주면서 아세톤을 서서히 증발시켰다. 비이커에서 아세톤 냄새가 나지 않을 때까지 증발시킨 후 제조된 수지를 오븐에서 40 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하여 2시간 건조시켜 사용하였다. DIBK 수지는 Pre-filter 물질 10 g을 비이커에 넣은 후 DIBK (Aldrich사, 60%) 10g을 섞어서 제조하였는데 Pre-filter 물질에 DIBK를 한방울씩 떨어뜨려서 유리막대로 잘 섞어야 하며 이 과정을 반복하였다[9].

나. 교정용 시료

^{56}Fe 에 대한 계측기의 효율을 계산하기 위해 Table 1과 같이 교정용 시료를 제조하였다. 이때 ^{56}Fe 표준선원 용액은 0.1 M HCl용액에 녹인 FeCl_3 형태의 것으로 비방사능은 1116 Bq/g (Amersham사, 기준일 2006년 3월 20일)이다. 그리고 ^{63}Ni 의 교정용 시료 제조 결과도 Table 2에 나타내었다. ^{63}Ni 표준선원 용액

Table 1. Preparation of samples for ^{56}Fe calibration.

Sample	Mass of ^{56}Fe STD solution (g)	Radioactivity of ^{56}Fe (Bq)	Volume of 2 M H_3PO_4 (ml)	Volume of scintillator (ml)
Fe-1	0.0987	107	0.0	17.9
Fe-2	0.0986	107	0.2	17.7
Fe-3	0.0993	107	0.5	17.4
Fe-4	0.0989	107	1.0	16.9
Fe-5	0.0985	107	2.0	15.9
Fe-6	0.0987	107	2.5	15.4
Fe-7	0.0996	108	3.0	14.9
Fe-8	0.0986	107	3.5	14.4

Table 2. Preparation of samples for ^{63}Ni calibration.

Sample	Mass of ^{63}Ni STD solution (g)	Radioactivity of ^{63}Ni (Bq)	Volume of 1.2 M HCl (ml)	Volume of scintillator (ml)
Ni-1	0.0991	394	0.0	17.9
Ni-2	0.0996	396	0.2	17.7
Ni-3	0.0984	391	0.5	17.4
Ni-4	0.0985	392	1.0	16.9
Ni-5	0.0983	391	2.0	15.9
Ni-6	0.0984	391	2.5	15.4
Ni-7	0.0989	393	3.0	14.9
Ni-8	0.0984	391	3.5	14.4

은 0.1 M HNO₃ 용액에 NiCl₂ 형태의 것으로 비방사능이 3981 Bq/g (Amersham사, 기준일 2006년 3월 20일)인 것을 사용하였다. ⁵⁵Fe 용 시료에 사용한 섬광계는 Ultima Gold AB (Packard사)이며 ⁶³Ni 용 시료에 사용한 섬광계는 Gold Star (Meridian사)이었다.

다. 콘크리트의 용해 및 침전

100 ml 테프론 비이커를 시료수만큼 준비하고 추가로 2개를 준비하였다. 시료용 비이커에는 콘크리트 시료 0.25 g을 넣고 정확한 무게는 기록해 두었다. 추가 비이커중 한개는 Spiked 시료로 콘크리트를 0.25 g 측정해 넣고 남은 비이커 한 개는 Blank 용으로 사용하였다. Spiked 시료와 다른 시료 비이커에는 Ni 담체 1 ml을 정확히 첨가하고 Blank 시료에는 Fe 담체와 Ni 담체를 각각 1 ml씩 넣었다. 그리고 Spiked 시료에는 ⁵⁵Fe와 ⁶³Ni 표준선원의 희석용액을 각각 1 g씩 첨가하고 무게를 기록해 두었다. 사용한 ⁵⁵Fe 희석용액의 비방사능은 22.3 Bq/g이었고 ⁶³Ni 희석용액의 비방사능은 79.6 Bq/g이었다. 시료 비이커에 왕수 20 ml을 첨가하고 가열판에서 (60℃ 정도) 시계유리를 덮고 2시간정도 가열하여 콘크리트를 녹여 내었다. 녹여낸 용액은 원심분리 튜브에 옮겨서 3000 rpm에서 5분동안 원심분리하였다. 원심분리한 상층액은 50 ml 부피 플라스크에 옮기고 남은 콘크리트 잔유물은 왕수로 다시 한번 녹인 후 원심분리하여 부피 플라스크에 추가하였다. 상층액을 모은 부피 플라스크는 나머지 부피를 8 M HCl로 채웠다. 이 용액을 새로운 비이커에 옮긴후 정확히 1 ml을 취해 PE vial에 옮기고 증류수로 20 ml 되도록 희석하였다 (안정 Fe/Ni 분석을 위한 Fe/Ni-initial).

