

사용후핵연료중의 미량 요오드 정량을 위한 용해 및 분리 연구

최계천* · 이창현 · 송병철 · 박양순 · 지광용 · 김원호
한국원자력연구소, 원자력화학연구팀
(2000. 10. 18 접수)

A Study on the Dissolution and Separation for the Quantitative Analysis of Iodide in Spent Nuclear Fuel

Ke Chon Choi*, Chang Heon Lee, Byang Chol Song,
Yang Soon Park, Kwang Yong Jee and Won Ho Kim
Korea Atomic Energy Research Institute Dukjin-dong 150, Yusong, Taejeon, 305-353, Korea
(Received October 18, 2000)

요 약: 사용후핵연료에 미량 함유되어 있는 요오드를 정량하기 위하여 분리 및 회수를 위한 최적조건을 실험하였다. 사용후핵연료의 용해를 위하여 모의 사용후핵연료를 이용하였으며 용해과정에서 요오드가 휘발되지 않는 혼합산(질산:염산)의 최적 혼합비는 80:20 mol%이었으며 비휘발성 요오드의 생성을 촉진시키기 위하여 오존을 사용하였을 때 요오드의 회수율이 6회 평균 측정값이 9.6% 증가를 나타내었다. 사업화탄소에 의한 요오드 추출과정에서 IO_3^- 를 I_2 로 환원시키기 위하여 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 을 사용하였으며 요오드 환원에 적합한 용해용액의 산도는 2.5 M 그리고 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 의 양은 1.5×10^{-3} mole 이상이었다. 분리된 요오드는 이온 크로마토그래피로 정량하였으며 이때 회수율은 $82.8 \pm 4.1\%$ 로서 ^{131}I 를 추적자로 사용하여 보정하였다.

Abstract: A study was carried out on the dissolution of spent PWR fuels and performed on the fuels and the separation of iodide for the quantitative analysis using SIMFUEL which has chemical composition of a simulated spent PWR fuel (burn-up; 35,000 MWd/MTU and cooling time; 10 years). To dissolve the SIMFUEL effectively and to minimize the formation of volatile iodine through dissolution process, the optimum ratio of mixed acid (HNO_3/HCl 80:20 mol%) was established and ozone gas was purged. In the separation step of iodine with CCl_4 , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ was used for reducing IO_3^- to I_2 . The optimum acidity of the dissolved solution and the added of $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ were 2.5 M and more than 1.5×10^{-3} mole, respectively. The recovery of iodide by ion chromatography was $82.8 \pm 4.1\%$ and the total yield was corrected by gamma spectrometry using ^{131}I as a tracer.

Key words: simulated spent PWR fuel, iodide, ion chromatography, separation

1. 서 론

핵연료 연소과정에서 생성된 핵분열생성물이 핵연

료를 팽윤시키고 핵연료와 피복관 사이로 이동(migration)하여 핵연료 피복관을 손상시키거나 열전도도를 저하시켜^{1,2} 핵연료 수명과 원자로 운영에 큰 영향을 미칠 수 있다. 핵연료 피복관이 파열되는 사고가 발생할 경우 핵분열생성물, 특히 휘발성이 크고 반감기가 매우 긴 ^{129}I (1.7×10^7 년)가 유출될 수 있으므로^{3,6} 핵연료 연소과정에서 요오드의 생성거동과 화학

* Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-8147 Fax : +82-(0)42-868-8148
E-mail : nkchoi@kaeri.re.kr

종 규명 그리고 사용후핵연료 재처리 공정 폐액에 잔류되어 있는 ^{129}I 의 제거에 관한 많은 연구들이 수행되고 있다.^{7,10} 따라서 방사성 물질에 함유되어 있는 요오드의 정량적인 분석은 사용후핵연료의 화학특성 규명뿐만 아니라 재처리 공정에서 방사성 폐액에 함유되어 있는 요오드 제거 공정을 연구하기 위하여 필수적인 과정이다.

사용후핵연료에 함유되어 있는 요오드는 대부분 CsI로 존재한다고 알려져 있으며 연소도가 40 GWd/MTU (giga watt day/metric ton uranium)의 일 경우 요오드 생성량은 약 0.3 mg/g¹¹으로서 핵연료 용해에 자주 사용되는 질산에 의해 I^- 가 I_2 로 산화되어¹¹ 휘발되므로 정량적인 회수가 어렵다. 따라서 사용후핵연료 용해과정에서 I^- 를 IO_3^- 와 같은 비휘발성 화학종으로 산화시킬 필요가 있다.

