봉산 매질 내 ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr 및 ⁹⁴Nb 화학 분리 연구

A Study on Chemical Separation of ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr and ⁹⁴Nb in Boric Acid Matrix

이창헌, 정기철^{*}, 임석남^{**}, 김원호, 지광용 한국원자력연구소 대전광역시 유성구 덕진동 150 ^{*}(주) ACT ^{**}한국수력원자력주식회사

요 약

원자력발전소에서 발생한 농축 폐액의 핵종 재고량 평가에 필요한 척도인자와 주기적 검증방법을 개발하기 위하여 규제 대상의 핵종으로 검토되고 있는 다수의 핵종 중에서 방 사선 계측을 위하여 개별분리가 요구되는 ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr 및 ⁹⁴Nb을 붕산 매질로부터 개별 분리, 회수할 수 있는 방법에 관하여 기술하였다. 방사성 폐액의 발생과 분석자의 방 사선 피폭을 최소화하기 위하여 한 개의 시료로부터 각 핵종을 순차적으로 회수하도록 분 리조건을 최적화하였으며 확립된 분리조건에서 회수율을 측정하고 신뢰도를 평가했다.

Abstract

Several radionuclides are considered as an object of the assessment to develop a scaling factor and a periodical verification method which are needed for the evaluation of radionuclide inventory of concentration bottoms from nuclear power plants in Korea. A selective separation of ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr and ⁹⁴Nb which should be recovered individually for the radioactivity measurement was described in detail. Sorption and desorption behaviours of ion exchange and extraction chromatographic resins for Fe, Ni, Sr, Nb and co-existing metal ions in boric acid matrix were investigated using simulated concentration bottom dissolved solutions. Separation conditions available for the sequential recovery of the metal ions from a single sample were optimized to minimize a discharge of radioactive wastes produced through the analytical process and the radiation exposure to analysts. Their recovery yields were measured with reliability.

1. 서 론

국내의 원자력발전소에서 발생하는 중·저준위 방사성 폐기물의 효율적 관리를 목적으 로 폐기물 유형과 규제핵종 선정기준을 마련하고 핵종 분석용 척도인자와 주기적 검증방 법을 개발하려는 연구가 수행되고 있다. 규제 핵종은 ³H, ¹⁴C, ⁵⁵Fe, ⁵⁸Co, ⁵⁹Ni, ⁶⁰Co, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr, ⁹⁹Tc, ¹²⁹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ce 및 TRU (²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu, ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm)로서 다수의 알파선 및 베타선 방출핵종이 포함되어 있다.

본 연구에서 정량을 목적으로 하는 ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr 및 ⁹⁴Nb은 핵분열생성물과 조 사과정에서 재료물질로부터 생성되는 방사화 물질로서 낮은 에너지의 X-선과 베타선을 방출하므로 정량분석을 위해서는 공존하는 핵종들뿐만 아니라 다양한 화학조성의 폐기물 매질(B, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr, U)로부터 이 핵종들을 개 별적으로 분리하거나 정제해야 한다.

이온교환수지법과¹⁻² 유기용매추출법이³⁻⁵ 핵연료주기에 관련된 금속이온의 분리 및 회 수 방법으로 광범위하게 적용되고 있지만 추출 크로마토그래피가 유기용매추출법의 선택 적 분리특성과 이온 크로마토그래피의 다단계 분리특성을 함께 갖추고 있기 때문에 핵종 의 분리, 회수에 관해 폭 넓은 연구가 수행되고 있다⁶.

본 연구에서는 붕산 매질의 모의 방사성 폐액으로부터 Fe, Sr, Ni 및 Nb을 분리, 회수 한 후 음이온 및 양이온교환수지와 TRU·spec. Sr·spec. 그리고 Ni·spec. 추출 크로마 토그래피 수지를 순차적으로 사용하여 공존 핵종으로부터 개별 분리한 후 ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr 및 ⁹⁴Nb을 액체섬광계수법과 X-선법으로 정량하도록 하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

분리관을 통과하기 전후의 금속이온 농도를 측정하기 위하여 여러 원소들을 동시에 분 석할 수 있는 유도 결합 플라스마 원자방출분광분석기 (ICP-AES, Jobin Yvon사, France) 를 사용하였다.

