ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol.16, No.6, 450-457, 2003
Printed in the Republic of Korea

동위원소희석 질량분석법을 이용한 사용후핵연료 중 우라늄 동위원소 정량

김정석★ · 전영신 · 손세철 · 박순달 · 김종구 · 김원호
한국원자력연구소 원자력화학연구부

(2003. 9. 29 접수, 2003. 10. 16 승인)

Determination of Uranium Isotopes in Spent Nuclear Fuels by Isotope Dilution Mass Spectrometry

Jung Suk Kim★, Young Shin Jeon, Se Chul Son, Soon Dal Park, Jong Goo Kim and Won Ho Kim
Nuclear Chemistry Research Department, KAERI,
P.O. Box 105, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea
(Received Sep. 29, 2003, Accepted Oct. 16, 2003)

요 약 : 사용후핵연료 내 U 및 동위원소 정량분석을 동위원소 희석 질량분석법 (isotope dilution mass spectrometry, IDMS)으로 수행하였다. 시료는 산화우라늄 사용후핵연료 시료를 HNO_3 (1+1) 또는 이 용액과 14 M HNO_3-0.05 M HF 혼합용액으로 용해한 후 막 거르개(1.2 ㎛)로 여과하여 준비하였다. 시료 및 스파이크를 첨가한 시료 중의 U은 AG 1X8 음이온교환 수지관에서 0.1 M HCl 용액으로 용리하였다. 시료 중의 총 U 량과 성분 동위원소 (^{234}U, ^{235}U, ^{236}U 및 ^{238}U)의 조성은 ^{233}U을 스파이크로 이용하는 동위원소 희석 질량분석법으로 정량하였다. 제조한 U-233 스파이크 용액은 천연 및 감손 U을 이용한 역동위원소 희석 질량분석법 (reverse isotope dilution mass spectrometry, R-IDMS)으로 표정하였다. 동위원소 희석 질량분석법에 의한 핵연료시료 중의 총 U 량 측정결과를 전위차 적정으로 측정한 결과와 비교하였을 때 0.34% 평균 상대오차 범위에서 일치하였다.

Abstract : The determination of uranium and its isotopes in spent nuclear fuels by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) has been studied. The spent fuel samples were dissolved in 8 M HNO_3 or its mixture with 14 M HNO_3-0.05 M HF. The dissolved solutions were filterred on membrane filter with 1.2 ㎛ pore size. The uraniums in the spiked and unspiked sample solutions were quantitatively adsorbed by anion exchange resin, AG 1X8 and eluted with 0.1 M HCl. The contents of uranium and its isotopes (^{234}U, ^{235}U, ^{236}U and ^{238}U) in the spent fuel samples were determined by isotope dilution mass spectrometric method using ^{233}U as spike. The spike reference solution was standarized by reverse isotope dilution mass spectrometry (R-IDMS) using natural and depleted uranium. The results from IDMS were in average relative difference of 0.34% when compared with those by the potentiometric titration method.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-8155 Fax : +82+(0)42-868-8148
E-mail : njskim1@kaeri.re.kr

Key words : uranium isotope, IDMS, spent nuclear fuel, anion exchange chromatography

1. 서 론

핵연료 중의 동위원소 조성은 핵연료 제조과정에서의 농축 및 혼합 공정, 원자로에서 연소한 사용후 핵연료의 경우 원자로에서 일어나는 여러 가지 현상을 이해하는데 매우 중요하다. 또한, 핵연료주기의 단계별 핵연료관리, 안전조치(safeguards), 원자로 안전성, 환경적 영향평가 등과 관련하여 중요한 정보를 제공한다.[1,2] 질량분석법(mass spectrometry)은 정확한 동위원소 분석을 위한 유일한 기술이며, 이 기술에 동위원소 희석 분석기술(isotope dilution technique)을 적용하면 각 원소의 농도를 정확히 정량할 수 있다. 열이온화 질량분석기(thermoionization mass spectrometer, TIMS)를 이용한 동위원소 희석 질량분석법은 사용후핵연료 중에 함유된 U과 Pu을 가장 정확히 정량할 수 있는 분석기술로 알려졌으며 약 0.1 ppb의 검출한계를 가지고 여러 물질 중의 미량분석에도 이용되고 있다.[3-7] 분석결과의 정확도는 사용한 추적자(스파이크) 용액의 검량의 정확도에 크게 좌우한다. 이러한 정확한 검량은 일반적으로 공인기관의 표준물질(천연 우라늄금속 등)을 사용하여 동위원소 희석 질량분석법으로 이루어 진다. 동위원소 희석 질량분석을 수행하기 위해서는 일반적으로 질량분석 이전에 성분원소를 간섭원소, 특히, 동중원소(isobar)들로부터 화학적으로 순수하게 분리해야 하기 때문에 많은 시간과 노력을 필요로 한다. 그러나 시료와 스파이크 용액이 적절히 균질화되기만 하면 정량적으로 성분원소를 분리할 필요가 없는 장점과 함께 선택성, 정확도 및 감도가 매우 높으며 측정의 상대 정밀도는 0.1-0.3% 범위이었다.[8-11]