독일 Karlsruhe 연구소의 D. Geithoff와 V. Schneider¹² 등은 질산 매질에서의 요오드 거동연구에서 I^- 가 I_2 로 산화되는 속도에 비해 I_2 가 IO_3^- 로 산화되는 속도가 매우 느리기 때문에 용해과정에서 I_2 가 휘발되어 요오드의 정량적 회수가 어렵다고 밝히고, 질산과 염산의 혼합산에서 생성되는 nitrosylchloride로 I_2 를 IO_3^- 로 빠르게 산화시켜 요오드를 정량적으로 분리, 회수시킬 수 있는 방법을 제시하였다. 이외에도 N. Lavi¹³ 및 D. M. Ivak¹⁴ 등은 핵연료에 함유되어 있는 요오드를 산성 매질에서 KMnO_4 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 를 사용하여 IO_3^- 로 산화시켰으며, J. C. Bate¹⁵ 등은 알칼리성 매질에서 NaClO 를 사용하여 IO_3^- 로 산화시키기도 하였다.

요오드 정량법은 방사성 요오드 핵종이 방출하는 에너지의 양을 직접 측정하는 방사법(radiometry)¹⁶을 비롯하여 이온 크로마토그래피,¹⁷ 유도 결합플라스마 원자방출분광분석법¹⁸ 및 중성자 방사화분석법^{19,20} 등으로 시료의 매질, 요오드의 양 그리고 분석목적에 따라 다양한 분석기술이 개발되어 왔다. 사용후핵연료와 같은 고준위 방사성물질의 경우 ^{129}I 을 비롯한 짧은 반감기를 갖는 요오드 핵종들은 저장과정에서 대부분 소멸되고, 긴 반감기의 ^{129}I (1.7×10^7 년)가 주종을 이루며 고준위 방사성 폐기물 처리 처분시 중요한 감시 핵종으로 분류된다. 그러나 ^{129}I 는 비방사능이 매우 낮고(6.4 Bq/ μg 이하) 낮은 에너지의 β 입자(0.15 MeV 이하)¹⁵를 방출하기 때문에 복잡한 방사화학적 분리방법을 이용하여 공존하는 다른 핵종들로부터 분리·정제

하여야만 방사능 측정이 가능하다. 토양이나 암석 같은 환경시료에 극미량 함유되어 있는 요오드의 경우에는 여러 분리과정을 거쳐 요오드를 회수하고, 회수자 조사시킨 후 방사화분석하는 방법이 광범위하게 적용되고 있다.¹⁹ 그러나 측정한계가 낮은 이점은 있으나 요오드 분리과정이 매우 복잡하고 중성자 조사 시설이 있어야 하는 문제점이 있다. 한편, 해수에 함유되어 있는 요오드를 정량하는 방법으로서 미량의 금속 원소 분석에 폭 넓게 적용되고 있는 유도 결합 플라스마 원자방출분석법을 이용할 수 있다. T. Nakahara¹⁸ 등은 시료를 분무함에 주입시키기 전에 H_2O_2 나 KBrO_3 와 같은 산화제를 첨가하여 I^- 를 I_2 로 산화시켜 휘발성 I_2 가 플라스마의 중심부를 관통케 함으로써 요오드의 전달효과를 개선시켜 감도를 증가시키는 방법으로 정량하였다.

광천수나 음용수에 함유되어 있는 I^- 와 IO_3^- 를 동시에 정량하는 방법으로 이온크로마토그래피를 적용할 수 있다.¹⁷ 시료를 전처리하지 않고 직접 음이온 분리관에 시료를 주입시킨 후 전치 분리관에서 KI 또는 Br_2 와 반응시켜 IBr_2^- 와 I_3^- 를 생성시키고 이들의 흡광도 세기를 각각 249 nm와 288 nm에서 측정한다.