위의 과정에서 남은 49 ml의 용액에 부피 플라스크를 행군 용액을 추가하여 모두 증발건고시켰다. 그리고 건고물은 8 M HCl 2 ml로 녹인후 원심분리 튜브에 옮겼다. 여기에 진한 암모니아 용액을 넣어 갈색 침전이 생기는 것을 확인하였는데 침전이 생성되는 것은 pH 4~5이다. 초기에는 진한 암모니아 용액을 0.5 ml씩 첨가하면 갈색침전이 생성되었다가 소멸되는 상태였다가 암모니아 용액을 추가로 넣으면 침전이 소멸되지 않고 소량 생겼다. 이때부터는 20%

암모니아 용액을 1~2 방울씩 조심스럽게 넣으면서 pH를 확인하였다. pH가 5 이상이 되면 원심분리를 실시하여 상층액과 침전을 분리하였다. 이때 상층액에 노란색이 진하게 남아 있으면 암모니아 용액을 추가로 가하여 침전을 분리하였다.

라. Fe 분리 및 시료 제조

“다”의 침전 과정에서 얻어진 침전을 진한 HCl 4 ml로 녹이고 8 M HCl 10 ml을 추가하였다. 음이온교환과 추출 크로마토그래피법을 위해서는 컬럼을 제작하여 사용하였는데, 컬럼은 용액을 담는 상부 (D2.7×H8.0 cm)와 분리용 매질을 채우는 하부 (D0.9×H9.3 cm)로 구성되며 유리 재질로 제작하였다. 컬럼의 충전과 용액의 용출은 인위적으로 유량을 조절하지 않았고 중력에 의해서만 되도록 하였다. 준비된 컬럼에 음이온교환수지 (Bio-RAD사, AG 1-XB)를 5 cm 높이로 채우고 8 M HCl로 컨디션닝한 후 침전을 녹인 용액을 칼럼에 통과시켰다. 8 M HCl 20 ml을 칼럼에 통과시킨 후 8 M HNO₃ 20 ml로 Fe를 용출시켰다. 용출된 용액은 증발건고 후 9M HCl 5 ml로 녹였다. 그리고 제조된 DIBK 수지로 칼럼을 준비하고 9 M HCl로 컨디션닝하였다. 증발건고후 산으로 녹인 용액을 칼럼에 넣은 후 9 M HCl 10 ml을 통과시킨 후 증류수 10 ml로 Fe를 용출시켰다. 용출시킨 용액은 50 ml 부피 플라스크에 넣고 남은 부피를 8 M HCl로 채웠다. 그리고 이 용액을 비이커에 옮긴 후 정확히 1 ml을 취해 PE vial에 넣고 증류수로 20 ml로 희석하였다 (안정 Fe 분석을 위한 Fe-final)

위의 과정에서 비이커에 남은 용액 49 ml을 증발건고시키고 왕수 몇 방울을 떨어뜨린 후 다시 증발건고시켰다. 2 M H₃PO₄ 1 ml로 건고물을 녹인후 계속 용 20 ml vial에 옮기고 증류수 2ml을 추가하였다. 이때 용액의 색이 무색으로 되지 않으면 2 M H₃PO₄을 0.5 ml씩 추가하여 무색이 되도록 하고 전체 용액은 3 ml이 넘지 않도록 하였다. 그리고 Gold AB 섬광계 15 ml을 넣어 혼합하였다.