본 연구는 한국원자력연구소에서 수행 중인 DUPIC (direct use of spent PWR fuel in CANDU reactors) 핵연료제조 공정상의 산화우라늄 사용후핵연료 중 함유된 U 및 동위원소의 정량분석을 목적으로 하고 있다. 시료의 정량을 위하여 핵연료시료의 용해, 여과 및 화학적 전처리와 분리를 수행하였다. 동위원소 희석 질량분석을 위한 스파이크로는 ^{233}U을 사용하였다. 본 방법에 의한 U 정량결과를 별도 수행한 전위차 적정법에 의한 결과와 비교해 보았다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

U의 동위원소 희석 질량분석에 사용한 HCl (37%) 및 HNO_3 (65%), HF (48%), $HClO_4$ (60%) 및 HI (25%)는 Merck 사의 GR 급이었다. AG 1X8 (100-200 mesh) 이온교환수지는 Bio Rad 사, U 표준용액은 Spex 사의 ICP-AES 용 표준용액 (1,000 mg/L)과 NBL (New Brunswick Laboratory) CRM 129 U_3O_8를 용해하여 사용하였다. U-233 스파이크 용액은 Oak Ridge National Laboratory (ORNL)로부터 검증된 $^{233}UO_2$ (99.470 atom %)를 용해하여 사용하였다(*Table* 1). 열이온화 질량분석기 (TIMS)는 FINNIGAN MAT 262를 사용하였다.

Table 1. Isotopic composition of U-233 spike from ORNL

Spike	Isotopic Composition (Atom %)	
U-233	^{233}U	99.470
	^{234}U	0.166
	^{235}U	0.064
	^{236}U	0.015
	^{238}U	0.282

U의 전위차 적정에 사용한 H_2NSO_3H, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $VOSO_4 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, H_3PO_4 및 HNO_3은 Aldrich 사의 ACS 급 또는 Merck 사의 GR 급 시약이었다. U 표준용액은 NBL CRM 112-A 금속 U을 질산용해 후 1 M HNO_3 용액으로 희석하여 사용하였다. 전위차 적정 시스템의 자동적정기는 Mettler DL70ES, 기록기는 Epson SQ-850H, 저울은 A&D HR60, 복합 백금전극은 Mettler DL 140-SC를 사용하였다.

2.1.1. 스파이크 표정 U 표준용액

U-233 스파이크 용액을 역동위원소 희석 질량분석법으로 표정하기 위하여 2 종의 표준용액을 이용하였다. 천연 U 표준물인 NBL CRM 129 U_3O_8을 사용하여 NBL의 추천 지침에 따라 사용 전 처리하여 준비하였다. 일정량을 취하여 백금 도가니에 담고 뚜껑을 열은 채로 800 ℃의 머플로(muffle furnace)에 넣어 1 시간

강열시키고 건조용기에 넣어 식힌 후 사용하였다. 표준물의 용해 및 표준용액 제조는 공인된 ASTM (American Society for Testing & Materials) 방법 (E 267-78 및 E 321-96)[10,11]에 준하여 HNO_3 (1+1) 용액으로 만들었다. U-233 스파이크 용액을 표정하기 위한 또 다른 표준물로서 SPEX 사의 U 표준용액 (감손 U 용액)을 사용하였다. 일정량을 취하여 HNO_3 (1+1) 용액으로 10 배 희석하였으며 소량을 취하여 열이온화 질량분석기로 정확한 동위원소 조성을 측정하였다.

2.1.2. U-233 스파이크 용액

U-233 스파이크 용액은 산화물 형태의 ^{233}U 동위원소 표준물(ORNL)을 용해하여 준비하였다. 장갑상자 (glove box) 내에서 $^{233}UO_2$ 81 mg을 취하여 테프론 비커에 넣고 HNO_3(1+1)-0.01 M HF 용액으로 2 일간 환류시키면서 녹인 후 50 mL 용액을 만들었다.

2.1.3. 크로마토그래피 분리관

이온교환 분리관은 내경 0.4 cm인 유리관을 사용하였으며 음이온교환 수지 (AG 1X8 100-200 mesh)를 5 cm 높이로 채워 사용하였다.