이와 같이 매질의 특성과 요오드의 양에 따라 다양한 분석방법을 선택할 수 있다. 그러나 사용후핵연료의 경우에는 요오드 외에도 우라늄 및 플루토늄과 같은 핵물질과 여러 핵분열생성물이 함유되어 있어서 요오드의 정량을 방해할 수 있는 원소들로부터 요오드를 선택적으로 분리, 회수하는 과정이 선행되어야 한다. 인산 및 황산에 고체시료를 용해시키는 과정에서 요오드를 휘발성 I_2 로 산화시킨 후 증류되는 요오드를 묽은 NaOH 용액이나 유기용매에 포집하여 공존 원소로부터 요오드를 선택적으로 분리, 회수할 수 있다. H. Kamioki²¹ 등은 고방사성 ^{99}Mo 에 함유되어 있는 요오드를 분리하기 위하여 3M 황산 매질에서 과산화수소로 I^- 를 I_2 로 산화시킨 다음 증류하여 2M NaOH에 포집한 후 사염화탄소로 역추출함으로써 요오드를 정량적으로 회수하였다. 또한 J. C. Clayton²² 등은 조사후핵연료를 인산과 질산에 용해시키고 증류법으로 요오드를 methyl chloroform 포집한 후 2M HCl로 역추출하여 회수하였다. 한편, 방사성 요오드에 오염된 흙이나 환경시료를 1,000°C의 고온으로 연소시키면서 배출되는 가스를 활성탄층에 통과시켜 요오드를 흡착시키고 묽은 NaOH로 용출시켜 분리하는

연소법도 알려져 있다.²³ 이온교환수지법³⁰은 자연수나 바닷물과 같은 수용액에 함유되어 있는 요오드의 핵종을 분리하는데 효과적으로 이용할 수 있다. 즉, 강한 염기성 음이온 교환칼럼(AG1×4, Cl⁻ form)에 시료를 통과시켜 IO₃⁻나 유기 요오드로부터 I⁻를 분리한 후 KHSO₃ 용액을 통과시켜 IO₃⁻를 I⁻로 환원하여 용리 시킴으로써 요오드 화학종 분리가 가능하다.

본 연구에서는 사용후핵연료에 미량 함유되어 있는 요오드를 정량하기 위하여 사용후핵연료의 화학조성과 유사하게 조제한 비방사성의 모의 사용후핵연료를 사용하여 용해과정에서 질산과 염산의 혼합산을 사용하여 요오드를 비휘발성의 IO₃⁻로 산화시킬 수 있는 용해조건을 조사하였으며 산화를 촉진시키기 위하여 오존의 적용성을 조사하였다. 또한 분리 및 회수 단계에서 ¹³¹I을 추적자로 사용하여 산화-환원반응에 대한 단계별 요오드 회수율을 측정하고 이온 크로마토그래피에 의한 정량조건을 조사하였으며 방사선차폐시설내의 글로브 박스에서 사용후핵연료에 함유되어 있는 요오드의 총량을 측정할 수 있는 기초 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

¹³¹I는 Ge 검출기가 장착된 16000 채널 MCA(GMX-30190-P, EG&G, ORTEC)를 사용하여 364 KeV에 나타나는 전 피크의 계측률(count rate)을 구하여 농도를 결정하였다. 산화보조제로 사용된 오존은 Kottenforst사의 오존발생기(D5309, Germany)를 사용하여 공급하였다. 방사성 시료를 취급할 수 있도록 음이온 교환 분리관과 시료 주입장치를 글로브 박스 안에 설치한 DIONEX사의 이온크로마토그래프를 사용하여 정량하였으며, 최적화된 분리관의 특성과 분리조건은

Table 1. Ion chromatographic conditions for the analysis of iodide

Separation column	AS4A-SC DIONEX
Dimension	4 × 250 mm, 20 µeq/column)
Detection range	5 ppb-25 ppm
Sample volume	100 µl
Eluent	0.08 M NaCl
Flow rate	0.1 mL/min
Detection wavelength	243 nm

Table 1과 같다.

2.2. 시약 및 용액

35,000 MWD/MTU (mega watt day/metric ton uranium) 연소도의 사용후핵연료와 성분이 유사한 비방사성 모의사용후핵연료는 Table 2와 같으며, 요오드로서 첨가된 CsI는 Aldrich사의 99.999%의 제품을 모의 사용후핵연료를 용해시킬 때 첨가하였다. 추적자로서 사용한 ¹³¹I는 한국원자력연구소, 동위원소실에서 제조한 제품이었으며 화학특성은 Table 3과 같다.

2.3. 실험

2.3.1. 모의 사용후핵연료 용해

모의 사용후핵연료를 잘게 부순 다음 약 100 mg을

Table 2. Amounts of fission products in the simulated spent PWR fuels

Fission product	PWR spent fuel* µg/g	Fission product	PWR spent fuel µg/g
Ag	82.4	Ru	2330.0
Ba	1835.0	Se	59.3
Cd	119.8	Sm	906.9
Ce	2505.0	Sn	96.5
Eu	141.6	Sr	806.6
Gd	136.9	Tc	809.2
La	1284.0	Te	515.5
Mo	3528.0	Y	476.7
Nd	4257.0	Zr	3805.0
Pd	1505.0	Am	627.5
Pm	10.5	Cm	23.2
Pr	1177.0	Np	482.4
Rb	368.8	Pu	8940.0
Rh	486.0	U	953900.0

* Corresponding to spent PWR fuel with burnup 35,000 MWD/MTU.