마. Ni 분리 및 시료 제조

“다”의 침전 과정에서 분리한 상층액에 1 M

sodium citrate용액 1 ml 첨가하고 1%암모니아 용액으로 pH가 8이 되도록 하였다. 제조한 DMG 수지에 1% 암모니아 용액을 넣어 컬럼에 4 cm 높이로 채우고 1% 암모니아 용액을 흘린 후 pH 8로 조절한 상층액을 넣었다. 이때 컬럼의 윗부분이 핑크색으로 변하는 것을 확인하고 1% 암모니아 용액 10 ml을 추가하였다. 그리고 6 M HCl 10 ml로 Ni을 용출시켰다. (Co 존재시에는 용출시킨 용액에 1000 ppm Co 담체를 정확히 1 ml을 넣고 증발건고시킨 후 건고물은 9 M HCl 5 ml로 녹였다. 그리고 음이온교환수지 (Bio-RAD사, AG 1-XB) 칼럼을 3 cm 높이로 준비하여 9 M HCl로 컨디션닝하고 Ni 용출 용액을 넣었다. 9 M HCl 5 ml로 행군후 용출된 시료와 행군용액 모두를 50 ml 부피플라스크에 옮기고 나머지는 9 M HCl용액으로 채운다.) 50 ml 부피 플라스크의 용액을 비이커에 옮기고 정확히 1 ml 취해 PE vial에 넣고 증류수로 20 ml로 희석하였다 (안정 Ni 분석을 위한 Ni-final).

위의 과정에서 비이커에 남은 용액 49 ml을 증발건고시킨 후 건고물을 1.2 M HCl 1 ml로 녹인후 계측용 vial로 옮기고 증류수 2ml을 첨가하였다. 이때 건고물이 완전히 녹지 않을 경우 1.2 M HCl을 0.5 ml 씩 추가로 첨가하여 녹이되 증류수 포함하여 총부피

는 3 ml이 넘지 않아야 한다. 그리고 Gold Star 섬광제 15 ml을 첨가하고 혼합하였다.

바. 화학농도 및 방사능 분석

용액에 포함된 Fe, Ni, Co 안정원소 분석은 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기를 이용하였고 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 방사능 계측은 액체섬광계수기 (WALLAC사, 1220 Quantulus)를 이용하여 실시하였다. 액체섬광계수기의 계측시 계측시간은 50분으로 하여 3회 측정하였다.

이와 같이 콘크리트 시료에 대한 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 의 분리와 계측의 전체과정을 Fig. 1에 정리하였다.

III. 결과 및 논의

가. 계측효율

^{55}Fe 의 일정한 방사능에 2 M H_3PO_4 의 함량을 변화시켜 소광 정도를 달리한 일련의 시료를 제조하고 이들을 계측하여 시료의 SQP(E)값과 계측치(cpm)을 얻었다. 계측치와 알고 있는 방사능으로부터 효율을 계산하여 Fig. 2와 같이 SQP(E)에 대한 효율그래프를 얻었다. 시료에 2 M H_3PO_4 를 첨가하지 않은 시료의 경우 SQP(E)는 최대값으로 867이었고 이때 효율은 57.8% 이었다. 2M H_3PO_4 를 3.5 ml 첨가한 경우 SQP(E)는 808이었고 효율은 42%로 가장 낮은 값이 얻어졌다. 이들 데이터를 2차 함수에 맞추어 효율보정식을 구하면 $y = -0.001998x^2 + 3.611x + 1571$ 가 얻어졌고 이때 $R^2 = 0.9999$ 이었다. ^{63}Ni 의 효율그래프를 얻은 결과는 Fig. 3에 나타내었다. ^{63}Ni 의 일정

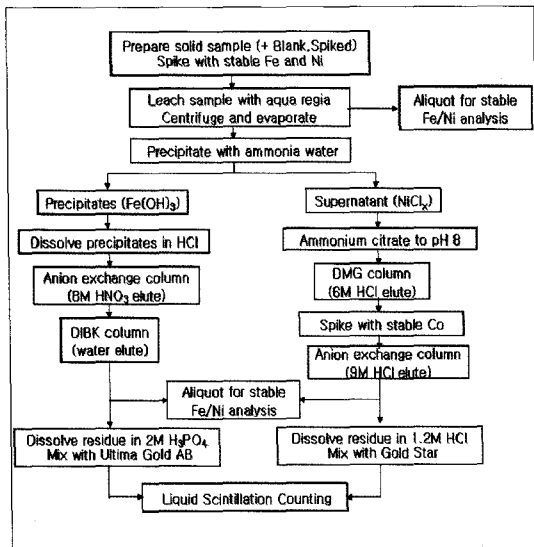


Fig. 1. A Schematic diagram of separation and purification for determination of ^{55}Fe and ^{63}Ni .