2.1.4. 질량분석

동위원소 희석 질량분석법으로 제조한 U-233 스파이크 용액 및 사용후핵연료 시료용액 을 표정하기 위하여 준비한 모든 시료, 스파이크 및 두 용액의 일정비율 혼합용액은 동일한 조건으로 전처리 및 질량분석하였다. 최종 1 M HNO_3 용액 5-7 방울로 농축시키고 이 중 약 1 $\mu\ell$를 취하여 질량분석기 레늄 (rhenium) 필라멘트에 점적하여 건조시킨 후 질량분석기 이온상자에 넣어 충분한 진공상태가 되도록 하였다. 이때 질량분석에 사용된 U 양은 시료 및 스파이크의 경우 약 1-2 μg, 두 용액의 혼합용액의 경우 약 2-3 μg 정도이었다. Multi-Faraday Cup 검출기를 사용하여 동시에 모든 U 동위원소가 측정되도록 하였으며 한 불럭당 10회씩 3 불럭을 측정하여 통계적인 평균값을 얻었다.

2.1.4. 전위차 적정

Mettler DL70ES 전위차 적정기기는 본체에 4 개의 뷰렛을 부착하여 사용할 수 있도록 상품화된 기기이다. 본 연구의 U 전위차적정 방법 (Davies-Gray/NBL 방법)으로 U을 적정하기 위해서는 적정에 필요한 용액 주입을 위하여 최소 5 개의 뷰렛이 필요하므로 연동식 펌프 (peristaltic pump) 하나를 본체에 추가로 연결하여 5 개의 뷰렛을 사용할 수 있도록 적정장치의 기능을 개선하였다. 전위차 적정기기들은 장갑상자 외부에 설치하고 저울과 적정 셀은 장갑상자 내부에 설치하여 방사성 피폭이 최소화하도록 하였다. 전위차 적정장치는 적정 프로그램에 따라 자동으로 적정을 수행하며 적정 프로그램은 시료채취 단계, 연동식 펌프와 뷰렛을 이용한 시약주입 단계, 적정을 수행하는 단계 및 적정완료 후 U 함량계산과 통계적 처리 후 최종 적정결과를 출력하는 단계로 구성되었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. U-233 스파이크 용액 표정

30 mL 용량의 테플론 비커 3 개를 준비하여 각각에 앞서 제조한 스파이크 용액, 천연 U (NBL CRM 129) 표준용액 및 두 용액의 1:1 혼합용액을 일정량씩 넣고 저온 건조시켰다. 혼합용액의 경우 1 M HNO_3 용액 2 mL를 가하고 잘 섞은 후 재차 저온 건조시키고 이 과정을 한번 더 반복하였다. 상기 2.1.4 과정에 따라 농축용액 소량을 필라멘트에 점적하고 질량분석하여 각각의 용액에 대한 U 동위원소 조성을 측정하였다. 스파이크 용액, 천연 U 표준용액 및 두 용액의 혼합용액에 대한 측정 동위원소비를 이용하여 아래 관계식으로 제조한 U-233 스파이크 용액 중의 ^{233}U 원자수 (A_{33})를 구하였다. 측정된 평균 원자량과 아보가드로 수 (6.022136×10^{23})를 이용하여 U-233 스파이크 용액 1 mL 중의 ^{233}U 및 총 U 농도를 구하였다.[10,11] U-233 스파이크 용액의 표정 결과를 비교하기 위하여 다른 시판 감손 U 표준용액 (SPEX 사의 ICP 용 표준시약)을 이용하여 수행하였다. 스파이크 용액, 감손 U 표준용액 및 두 용액의 일정비율 혼합용액을 준비하고 위와 동일한 과정으로 시료 전처리와 질량분석을 수행하여 동위원소 조성을 측정하고 스파이크 용액 중의 ^{233}U 및 총 U 농도를 구하였다.

$$A_{33} = C_{238}\,[(M_{3/8} - C_{3/8}) / [1 - (M_{3/8} / S_{3/8})] \quad \text{---------} \quad (1)$$

