

2003 춘계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

사용후핵연료 중 C-14 정량을 위한 액체섬광계수기
최적 조건 설정

A Study on the Optimum Conditions of Liquid Scintillation
Counter for the Measurement of C-14 in Spent Nuclear Fuel

이성경, 송병철, 김정석

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

사용후핵연료(Spent Nuclear Fuel)중의 C-14 정량을 위한 액체섬광계수기의 최적 계측 조건 설정을 연구하였다. 모의사용후핵연료(SIMFUEL)를 준비하여 시료용해중 휘발된 C-14(CO₂)을 1.5 M NaOH 용액으로 포집하고 일정량을 취하여 섬광체(Hionic Fluor™)와 섞은 후 액체섬광계수기로 측정하였다. C-14의 방사능(disintegrations per minute, dpm)은 Standard Quenching Curve를 이용하여 구하였다. Standard Quenching Curve는 Packard 사의 Quenching Set와 Hionic-Fluor Cocktail로 만든 Quenching Set을 이용하여 작성하였다. 후자의 방법으로 작성된 Quenching Curve를 이용하여 C-14의 dpm을 측정한 결과, 1390.26±0.6%, 전자의 방법으로 작성된 Quenching Curve를 이용하여 측정한 결과, 1164.39±0.53%로 나타났으며, 후자의 방법에 의한 측정값이 예측값(1428.9 dpm)과의 편차가 적었다. C-14 포집용액 일정량을 Hionic Fluor™ 섬광체와 혼합하고 3시간 간격으로 72시간 동안 동일시료에 대해 방사능을 측정해 본 결과, 침전 및 화학발광(Chemiluminescence)에 의한 측정값의 변화는 나타나지 않았다.

Abstract

This paper describes the optimum condition of liquid scintillation counter for

measurement of C-14 in spent nuclear fuel. The volatile C-14(CO₂) during the dissolution of a simulated spent fuel(SIMFUEL) was trapped by 1.5M NaOH in collection apparatus. Aliquot of trapping solution was added to Hionic-Fluor cocktail and then measured by liquid scintillation counter. In order to measure activity of C-14 in disintegrations per minute(dpm), we used two standard quenching curves, which were plotted with the set of quenched standards from Packard Co. and the set of quenched standards made with Hionic-Fluor cocktail, respectively. The activity(dpm) measured of C-14 from the standard quenching curve plotted by the second method was $1390.26 \pm 0.6\%$ close to the calculated value(1428.9) and that by the first method was $1164.39 \pm 0.53\%$. The interferences by precipitation and chemiluminescence were not shown when a few mL of 1.5M NaOH was added to Hionic-Fluor cocktail, and counted at intervals of 3 hours for 72 hours.

1. 서론

사용후핵연료 중 C-14 정량방법으로는 액체섬광계수법(Liquid Scintillation Counting, LSC), 기체크로마토그래피 및 적외선 분광분석법 등이 알려졌으며, 이 중 순수 β방출 핵종인 C-14(Max.Energy: 156keV 반감기: 5730년)을 액체섬광계수기법으로 정량하는 방법이 가장 많이 이용되고 있다[1-7]. 사용후핵연료 중에 함유된 C-14의 양은 매우 적을 뿐 아니라 분석을 위한 고방사능의 사용후핵연료의 많은 양을 취급하기가 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 소량의 사용후핵연료시료를 용해하는 과정에 휘발되는 C-14(CO₂)를 정량적으로 회수하고 LSC분석이 가능하도록 최적의 계측조건을 설정하고자 하였다. 본 연구팀은 앞서의 연구[8]로부터 1.5M NaOH용액이 사용후핵연료로부터 C-14 회수를 위한 최적의 흡착용액임을 확인한 바 있다. 그러나 C-14을 함유한 염기성의 NaOH용액을 취하여 LSC로 분석하는 과정에서 일반적으로 많이 이용되고 있는 섬광체를 사용할 경우 침전이 생성되므로 다량의 시료를 취할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 염기성 포집용액과 혼합이 가능한 섬광체(Hionic-Fluor™)을 선택하여 C-14를 포집한 1.5M NaOH 용액 일정량과 혼합한 후 LSC분석을 하였다. 또한 이 과정에서 발생하는 침전 및 화학발광에 의한 영향을 검토하고자 하였다. 포집용액 1.5M-NaOH로 포집된 C-14의 방사능(dpm)은 QIP(Quench-Indicating-Parameters)를 나타내는 tSIE값을 이용한 Quenching Curve를 작성함으로써 구할 수 있다. 이 방법은 약7~10개로 이루어진 Quenching Set으로 일정한 시간동안 액체섬광계수기로 측정하여 계측효율을 구하고, 각 표준물의 tSIE와

