

Determination of ^{129}I in simulated radioactive wastes using distillation technique

중류법을 이용한 모의 방사성폐기물 중 ^{129}I 의 정량

Ke Chon Choi¹⁾, Byung Cheol Song, Sun Ho Han, Yong Joon Park and Kyuseok Song

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero, Yuseong, Daejeon, Korea

최계천¹⁾, 송병철, 한선호, 박용준, 송규석

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

(Received June 07, 2011 / Revised August 12, 2011 / Approved September 07, 2011)

Abstract

It is clarified in the radioactive waste transfer regulation that the concentration of radioactive waste for the major radio nuclide has to be examined when radioactive waste is guided to the radioactive waste stores. In case of the low level radioactive waste sample, the analytical results of radioactive waste concentration frequently show a value lower than minimum detectable activity (MDA). Since the MDA value basically depends on the amount of a sample, background value, measurement time, counting efficiency, and etc, it would be necessary to increase a sample amount with a intention of minimizing MDA. In order to measure a concentration of ^{129}I in low and medium level radioactive waste, ^{129}I was collected by using a distillation technique after leaching the simulated radioactive waste sample with a non-volatile acid. The recovery of ^{129}I measured was compared with that measured with column elution technique which is a conventional method using an anion-exchange resin. The recovery of inactive iodide by using the distillation method and column elution were found as $86.5 \pm 0.9\%$ and $87.3 \pm 2.7\%$, respectively. The recovery and MDA value calculated for distillation technique when 100 g of extracted solution of ^{129}I was taken, were found to be $84.6 \pm 1.6\%$ and 1.2×10^{-4} Bq/g, respectively. Consequently, the proposed technique with simplified process lowered the MDA value more than 10 times compared to the column elution technique that has a disadvantage of limited sampling amount.

Key words : ^{129}I , Radioactive waste, MDA, Distillation technique, Recovery

요 약

방사성폐기물이 처분장에 인도 될 때 주요 방사성 핵종의 방사능 농도를 규명 하도록 방사성폐기물 인도 규정에 명시되어 있다. 저준위 방사성폐기물 시료의 경우 측정된 방사능 농도가 최소검출 방사능 농도(MDA: Minimum detectable activity) 이하의 값을 나타낼 경우가 많으며, MDA는 시료의 양, 바탕 값, 측정시간 및 계측효율 등에 따라서 달라지므로 MDA를 낮추기 위하여 가능한 많은 양의 시료를 취할 필요가 있다. 모의 잡고체 시료에 첨가된 요오드의 회수율을 결정하기 위한 방법으로서 모의 시료 중 비 방사성 요오드를 비휘발성 산으로 침출시킨 후 침출액을 직접 증발시키는 방법과 음이온 교환수지를 이용하

1) Corresponding Author. E-mail : nkcchoi@kaeri.re.kr

여 I^- 를 흡착하여 분리하는 칼럼용리방법으로 측정하여 회수율을 비교한 결과, 증류법과 칼럼용리방법의 회수율은 각각 $86.5 \pm 0.9\%$, $87.3 \pm 2.7\%$ 로 나타났다. 증류법에 의한 모의 방사성 시료 중 ^{129}I 요오드의 회수율 및 MDA는 $84.6 \pm 1.6\%$, 1.2×10^{-4} Bq/g로 각각 나타났으며, 분리공정을 단순화하고 많은 양의 시료를 취함으로써, 칼럼용리 방법의 단점을 보완하고 10배 이상 MDA를 낮출 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

중심단어 : ^{129}I , 방사성폐기물, 최소검출 방사능 농도, 증류법, 회수율

I. 서 론

방사성폐기물의 처리 처분과 관련하여, 방사성 및 생물학적 독성과 핵종의 반감기, 비파괴 방법으로 측정이 곤란한 α , β 방출핵종 등 규제핵종 선정기준을 마련하고 이에 대한 규제를 강화하고 있다. 국내에서도 원전 및 기타 핵시설로부터 다양한 형태로 배출되고 있는 방사성폐기물의 운반 및 처분과 관련하여 규제가 예상되는 대상 핵종을 선정하고 α , β 방출핵종에 대한 농도 예측과 검증방법에 관한 연구가 진행되고 있다. 특히, 규제 핵종으로 예상되는 몇몇 원소들 중에서 ^{129}I 의 경우 방사성폐기물 저장소의 반입 농도 하한치를 매우 낮게 설정하여 엄격하게 규제하고 있다.

환경시료나 폐기물에 함유되어있는 ^{129}I 의 양은 극히 미량으로 추정되며, 특히 방사성폐기물의 경우 핵물질이나 기타 여러 가지의 핵분열생성물질들이 함유되어 있다. 이러한 원소들은 ^{129}I 의 γ 혹은 β 선의 방사능 측정에 영향을 줄 수 있기 때문에 요오드를 선택적으로 분리, 회수하는 시료의 전처리 과정이 선행되어야 한다.