²³⁵U:3.21%, cooling time:10 years, MWD/MTU; mega watt day/metric ton uranium.

Table 3. Chemical property of ¹³¹I as a tracer

Half life of ¹³¹ I	8.07 day
Chemical composition	NaI Solution, 0.1 M Na ₂ S ₂ O ₃
Radioactivity	3.2 mCi
pH	8-11
Radiochemical purity	>99.0%

정확히 취하여 100 mL 용량의 등근 바닥 플라스크에 넣고 0.1 mL의 CsI 용액(1.02 mg/mL)을 넣은 후 질산과 염산의 혼합산(80:20 mol%) 30 mL를 넣었다. 잘 흔들어 주고 추적자로서 0.1 mL의 ^{131}I 용액(2 mCi/mL)을 넣었다. 용해 플라스크에 냉각기를 연결하고 오존을 주입하면서 약 2시간 동안 95°C를 유지시켰다.

2.3.2. 요오드 분리

약 10 mg의 우라늄이 함유되어 있는 모의 사용후핵연료 용해용액 3 mL를 20 mL 용량의 유리 바이알로 옮기고 묽은 질산을 사용하여 산도를 2.5 M로 조절한 후 10 mL의 CCl_4 와 140 mg의 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 을 넣었다. 5분간 세게 흔들어 I_2 를 추출한 다음 상을 분리시키기 위하여 2시간동안 방치시켰다.

2.3.3. 요오드 회수

상 분리가 끝난 후 수층은 버리고 10 mL의 0.0001 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 를 넣고 2-3분간 흔들어서 유기층을 씻은 다음 유기층의 5 mL를 취하여 유리재질의 바이알로 옮겼다. 0.1 M NaHSO_3 5 mL를 넣은 후 5분간 흔들어 I^- 를 역추출한 후 이온 크로마토그래피로 요오드의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산 매질에서 모의 사용후핵연료의 용해

모의 사용후핵연료를 용해시키는 과정에서 요오드의 거동을 조사하기 위하여 ^{131}I 을 추적자로 첨가시키고 용해 시간에 따라 시료를 채취한 후 “실험의 요오드 분리, 회수”과정에 따라 요오드를 회수한 다음 감마선 측정법으로 용해용액에 남아 있는 ^{131}I 의 양을 측정하여 요오드 휘발률을 조사하였다. Fig. 1에서는 E. Henrich⁹ 등이 밝힌 연구에서와 같이 질산 매질에서 I^- 가 I_2 로 산화되어 휘발됨으로서 15분 후에는 요오드 회수율이 75%로 감소하였으며, 용해가 진행됨에 따라 점차 감소하여 3시간 후에는 18%가 되므로서 대부분의 요오드가 휘발되는 것으로 나타났다.

3.2 질산 및 염산의 혼합산에서 모의 사용후핵연료 용해

사용후핵연료를 용해시키는데 사용하는 용매로서 보통 7.5-8.0 M의 묽은 질산을 많이 사용한다. 그러나 용해 과정에서 요오드가 I_2 로 산화되어 휘발되므로 정

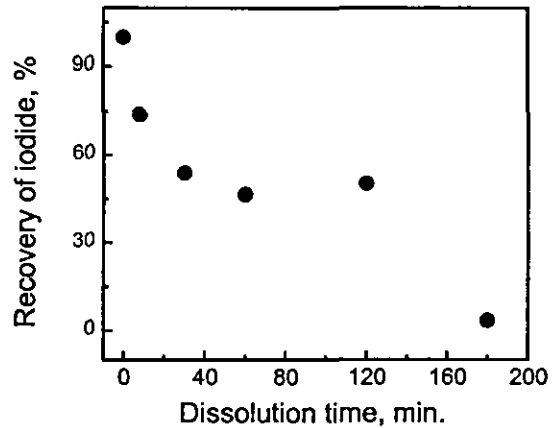


Fig. 1. Effect of nitric acid on the iodide recovery in 8 M HNO_3 . Amount of added iodide; 102.0 mg to 30 ml of 8 M HNO_3 .