의 상관관계로부터 C-14의 방사능을 구하는 방법이다. 본 연구에서는 Standard Quenching Curve를 Packard Quenching Set와 Hionic-Fluor Cocktail로 만든 Quenching Set를 이용하여 작성해 보았으며 두 Quenching Curve를 이용하여 C-14의 방사능을 구하고 그 결과를 비교해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장비

2.1.1. 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter)

: PACKARD 2500TR A/B (Alpha/Beta Discrimination)

2.1.2. 섬광체(scintillator) : HIONIC FLUOR™(Packard.co.,)

이 섬광체는 염기성 시료용액에 사용할 수 있으며 섬광체의 화학 반응으로 생성된 빛(lights)을 단시간에 붕괴시켜 영향을 줄 일 수 있다.

2.1.3. 1.5M NaOH

2.1.4. C-14 표준용액 : 원액 Amersham CFY64, 92-08-01 476.3 kBq/g(in Na₂CO₃ 5mg/mL + Formaldehyde 1mg/mL + Water)

2.2. 실험

2.2.1. C-14 표준용액 준비

1) 모액 준비 : 100 mL 용적의 용량 플라스크에 Na₂CO₃ 50mL(5mg/mL)와 Formaldehyde 10mL을 넣고 앰플에 담긴 C-14 표준용액 전량(5g)을 조심해서 가한 다음 증류수로 100mL 표선을 맞춘다.

2) 희석액 준비 : 모액 일정량을 취하여 100배로 희석한다. 이때 얻어진 방사능 값은 238.15 Bq/mL 이었다.

침전관련 시료준비 및 측정

(1) Glass 20mL vial 9개에 섬광체(Hionic-Fluor™) 15mL씩을 각각 넣는다.

(2) 섬광체가 들어있는 15mL의 vial에 1.5M NaOH용액 0.5mL~4.5mL을 취해서 담는다.

(3) NaOH와 섬광체가 섞인 9개의 vial에 'C-14 표준용액' 과정을 통해 희석된 C-14 방사능 표준용액을 마이크로피펫을 이용하여 0.1mL씩 첨가한다.

(4) 용액들이 섞이도록 충분히 흔든 후 빛이 들어오지 않는 장소에 방치한다.

(5) 시료 9개를 Rack에 일렬로 배열하고 액체섬광계수기로 측정한다.

표 1. 각 시료 제작 특성

NO.	Name	Cocktail	Vial	1.5M NaOH 첨가량(mL)
1	0.5	H 15mL	Glass	0.5
2	1.0	H 15mL	Glass	1.0
3	1.5	H 15mL	Glass	1.5
4	2.0	H 15mL	Glass	2.0
5	2.5	H 15mL	Glass	2.5
6	3.0	H 15mL	Glass	3.0
7	3.5	H 15mL	Glass	3.5
8	4.0	H 15mL	Glass	4.0
9	4.5	H 15mL	Glass	4.5