2.2. 시약 및 용액

실험에 사용된 모든 시약은 분석 시약급으로 정제하지 않았으며, 이차 증류수는 탈염수 를 Milli-Q plus Ultra Pure Water System (Millipore)에 통과시킨 것을 사용하였다. 방사 성 농축 폐액과 화학조성이 유사한 모의 폐액을 사용하기 위하여 붕산용액에 Spex사의 ICP-AES 검정용 표준용액 (1,000 mg/L)을 일정량 첨가하여 제조하였다.

2.3. 분리관 준비

실험에 사용된 분리관은 폴리프로필렌 재질의 일회용 주사기 (1 mL, NSC사, Germany)로서 폴리에틸렌 재질의 필터 (Alltech, U.S.A.)를 끼워 사용하였다. 음이온교환 수지 및 양이온교환수지는 Bio Rad사의 AG 1×8 및 AG 50W×8 (100~200 mesh)을 그리 고 추출 크로마토그래피용 수지는 Eichrom사의 TRU·spec., Ni·spec. 및 Sr·spec.으로 서 100~200 mesh의 것을 사용하였다.

2.4. 금속이온의 용리거동 측정.

Fe, Ni, Sr 및 Nb이 각각 100~500 µg씩 그리고 Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U이 각각 10~50 µg씩 함유되어 있는 산 매질의 모의 폐액을 일정량 분리관에 넣고 개별 또는 군분리에 적합한 용리액을 통과시키면서 1 mL씩 분액분취한 다 음 ICP-AES로 분석하여 용출된 금속이온의 양을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 붕산 매질에서 Fe, Ni 및 Sr의 분리

봉산은 중성 또는 산 매질에서 H₃BO₃로 존재하기 때문에 이온교환수지에 흡착되지 않는 특성을 이용하여 양이온교환수지 분리관에서 Fe, Sr 및 Ni을 흡착시키고 봉산을 제거 할 수 있는 조건을 조사하였다. 0.01 M~0.5 M 범위에서 질산의 농도를 변화시켜 가면 서 25 mL의 모의 폐액 (4% 봉산용액)을 양이온교환수지 분리관에 흘려 넣고 같은 농도 의 질산용액을 용리액으로 사용하여 Fe, Ni, Sr 및 공존 금속이온들의 흡착 및 탈착거동을 조사하였다. 봉산의 탈착거동은 질산의 농도에 따라 거의 변하지 않았으나, 0.5 M HNO₃ 매질에서는 봉산을 세척하는 과정에서 Ni이 미량 용출되어 정량적으로 회수할 수 없었다. 0.1 M HNO₃을 용리액으로 사용하면 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 봉산을 효과적으로 제거할 수 있었으며 Fe, Sr, Ni 및 공존 금속원소들은 20 mL의 4 M HNO₃으로 회수할 수 있었다. Table 1에 Fe, Sr 및 Ni의 회수율을 나타내었으며 상대표준편차 0~ 1.6% 범위에서 정량적으로 회수할 수 있었다.

3.1.1. Fe 분리 및 회수

양이온교환수지법에 의한 분리과정에서 봉산을 제거한 후 회수한 용출액 (4 M HNO₃) 을 증발건고한 후 음이온교환수지법으로 Fe를 분리하였다. 염산매질에서 금속이온들에 대해 서로 다른 음이온교환수지의 흡착특성을 이용하여 Fe을 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 Fe, Ni 및 Sr이 100 µg씩 그리고 Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U이 각각 10 µg씩 함유되어 있는 10 M HCl 용액 1 mL를 Fe 분리용 음이온교환 수지 분리관에 넣고 용리액의 산 농도를 변화시켜 가면서 금속이온들의 용리거동을 조사 하였다. 5 mL의 10 M HCl을 통과시켜 Ni, Sr, Ca, Mg, Al, Cu, Mn, Cr, Ce 및 Pb을 그 리고 계속해서 20 ml의 4 M HCl을 통과시켜 Co, Zr 및 잔류해 있는 Cu을 제거할 수 있 었다.

Fe을 정제할 목적으로 사용할 TRU·spec 추출 크로마그래피 분리관을 대상으로 금속 이온들에 대한 흡착거동 실험을 수행하였다. 8~9 M HNO₃ 매질에서 Fe을 흡착시킨 후 2 M HNO₃으로 용리시키는 과정에서 Mo이 함께 용리되므로 Fe로부터 Mo을 분리할 필 요가 있었다. 또한 5 M 이하의 HF 매질에서 Fe에 대한 음이온교환수지의 분배계수는 10보다 작지만⁷ Mo에 대한 분배계수가 매우 큰 흡착특성을⁸ 이용하여 1~3 M HF 농도범 위에서 Fe, Cd, Zn 및 U의 용리거동을 조사한 결과 Mo으로부터 Fe의 분리에 적합한 용 리제로 2 M HF을 선택하였다.