A_{33} : 스파이크 용액 mL 당 ^{233}U의 원자수

C_{238} : 표준용액 mL 당 ^{238}U의 원자수

$M_{3/8}$: 표준용액과 스파이크 혼합용액 중의 $^{233}U/^{238}U$ 원자수의 비

$C_{3/8}$: 표준용액 중의 $^{233}U/^{238}U$ 원자수의 비

$S_{3/8}$: 스파이크 용액 중의 $^{233}U/^{238}U$ 원자수의 비

2.2.2. 사용후핵연료 시료 용해 및 화학적 전처리

본 실험에 이용한 사용후핵연료 시료는 한국원자력연구소에서 개발 중인 DUPIC 공정상의 사용후핵연료 시료를 방사성물질 취급실(hot cell)로 옮겨 제작설치한 용해장치를 이용하여 HNO_3 (1+1) 용액으로 용해하였다.[12] 용해한 사용후핵연료 시료용액 일정량을 취하여 희석한 후 기압식 이송장치(pneumatic transfer system)를 이용하여 장갑상자로 이송하였다. 이송된 사용후핵연료 시료용액 일정량을 두 개의 비커에 각각 취하고 이 중 하나의 비커에 앞서 표정한 정확한 농도의 스파이크 용액 일정량을 첨가하여 스파이크를 첨가한 시료를 준비하였다. *Fig.* 1의 과정에 따라 시료를 산처리 및 사전에 준비한 이온교환 분리관을 이용하여 각각의 시료로부터 순수한 U을 분리하였다. 최종 분리용액을 바이알에 수집하고 건조시킨 후 상기 2.1.4 과정에 따라 농축용액 소량을 필라멘트에 점적하고 열이온화 질량분석기로 동위원소 조성을 측정하였다. 비교분석을 위한 전위차 적정용 시료는 방사성물질 취급실에서 용해한 사용후핵연료 시료용액을 1.2 ㎛ 동공크기의 막 거르게로 상압여과하여 용액 중의 불용성 잔유물을 제거한 다음 여액을 분석시료로 이용하였다. 여액 일정량을 취하여 방사성물질 취급실로부터 장갑상자로 이송한 후 화학적 전처리 및 전위차 적정법으로 U을 정량하였다.[13,14]

2.2.3. 동위원소 희석 질량분석법에 의한 핵연료 시료 중의 U 정량

2.2.1 과정에 의하여 구한 U-233 스파이크용액의 정확한 농도, 사용후핵연료 시료 및 스파이크를 첨가한 사용후핵연료 시료에 대한 동위원소 조성 측정결과를 이용하여 아래 관계식으로 사용후핵연료 시료 중의 총 U 원자수(U')를 계산하였다.[10,11] 사용후핵연료 시료에 대한 동위원소 조성 및 핵종 질량으로부터 구한 평균 원자량과 아보가드로 수를 이용하여 사용후핵연료 시료 1 mL 중의 U 농도를 구하였다.

$$U = (A_{33} / A_8) \{(M'_{8/3} - S_{8/3}) / [1 - (M'_{8/3} / R_{8/3})]\} \quad (2)$$

A_8 : 핵연료 시료로부터 분리한 U 중의 ^{238}U 원자분율

$M'_{8/3}$: 핵연료 시료와 스파이크 혼합용액 중의 $^{238}U/^{233}U$ 원자수의 비

$S_{8/3}$: $1/S_{3/8}$

$R_{8/3}$: 핵연료 시료로부터 분리한 U 중의 $^{238}U/^{233}U$ 원자수의 비

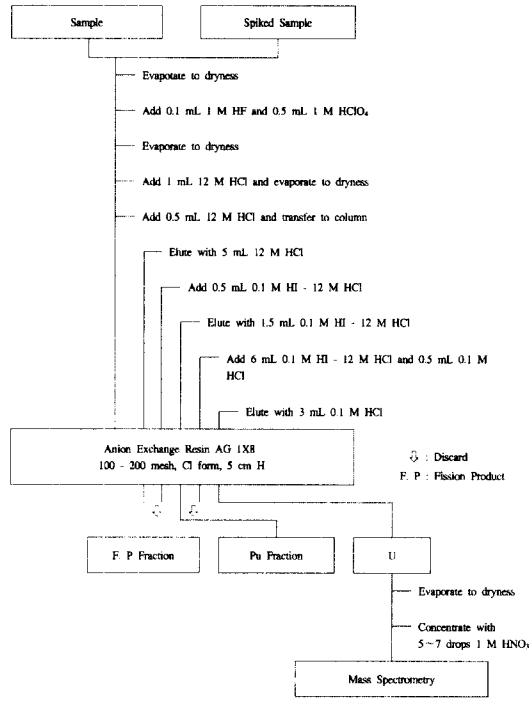

Fig. 1. Analytical Scheme for U Separation.

2.2.4. 전위차 적정에 의한 핵연료 시료 중의 U 정량

사용후핵연료 시료 중의 U의 전위차 적정은 앞서 발표한 내용[13,14]의 확립된 프로그램 절차(시료채취-시약주입-적정-함량계산-결과출력)에 따라 자동으로 수행하였다. 전위차 적정에 의한 실제의 사용후핵연료 시료 중의 U 정량에 앞서 U 표준용액 및 핵공학적 계산치[15]를 이용하여 제조한 모의 사용후핵연료 용액(U 및 19종의 모의 핵분열생성물 원소 함유) 중의 U 정량을 동일한 과정으로 수행하고 정량에 영향을 미치는 간섭효과를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스파이크 용액 표정