Chemiluminescence 관련 시료준비 및 측정

- (1) PE재질의 Vial을 6개(BKG', 2.5', 3.0', 3.5', 4.0')를 준비한다.
- (2) 각각의 Vial에 Hionic-Fluor™ Scitillator을 15mL씩 넣고 제작된 표준 C-14을 BKG'을 제외한 시료 4개에 동일하게 0.1mL을 넣는다.
- (3) 시료들이 골고루 섞일 수 있도록 철저히 흔든다.
- (4) 이 시료들을 Rack에 차례로 담고 액체섬광계수기로 측정하여 방사능 값이 일정 오차 범위 내에 포함되는지 확인한다.
- (5) 측정 후 방사핵종 C-14이 들어있는 1.5M NaOH용액 2.5mL를 취해서 2.5'Vial에 넣고 흔든 후 바로 측정한다. 시료들의 측정 대기시간에 의한 오차를 줄이기 위하여 측정이 끝나기 2분전에 다음시료인 3.0mL을 3.0'Vial에 넣고 흔든 후 측정중인 시료 다음 위치 Rack에 넣는다. 이런 방법으로 4.0'시료까지 측정을 한다.
- (6) 각 시료마다 30분씩 계속 회전 측정을 하고 그 결과를 기록한다.

2.2.2. Quench curve 형성을 위한 시료 준비 및 측정

Commercial Quenching Curve

Packard Quench Set : Unquenched Std.-argon purged Carbon-14 Toluene 20mL.(톨루엔 1L당 PPO 4g 과 Dimethyl-POPOP 0.25g 이 포함. Quench Agent : Nitromethane)

Hionic-Fluor Cocktail을 이용한 Quenching-용액 준비

- (1) PE재질의 Vial을 8개 준비하고 뚜껑에 라벨을 기입한다.(0~7 까지)
- (2) 각각의 Vial에 15mL씩 Hionic-Fluor™ Scitillator를 넣고 여기에 표준C-14일차희석용액 0.1mL 씩을 동일하게 넣고 잘 섞이도록 흔든다.
- (3) 액체섬광계수기(LSC)를 이용해서 방사능 값을 측정한다.
- (4) 8개의 시료에 Quenchor로 니트로메탄(CH_3NO_2)을 '0'을 제외한 7개 시료에 일정량씩 첨가한다.(0.01mL, 0.02mL, 0.03mL, 0.05mL, 0.08mL, 0.1mL, 0.2mL)
- (5) 잘 섞은 후 액체섬광계수기 장치의 Rack에 차례로 넣고 Quench curve을 작성하기 위한 측정조건을 입력하고 계측한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염(Salts) 침전

염기성(1.5M NaOH)용액과 Hionic-Fluor™ Scitillator을 섞었을 때 침전이 일어나지 않아야 한다. 침전은 액체섬광계수기로 측정할 때 계측효율이나 계수율에 영향을 주므로 오차의 원인이 된다. 앞서의 기초실험*에서는 섬광체로 Ultima-Gold A/B를 사용하여 염기성용액과 혼합했었는데, 이때 시료인 1.5M NaOH용액을 0.2mL이상 취했을 때 침전이 발생하였으므로 C-14정량에는 0.1mL의 시료만을 취해서 측정할 수밖에 없었다. 이러한 사실은 시료 0.1mL에는 적어도 액체섬광계수기로 측정 가능한 방사능을 포함하고 있어야하므로 측정대상용액의 방사능이 높아야 할 뿐만 아니라, 시료 처리할 때에도 문제가 된다는 것을 의미한다. 다시 설명하면, 섬광체와 혼합해야하는 1.5M NaOH 용액의 채취량이 많을수록 측정오차나 방사성 폐기물을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 시료채취 할 때 발생하는 부피오차도 줄일 수 있다. 표 2는 방사핵종 C-14이 들어있는 1.5M NaOH용액을 새로 선택한 섬광체 Hionic-Fluor™ 15mL 에 일정량 증가시키면서 20mL Glass vial 에 혼합시킨 후 잘 섞이도록 흔든 다음 특정한 시간별로 관찰한 결과이다. 표 3은 액체섬광계수기로 측정했을 때 나타난 결과이다. 1.5M NaOH용액이 증가할수록 CPM은 많아졌고, tSIE는 낮아졌다. 첨가량이 3.0mL인 시료는 섬광체와 혼합시킨 후 섞어주었을 때 액체내부에 여러 기포가 발생하였지만 하루를 방치한 후에는 기포들이 사라졌다. 기포가 발생한 5번 시료와는 달리 3.5~4.0mL 첨가한 시료들은 기포는 생기지 않았지만, 전체적으