동위원소를 이용하는 의료계 및 산업계에서 배출되는 폐기물의 경우, 철제류를 비롯한 금속류와 유리와 같은 비금속, 페펠터 그리고 작업복 및 장갑류 같은 잡고체류 등 다양한 형태로 배출되고 있으며 유형에 따라 각각 시료 전처리방법을 다르게 적용해야 한다. 요오드의 분리를 위한 환경 및 방사성폐기물 시료의 전처리 방법에는 주로 알칼리 용융법[1], 요오드의 휘발을 이용한 증류법[2], 이온교환수지[3] 및 활성탄 흡착법[4] 등이 흔히 사용하는 방법이다. 일반적으로 시료의 형태가 가용성일 경우 산 용해에 의한 분리방법을 선택할 수 있으나, 환경이나 원전 등에서 배출되고 있는 방사성 폐기물은 대부분 난용성으로서 산에 의한 용해가 어렵기 때문에 혼합산 침출법이나 알칼리 용융 법을 이용하여 전 처리한 후 요오드 이온(I^-)을 분리하는 방법을 이용한다. 특히 환경시료의 경우, 농도가 매우 낮기 때문에 가능한 많은 양의 시료를 취하여 포집 분리한 후 산 침출법이나 저온 농축하는 방법이 유리하

다. 토양이나 생체시료와 같은 환경시료를 $1,000^\circ C$ 의 고온으로 연소시키면서 배출되는 가스를 활성탄층에 통과시켜 요오드를 흡착시키고 물은 NaOH로 용출시켜 분리하는 연소법도 알려져 있다[5]. 사용후 핵연료 및 금속재료 중의 요오드를 분리 및 회수하기 위해서는 용해과정에서 요오드의 산화환원반응을 이용하여 분리할 수 있다. J. C. Clayton[6]등이 제시한 요오드 분리방법은 산 및 황산의 비휘발성 산에 조사후 핵연료를 용해시키는 과정에서 휘발성 요오드(I_2)로 산화시킨 후, 물은 NaOH용액이나 유기용매에 포집하여 공존원소로부터 요오드를 선택적으로 분리, 회수하는 방법이다. N. Lavi 및 D. M. Ivak[7] 등은 핵연료에 함유되어 있는 요오드를 산성 매질에서 $KMnO_4$ 와 $KCrO_4$ 를 사용하여 I^- 를 IO_3^- 로 산화시킨 후 분리하여 추출한 다음 요오드를 회수하여 측정하였으며, L. C. Bate[8]등은 알칼리성 매질에서 NaClO를 사용하여 IO_3^- 로 산화 후 칼럼 용리방법으로 분석하였다. H. Kamioki[9]등은 고방사성 ^{99}Mo 에 함유되어 있는 요오드를 분리하기 위하여 3 M- H_2SO_4 에서 H_2O_2 로 요오드를 산화시킨 다음 2 M NaOH에 포집한 후 CCl_4 로 역 추출함으로써 요오드를 정량적으로 회수하였다. 액체시료의 경우, 음이온교환수지를 이용한 칼럼 용리방법을 많이 선택한다[10]. 특히 다량의 붕소가 함유된 원자로 냉각재를 포함한 오수통 내의 농축폐액, 또는 자연수와 바닷물과 같은 수용액에 함유되어 있는 요오드의 핵종을 분리하는데 효과적으로 이용할 수 있다. 즉, 강한 염기성 음이온교환수지(AG 1x4, chlorine형)에 요오드를 흡착시킨 후 칼럼에 채워놓고, 시료를 통과시켜 IO_3^- 나 유기 요오드로부터 I^- 를 분리한 후, $KHSO_3$ 용액을 통과시켜 IO_3^- 를 I^- 로 환원하여 용리시킴으로써 요오드 화학종 분리가 가능하다[11].

^{129}I 의 경우 낮은 에너지(0.15 MeV)의 β 입자 방출 및 방사능(6.4 Bq/ μm)을 갖고 있으며, γ -ray (0.0039 MeV)와 X-ray (0.029 MeV) 또한 매우 낮아 직접 측정이 어렵기 때문에 다양한 방법으로 시료전처리 과정을 거쳐 방해원소로부터 ^{129}I 를 선택적으로 분리해야 측정한계를 낮출 수 있다. 액체섬광계수(LSC: Liquid Scintillation Counter)[12]와 γ -ray 분광법

(γ -ray Spectrometry)[13-16]을 이용한 ¹²⁹I의 측정법은 취급이 간단한 장점은 있으나 시료 전처리 후 측정 한계치가 20 mBq로서 높은 편이다. 환경시료 중 ¹²⁹I의 측정에 많이 이용되고 있는 중성자 방사화 분석법(NAA: Neutron Activation Analysis)[17-18]은 측정한계치가 1 μ Bq로서 매우 낮은 이점은 있으나 대단위 중성자 조사시설이 필요하다. 최근 ¹²⁹I의 측정방법으로 관심의 대상이 되고 있는 가속질량분광법(Accelerator Mass Spectrometry)[19]과 유도결합 플라즈마 질량분광법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)[20] 등도 측정한계치가 매우 낮은 이점은 있으나 고가의 장비와 숙련도가 요구되는 단점이 있다.

본 실험의 목적은 다양한 종류의 방사성폐기물 중 잡고체 시료에 극미량으로 함유되어있는 요오드를 효과적으로 분리 및 회수하고 γ -ray 분광 측정법을 이용하여 MDA를 낮추고 분석공정의 단순화를 추구하기 위함이다. 이를 위하여 산업체에 서 발생될 수 있는 방사성폐기물의 화학조성과 유사하게 비방사성 모의 시료를 제조하고 많은 양의 시료(90~100 g)를 취하여 상이한 방법으로 시료의 전처리 과정을 수행하여 회수율을 결정하였으며 기존의 확립된 칼럼용리방법의 회수율과 비교하였다. 이 결과를 토대로 현장 시료에 대한 요오드의 분리 및 정량 시 보다 빠르고 신뢰성 있는 분석결과를 얻고자 함이다.