Table 4. Effect of mixed acid on recovery of iodide

Mixed acid, mole %	Acidity (M)	Estimated result I^- , $\mu\text{g/mL}$	Measured result I^- , $\mu\text{g/mL}$	Yield, %
95:5	2.5	1.58	1.05±0.03	66.8±1.7
90:10	2.5	1.58	1.13±0.05	69.0±3.0
85:15	2.5	1.58	1.15±0.05	73.0±2.9
80:20	2.5	1.58	1.20±0.01	75.7±0.8
70:30	2.5	1.58	1.15±0.03	70.7±1.9

n = 3. Concentration of iodide in the samples were analyzed by ion chromatography.

량적인 분석결과를 얻을 수 없으므로 IO_3^- 와 같은 비 휘발성 요오드로 산화시킬 필요가 있다. 이를 위하여 질산과 염산(8.0 M HNO_3 및 10.0 M HCl)의 물 비를 변화시켜 만든 혼합산을 사용하여 모의 사용후핵연료를 용해시키고 요오드의 회수율 변화를 측정하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 질산과 염산의 물 비가 95:5일 때의 회수율은 66.8±1.7%이었으며 염산의 물 비가 증가함에 따라 회수율도 점차 증가하는 것으로 나타나서 80:20 mol%일 때 75.7±0.8%의 요오드를 회수할 수 있었다.

모의 사용후핵연료에 공존하고 있는 다른 핵분열생성물들(Ru 및 Pd 등)과 같은 백금족원소가 용해과정에서 요오드와 착물을 형성하여 요오드의 정량적인 회수에 영향을 미칠 수 있다.²⁴ 이를 위하여 모의 사용후핵연료의 양을 변화시켜 가면서 요오드의 회수율

변화를 조사하였으나, 시료의 양을 1,000 mg까지 증가 시켜도 회수율의 차이는 없었다.

3.3. Iodate에서 Iodine으로의 추출

용해용액에 함유되어 있는 iodate (IO_3^-)를 우라늄과 핵분열생성물질로부터 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 극성의 IO_3^- 를 사염화탄소에 추출되는 비극성 iodine (I_2)로 환원시킬 수 있는 조건을 조사하였다. 환원제로서 $Na_2S_2O_3$ 의 사용을 고려하였으나 환원 과정에서 과도한 열이 발생하므로 방사성 시료용액을 다루기에 적당하지 않았으며 본 연구에서는 $NH_2OH \cdot HCl$ 을 사용하였다.

$NH_2OH \cdot HCl$ 은 산에 불안정하지만 산화/환원반응이 수소의 농도에 좌우되기 때문에 용해용액의 산도를 0.5-3.0 M 범위에서 변화시켜 가면서 $NH_2OH \cdot HCl$ 에 의해 환원된 I_2 를 CCl_4 로 추출한 후 514 nm에서 흡광도를 측정하여 I_2 의 추출정도를 결정하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 산도가 2.5 M일 때 흡광도가 가장 크게 나타났다. 산도 2.5 M에서 추출에 적합한 환원제의 양을 결정하기 위하여 $NH_2OH \cdot HCl$ 의 양을 변화시켜 가면서 생성된 I_2 를 CCl_4 로 추출한 후 0.1 M $NaHSO_3$ 로 역추출하여 생성된 I^- 의 양을 이온 크로마토그래피로 측정하였다. Fig. 3에 $IO_3^- (IO_4^-) \rightarrow I_2$ 로의 환원반응에서 환원제로 사용되는 $NH_2OH \cdot HCl$ 의 양을 증가시키면서 변화된 요오드의 회수율을

나타내었다. 보는 바와 같이 $NH_2OH \cdot HCl$ 이 1.5×10^{-3} mole 이상에서는 회수율이 거의 변하지 않았기 때문에 1.5×10^{-3} mole의 $NH_2OH \cdot HCl$ 을 2.5 M 질산의 용해용액 3 mL에 첨가하는 것이 적당하였다.

3.4. Iodide의 회수 및 정량

이온 크로마토그래피로 요오드를 정량하기 위해서는 CCl_4 에 추출되어 있는 I_2 를 I^- 로 환원시켜야 한다.

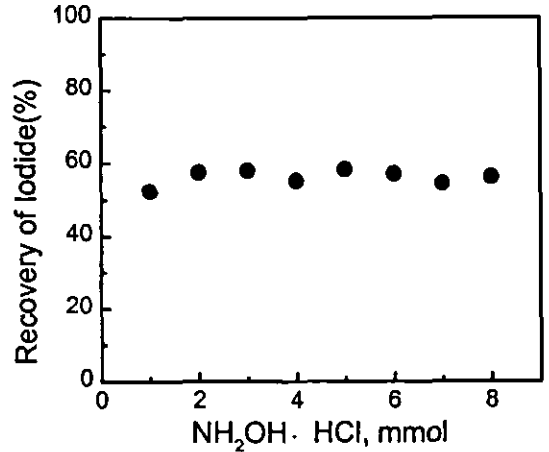


Fig. 3. Effect of $NH_2OH \cdot HCl$ on recovery of iodide under dissolution condition with not purging ozone gas.