로 탁한 느낌의 푸른빛을 띄우고 있었다. 섬광체 Hionic-Fluor™15mL용액 자체적인 색깔도 푸른빛이 감도는 것이지만 Quench에 영향을 미칠 정도는 아니다. 염기성용액을 4.5mL첨가시킨 시료는 처음 혼합액을 만들고 섞어주었을 당시에는 탁한 느낌의 푸른빛을 띄다가 시간이 지나면서 두 층으로 분리되었다.

표 2. 시료 1.5M NaOH양의 증가에 따른 Hionic-Fluor™혼합액의 변화

NO.	첨가한 1.5M NaOH	0시간	7시간 후	24시간 후
1	0.5mL	변화 없음	변화 없음	변화 없음
2	1.0mL	변화 없음	변화 없음	변화 없음
3	1.5mL	변화 없음	변화 없음	변화 없음
4	2.0mL	변화 없음	변화 없음	변화 없음
5	2.5mL	변화 없음	변화 없음	변화 없음
6	3.0mL	기포발생	작은 기포 잔재	기포가 사라짐
7	3.5mL	얇은 탁한 푸른색을 띠	얇은 탁한 푸른색을 띠	얇은 탁한 푸른색을 띠
8	4.0mL	얇은 탁한 푸른색을 띠	얇은 탁한 푸른색을 띠	얇은 탁한 푸른색을 띠
9	4.5mL	짙은 탁한 푸른색을 띠	층 분리	층 분리

표 3. 1.5M NaOH 증가에 따른 tSIE와 CPM

NA.	(3회 연속측정: 20분씩)		평균		Scintillator	이차희석C-14 표준용액
	CPM	tSIE	CPM	tSIE		
0.5	1271.57	410.24	1264.11	410.21	Hionic-Flu or™ 15mL	0.1mL
	1263.56	409.54				
	1257.19	410.85				
1.0	1363.73	380.79	1359.14	381.51	Hionic-Flu or™ 15mL	0.1mL
	1362.65	379.94				
	1351.04	383.81				
1.5	1358.97	363.06	1362.97	364.17	Hionic-Flu or™ 15mL	0.1mL
	1364.92	364.15				
	1365.01	365.30				
2.0	1372.18	348.13	1369.24	348.85	Hionic-Flu or™ 15mL	0.1mL
	1367.56	348.31				
	1367.99	350.11				
3.0	1380.63	329.61	1371.34	330.96	Hionic-Flu or™ 15mL	0.1mL
	1373.51	331.21				
	1359.87	332.06				
4.0	1369.75	325.39	1379.93	326.10	Hionic-Flu or™ 15mL	0.1mL
	1390.56	325.38				
	1379.48	327.52				
4.5	1337.09	304.04	1341.06	301.37	Hionic-Flu or™ 15mL	0.1mL
	1346.17	300.10				
	1339.93	301.46				

3.2. Chemiluminescence

3.2.1. Chemiluminescence 영향

섬광체에 따라서는 염기성용액(NaOH, KOH, Solvable,)을 혼합했을 때 화학발광을 발생시키는 경우가 있다. 이러한 현상은 주로 분석하고자하는 방사핵종이 포함된 시료가 염기성을 띠는 용액으로, 일정량 취해서 섬광체와 혼합했을 때 일어나는 화학반응에 의해 발생하는 빛(lights)으로 인하여 측정할 때 데이터에 Counts로 인식되어 Positive Quenchor로 작용한다. Chemiluminescence 보정을 위해서 사용되는 방법에는 (1)화학적 방법, (2)온도 조절, (3)측정범위선택, (4)시간지연측정 등이 있으며 이 중 권장되는 방법은 (3), (4) 방법이다. 이 두 가지 방법을 고려해서 제작이 완료된 시료들을 액체섬광계수