II. 실험 방법

가. 시약 및 기기

¹²⁹I 운반체로서 첨가된 KI는 Aldrich사의 99.9%의 제품을 사용하였고 표준 방사성요오드 의 회수율을 위한 ¹²⁹I는 NIST-SRM-4949 c, NaI/0.1 M Na₂S₂O₃, 2138 Bq/mL를 희석하여 사용하였다. 수용액 중 요오드 흡착용 음이온교환수지(AG 1x2, 50-100 mesh, Cl⁻ form, Bio rad co.)는 세정과정을 거친 후 사용하였고 기타 산화제를 비롯한 유기용매는 시약 급을 사용하였다. ¹²⁹I에 대한 X선의 방출선 세기 측정에는 모델 GLP 36360/13P4, AMETEC 사의 Low energy γ -ray 분광 분석기를 이용하였다.

나. 증류방법에 의한 표준 요오드 회수실험

① 증류장치 구성

증류 플라스크 내에서 산화된 요오드가 원활하게 포집될 수 있도록 Ar gas를 0.1 mL/min 로 흘려주고 휘발되는 요오드 기체가 도관에 흡착되지 않게 온도 조절이 가능한 가열 밴드로 감아주었다. 용액 내의 실제 온도를 측정하기 위해 온도

계를 설치하고 증류액의 포집을 위해 범핑억제 보조관이 달린 100 ml용량의 포집관을 설치하였다. 요오드 포집 관에는 비극성 유기용매인 CCl₄를 채워 증류된 요오드가 바로 포집될 수 있도록 하였다.

② 증류 실험

온도변화에 따른 회수율의 변화를 측정하기 위하여 운반가스인 Ar 기체의 흐름속도를 0.1 mL/min, 6N-H₂SO₄ 150 mL, 100 mg KI와 30% H₂O₂를 가한 후 잘 혼합하고 실온(약 25 $^{\circ}$ C), 50 $^{\circ}$ C, 75 $^{\circ}$ C, 97 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C에서 각각 60 min 동안 증류하여 포집액 중의 요오드 양을 측정하였다. 산화제의 농도에 따른 요오드회수율의 변화를 측정하기 위하여 운반가스인 Ar 기체의 흐름속도를 0.1 mL/min, 6N-H₂SO₄ 150 mL, 100 mg KI를 가한 후 온도를 97 $^{\circ}$ C로 고정하고 30% H₂O₂를 0.1~6.0 mL을 각각 가한 후 60 min 동안 증류한 후 포집액 중 요오드 회수율을 측정하였다. 증류시간에 따른 요오드회수율 변화를 측정하기 위해 운반가스인 Ar 기체의 흐름속도를 0.1 mL/min, 6N-H₂SO₄ 150 mL, 온도를 97 $^{\circ}$ C로 고정하고 100 mg KI와 30% H₂O₂를 0.7 mL을 가한 후 10~150 min 동안 증류한 후 회수율을 측정하였다.

다. 음이온교환수지 흡착 칼럼용리 방법에 의한 요오드 회수실험

음이온 교환수지(AG 1x2, 50-100 mesh Cl⁻ form) 5.0 g을 달아서 칼럼에 충전시키고 100 mL의 증류수로 5~6회 나누어 세척하였다. 1.0 M HCl 20 mL를 가하여 용리시킨 다음 다시 증류수로 세척과정을 거친다. 수지 내 잔류 Cl⁻의 확인을 위하여 세척수에 0.1 M AgNO₃를 가하여 하얀 침전이 생기지 않을 때 까지 세척하였다. 플라스틱 비커에 시료 5~10 mL와 세척된 수지 5.0 g을 넣고 pH 7완충용액(phosphate) 5 mL, 증류수 20 mL, 운반체로서 10 mg의 KI를 첨가하고 자석젓개로 저어 주면서 12시간 동안 수지에 흡착시킨 다음 여과하였다. 여액은 버리고 여과지 위의 수지를 길이 15.0 cm칼럼에 채운다음, 물로 충분히 씻어주었다. 20 mL의 10% NaClO를 4회에 걸쳐 용리시킨 다음, 용리액 중의 IO₃⁻(IO₄⁻)를 NH₂OH · HCl로 환원시킨 후, 0.1 N NaHSO₃ (stripping agent)로 역 추출하여 수용액 중의 일부를 취하여 이온 크로마토그래피를 이용하여 흡착된 요오드의 농도를 측정하였다.

라. 표준 방사성 요오드의 회수율

모의 잡고체 용액 시료를 제조하기 위하여 종이 및 고무장갑 등 깨끗한 고체 시료를 약 100 g을 달아서 마개가 있는 플라스틱 병에 넣고 운반체로서 표준 요오드 KI 100 mg, 표준

¹²⁹I를 0.2183 Bq첨가하였다. 6 N-H₂SO₄ 1 L를 가한 후 추출기를 이용하여 침출시킨 다음 감압여과 시킨 후 여액 중 500 mL을 증류플라스크에 넣었다. 산화제로서 30% H₂O₂ 3.5 mL를 가한 후 즉시 마개를 닫고 증류장치에 연결시켰다. 플라스크 내 용액의 온도를 약 97℃로 유지시키고 약 90 min정도 증류시키며 25 mL CCl₄가 들어있는 트랩에 포집한 다음 유기층의 I₂를 0.1 N NaHSO₃로 역추출한 후, 수층을 취하여 5 mL의 원심분리용 플라스틱 관에 넣고 진한 질산 0.5 mL를 가하였다. 2 mL의 0.1 M AgNO₃를 가하고 잘 흔들어 AgI침전물을 생성시킨 다음 70℃의 증탕냄비에서 약 5 min간 숙성시켰다. AgI침전물을 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm에서 30 min간 원심분리한 후 여액은 버리고 에탄올을 이용하여 planchet에 옮기고 IR램프에서 약 2 hr정도 건조시킨 후, 광역에너지 γ -분광 분석기로 측정하여 회수율을 결정하였다.