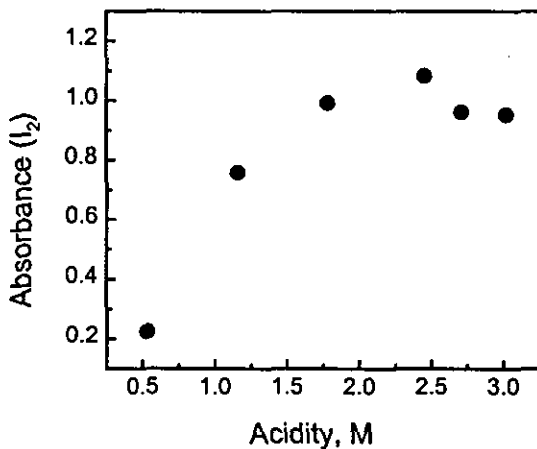


Fig. 2. Acid effect of dissolved solution on the formation of iodate. Iodine detection; at 514 nm by UV/Vis. spectrophotometry.

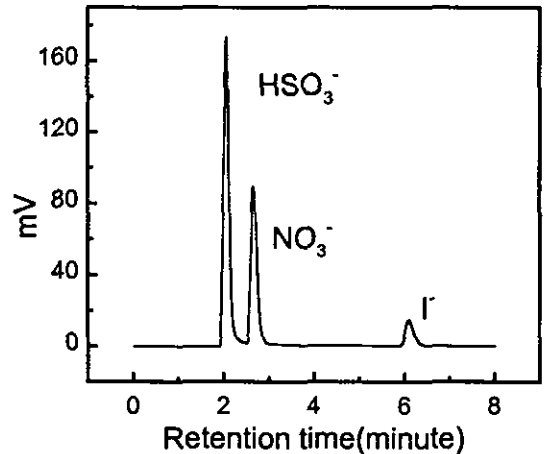


Fig. 4. Ion chromatogram of iodide. Column; Dionex Ion-Pac AS4A-SC (4×250 mm, $20 \mu eq/columin$), guard column; Dionex IonPac AG4A (4×50 mm), eluent; 0.08 M NaCl, flow rate; 0.1 mL/min.

본 연구에서는 I⁻의 정량에 영향을 미치지 않는 0.1 M NaHSO₃를 역추출제로 사용하여 I⁻를 회수하였다. Fig. 4에서와 같이 역추출에 사용된 0.1 M NaHSO₃ 매질의 시료 0.1 mL를 분리관에 주입시키고 용리액으로 0.08 M NaCl 용액을 0.1 mL/min의 흐름속도로 흘려보내면 약 2분 후 HSO₃⁻의 피이크가 그리고 3분 후 NO₃⁻의 피이크가 나타났다. 6분 후에는 I⁻의 피이크

가 나타나므로 모의 사용후핵연료에 함유되어 있는 여러 성분에 방해받지 않고 정량할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 5. Recovery of iodide by extraction with CCl₄

Predict, CPS/mL	Amount of ¹³¹ I iodide.				Total recovery, %
	1st. extraction CPS/mL	recovery %	2nd. extraction CPS/mL	recovery %	
27.2	19.4	71.2	13.8	5.1	76.3
	18.8	69.3	15.8	5.8	75.1
	18.1	66.5	18.9	6.2	72.7
	18.7	68.8	15.5	5.7	75.5
Av.	69.0 ± 1.9		5.7 ± 0.4		74.9 ± 1.3

Table 6. Recovery of iodide on the back extraction with 0.1 N NaHSO₃

Amount of added ¹³¹ I iodide, CPS/mL		Recovery, %
Estimated	Measured	
103.7	94.1	90.7
83.8	76.3	91.1
52.1	48.1	92.3
33.3	29.6	88.9
Av. 90.8 ± 1.2		