기를 이용하여 3시간 간격으로 75시간 측정시켰다. 1.5M NaOH용액을 첨가하기 전에 먼저 일차 희석된 C-14의 일정량을 섬광체 Hionic-Fluor™15mL이 든 Vial에 넣고 측정한 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4. Hionic-Fluor™ 섬광체 15mL 속에 포함된 C-14 CPM

Sample	CPM(A)	2S%	CPM(B)	2S%	tSIE
2.5'	1305.33	1.01	1205.03	1.05	502.25
3.0'	1351.53	0.99	1251.80	1.03	504.51
3.5'	1301.40	1.01	1210.03	1.05	505.20
4.0'	1372.63	0.99	1265.40	1.03	507.37
STD'	1405.20	.097	1305.30	1.01	503.87

* A:0~156.0 keV, B: 4.0~156.0 keV

핵종 C-14측정 평균값은 $1347.21 \pm 1.3\%$ 로 나타났다. 여기에 위 실험을 통해 침전이 생기지 않은 0.5~4.0mL의 시료 양 중 2.5mL~4.0mL의 1.5M NaOH를 섬광체에 혼합시킨 후 Packard 사에서 원하는 C-14측정범위인 4.0~156keV를 측정범위로 잡고 3시간 간격으로 75시간동안 C-14의 CPM과 tSIE 값을 살펴보았다. tSIE는 QIP를 나타낸다. 그림 1에서 나타난 바와 같이 동일한 시료를 75시간동안 반복 측정시켰을 때 C-14의 CPM과 tSIE의 변화가 거의 없는 걸로 나타났다. Chemiluminescence의 에너지가 0~10 keV 사이에서 주로 발생하며, 짧게는 수분에서 길게는 하루이상 지나야 붕괴되는 성질을 감안한다면 75시간의 측정결과를 나타낸 위 그림1을 통해 이 시료에서는 Chemiluminescence 영향을 무시해도 될 것으로 판단된다.