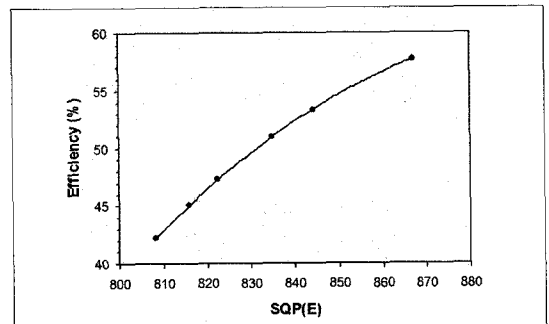


Fig. 2. Efficiency curve for ^{55}Fe calibration.

한 방사능에 소광 정도를 달리하기 위해 1.2 M HCl의 함량을 변화시켰다. 시료에 1.2 M HCl을 첨가하지 않은 시료의 경우가 SQP(E)는 최대값으로 842이었고 이때 효율은 63.4% 이었다. 1.2 M HCl을 3.5 ml 첨가한 경우는 SQP(E)는 780이었고 효율은 50.9%로 가장 낮은 값이 얻어졌다. 이들 데이터를 2차 함수에 맞추어 효율보정식을 구하면 $y = -0.0005660x^2 + 1.116x - 475.2$ 가 얻어졌고 이때 $R^2 = 0.9999$ 이었다. 이들 식을 이용하면 계측시료의 SQP(E)값으로부터

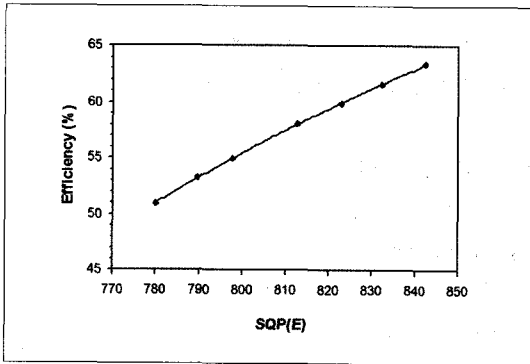


Fig. 3. Efficiency curve for ⁶⁰Ni calibration.

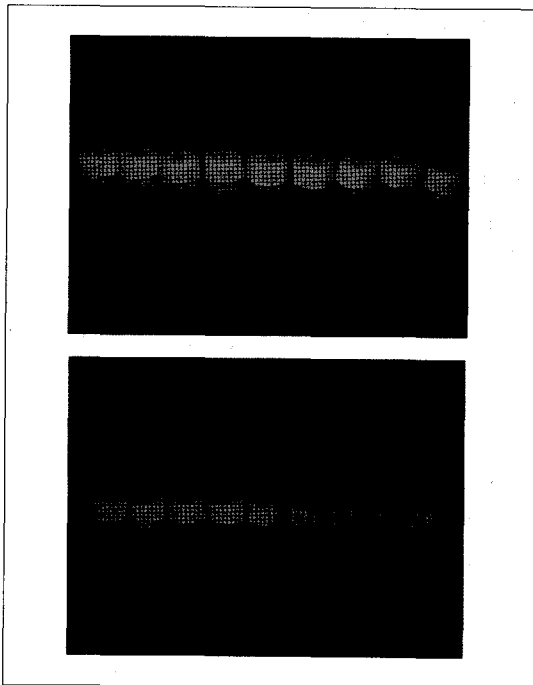


Fig. 4. Photograph for the color change of different Fe-content samples (upper : dissolve Fe with distilled water, lower : dissolve Fe with 2 M H₃PO₄).

계측효율이 얻어진다.