3.5. ¹³¹I 추적자를 사용한 단계별 요오드 회수율 측정

위에서 조사한 모의 사용후핵연료의 용해와 유기용매 추출 및 0.1 M NaHSO₃에 의한 역추출 단계에서 요오드 회수율을 확인하기 위하여 ¹³¹I를 추적자로 사용하여 각 단계마다 일정량의 시료를 취하여 감마선 분광법으로 분석하였다. 먼저 용해단계에서는 용해하기 전 ¹³¹I의 계측값과 용해가 끝나고 충분히 냉각시킨 후 ¹³¹I의 계측값이 거의 같게 나타내는 것으로 미루어 I₂로의 휘발은 없는 것으로 나타났다. 추출단계에서 유기층(CCl₄)과 수층에 존재하는 요오드의 함량을 조사하였다. Table 5에서 보는 바와 같이 일차 추출에서 69.0 ± 1.9% 그리고 이차 추출에서 5.7 ± 0.4%의 요오드가 사염화탄소 층에서 발견되었으며 전체 회수율은 74.9 ± 1.3%이었다. Table 6은 0.1 M NaHSO₃에 의한 역추출 단계에서 수층에서 발견된 I⁻의 양을 나타낸 결과로서 역추출 단계에서 90.8% ± 1.2%의 요오드를 회수할 수 있었다.

3.6. 용해용액의 묵힘 (aging) 시간에 따른 요오드 회수율 변화

모의 사용후핵연료 용해용액의 묵힘 시간에 따른 요오드 회수율 변화를 조사하였다. 시료를 용해시킨

Table 7. Comparison of recovery data obtained by gamma spectrometry and ion chromatography

No.	Gamma spectrometry			Ion chromatography		
	Estimated CPM/mL	Measured CPM/mL	Yield, %	Estimated µg/mL	Measured µg/mL	Yield, %
1	7485	6250	83.5	1.02	0.81	79.4
2	5999	4973	82.9		0.77	75.5
3	5682	4965	87.4		0.80	78.4
4	5329	4704	88.3		0.84	82.3
5	5243	4441	84.2		0.85	83.3
6	4459	3922	86.0		0.85	83.3
7	4393	3836	89.3		0.86	84.3
8	4066	3003	73.8		0.87	85.3
9	3494	2659	76.1		0.87	85.3
10	2931	2623	89.5		0.93	91.1
Av. 84.1 ± 5.1%			Av. 82.8 ± 4.1%			

후 오존을 주입하지 않는 상태에서 2-24시간 냉각시키면서 일정량의 시료를 취하여 요오드의 회수율 변화를 측정된 결과 목침시간이 증가함에 따라 요오드 회수율이 증가하는 현상이 나타났다. 그러나 시료를 용해시킨 후 냉각시키는 과정에서 오존을 계속 주입시키면서 목침 시간에 따라 회수율을 측정된 결과, 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같이 용해용액의 목침 과정에서 오존의 주입 여부에 따라 요오드 회수율에 차이를 보이는 이유는 용해과정에서 용해되어 있던 NO_x가 오존을 주입시키는 과정에서 빠르게 제거되어 IO₃⁻에서 I₂로의 환원을 방해하지 않는 것으로 판단된다.

3.7. ¹³¹I 추적자를 이용한 요오드 회수율 보정

사용후핵연료 용해와 요오드 분리 및 회수는 납판으로 제작된 핫셀과 글로브 박스에서 수행해야 하고 각 단계에서 시료는 무게로 취해야 하기 때문에 정량적으로 실험조작을 수행하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 모의 사용후핵연료 용해 초기에 ¹³¹I를 추적자로 첨가하고 동일한 방법으로 요오드를 회수하여 감마선 분광법으로 ¹³¹I의 양을 측정하여 이온 크로마토그래피로 측정된 한 결과를 보정하였다. Table 7은 요오드의 회수율을 10회 측정하여 얻은 값이며 두 방법간의 차이는 약 3% 미만으로서 ¹³¹I를 요오드 회수율 보정을 위한 추적자로 사용할 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

모의 사용후핵연료의 용해와 비휘발성 요오드의 생성에 적합한 산은 nitrosylchloride를 생성하는 질산과 염산의 혼합산(80 : 20 mol%)이 적합하였으며, 산화보조제로 오존을 첨가할 경우 회수율이 증가하여 85.3%의 요오드를 회수할 수 있었다.

용해용액에 함유되어 있는 IO₃⁻를 CCl₄에 추출되는 비극성 요오드(I₂)로 환원시킬 수 있는 조건을 조사한 결과 시료용액(3 mL) 산도가 2.5 M일 때 1.5 × 10⁻³ mole 이상의 NH₂OH · HCl를 첨가하는 것이 가장 적합한 것으로 나타났다.