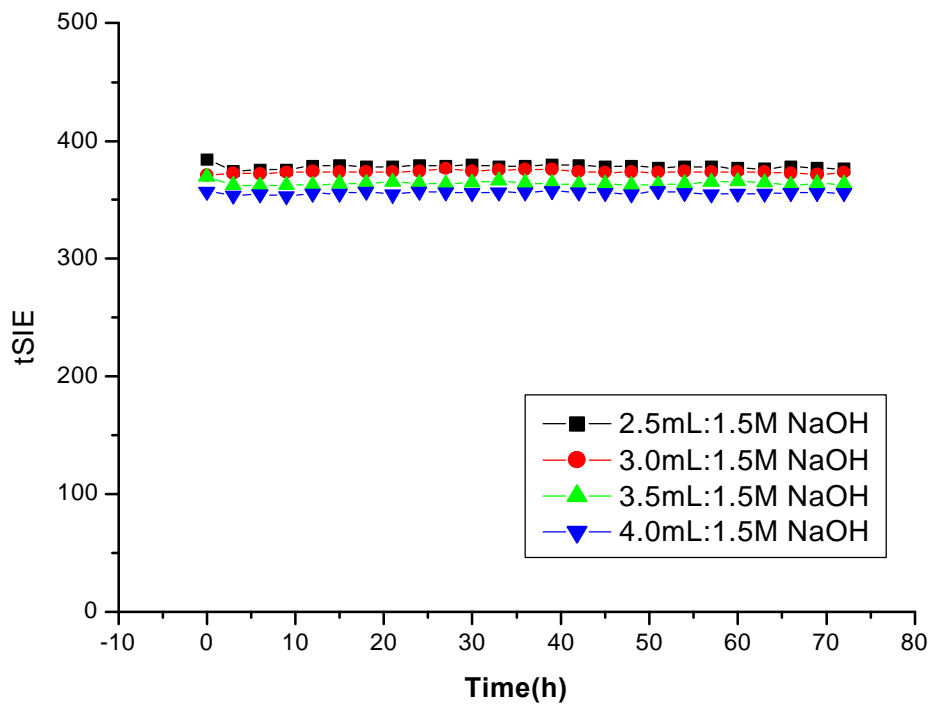
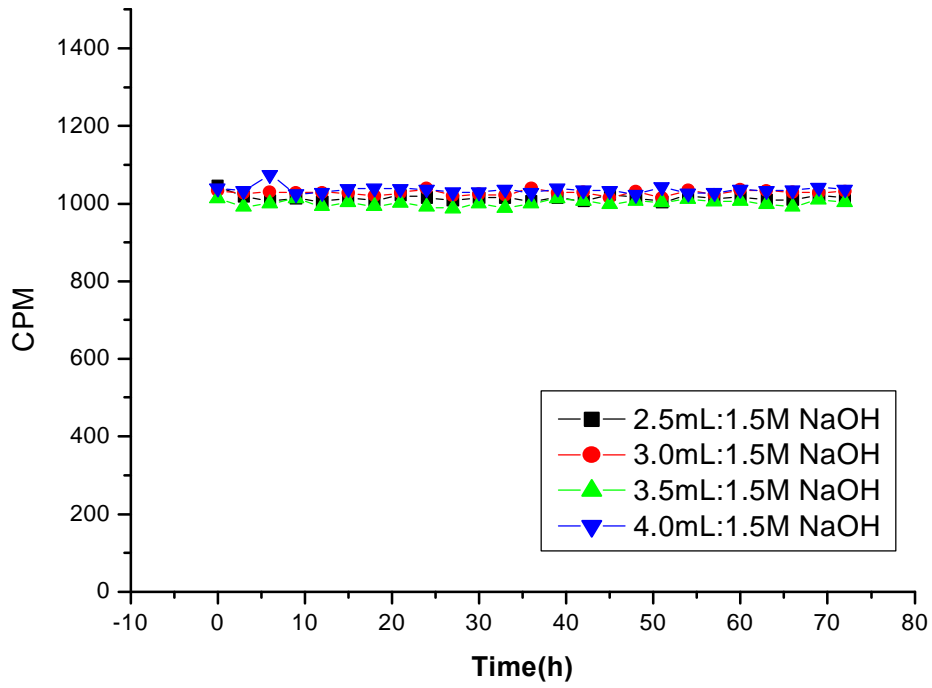


그림 1. 시간에 따른 C-14의 CPM과 tSIE값의 변화.

3.3. Standard Quench curve

위에서 제작된 시료 5개를 Commercial Quenching Set 와 Hionic-Fluor Cocktail로 만든 Quenching Set을 이용하여 각각의 Quenching Curve를 작성하고 5개 시료에 대한 DPM을 구했다. 이미 알려져 있는 대로 이 방법은 QIP를 나타내는 tSIE을 Standard Quench Set을 이용해 구해진 Efficiency와의 상관관계에 의해서 측정시료의 DPM을 추정하는 방법이다. 그림 2와 그림 3은 두 가지 Quenching Set 에 대한 Quenching Curve를 나타내고, 그들에 대한 Data는 각각 표 5, 표 6에서 볼 수 있다. 두 개의 Quenching Curve와 Data에서 알 수 있듯이 Hionic-Fluor Cocktail로 만든 Quenching Set 7개의 시료를 가지고 측정한 Quenching Curve Data는 Packard 사의 Quenching Curve Set 10개의 시료의 Quenching Curve Data보다 전체적으로 tSIE값이나 Efficiency가 낮게 나타났음을 알 수 있다. 한 예로 비슷한 tSIE값을 나타내는 Packard Quenching Curve의 388.84에서의 효율이 92.63%을 나타내는 반면, Hionic-Fluor Cocktail로 만든 Quenching Curve에서는 388.25에서 77.84%의 효율을 나타내고 있으므로, 이러한 사실을 알 수 있다. 나머지 값에서도 비슷한 경향을 보이고 있다. 이 두 종류의 Quenching Curve를 이용하여 핵종 C-14이 든 시료의 DPM을 구해보았다. 전체적으로 효율이 높게 나타난 Packard Quenching Curve를 이용했을 때의 C-14의 DPM은 $1164.39 \pm 0.53\%$ 로 예측값(1428.9dpm)과 18.5%의 편차를 보인 반면, Hionic-Fluor Cocktail로 만든 Quenching Curve에서는 DPM이 $1390.26 \pm 0.6\%$ 로 예측값(1428.9dpm)과 2.7% 편차를 보였다. 시료들에 대한 각각의 결과는 표 7과 표 8에서 알 수 있다.