용시키는 방법을 이용할 수 있으나 방사성물질의 취급 시 흡 후드와 차폐시설이 갖추어진 한정된 공간에서 수행해야 하고 용융염의 재 용해 시 불용성물질의 생성 등 분리에 어려움이 있을 수 있다. 부피가 큰 잡고체의 경우, 연소방법이나 용융방법은 적합하지 않기 때문에 먼저 유사 잡고체 시료에 표준 요오드를 첨가한 후 NaClO 및 증류수로 침출시킨 다음 침출액을 증류법으로 분리하여 회수율을 측정하였다. 다양한 종류의 잡고체 시료 중 예상되는 요오드의 농도는 극미량으로 판단되고 시료의 상태가 균질하지 않으므로 시료의 채취방법과 전처리 과정에서 많은 실험적 오차가 발생할 수 있다. 이러한 일련의 실험공정에서 반복적이고도 피할 수 없는 오차에 대한 보정방법으로서 유사 시료에 표준 요오드를 첨가하여 같은 분리공정을 거친 후 첨가된 표준 요오드의 회수율을 측정하여 보정하여 주었다.

III. 결과 및 고찰

가. 시료의 전처리 및 표준요오드의 회수율(R)

방사성동위원소를 사용하는 산업계 및 의료계로부터 발생하는 다양한 종류의 방사성폐기물 중 부피가 큰 저준위의 잡고체에 함유된 ¹²⁹I를 분리 및 회수하기 위하여 많은 양(100 g)의 시료를 취하여 포집할 수 있는 시료 전처리방법을 고찰하였다[21]. 일반적으로 부피가 크지 않은 토양, 슬러지, 금속 등 고체의 경우에는 KI, KOH를 이용하여 중온에서 용

$$R = \frac{M_{sam}}{M_{std}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

R : 회수율

M_{std} : 시료에 첨가된 표준 ¹²⁹I의 방사능(혹은 표준 KI 농도)

M_{sam} : 시료 중 측정된 표준 ¹²⁹I의 방사능(혹은 표준 KI 농도)

Fig. 1에 잡고체 시료를 산 침출 후 증류방법과 음이온수지 흡착 칼럼용리 방법으로 전처리 및 측정하는 과정을 비교하여 나타내었다. 칼럼용리 방법은 음이온수지에 대한 I⁻

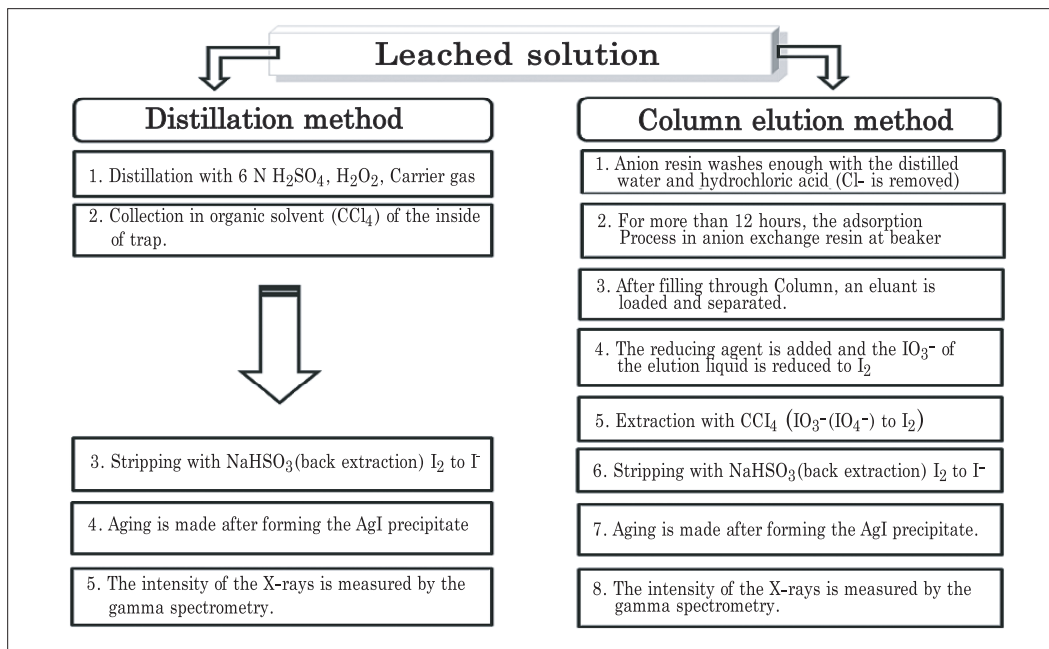


Fig. 1. The block diagram of the iodine recovery about two analytical methods.