나. Fe의 색 소광 (Color Quenching)

Fe 원소는 용액에서 농도가 낮을 경우 노란색에서 농도가 높을 경우는 붉은 색을 띠게 된다. 이들 색을 띠는 용액을 섬광체와 섞게 되면 계측 시료 전체가 색을 띠며 이 색에 의해 색 소광 현상이 일어나 정확한 계측값을 얻을 수 없다. 그래서 Fe 원소의 색을 없애기 위해 인산용액을 사용하게 되는데 인산용액이 과량 첨가되게 되면 섬광체와 혼합이 잘 이루어지지 않거나 시료의 산도가 높아질 수 있어 적정량의 인산 첨가가 요구된다. Fe 원소 함량에 대한 적정량의 인산을 확인하기 위한 기초 실험을 실시하였고 이들 결과를 사진 (Fig. 4)으로 나타내었다. 사진 위쪽의 시료들은 Fe의 함량을 2, 4, 5, 8, 12, 20, 50, 100, 200 mg으로 증가시키면서 이를 3 ml의 증류수로 녹인 후 15 ml의 섬광체를 혼합한 것이며 사진 아래쪽의 시료들은 같은 Fe 함량에 2 M H₃PO₄ 1 ml과 증류수 2 ml로 녹인 후 섬광체를 혼합한 시료이다. 사진에서 볼 수 있듯이 증류수로만 녹인 시료는 Fe 함량 8 mg 시료부터 노란색을 띠기 시작하여 Fe 함량이 높아지면 점점 색이 진해짐을 알 수 있다. 2 M H₃PO₄를 첨가한 시료는 Fe 함량이 100 mg 정도 되어야 색을 띠기 시작함을 알 수 있다. 이들 시료를 모두 계측하여 소광정도 SQP(E)를 얻어 이들 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 증류수 시료의 경우는 Fe 원소 함량이 0 mg 일때 SQP(E)값이 822 이다가 Fe 함량이 증가할수록 SQP(E)값이 급격히 떨어져서 Fe 함량이 200 mg이

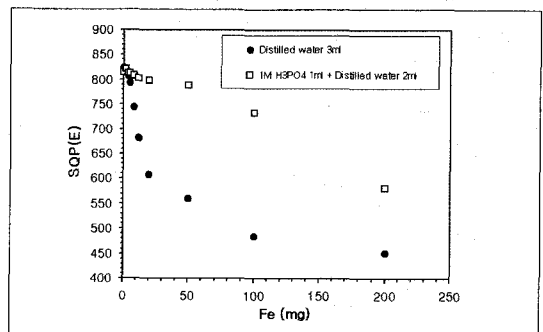


Fig. 5. Variation of SQP(E) in scintillation samples with increasing Fe amount.

된 경우는 450이 되었다. 반면 2 M H₃PO₄을 첨가한 시료의 경우는 Fe함량이 0에서 50 mg일때까지는 SQP(E)값이 820에서 786사이의 값으로 유지되었다가 Fe함량이 그 이상이 되면 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 그리고 Fe 함량 0인 SQP(E)값과 비교해서 3% 내에 SQP(E)값이 존재하는 Fe의 함량은 20 mg으로 이 정도의 Fe 함량의 경우는 첨가하는 인산으로 색에 의한 소광의 감소를 우려하지 않아도 되겠다.

다. 분리과정의 회수율

Fe와 Ni의 분리 전체과정에 대한 회수율은 시작단계인 콘크리트 용해 용액 (Fe/Ni-initial)과 최종단계 후의 용액 (Fe-final, Ni-final)에 포함되어 있는 안정 동위원소 Fe와 Ni의 농도를 측정하여 비교함으로써 구하였다. 회수율 계산시에는 Fe/Ni-initial 용액 50 ml에서 안정동위원소 분석을 위해 1 ml의 용액이 제외되고 나머지 49 ml로 최종단계까지 실험이 진행되므로 이에 대한 보정이 필요하다. 본 실험에서 2차에 걸쳐 실시한 해체 콘크리트 시료에 대한 Fe와 Ni 분리과정의 회수율을 Table 3과 4에 정리하였다. Fe/Ni-initial 용액에 포함된 Fe는 시료에 따라 함량이