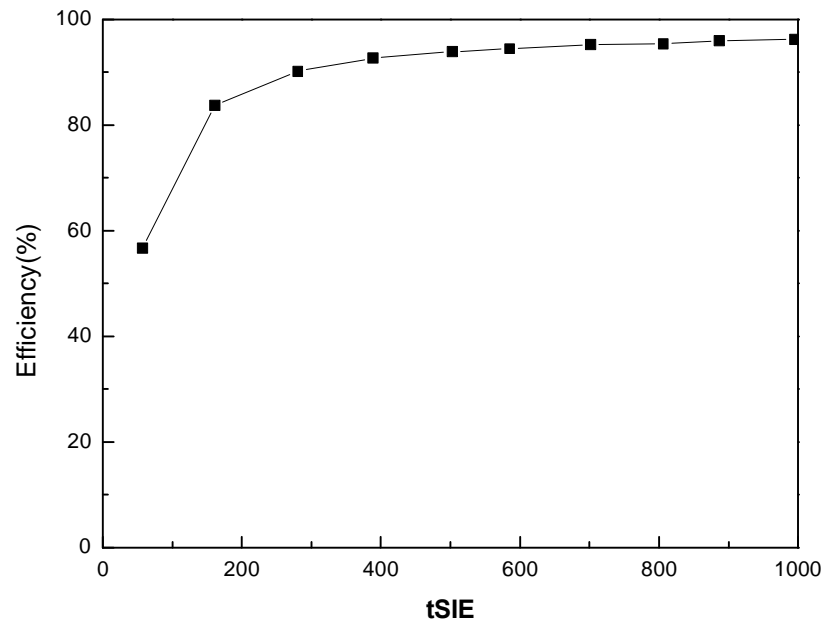


그림 2. Packard Quenching Set로 작성한 Curve.