이온의 친화력이 매질 내에 존재하는 기타 음이온보다 큰 성질을 이용하여 음이온 수지에 I⁻ 이온을 흡착시킨 후 NaClO 등 강산화제를 이용하여 I⁻ 보다 친화력이 덜한 IO₃⁻ (IO₄⁻)로 산화시켜 분리시키는 방법이다. 액상의 시료 중 요오드의 측정에 방해를 주는 원소로부터 선택적으로 분리할 수 있는 장점이 있으나 요오드이온(I⁻)의 음이온 수지 흡착에 많은 시간과 여러 단계의 분석공정이 요구된다. 이에 반하여 증류방법은 액상 혹은 침출액 중의 요오드이온(I⁻)을 과산화수소등으로 산화시켜 휘발성 요오드를 100℃ 이하의 저온에서 증류시켜 포집관의 NaOH나 비극성 유기용매(CCl₄)에 포집하는 방법이며 요오드의 음이온수지 흡착단계와 환원단계를 생략하여 분석공정이 단순하고 비교적 짧은 시간에 회수율을 측정할 수 있었다.

나. 휘발성 요오드의 회수를 위한 증류조건

침출액 중의 요오드를 분리하기 위한 증류장치를 Fig. 2에 나타내었다. 증류된 요오드가 유리관에 흡착되는 것을 막기 위해 유리관 외벽을 가열밴드와 단열재를 이용하여 97℃로 유지하면서 증류에 적합한 온도, 산화제의 양, 최적의 증류 시간, 등을 조사하였다. 일정량의 과산화수소를 첨가한 후 실온에서부터 100℃까지 온도를 변화시키면서 용액중의 요오드를 증류하였다. 유기용매에 포집되지 않은 일부 요오드가 손실 되는 것을 막기 위해 2중 트랩장치를 제작하여 포집하였다. 실온에서 50℃의 범위에서 증류되는 휘발성 요오드는 증류 플라스크 및 외관의 온도차이로 대부분 기벽에 흡착되거나 증류(증발)되지 않아 회수율이 매우 낮음을 나타내었다. 유리관 외관 온도를 95~97℃로 조절하여 휘발된 요오드의 흡착을 방지하며 용액 내의 온도를 100℃ 부근까지 올렸을 때 가장 회수율이 좋았으며 그 결과를 Fig. 3에 나

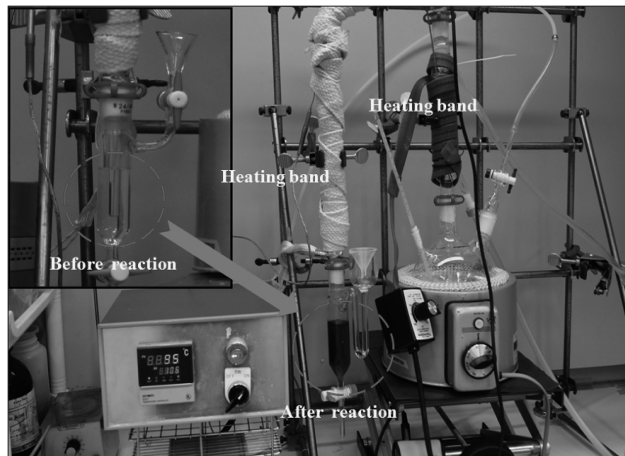


Fig. 2. Photograph of equipment for ¹²⁹I distillation in aqueous sample.

타내었다. Fig. 4는 산화제 양에 따른 요오드 회수율 변화를 나타낸 결과이다. 6N-H₂SO₄ 매질에서 과산화수소의 양을 조절해가며 회수율을 측정된 결과 100 mL의 6N-H₂SO₄에 30% H₂O₂ 0.7 mL를 가했을 때 가장 좋은 회수율을 나타내었으며 H₂O₂의 양을 더 가하였을 때는 오히려 회수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 산화된 요오드가 과량의 H₂O₂에 의하여 비휘발성 요오드로 환원이 되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 증류시간에 따라 첨가된 요오드의 회수율을 측정된 결과이다. 95~97℃로 용액내부의 온도를 고정한 후 표준 요오드와 산화제를 가하고 10~160 min동안 시간별로 포집된 용액중의 요오드 회수율을 측정된 결과 모의 농축폐액 및 잡고체 침출액의 경우 요오드의 증류에 약 60 min정도가 소요되었으며 회수율은 87.4%였다.

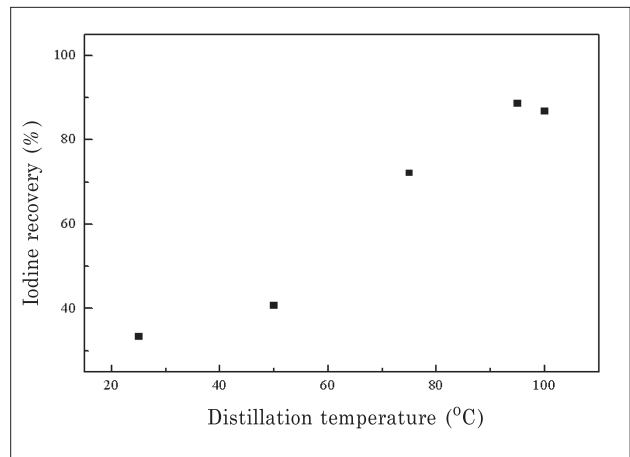


Fig. 3. Relation between distillation temperature and distillation yield of iodine. (Sample type: 6 N-H₂SO₄ in 100 mg KI, Distillation time: 60 min, Oxidizing agent: 30% H₂O₂ 0.7 mL)