한편, 10 M 이상의 진한 산에서도 중합체를 형성하는 Nb은 매우 비정량적인 흡착거동

을 보이며 2 M HF로 Fe를 회수하는 과정에서도 함께 용리됨을 확인하였다. Nb을 제거 하기 위해서 또 다른 음이온교환수지 분리관을 사용하여 3 M HCl/20% HF 매질에서 Nb 을 흡착시키고 Fe, Cd 및 U을 용출시키는 방법을 선택하였다.

Fe, Cd 및 U을 함유하고 있는 3 M HCl/20% HF 용리액을 백열등 아래에서 증발건 고한 후 1 mL의 8 M HNO₃으로 용해시키고 TRU spec. 분리관에 넣은 후 10 mL의 8 M HNO₃을 통과시켜 Cd을 제거하고 계속해서 10 MI의 2 M HNO₃을 흘려 넣어 Fe을 선택 적으로 분리, 회수할 수 있었다. 음이온교환수지법으로부터 TRU spec 추출 크로마토그래 피까지의 분리과정에서 100 µg의 Fe 회수율은 103.5%이었으며 상대표준편차는 0.1%이었 다 (Table 2).

3.1.2. Sr 분리 및 회수

Sr. spec은 8 M HNO₃에서도 Sr과 안정한 착물을 형성할 수 있는 bis-t-butyl-cisdicyclohexano-18-crown-6를 다공성수지에 침윤시킨 추출 크로마토그래피 분리관으로서 8 M HNO₃ 매질에서 착물을 형성하지 않는 Ni, Ca, Mg, Al, Cu, Mn, Cr 및 Ce을 제거할 수 있다. Fe 분리과정에서 Ni, Ca, Mg, Al, Cu, Mn, Cr, Ce 및 Pb과 함께 Sr을 정량적으 로 회수한 10 M HCl 용리액을 백열등 아래에서 증발건고한 후 1 mL의 8 M HNO₃으로 용해한 다음 Sr spec. 분리관에서 용리거동을 조사하였다. 20 mL의 0.05 M HNO₃으로 Sr 을 선택적으로 분리, 회수할 수 있었으며 Fe의 분리과정으로부터 시작하여 100 µg의 Sr 회수율은 97.2% 그리고 상대표준편차는 3.4%이었다 (Table 2).

3.1.3. Ni 분리 및 회수

Sr 분리과정에서 Ca, Mg, Al, Cu, Mn, Cr, Ce, Zr, Ti 및 Nb과 함께 Ni을 정량적으로 회수한 8 M HNO₃ 용리액을 백열등 아래에서 증발건고한 후 2.5 mL의 1 M HCl과 1 mL 의 1 M NH₄-citrate로 용해시키고 1 M NH₄OH를 사용하여 용액의 pH를 9로 조절한 다 음 Ni·spec. 추출 크로마토그래피 분리관에 용리거동을 조사하였다. Ni·spec.은 pH 8-9 에서 Ni과 안정한 착물을 형성할 수 있는 dimethylglyoxime을 다공성수지에 침윤시킨 것 으로서 착물을 형성하지 않는 Ca, Mg, Al, Mn, Cr, Ce, Zr, Ti 및 Nb으로부터의 분리가 가능하다. 그러나 Ni을 정제할 목적으로 사용할 Ni·spec 추출 크로마그래피 분리관을 대 상으로 금속이온들에 대한 흡착거동 실험을 수행한 결과 Fig. 2에서와 같이 3 M HNO₃으 로 Ni을 용리시키는 과정에서 Cu가 함께 분리, 회수됨을 확인하였다.

80% acetone/20% 3 M HCI매질에서 Cu에 대한 양이온교환수지의 분배계수가 1보다 작은데 비해 Ni에 대한 분배계수가 매우 큰 흡착 특성을 이용하여 양이온교환수지법을 사 용하여 Ni로부터 Cu를 분리시키기로 하였다. Fig. 3에서와 같이 80% acetone/20% 3 M HCI으로 Cu를 제거한 후 10 M HCI으로 Ni을 Ca, Mg, Al, Mn, Cr, Ce, Zr, Ti 및 Nb과 함께 회수할 수 있었다. 이 용출액을 백열등 아래에서 증발건고 한 후 2.5 mL의 1 M HCI과 1 mL의 1 M NH₄-citrate로 용해시키고 1 M NH₄OH를 사용하여 용액의 pH를 9 로 조절한 다음 Ni·spec. 추출 크로마토그래피 분리관에서 Ni을 선택적으로 분리, 회수할 수 있는 과정을 Fig. 4에 나타내었다. Table 3에서와 같이 100~500 µg 범위의 Ni을 정 량적으로 회수할 수 있었다.