동위원소 희석 질량분석법으로 사용후핵연료 시료 중의 U 정량에 필요한 스파이크 용액을 표정하기 위하여 ORNL 산 U-233 스파이크 제조용액, 천연 U 및 감손 U 표준용액, 그리고 스파이크 제조용액과 각각의 U 표준용액 일정량을 균질하게 혼합한 용액을 준비하였다. 각각의 용액을 건조시키고 1 M HNO_3 용액으로 농축시킨

후 같은 조건으로 질량분석하였다. *Table* 1에는 본 실험에 사용한 ORNL 산 U-233 스파이크의 동위원소 조성을 나타내었다. *Table* 2에는 준비한 천연 U 표준용액 및 제조한 스파이크 용액과 1:1 비율로 혼합한 용액의 동위원소 조성, *Table* 3에는 감손 U 표준용액 및 제조한 스파이크 용액과 1:1 비율로 혼합한 용액의 동위원소 조성을 나타내었다. *Table* 2와 3의 천연 및 감손 U 표준용액과 각각의 스파이크 혼합용액에 대한 동위원소 조성을 이용하여 계산식 (1)에 따라 동위원소 희석 질량분석법으로 U-233 스파이크 용액을 표정하였다. 그 결과 두 표준용액에 의한 스파이크 표정농도 값은 천연 U 표준용액을 사용하였을 경우, 1327.065 μg /mL, 감손 U 표준용액을 사용하였을 경우, 1331.387 μg /mL로 계산되었으며 0.33% 상대오차 범위에서 일치하였다.

Table 2. Isotopic composition measured of natural U and spiked U standard

Isotope	Isotopic Composition (Atom %)	
	Natural U Standard	Spiked U Standard
^{233}U	-	56.2307
^{234}U	0.0055	0.0943
^{235}U	0.7200	0.3529
^{236}U	-	0.0114
^{238}U	99.2745	43.3106

Table 3. Isotopic composition measured of depleted U and spiked U standard

Isotope	Isotopic Composition (Atom %)	
	Depleted U Standard	Spiked U Standard
^{233}U	-	57.3198
^{234}U	-	0.0969
^{235}U	0.2285	0.1345
^{236}U	-	0.0102
^{238}U	99.7715	42.4386

3.2. 사용후핵연료 시료의 용해

PWR 형의 상용원자로에서 조사된 UO_2 타입의 사용후핵연료의 용해에는 HNO_3 (1+1) 또는 7-8 M HNO_3 용액이 많이 이용되고 있다.[16] 그러나 원자로 내에서 핵연료가 연소하는 과정에서 약 40 여종의 핵분열생성물이 생성되며 이 중 약 10 종의 원소들이 사용후핵연료를 질산용액으로 용해하는 과정에서 완전히 용해되지 않고 일부 불용성 잔유물 (insoluble residue)로 남는다. 부유물 또는 침전물 형태의 불용성 잔유물은 핵연료용액을 전위차 적정으로 용액 중의 U을 정량할 경우 간섭하므로 사전에 이들 불용성 잔유물을 여과해야 한다. 불용성 잔유물은 용해 후 평균 입자크기가 100 nm 이하이지만 24 시간 경과 후 최대 3 ㎛까지 입자가 성장하여 대부분 1 ㎛ 이상의 입자이고 극소량의 미세입자만이 부유물 형태로 용액에 남는 것으로 알려졌다[17]. 따라서 본 연구에서는 사용후핵연료 시료를 1 차적으로 HNO_3 (1+1) 용액으로 용해하였으며 공정상 고온 열처리한 시료의 경우 불용성 잔유물이 많이 잔존하였으므로 14 M HNO_3(1+1)-0.05 M HF를 추가한 후 재용해하였다. 용해 완료 후 전위차 적정을 위한 시료준비를 위하여 방사성물질 취급실 내에서 시료용액을 1.2 ㎛ 공동크기를 가진 막 거르게로 상압여과하였다.

3.3. 핵연료시료 전처리 및 화학적 분리

사용후핵연료 시료용액 중의 U을 동위원소 희석 질량분석법으로 정량하기 위하여 일정량을 취하여 HNO_3 (1+1) 용액으로 일정비율 희석하였다. 희석비율 및 취하는 시료량은 핵연료시료의 원자로 내 조사이력, 시료 중의 U 핵종의 예상농도, 준비된 스파이크 농도 및 첨가량, 분석시료 부피, 시료 이송장치 규격 및 방사선 안전관리 측면을 고려하여 결정하였다. 방사성물질 취급실 내에서 정량을 위하여 설정한 조건으로 사용후핵연료 시료용액을 희석하고 각각의 희석용액으로부터 1.5 mL 씩 2 개 취하여 바이알에 담아 기압식 이송장치를 이용하여 장갑상자로 이송하였다.