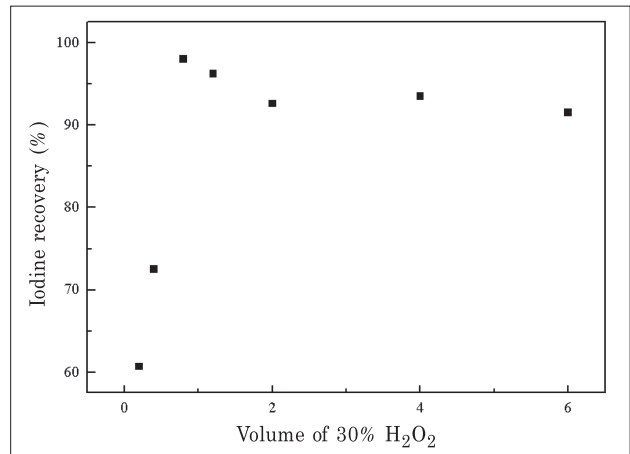


Fig. 4. Influence of H₂O₂(as an oxidizing agent) on the distillation yield of iodine. (Sample: 6 N-H₂SO₄ in 100 mg KI, Distillation time: 60 min, Temperature: 97℃)

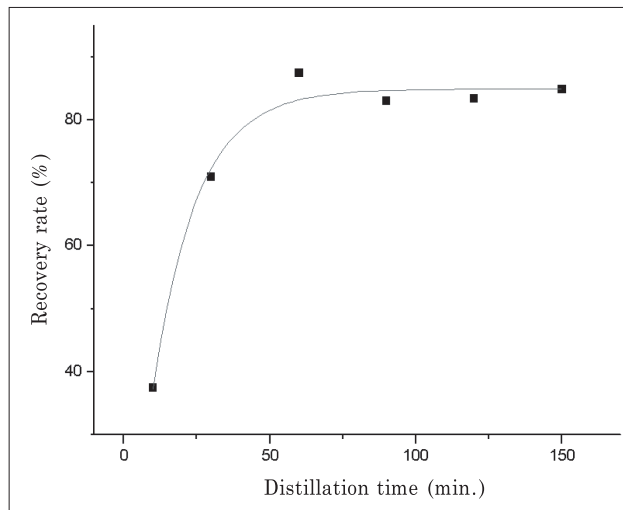


Fig. 5. Changes in recovery yield of iodine against the distillation time duration. (Sample type: Concentrated bottom solution, dry active waste and spent resin, Oxidizing agent: 30 % H₂O₂ 0.7 mL, Temperature: 97°C)

다. 증류방법에 의한 모의 잡고체 시료 중 비방사성 요오드 회수율

현장에서 발생하는 여러 종류의 시료에서 대표시료를 채취 하는 것이 가장 중요하지만 이미 반입된 시료 중의 요오드 측정에 대한 오차를 줄이고 측정한계를 낮추기 위해서는 많은 양의 시료를 취하여 확일화 되고 검증된 시료 전처리 방법의 확보가 필요하다.

다양한 종류의 모의 잡고체에서 약 100 g의 시료를 취하여 두 종류의 산(6N-H₂SO₄, 6N-HNO₃)을 각각 가하고 표준 KI용액을 첨가하여 충분히 침출시킨 후 침출액을 직접 증류하여 포집액 중의 요오드를 분리 및 회수하는 방법과 침출액의 일부를 음이온 교환수지에 흡착시킨 후 칼럼용리방법으로 분리하는 방법과 회수율을 비교하였다. 먼저, 시료중의 요오드가 침출되는 과정에서 요오드의 산화반응으로 손실되는 정도를 알아보았다. 황산(6N-H₂SO₄)과 질산(6N-HNO₃) 두 종류의 산에 대한 침출율을 비교하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 두 매질의 회수율 측정결과 89.4±3.6%, 69.0±8.6%의 회수율을 각각 나타내었으며 질

Table 1. Loss rate of inactive iodine in simulated dry active waste according to leaching agent.

No. of exp.	Concentration of iodide (µg/mL)			
	6 N HNO ₃		6 N H ₂ SO ₄	
	Recovery (%)	Loss rate (%)	Recovery (%)	Loss rate (%)
1	76,4	23,6	92,2	7,8
2	71,0	29,0	90,7	9,3
3	59,6	40,4	85,3	14,7
Ave (SD)	69,0 ± 8,6	31,0 ± 8,6	89,4 ± 3,6	10,6 ± 3,6

산의 경우 침출과정 중 요오드 산화에 의한 휘발로 손실률이 비교적 크게 나타났다. 6N-H₂SO₄매질의 잡고체 침출용액에 대한 요오드를 증류하여 포집용액에 대한 요오드의 포집율을 비교하기 위하여 유기용액(CCl₄)과 NaOH용액에 포집한 후 회수율을 측정하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 두 종류의 포집용액에 대한 요오드 회수율을 비교한 결과 CCl₄에선 85.6±2.5%, 2 N-NaOH의 경우 84.3±4.2%의 회수율을 나타내었다.