모의 사용후핵연료에 함유되어 있는 우라늄과 핵분열생성물들은 요오드의 회수에 거의 영향을 미치지 않았으며, 용해용액을 냉각시키는 동안 오존을 계속 주입시키면 용해용액에 녹아 있던 NO_x가 제거되어

IO₃⁻가 I₂로의 환원에 영향을 미치지 않았다.

이온 크로마토그래피로 요오드를 정량할 때 시료용액을 주입한 후 2분과 3분 후에 HSO₃⁻와 NO₃⁻ 피크가 그리고 6분 후 I⁻의 피크가 나타나므로 모의 사용후핵연료에 함유되어 있는 여러 성분에 방해를 받지 않고 정량할 수 있음을 알 수 있었다.

¹³¹I를 추적자로 사용하여 각 단계에서의 요오드 회수율을 조사한 결과 용해단계에서는 휘발성 I₂ 생성에 의한 손실은 없는 것으로 나타났으며, CCl₄에 의한 추출에서는 74.9 ± 1.3%, 0.1 M NaHSO₃에 의한 역추출 단계에서는 90.8% ± 1.2%의 회수율을 각각 나타내었다.

¹³¹I과 CsI를 첨가한 모의 사용후핵연료 용해용액으로부터 분리, 회수된 요오드를 감마선 분광법과 이온 크로마토그래피로 측정된 결과 두 방법간의 차이가 3% 미만이므로 ¹³¹I를 요오드 회수율 보정을 위한 추적자로 사용할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, *Journal of Nuclear Materials*, **152**, 301-309 (1988).
2. E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, *Journal of Nuclear Materials*, **201**, 57-69 (1993).
3. J. S. Edmonds and M. Morita, *Pure & Appl. Chem.*, **70** (8), 1567-1584 (1998).
4. RIKISEKI ETSUKO KIMURA, TOSHIYUKI TAKAHASHI, NAGAO, IKEDAL, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **138**(1), 17-311 (1990).
5. W. E. Browning, Jr., C. E. Miller, Jr., R. P. Shields and B. F. Roberts, *NUCLEAR SCIENCE AND ENGINEERING*, **18**, 151-162 (1964).
6. V. J. FILISTOVICH, T. N. NEDVECKAITE, B. J. STYRA, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **97**(1), 123-130 (1986).
7. HEIKO KLEYKAMP, *NUCLEAR TECHNOLOGY*, **80**, 412-422 (1988).
8. L. C. Bate and J. R. Stokely, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **72**(1-2), 557-570 (1982).

9. N. Boukis and E. Henrich, *Radio Chimica Acta*, **54**, 103-108 (1991).
10. N. Boukis and E. Henrich, *Radio Chimica Acta*, **55**, 37-42 (1991).
11. Tsutomu Sakurai, Akira, Takahashi, Niroh Ishikawa, Yoshihide Komaki, Mamoru Ohnuki and Takeo Adachi, *NUCLEAR TECHNOLOGY*, **85**, 206-212 (1989).
12. 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.
13. N. Lavi, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **20**, 41-49 (1974).
14. 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.
15. L. C. Bate and J. R. Stokely, "Determination of ¹²⁹I in mixed fission products by neutron activation analysis", ORNL/TM-7449, 1980.
16. F. P. Brauer and H. Tenny "Iodine Analysis methodology", BNWL-SA-5287, 1975.
17. Yves Bichsel and Urs von Gunten, *Anal. Chem.*, **71**, 34-38 (1999).
18. TAKETOSHI NKAHARA and TAMOTSU WASA, *APPLIED SPECTROSCOPY*, **41**(7), 1238-1242 (1987).
19. H. Katagiri, O. Narita, A. Yamato, M. Kinoshita, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **138**(1), 187-192 (1990).
20. Xiaolin, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobasen, S. P. Nielsen and A. Aarkrog, *Anal. Chem.*, **71**, 2745-2750 (1999).
21. Hiroshi Kamioki and Kiyoshi Hoizumi, "Determination of radioactive iodine isotopes in the ⁹⁹Mo produce by distillation", JAERI-M 8070, 1979.
22. J. C. Clayton and J. M. Riddle "Some studies on the oxidation states of fission- product Iodine (¹²⁹I) in irradiated UO₂", WAPD-TM-851, 1969.
23. Martin H. Studier, Clarence Postmus, Jr., "A generalized Procedure for the isolation of Iodine without carrier its determination by neutron activation using ¹²⁹I as an isotopic tracer", ANL-6577, 1992.
24. A. Tunceli and A. Rehber Turker, *ANALYTICAL SCIENCES*, **16**, 81-85 (2000).