사용후핵연료 시료 중의 U을 이온교환분리 방법으로 순수하게 분리하기 위하여 당 연구실에서 확립한 *Fig.* 1의 과정에 따라 U을 분리하였다.[18,19] U의 순수한 분리를 위하여 동중원소를 가지는 Pu을 U 분리에 앞서 사전 분리시켜 완전 제거하였다. 전처리 과정 중 핵연료 시료 및 스파이크를 첨가한 핵연료 시료에 HF를 가하여 Pu 중합체를 해리시키고 잔여 HF는 $HClO_4$를 가하여 증발 제거하였다. 또한 $HClO_4$ 처리에 의하여 모든 Pu은 Pu (VI)로 산화되었으므로 12 M HCl 용액으로 염화물 착물형태로 음이온교환 수지에 전량 흡착시켰다. 이어 12 M HCl-0.1 M HI 혼합용액으로 Pu을 환원시켜 [Pu(VI) --> Pu^{3+}] U 분리에 앞서 사전 분리시켜 제거하

였다. *Fig.* 1의 분리과정에 따라 분리한 U 용액에 대해 질량 229-249 범위에 걸쳐 질량분석 스펙트럼을 분석해 보았다. 그 결과 동중원소 및 다른 악티늄족 원소로부터 U의 순수한 분리를 확인할 수 있었으며 분리한 U에 대한 더 이상의 정제는 필요치 않았다.[19]

3.4. 동위원소 희석 질량분석법에 의한 사용후핵연료 시료 중 U 동위원소 정량

Table 4에는 6 종의 사용후핵연료 시료 중의 U을 *Fig.* 1의 분리과정으로 분리 및 전처리한 후 측정한 동위원소 조성을 나타내었다. 6 개 시료에 대한 성분 동위원소 분율은 비슷하게 나타났으며 핵분열성 원소인 ^{235}U은 대략 1%를 보였다. 측정한 U 동위원소 ^{238}U에 대한 동중원소인 ^{238}Pu의 기여를 확인하기 위하여 분리용액에 대한 다른 Pu 동위원소(^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu 및 ^{242}Pu) 피크에 대해 검토한 결과 동중원소의 기여는 없는 것으로 확인되었다. *Table* 5에는 동위원소 희석 질량분석법으로 사용후핵연료 중의 U을 정량하기 위하여 사용후핵연료 시료 일정량과 준비한 U-233 스파이크 용액 일정량을 혼합하여 균질하게 만든 스파이크 첨가 사용후핵연료 시료를 동일한 과정으로 분리 및 전처리한 후 측정한 동위원소 조성을 나타내었다. 최적의 스파이크 첨가를 위하여 사용후핵연료 이력을 토대로 컴퓨터 계산에 의한 사용후핵연료 중의 U 동위원소 함유량 예측값[15]을 이용하였다. *Table* 4와 5의 사용후핵연료 시료 및 스파이크 첨가 사용후핵연료 시료 중의 U 동위원소 측정결과, 앞서 계산된 U-233 스파이크 표정농도 및 스파이크 첨가량을 이용하여 식 (2)에 따라 동위원소 희석 질량분석법으로 각각의 사용후핵연료 시료 중의 U 농도를 구하였다. 계산에 필요한 U-233 스파이크 표정농도는 ASTM 방법(E 267-78 및 E 321-96)[10,11]에 준하여 검량표준물(NBL CRM 129)을 사용한 천연 U 표준용액에 의한 표정농도를 이용하였다. *Table* 6에는 동위원소 희석 질량분석법에 의한 각각의 사용후핵연료 시료 중의 총 U 농도 및 정확히 측정된 동위원소 분율을 이용하여 계산된 4 종의 성분 동위원소(^{234}U, ^{235}U, ^{236}U 및 ^{238}U) 농도를 나타내었다.

3.5. 전위차 적정에 의한 사용후핵연료 시료 중의 U 정량

본 연구의 전위차 적정장치를 이용하여 얻은 결과의 신뢰성은 앞서 NBL로부터의 금속 U으로 제조한 표준

Table 4. Isotopic composition of U separated from spent nuclear fuels

Isotope	Atom %					
	D-1-1	D-1-2	D-1-3	D-1-4	D-2-1	D-2-2
^{234}U	0.0193	0.0195	0.0191	0.0196	0.0118	0.0158
^{235}U	1.0945	1.0947	1.0967	1.0959	1.0945	1.0974
^{236}U	0.3818	0.3852	0.3585	0.3700	0.4012	0.4014
^{238}U	98.5044	98.5005	98.5257	98.5145	98.4925	98.4854