적은 경우는 3.4 µg/ml인 시료도 있으나 대부분 39 ~ 63 µg/ml 사이의 농도였고 Fe-final 용액의 Fe 함량도 Fe/Ni-initial 용액의 값에 가까운 값이었다. Fe 분리과정에서는 I-Blank 시료만 제외하고는 모든 시료에서 회수율이 92%를 넘음을 알 수 있다. Table 4에서 볼 수 있듯이 Fe/Ni-initial 용액중의 Ni 함량은 담체로 첨가해준 Ni농도와 비슷하여 해체 콘크리트에는 Ni 원소는 거의 포함되어 있지 않음을 알 수 있다. Ni의 경우는 I-TC22와 II-TC4 시료는 43.6과 46.5%의 회수율을 나타내었고 나머지 시료는 62% 이상의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Fe를 수산화물로 침전시켜 Ni과 분리하는 과정에서 용액중의 Ni도 Fe와 함께 침전되는 것에 의한 것으로 생각된다. 특히 시료중 Fe의 함량이 높아 다량의 침전이 생성될 때 공침될 수 있는 Ni의 양이 많아져 Ni의 회수율이 낮아질 가능성이 높다. Table 3과 4에서도 10개의 시료중 II-1311의 경우 Fe의 함량이 낮은데 Ni의 회수율은 93.2%로 가장 높은 값이 얻어졌다. 뿐만 아니라 침전분리시 용액의 pH 조절이 매우 중요한데, 침전의 완료 단계에서는 희석 암모니아 용액 1방울만으로도 pH값이 2정도 증가하여 종말점을 조절하는데

Table 3. Recovery of Fe from Fe-initial and Fe-final solutions.

Sample	Concentration of Fe-initial solution (µg/ml)	Concentration of Fe-final solution (µg/ml)	Recovery (%)
I-Blank	1.1	0.8	71.3
I-TC22	49.1	46.7	93.2
I-TC21	48.8	46.9	94.2
I-TC8	51.3	49.5	94.6
I-TC7	48.5	47.4	95.8
I-TC6	59.0	55.4	92.0
I-Spiked	44.0	41.8	93.1
II-Blank	1.0	1.0	98.0
II-TC5	61.5	62.8	100.1
II-TC4	38.8	38.3	96.7
II-TC3	62.9	60.4	94.1
II-1311	56.5	57.7	100.1
II-1054	3.4	3.4	98.0
II-Spiked	58.1	56.0	94.5

* Recovery(%) = $\frac{\text{final conc.}}{\text{initial conc.}} \times \frac{49}{50} \times 100$

Table 4. Recovery of Ni from Ni-initial and Ni-final solutions.

Sample	Concentration of Ni-initial solution (µg/ml)	Concentration of Ni-final solution (µg/ml)	Recovery (%)
I-Blank	1.04	0.72	67.9
I-TC22	0.99	0.44	43.6
I-TC21	0.99	0.86	85.1
I-TC8	1.00	0.88	86.2
I-TC7	1.01	0.64	62.1
I-TC6	1.02	0.73	70.1
I-Spiked	1.01	0.71	68.9
II-Blank	1.01	0.71	68.9
II-TC5	0.97	0.79	79.8
II-TC4	0.99	0.47	46.5
II-TC3	0.98	0.82	82.0
II-1311	1.00	0.81	79.4
II-1054	1.01	0.96	93.2
II-Spiked	1.02	0.85	81.7

* Recovery(%) = $\frac{\text{final conc.}}{\text{initial conc.}} \times \frac{49}{50} \times 100$

어려움이 있었다. 침전 완료후 측정된 용액의 pH값을 살펴보면 I-Blank, I-TC22, I-TC7, I-Spiked, II-Blank, II-TC4의 경우는 pH가 6.5와 7.5사이의 값이었고 나머지 시료의 경우는 pH가 4.5와 5.5사이의 값이었다. 이들 결과와 회수율 결과를 연관시켜 보면 침전시 pH가 7부근으로 유지된 경우는 회수율이 70% 미만의 값이고 pH가 5부근으로 유지된 경우는 회수율은 70% 이상이 얻어졌음을 알 수 있다. 그러므로 니켈의 회수율을 증가시키기 위해서는 Ni의 분리를 단계별로 확인하여 문제점을 개선해야 하겠으며 그 중 침전과정에서의 주의를 필요하다 하겠다. 그리고 분리전 콘크리트 시료에 대해 Co 농도 분석을 실시한 결과 모든 시료에 대해 0.01 μg/ml로 나타나 Co도 거의 포함되어 있지 않음을 알 수 있었다.