3.2. 붕산 매질에서 Nb의 분리

Nb은 불산을 첨가하지 않은 산 용액에서 중합체를 형성하므로 비정량적인 흡착거동을 보이고 있다. Nb을 정량적으로 분리, 회수하기 위하여 시료의 전처리 과정에서부터 불산 을 사용하면 Sr과 같은 알칼리 토금속족 원소들이 불용성의 침전을 형성하므로 Sr을 정량 적으로 분리, 회수할 수 없다. 따라서 Nb은 별도의 매질에서 분리, 회수해야 한다. 농축 폐액의 매질인 붕산은 HF과 반응시켜 BF₃를 휘발시켜 제거할 수 있었으며 Nb의 회수율 은 98.6%이었다.

Fe, Ni, Sr 및 Nb이 100 µg씩 그리고 Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U이 각각 10 µg씩 함유되어 있는 3 M HCl/20% HF 혼합용액 1 mL를 주사기 거 르게 (Syringe filter, 0.45 µm, Waters)로 거르고 거른 용액 0.8 mL를 Nb 분리용 음이온 교환수지 분리관에 넣었다. 20 mL의 3 M HCl/20% HF 혼합산을 넣어 Nb을 흡착시키고 ^{9,10} Fe, Ni, Sr, Ca, Mg, Al, Cr, Pb, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U을 제거한 다음 7.2% NH₄Cl/4.08 M HCl/11.6 M HF 용액⁹으로 Zn와 Cd 일부를 제거하였다.

잔류 Zn 및 Cd으로부터 Nd를 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 Nb, Zn 및 Cd이 함 유되어 있는 5 M HNO₃/0.2 M HF 용출액을 백열등 아래에서 증발건고한 후 1 mL의 1 M HF/0.1 M HNO₃ 혼합산으로 용해시킨 다음 음이온교환수지 분리관에서 용리거동을 조 사한 결과, 20 mL의 1 M HF/0.1 M HNO₃을 통과시켜 잔류 Zn 및 Cd을 제거하고 10 mL의 5 M HNO₃/0.2 M HF으로 Nb을 분리, 회수할 수 있었다. 100 μg Nb의 회수율은 100.3% 그리고 상대표준편차는 0.3%이었다 (Table 2).

참고문헌

- 1. E. A. Huff, D. L. Bowers, Appl. Spectrosc. 1989, 43, 223.
- 2. Walton, H. F.; Rocklin, R. D. *Ion Exchange in Analytical Chemistry;* CRC Press; Boca Raton, FL, 1990.
- 3. Floyd, M. A.; Morrow, R. W. Spectrochim. Acta 1983, 38B, 303.
- 4. Sehagiri, T. J.; Babu, Y. Talanta 1984, 31, 773.
- 5. Ko, R. Appl. Spectrosc. 1984, 38, 909.
- 6. Braunt, T.; Ghersini, G. Ghersini, Eds.; *Extraction chromatography;* Elseiver: Amsterdam, 1975.
- 7. J. P. Faris, Anal. Chem., 32, 520, 1960.
- 8. M. Neuburger and A. Fourcy, J. Radioanal. Chem., 1, 289, 1968.
- 9. J. L. Hague and L. A. Machlan, J. Res. Natl. Bur. Stand., 62, 53, 1959.
- 10. J. O. Hibbits, H. Oberthin, R. Liu and S. Kallmann, Talanta, 8, 209, 1961.

| Element | Sample No. | Added, μg | Found, μg | AV. μg | Recovery, % | RSD. % |
|---------|------------|----------------|----------------|-------------|-------------|--------|
| Ni | 1 | 247.0 | 249.5 | 248.7 | 101.0 | 0.7 |
| | 2 | | 249.8 | | 101.1 | |
| | 3 | | 246.8 | | 99.9 | |
| Fe | 1 | 249.3 | 252.5 | 252.5 | 101.3 | 0 |
| | 2 | | 252.5 | | 101.3 | |
| | 3 | | 252.5 | | 101.3 | |
| Sr | 1 | 246.3 | 262.5 | 265.0 | 106.6 | 1.6 |
| | 2 | | 262.5 | | 106.6 | |
| | 3 | | 270 | | 109.6 | |