Table 5. Isotopic composition of U separated from spiked nuclear fuel samples

Isotope	Atom %					
	D-1-1	D-1-2	D-1-3	D-1-4	D-2-1	D-2-2
^{233}U	55.7645	57.2225	56.1274	55.8826	55.7119	54.8648
^{234}U	0.1039	0.1059	0.1050	0.1037	0.1054	0.1026
^{235}U	0.5188	0.5032	0.5141	0.5164	0.5167	0.5283
^{236}U	0.1759	0.1702	0.1770	0.1841	0.1836	0.1876
^{238}U	43.4370	41.9982	43.0764	43.3133	43.4824	44.3166

Table 6. Determination of U and its isotopes in spent fuel samples by isotope dilution mass spectrometry

Isotope	Measured (μg)					
	D-1-1	D-1-2	D-1-3	D-1-4	D-2-1	D-2-2
^{234}U	0.1009	0.0961	0.0984	0.1020	0.0617	0.0854
^{235}U	5.7409	5.4093	5.6659	5.7186	5.7531	5.9711
^{236}U	2.0108	1.9113	1.8599	1.9388	2.1178	2.1933
^{238}U	523.2693	492.9363	515.5432	520.6675	524.3145	542.6916
Total	531.1219	500.3530	523.1674	528.4269	532.2471	550.9414

용액 및 모의 사용후핵연료 용액을 적정하여 적정결과의 안정성 및 신뢰도 확인을 통계적 기법으로 검토하였으며[13,14] 최적의 조건으로 수행하였다. 표준용액의 무게측정 채취법과 부피측정 채취법에 대한 편차를 비교 검토한 결과 무게측정 채취법이 정밀도가 좋고 상대 표준편차가 낮게 나타났으므로 이 방법으로 U의 전위차 적정을 수행하였다. 실제 사용후핵연료 시료 중에 포함된 주요 핵분열생성물 19 종에 대한 핵공학적 계산된 양[15]의 조성을 토대로 모의 핵분열생성물 원소를 함유하는 모의 사용후핵연료 용액를 준비하여 전위차 적정을 수행하였으며, *Table* 7에 나타난 바와 같이 17 mg 부근의 모의 사용후핵연료 용액 및 U 표준용액 중의 U에 대한

Table 7. Comparison of titration results of U in simulated spent fuel dissolver solution and U standard soluton

Item	Simulated Spent Fuel Dissolver Solution (mg/g)	U Standard Solution (mg/g)
U Added	17.1334	17.0352
U Found	17.0264	16.8731
	17.0570	16.8730
	17.0394	16.8813
	17.0023	16.8814
	17.0258	16.8790
$\bar{X}$	17.0302	16.8776
SD	0.021	0.004
RSD	0.118	0.025
Rel. Error, %	0.60	0.92

$\bar{X}$: mean value, SD : standard deviation, RSD : relative standard deviation

적정결과가 0.6-0.9%의 치우침을 나타낸 것으로 보아 시료 중의 핵분열생성물은 U 정량결과에 크게 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 적정에 미치는 용해용액의 산도와 적정시 가해주는 시약들의 양에 따른 영향 및 시료 중의 U 양에 따른 영향을 종합적으로 검토하였으며,[14] 도출된 최적의 조건(시료 중 U 양 ~10 mg, 적정매질 ~1 M HNO_3)으로 각각의 사용후핵연료 시료 중의 U을 3 회씩 전위차 적정하였다.

3.6. U 정량결과 비교

Table 8에는 각각의 사용후핵연료 시료에 대해 동위원소 희석 질량분석법 및 전위차 적정에 의한 핵연료 중의 U 정량결과를 비교하여 나타내었다. 측정방법의 특성상 동위원소 희석 질량분석법은 μg 범위의 순수하게 분리된 U 만으로 분석이 가능하며 전위차 적정은 mg 범위의 U 양이 필요하다. 따라서 동위원소 희석 질량분석법은 사용후핵연료 시료용액의 희석액을 이용하고 전위차 적정은 사용후핵연료 시료용액 원액을 이용하여 분석이 이루어 졌다. 6 개 시료에 대한 방법간 상대오차는 0.27-0.39% 범위이며 평균 0.34%를 나타내었다. 동위원소 희석 질량분석법에 의한 결과가 모두 양의 오차를 보인점으로 보아 사용후핵연료 시료용액의 희석

Table 8. Quantities of U in spent fuel specimens determined by different methods

Sample	Measured(g)*		a/b
	IDMS[a]**	POTEN-T[b]	
D-1-1	0.7800	0.7775	1.0032
D-1-2	0.7886	0.7859	1.0034
D-1-3	0.8040	0.8018	1.0027
D-1-4	0.7989	0.7958	1.0039
D-2-1	0.8444	0.8416	1.0033
D-2-2	0.8449	0.8418	1.0037

* : Expressed as quantities of U in spent fuel specimens 1 g

** : Calculated by assuming that the specific gravity of HNO_3 solution before and after fuel dissolution not be changed.