라. 방사능의 계산

시료의 계측치로부터 방사능은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$Activity(Bq/g) = \frac{(C_{sam} - C_{BK})}{60} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{m} \times \frac{100}{R} \times DF$$

그리고 백그라운드 시료의 계측치로부터 최소검출가능농도(MDA)를 다음 식으로 계산하였다.

$$MDA(Bq/g) = \left\{ \frac{4.65 \times \sqrt{C_{BK} \times t}}{60 \times t} \right\} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{m} \times \frac{100}{R} \times DF$$

여기서 C_{sam} = 시료의 cpm

C_{BK} = 백그라운드의 cpm

E = 계측효율

m = 시료무게

R = 화학적 회수율

$DF = \exp(\ln 2 \times \Delta t/t)$ (t =반감기, $\Delta t = t_{\text{계측}} - t_{\text{시료채취}}$)

마. ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 방사능

해체 콘크리트 시료에 포함된 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 의 방사능 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. ^{55}Fe 의 결과에서 볼 수 있듯이 II-1311과 II-1054의 시료의 경우는 MDA 이하의 값이 얻어졌으나 II-TC3의 경우는 361 Bq/g의 높은 값이 얻어졌다. Spiked 시료의 경우 I-Spiked는

첨가한 추적자의 농도가 21.0 Bq/g 이었는데 결과로 얻어진 방사능은 21.8 Bq/g으로 3.7%범위에 있으며, II-Spiked 시료는 21.1 Bq/g 이 얻어져 0.4% 범위로 매우 잘 맞음을 알 수 있다. Table 5에 있는 ^{63}Ni 의 방사능을 살펴보면 모든 시료에서 MDA이하 값이 얻어져 해체 콘크리트에는 ^{63}Ni 이 존재하지 않음을 알 수 있고 Spiked 시료의 경우 첨가한 추적자의 방사능은 79.6 Bq/g 이었으며 분석결과 얻어진 방사능은 79.0과 79.6의 값으로 매우 잘 맞음을 알 수 있다.

이들 결과와 함께 서울시 공릉동에 위치한 연구로 2호기의 해체작업을 하는 연구터으로부터 시료채취 위치, 즉 해체작업시 콘크리트벽의 깊이를 확인하여 해체 콘크리트 벽의 깊이별 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 방사능을 그래프로 나타내 보았는데 그 결과는 Fig. 6과 같다. 시료는 콘크리트벽 내부면에서부터 30, 40, 50, 60, 70, 80, 210, 220 cm 깊이에서 채취한 것으로 내부면에서 30 cm에 위치했던 시료에는 ^{55}Fe 방사능이 362 Bq/g 이었고 40 cm 위치했던 시료는 44 Bq/g이었으며 깊이가 깊어질수록 ^{55}Fe 방사능은 급격히 낮아져 70 cm 이후

Table 5. Radioactivity of ^{55}Fe and ^{63}Ni in concrete samples.

Sample	Radioactivity of ^{55}Fe (Bq/g)	Spiked radioactivity of ^{55}Fe (Bq/g)	Radioactivity of ^{63}Ni (Bq/g)	Spiked radioactivity of ^{63}Ni (Bq/g)
I-Blank	<0.035		<0.042	
I-TC22	0.20±0.05		<0.243	
I-TC21	0.45±0.06		<0.121	
I-TC8	2.03±0.11		<0.124	
I-TC7	5.25±0.17		<0.175	
I-TC6	10.66±0.25		<0.152	
I-Spiked	21.77±0.17	21.0	79.02±0.31	79.6
II-Blank	<0.024		<0.039	
II-TC5	22.48±0.35		<0.130	
II-TC4	43.76±0.45		<0.221	
II-TC3	361.73±1.48		<0.125	
II-1311	<0.126		<0.133	
II-1054	<0.097		<0.113	
II-Spiked	21.08±0.15	21.0	79.57±0.29	79.6

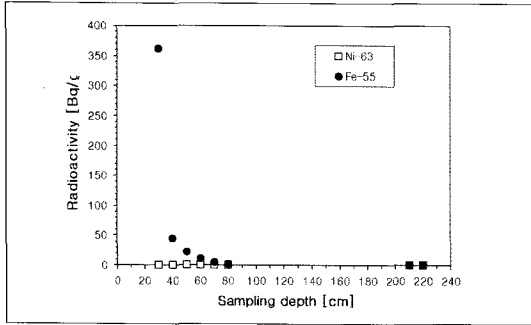


Fig. 6. Variation of radioactivity of ^{55}Fe and ^{63}Ni with sampling depth of the concrete.