Table 1. Recovery yield of Ni, Fe and Sr from boric acid matrix

Table 2. Recovery yield of Fe, Sr and Nb with reliability

| Element | Added, μg | Sample No. | Found, μg | AV. μg | Recovery, % | RSD. % |
|---------|----------------|------------|----------------|-------------|-------------|--------|
| Fe | 104.6 | 1 | 103.6 | 103.5 | 99.0 | 0.1 |
| | | 2 | 103.4 | | 98.9 | |
| | | 3 | 103.6 | | 99.0 | |
| Sr | 93.7 | 1 | 94.4 | 97.2 | 100.7 | 3.4 |
| | | 2 | 96.4 | | 102.9 | |
| | | 3 | 100.8 | | 107.6 | |
| Nb | 106.3 | 1 | 106.3 | 106.6 | 100.0 | 0.3 |
| | | 2 | 107.0 | | 100.7 | |
| | | 3 | 106.5 | | 100.2 | |

Table 3. Recovery yield in the range of 100–500 μg Ni

| Element | Added, μg | Found, μg | Recovery, % | |
|---------|----------------|----------------|-------------|--|
| | 99.5 | 106.0 | 106.5 | |
| Ni | 248.8 | 260.0 | 104.5 | |
| | 497.5 | 510.0 | 102.5 | |



Fig. 1. Elution behavior of B, Fe, Ni, Sr and co-existing metal elements on the cation exchange resin column. Sample solution; 1 g boric acid/25 mL D.I.water/0.1 M HNO₃. Eluent; 0.1 M HNO₃ (20 mL), 4 M HNO₃ (20 mL). Column; cation exchange resin: Bio Rad AG 50WX8, 100-200 mesh, I.D.: 5 mm, bed volume: 1 mL, bed height: 55 mm. \blacksquare Mo \blacksquare Cr \blacksquare B \blacksquare Zn \blacksquare Pb $_$ Cd $_$ Co \blacksquare Ni $_$ Mo \blacksquare Fe $_$ Mg $_$ O AI $_$ Ab $_$ Cd $_$ Cu \frown Ti $_$ Zr $_$ U $_$ Ca $_$ Ce $_$ Sr



Fig. 2. Elution behaviour of Ni extraction chromatographic exchanger for Ni and co-existing metal ions. Sample solution; 1 M HCl (2.5 mL), 1 M NH₄citrate (1 mL) and 1 M NH₄OH (3.9 mL) : pH 9. Eluent; 0.2 M NH₄citrate (10 mL) and 3 M HNO₃(10 mL). Column; Weight : 300 mg, I.D.: 5 mm, Bed volume: 0.9 mL, Bed height: 50 mm. $-\blacksquare$ Cr, $-\bullet$ Ni, $-\bullet$ Mn, $-\bullet$ Mg, $-\bullet$ Al, -□ Ca, $-\bullet$ Cu, -△ Ce.



Fig. 3. Elution behaviour of cation exchange for Ni and co-existing metal ions. Sample solution; 80% acetone/20% 3 M HCl and 10 mL. Eluent; 80% acetone/20% 3 M HCl(30 mL), 10 M HCl(10 mL). Cation exchange; Bio Rad AG50WX8, 100-200 mesh. Column; I.D.: 5 mm, Bed volume: 1 mL, Bed height: 55 mm. $-\blacksquare - Cr, - \bullet - Ni, - \bullet - Mn, - - Mg, - \bullet - Al, - \Box - Ca, - \bullet - Cu, - \Delta - Ce.$



Fig. 4. Elution behaviour of Ni extraction chromatographic exchanger for Ni and co-existing metal ions. Sample solution; 1 M HCl (2.5 mL), 1 M NH₄citrate (1 mL) and 1 M NH₄OH (3.9 mL) : pH 9. Eluent; 0.2 M NH₄citrate (10 mL) and 3 M HNO₃(10 mL). Column; Weight : 300 mg, I.D.: 5 mm, Bed volume: 0.9 mL, Bed height: 50 mm. $-\blacksquare$ - Cr, $-\bullet$ Ni, -▲ - Mn, -▼ - Mg, $-\bullet$ - Al, -□ - Ca, $-\circ$ - Ce.