IDMS : Isotope dilution mass spectrometry

POTEN-T : Potentiometric titration.

을 위한 채취용액과 희석용액의 방사성물질 취급실 내에서의 무게측정과 정량을 위한 계산과정에서 질산용액의 비중값 보정에 따른 계통오차가 기여한 것으로 추정되며 상기의 방법간 오차는 비교적 잘 일치한 것으로 판단되었다. U과 Pu 정량의 동위원소 희석 질량분석법은 매우 정확한 방법으로 알려졌으며 소량의 방사성물질만을 취급하므로 방사선 안전관리 측면에서 고방사성물질 연구에 매우 효과적인 방법으로 판단되었다. 또한 성분 동위원소들을 정량할 수 있으므로 핵연료의 연소과정에서 원자로 내 거동 등 많은 핵공학적 정보를 얻을 수 있었다. 반면 분석을 위하여 U을 순수하게 분리하고 질량분석을 하는데 따른 많은 시간을 필요로 하였다.

4. 결 론

1) 산화우라늄 사용후핵연료 중의 U은 본 실험에서 확립한 분리법을 적용하여 동중원소들의 간섭없이 순수하게 분리할 수 있었다.
2) 천연 U 및 감손 U 표준용액을 이용한 역동위원소 희석 질량분석법으로 사용후핵연료 중 U 및 U 동위원소 정량에 필요한 U-233 스파이크 용액을 효과적으로 표정할 수 있었다.
3) 사용후핵연료 시료 및 스파이크를 첨가한 사용후핵연료 시료로부터 순수하게 분리된 U의 동위원소 (^{233}U, ^{234}U, ^{235}U, ^{236}U 및 ^{238}U) 측정결과를 이용

하여 동위원소 희석 질량분석법으로 시료 중의 U 및 U 동위원소를 효과적으로 정량할 수 있었다.

4) 동위원소 희석 질량분석법은 사용후핵연료 중의 U 정량에 전위차 적정과 상호보완 및 병행하여 적용할 수 있으며, 특히 미량의 U 함유시료 중의 U 및 성분 동위원소 정량에 장점을 가지고 응용이 가능하였다.

참고 문헌

1. L. Koch and D. Steinert, "Simultaneous Multielement Precision Isotope Analysis of Nuclear Fuels", Advances in Mass Spectrometry, Vol. 8A, pp. 330, Heyden & Son LTD, London, 1980.
2. O. J. Heinonen and R. Korhonen, *J. Radioanal. Chem.*, **64**(1-2), 65(1981).
3. J. Tölgyessy and M. Kyrš, Radioanalytical Chemistry, in Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Vol. 1, Chap 3., John Wiley & Sons, Chichester, England, 1989.
4. P. De Bièvre, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**, 766(1990).
5. K. G. Heumann et al., *Analyst*, **120**, 1291 (1995).
6. J. S. Becker and H. J. Dietze, *Spectrochim. Acta* Part B, 1475(1998).
7. M. Lucas et al., IAEA-SM-260/26, Nuclear Safeguards Technology 1982, Vol. 1, Proceedings of a Symposium Vienna, 8-12 Nov. 1982, IAEA, Vienna, 1983.
8. M. Lucas, *Analusis*, **6**(2), 47(1978).
9. M. Lucas, *Analusis*, **8**(10), 455(1980).
10. American Society for Testing and Materials Standard Method E 267-78, (Reapproved 1985), 119(1987).
11. American Society for Testing and Materials Standard Method E 321-96, 1(1996).
12. K. S. Choi, J. S. Kim, S. H. Han, S. D. Park, Y. J. Park, K. S. Joe and W. H. Kim, *Anal. Sci. Tech.*, **13**(5), 584(2000).
13. 손세철 외, "PWR 사용후핵연료 중 우라늄과 플루토늄의 전기화학적 정량", '99 춘계한국원자력학회 학술발표회, 1999.
14. 김원호 외, KAERI/RR-2133/2000. "사용후핵연료 관리이용기술 개발 - 사용후핵연료 화학특성 연구", Chap. 3, 과학기술부, 2000.
15. 노성기 외, KAERI/PIED/note-001/87. "KNU 가압경수로 사용후핵연료 내 방사성 물질함유량", 한국원자력연구소, 1987.
16. H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.*, **171**, 181(1990).
17. T. Adachi et al., *J. Nucl. Mater.* **174**, 60 (1990).
18. J. S. Kim et al., *J. Korean Nucl. Soc.*, **21**(4), 277(1989).
19. J. S. Kim et al., *J. Korean Nucl. Soc.*, **33**(4), 375(2001).