에는 5 Bq/g 의 값이었다가 220 cm 에서는 방사능이 거의 없음을 알 수 있었다. 반면 콘크리트의 깊이에 관계없이 ^{63}Ni 방사능은 거의 없음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

고체 시료중의 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 방사능을 분석할 수 있는 추출크로마토그래피법과 액체섬광계수법을 확립하고 이를 이용하여 서울시 공릉동에 위치한 연구로 2호기의 방사화된 콘크리트 폐기물을 분석하였다. 침전법과 추출크로마토그래피법으로 시료를 분리한 경우 Fe의 화학적 회수율은 대부분의 시료에서 90% 이상이였으나 Ni의 회수율은 43.6과 46.5%를 나타낸 시료가 있으며 나머지는 62% 이상을 나타내었다. Ni의 회수율은 철의 침전량과 침전시 용액의 pH에 의해 영향을 받는 것으로 예상되며 Ni의 분리단계를 확인하고 개선해야 할 필요가 있겠다. Spiked 시료를 이용하여 분리과정과 액체섬광계수법의 계측과정을 확인한 결과 ^{55}Fe 의 경우는 3.7% 오차 범위내에서, ^{63}Ni 의 경우는 0.7% 오차 범위내에서 잘 일치하는 결과가 얻어졌다. 연구로 2호기 해체 콘크리트 시료중 ^{55}Fe 방사능은 MDA이하의 값도 있으나 II-TC3 시료의 경우는 362 Bq/g의 높은 값이 얻어졌다. 그리고 ^{63}Ni 의 경우는 모든 시료에서 MDA이하 값이 얻어져 해체 콘크리트에는 ^{63}Ni 이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 그리고 연구로의 해체시 콘크리트 벽의 표면 시료는 ^{55}Fe 방사능의 농도가 높다가 깊이가 깊은 시료일수록 ^{55}Fe 의 방사능이 급격히 줄어들음을 알 수 있다. 그리고 이들 연구 결과와 경험을 활용하여 난분

석 핵종인 ^{55}Fe 와 ^{63}Ni 의 방사능 분석법의 단순화하고 절차화하는 것이 필요하며 해체 콘크리트외에 폐수지, 폐슬러지나 지하수 등의 시료에 대한 적절한 분석법의 개선도 이루어져야 하겠다.

참고문헌

- [1] P. E. Warwick, et al, "The Uptake of Iron-55 by Marine Sediment, Macroalgae, and Biota Following Discharge from a Nuclear Power Station" Environ. Sci. Technol., 35, pp. 2171-2177 (2001)
- [2] BNFL Annual Report "Discharges and Monitoring of the Environment in the UK" (2001)
- [3] J. M. Nielsen, The chemistry of iron, NAS-NS 3017, National Academy of Sciences, National Research Council (1960)
- [4] L. J. Kirby, The chemistry of nickel, NAS-NS 3051, National Academy of Sciences, National Research Council (1961)
- [5] Eichrom Technologies, Inc., Analytical Procedures, "Nickel 63/59 in water" NIW01 Rev. 1.2 (2003)
- [6] Eichrom Technologies, Inc., Analytical Procedures, "Iron-55 in water" FEW01 Rev. 1.0 (2001)
- [7] P. E. Warwick and I. W. Croudace, "Separation of Iron-55/59 from Fission and Activation Products using a Di-isobutylketone-based Extraction Chromatographic Materials", Environmental Radiochemical Analysis II, Special publication 291, pp. 417(2003)
- [8] D. F. Williams, G. D. O'Kelly. and J. B. Knauser. "Flowsheet for Recovery and Purification of ^{63}Ni ", Radiochim. Acta., 64, pp. 49-55(1994)
- [9] P. E. Warwick and I. W. Croudace, "Isolation and quantification of ^{55}Fe and ^{63}Ni in reactor effluents using extraction chromatography and liquid scintillation analysis", Analytica Chimica Acta, 567, pp277-285(2006)