라. 음이온 교환수지 흡착 칼럼용리방법에 의한 모의 잡고체 시료 중 비방사성 요오드 회수율

약 5.0 g의 음이온교환수지에 pH 7 완충제 및 표준 요오드(KI)를 첨가한 후 요오드와의 흡착을 위하여 12시간 이상 저어주었다. 음이온 수지에 흡착된 I⁻ 이온을 지름 14 mm의 플라스틱 칼럼에 충전시킨 후 NaClO를 이용하여 용리시켰다. 용리과정에서 산화된 IO₃⁻를 I₂로 환원시켜 사염화탄소로 추출하였고 유기층의 I₂를 다시 I⁻로 역 추출하여 비방사성 요오드의 회수율을 측정하였다. Table 3에 증류법과 칼럼용리방법에 의한 회수율의 결과를 비교하여 나타내었다. 결과에서 나타난 바와 같이 87.3±2.7%의 회수율을 나타내었으며 증류방법의 86.5±0.9% 회수율 보다 다소 높은 회수율을 나타내었다. 음이온 교환수지 흡착 칼럼용리 방법의 경우 비교적 정의된 요오드의 분리 및 회수 방법으로서 액상의 시료를 전처리과정 없이 요오드를 선택적으로 분리할 수 있는 장점이 있으나 음이온 교환수지에 요오드를 흡착시키는 과정이 길고 여러 단계의 분리공정을 거쳐야 하며 한정된 시료를 취하여 처리해야 하는 문제점이 있다.

Table 2. Recovery of inactive iodine in simulated dry active waste according to collect solution.

No.	Concentration of iodide (µg/mL)					
	CCl ₄			2 N-NaOH		
	Add (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)	Add (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
1	10,0	8,3	83,0	10,0	8,1	81,0
2	10,0	8,8	88,0	10,0	8,9	89,0
3	10,0	8,6	86,0	10,0	8,3	83,0
	Ave (SD)		85,6 ± 2,5	Ave (SD)		84,3 ± 4,2

Table 3. Recovery of inactive iodine in simulated dry active waste by two different methods.

No.	Method of sample treatments					
	Distillation			Column elution		
	Add (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)	Add (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
1	5,0	4,34	86,7	5,0	4,21	84,2
2	5,0	4,28	85,3	5,0	4,40	88,0
3	5,0	4,37	87,3	5,0	4,48	89,6
	Ave (SD)		86,5 ± 0,9	Ave (SD)		87,3 ± 2,7

마. 모의 방사성 잡고체 중 ¹²⁹I의 최소검출 방사능 농도(MDA)

환경시료 및 산업체 폐기물 내 함유된 ¹²⁹I의 방사능 준위는 극히 낮으며 이들의 방사능을 짧은 시간동안 직접 측정하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 최소검출 방사능 농도(MDA)는 주어진 방법으로 분리 및 회수공정을 거쳐 측정될 수 있는 핵종의 방사능 농도를 결정하여 이들 핵종에 대한 이동 및 처리처분 시 관리기준의 참고자료로 활용되고 있다. MDA의 산출에 영향을 주는 요소는 계측시간, 계측기의 효율, AgI침전물의 화학적 수율 및 시료의 양에 의존하며 다음과 같이 표현된다.

$$MDA = \frac{[2.71 + 4.65(t_B)^{\frac{1}{2}} (t_B)^{\frac{1}{2}}]}{(t_B) \times E \times Y \times S} \dots\dots\dots (2)$$

t_B : 백그라운드 측정시간

E : 계측기의 측정 효율

Y : AgI침전물의 화학적 수율 ($Y = \frac{W_{(AgI)S}}{W_{(AgI)KI}}$)..... (3)

W_{AgI} : KI회수 실험 후 AgI의 회수 질량

W_{KI} : 표준용액 제조 시 KI의 제조 질량

S : 시료의 채취량

실험적 방법으로 MDA를 낮추기 위해서 계측시간을 무한정 길게 할 수가 없기 때문에 시료의 양을 많이 취함으로써 분모항인 S의 값을 크게 하였다. 모의시료 100 g의 시료에 담체로서 KI와 표준 ¹²⁹I, 2.183 Bq를 가해준 후 추출기를 이용하여 2~3 hr 침출시킨 후 침출액을 증류하여 포집한 후 포집액 중 ¹²⁹I를 NaHSO₃를 이용하여 역추출 과정을 거친 다음 수용액 중의 I⁻를 AgI침전물로 만들어 화학적 회수율을 구한 다음 저에너지 X-ray세기를 감마선 분광분석기로 측정하여 회수율을 측정한 후 그 시료에 대한 MDA를 구하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Recovery of ¹²⁹I in simulated dry active waste by gamma ray spectrometry*.

No.	Add (Bq)	Simulated dry active waste	
		Found(Bq)	Recovery(%)
1	0,2183	0,186	83,5
2		0,189	86,8
3		0,182	82,8
4		0,191	84,6
5		0,188	85,5
Ave (SD)		0,187 ± 0,003	84,6 ± 1,6

*Counting time: 40,000 sec, Efficiency: 0,0508, Background: 20count, Chemical yield: 1,0
 MDA = [2.71+4.65(0.00047)^{1/2} (40,000)^{1/2}]/[(40,000)×0.0508×1.0×95.0] = 1.2×10⁻⁴ Bq/g