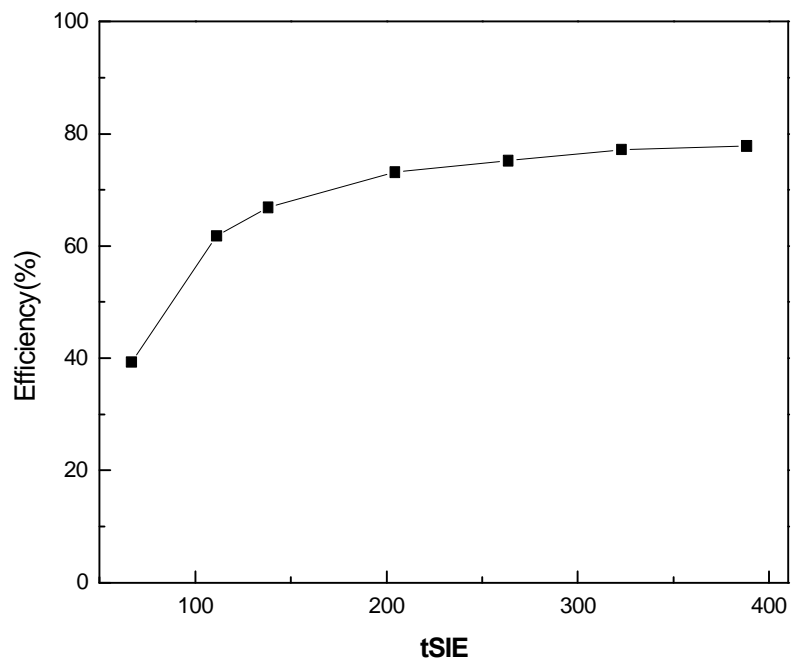


그림 3. Hionic-Cocktail로 작성한 Quenching Curve.

표 5. Packard Quenching Set에 의한 Curve Data

N	tSIE	Efficiency(%)
1	995.24	96.19
2	886.53	95.96
3	806.34	95.39
4	701.49	95.23
5	585.05	94.44
6	502.54	93.90
7	388.84	92.63
8	280.55	90.19
9	161.38	83.68
10	56.79	56.68

표 6. Hionic-Cocktail에 의한 Quenching Curve Data

N	tSIE	Efficiency(%)
1	388.25	77.84
2	322.73	77.20
3	263.55	75.17
4	204.37	73.14
5	138.14	66.86
6	111.12	61.80
7	66.82	39.33

표 7. Packard Quenching Curve를 사용해서 구한 C-14의 DPM

N.A	tSIE	측정값(CPM)	M	계산값(DPM)
2.5'	370.27	1146.66	1154.26±0.35%	1428.9
	369.50	1163.82		
	370.13	1152.30		
3.0'	362.48	1155.41	1163.13±0.28%	1428.9
	363.91	1165.21		
	363.85	1168.77		
3.5'	358.05	1157.50	1152.26± 0.22%	1428.9
	358.58	1146.45		
	359.65	1152.83		
4.0'	347.60	1183.02	1187.90±0.19%	1428.9
	349.94	1188.15		
	348.64	1192.54		
Average			1164.39±0.53%	1428.9

표 8. Hionic-Cocktail Quenching Curve를 사용했을 때 C-14의 DPM

N.A	tSIE	측정값(CPM)	계산값(DPM)
2.5'	366.51	1373.46	1428.9
3.0'	359.83	1407.00	1428.9
3.5'	353.87	1373.43	1428.9
4.0'	346.51	1407.15	1428.9
Average		1390.26±0.6%	1428.9

4. 결 론

이상의 실험결과들로부터 우리는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) C-14 포집용액(1.5M NaOH)을 최대 4.0mL까지 취하여 섬광체 Hionic-Fluor™와 혼합할 경우 침전이나 화학발광(Chemiluminescence)에 의한 간섭없이 측정이 가능하였다.
- 2) C-14 포집용액 중의 방사능계측은 Hionic-Fluor™ 섬광체로 만든 Quenching Set로 작성한 Quenching Curve를 이용하는 것이 효과적이었다.
- 3) 본 연구를 통해 얻어진 LSC 계측조건을 활용할 경우 소량의 사용후핵연료시료로부터 C-14의 방사능을 효과적으로 측정하고 정량 할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. *Liquid scintillation analysis 'Science and Technology'*. Packard Instrument Co., 1987.
2. *Handbook of Radioactivity Analysis*. Academic Press, 1998.
3. *Liquid scintillation Counting and Organic Scintillator*. Lewis Publishers, 1991.
4. *Micro Volume Counting with External Standardization*. Packard BioScience Company, 1986.
5. *Instrumental methods for detecting some common problems in liquid scintillation counting*. Lab, 1981.
6. *Elimination of chemiluminescence in liquid scintillation spectrometer*. Nucl. Instum. Methods Phys. Res. 1984.
7. *Analytical subtraction of chemiluminescence counts for dual-labeled samples in liquid scintillation measurement*. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1985.
8. *Determination of Carbon-14 in Simulated Spent Fuel*. 한국분석과학회, 2002.