IV. 결론

방사성 잡고체 중 ¹²⁹I의 분리 및 회수를 위하여 많은 양의 모의 잡고체 시료를 취하여 산으로 침출시킨 다음 침출액중의 요오드를 증류방법으로 회수하여 회수율을 측정하였다. 최적의 증류조건을 찾기 위해 시료 양에 따른 산화제의 농도, 온도, 시간 등을 조사하였다. 공정의 단순성과 비교적 짧은 시간에 요오드를 분리 및 회수할 수 있는 증류방법에 대한 회수율의 신뢰도를 비교 검증하기 위해, 비교적 잘 정의되고 요오드의 분리 및 회수 방법으로 알려져 있는 음이온 교환수지 흡착 칼럼용리 방법으로 회수율을 측정하여 비교하였다. 증류방법 및 칼럼용리방법에 의한 비 방사성 모의 잡고체 시료에 대한 요오드 회수율은 각각 86.5±0.9% 및 87.3±2.7%를 나타냄으로서 비슷한 신뢰도를 가질 수 있었다. 증류방법에 의한 모의 방사성 시료 중 ¹²⁹I 요오드의 회수율 및 MDA는 84.6±1.6%, 1.2×10⁻⁴ Bq/g로 각각 나타났으며, 분리공정을 단순화하고 많은 양의 시료를 취함으로써, 많은 시간과 한정된 시료 양을 취해야하는 칼럼용리 방법의 단점을 보완하고 10배 이상 MDA를 낮출 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행하였습니다.

참고문헌

[1] N. Boukis and E. Henrich, "Two-step procedure for the iodine removal nuclear fuel solution", Radio Chimica Acta., 55, pp. 37-42 (1991).
 [2] T. Sakurai, A. Takahashi, N. Ishikawa, Y. Komaki, M. Ohnuki, and T. Adachi, "The behaviour of iodine in a simulated spent fuel solution", Nuclear Technology, 85, pp. 206-212 (1989).
 [3] D. Geithoff and V. Schneider, "Prevention of the Volatilization of fission Iodine in the dissolution of UO₂ samples", Nuclear Research Center, KARLSRUHE KFK-258 (1964).
 [4] N. Lavi, "A fast radiochemical procedure for separating iodine from fission products", Journal of Radioanalytical Chemistry, 20, pp. 41-49 (1974).

- [5] M. H. Studier, C. Postmus, Jr., "A generalized Procedure for the isolation of Iodine without carrier its determination by neutron activation using ^{129}I as an isotopic tracer", ANL-6577 (1992).
- [6] J. C. Clayton and J. M. Riddle "Some studies on the oxidation states of fission-product Iodine(^{129}I) in irradiated UO_2 ", WAPD-TM-851(1969).
- [7] D. M. Ivak, L. A. Waldman, "Iodine and Cesium in oxide fuel pellets and Zircaloy-4 cladding of irradiated fuel rods (LWBR Development Program)", WAPD-TM-1394 (1979).
- [8] L. C. Bate and J.R. Stokely, "Determination of Iodine-129 in mixed fission products by neutron activation analysis", ORNL/TM-7449 (1980).
- [9] H. Kamioki and K. Hoizumi, "Determination of radioactive iodine isotopes in the ^{99}Mo produce by distillation", JAERI-M 8070 (1979).
- [10] X. H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobasen, S. P. Nielsen and A. Aarkrog, "Determination of chemical species of iodine in seawater by radiochemical neutron activation analysis combined with ionexchange pre-separation", Anal.Chem., 71, pp. 2745-2750 (1999).
- [11] 최계천, 송병철, 박세교, 한선호, 송규석, "음이온수지 흡착 컬럼용리 방법에 의한 요오드 종 분류", 2010 한국방사성폐기물학회 추계학술대회 논문 요약집, PP. 405-406, 2010.10.7-8, 노보텔 엠버서더 부산
- [12] W. E. Browning, Jr., C. E. Miller, Jr., R. P. Shields and B. F. Roberts, "Release of fission products during in pile melting of UO_2 ", Nuclear Sci. Eng., 18, pp. 151-162 (1964).
- [13] V. J. Filistovich, T. N. Nedveckaite, B. J. STYRA, "Activation analysis of ^{129}I ", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 97(1), pp. 123-130 (1986).
- [14] H. Kleykamp, Nuclear Technology, "The chemical state of fission products in oxide fuels at different stages of the nuclear fuel cycle", 80, pp. 412-422 (1988).
- [15] L. C. Bate and J. R. Stokely, "Iodine-129 separation and determination by neutron activation analysis", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 72(1-2), pp. 557-570 (1982).
- [16] N. Boukis and E. Henrich, "Iodine-129 analysis in nuclear fuel solutions", Radio Chimica Acta, 54, pp. 103-108 (1991).
- [17] J. S. Edmonds and M. Morita, "The determination of iodine species in environmental and biological samples", Pure & Appl. Chem., 70(8), pp. 1567-1584 (1998).
- [18] R. Ikiseki, E. Kimura, T. Takashi, N. Ikedal, "Distribution and behaviour of long lived radioiodine in soil", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 138(1), pp. 17-311 (1990).
- [19] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, "Chemical interaction in water-cooled nuclear fuel; A thermochemical approach", Journal of Nuclear Materials, 152, pp. 301-309 (1988).
- [20] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, "The release of fission products from degraded UO_2 fuel: Thermochemical aspects", Journal of Nuclear Materials, 201, pp. 57-69 (1993).
- [21] 최계천, 한선호, 지광용, 최기섭, "방사성폐기물 중 ^{129}I 측정을 위한 시료의 전처리", 방사성폐기물학회지, 3(1), PP. 49-56 (2005).