

붕산수 중성자 조사 영향평가를 위한 Boron 및 Li의 화학정량

Quantitative analysis of B and Li for the evaluation of neutron irradiation
effects on H_3BO_3 solution

최계천 · 연제원 · 김지선 · 조운갑 · 김원호

한국원자력연구소, 원자력화학연구팀
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자로 일차계통 화학첨가제인 붕산용액의 중성자조사 영향평가를 위하여, 붕산수의 농도를 중화적정법으로 측정하였고, 측정의 정확도를 확인하기 위하여 유도결합쌍 프라즈마흡수분광법(Inductively coupled plasma AES)으로 비교하였다. 두 방법으로 측정한 값의 편차는 0.067% 측정값의 정확도가 확인되었고, 상대표준편차는 각각 0.24%, 0.25% 이었다. 또한 Li 분석 시 붕산의 간섭효과를 확인하기 위하여, 0.1 ppm 이하의 Li 농도를 분석한 결과, 붕소 농도가 증가함에 따라 15~50% 측정편차가 관찰되었다. $4510.0\mu g/ml$ 의 붕산수를 $6.5 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$ 중성자속(flux)으로 1시간 조사하여 측정한 Li의 양은 0.16ppm으로 계산값의 70.9%이었다.

Abstract

The concentration of boric acid solution was analyzed by acid-base titration in order to investigate the neutron irradiation effect on the boric acid solution which is main chemical additive in primary coolant system, and the inductively coupled plasma AES was used for confirming the accuracy of titration method. The deviation rate 0.067% between two methods shows considerable accuracy, and the relative standard deviation values, 0.24, 0.25%, were obtained respectively. The interference effect of boron on analyzing small quantities Li below 0.1 ppm by ICP-AES was evaluated. As the concentration of boron was increased, the measured Li values were deviated by 15~50% compared with actual values. The $4510.0\mu g/ml$ boric acid solution was irradiated under $6.5 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$ neutron flux for one hour. The generated Li by $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ reaction was 0.16 ppm which was 70.9% of the calculated.

key word ; boric acid, neutron irradiation, boron, Li, ICP-AES

1. 서론

핵연료 교체 주기의 장 주기화로 원전의 안전성과 작업종사자의 방사선 피폭에 대한 안전이 강화되어 원전의 일차계통내 방사선준위 저감화에 대한 필요성이 강조되고 있다[1]. 이러한 계통내 방사선준위는 대부분 계통내 재료의 부식생성물의 방사화에 기인하므로[2,3] 부식생성물의 계통내 누적을 저감화하는 방안이 요구되고 있으며 이것은 냉각재 화학조절을 통하여 해결할 수 있다고 알려져 있다[4]. 냉각재화학을 정확히 조절하고 평가하기 위해서는 냉각재의 직접적인 화학분석 뿐 아니라, 냉각재화학에 변화를 줄 수 있는 요소에 대한 평가가 선행되어야 한다. 가압경수로(pressurized water reactor)에서는 연소도에 따른 연료의 핵반응도 변화를 냉각재의 붕산으로 제어하기 위하여 냉각수에 붕산을 첨가하고 있다[5]. 냉각재내 ^{10}B 은 열중성자에 의해 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 의 핵반응이 발생할 수 있으며[6], 이 때 생성되는 Li은 pH의 변화에 영향을 줄 것으로 생각된다[7].

본 연구에서는 중성자조사에 대한 냉각재 화학변화 평가의 일환으로 붕산의 농도를 산염기 적정법으로 정량하고 유도결합쌍 프라즈마 흡수분광법으로 교차 분석하였다. 또한 중성자 조사시 핵반응으로 생성된 미량 ppb 농도의 Li은 기존 원자흡수분광법과 ICP 방법의 측정한계로는 분석이 어려움으로, 측정한계도 낮으면서 적은 양의 시료를 전처리 과정 없이 직접 정량을 할 수 있는 비불꽃원자화 흡수분광법(Flameless AA)을 채택하여 분석하였다. 또한 표준물첨가법의 분석법을 이용하여 낮은 Li 농도임에도 많은 양의 Boron이 존재하므로서 생길 수 있는 매질효과에 의한 방해효과를 보정할 수 있었다. 이와 같은 연구결과와 B, Li에 대한 측정방법의 기술은, 향후 원자로 일차계통 모사조건에서 냉각재의 E_h 및 금속재료의 전기화학포텐셜의 On-line 측정시험에 활용할 예정이다.

2. 실험

붕산용액에 대한 붕소의 정량을 위하여 호울피펫으로 20.0 mL 정확히 취한 후 적정용기에 넣고 1.0 g의 Mannitol을 가하고 페놀프탈레인 지시약을 4~5 방울 가한 후 교반하면서 표준 NaOH 용액으로 종말점 까지(무색→적색) 적정한다. 가해진 표준 NaOH 용액의 부피를 곡선식에 대입하여 붕산의 농도를 계산하였다. 붕산용액에서 Li의 정량은 Graphite-Furnace AAS(Perkin elmer Model 5100,U.S.A)의 기기를 이용하였으며 원자화를 위한 흑연로의 온도와 시료의 주입온도 및 주입속도와 기타의 측정요소 항목을 표 1에 나타내었다.

시료의 중성자조사는 수압이송관(Hydraulic Tube System : HTS)장치를 선택하였고, 열중성자속 세기는 $6.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$, 조사시간은 1시간이었다. 중성자조사용 ampoule은 Quartz tube(Φ 0.8 cm)를 높이가 10cm가 되도록 자르고 쉽게 밀봉이 가능하도록 끝 부분

을 오목하게 세공하였다. 알루미늄 재질의 시료 이송용 캡슐(capsule container)을 길이 10.0 cm 지름 2.0 cm의 원통형으로 제작하고 밀봉할 수 있는 덮게도 함께 제작하였다. 제작한 시료 이송용 캡슐에는 $\Phi=0.3$ mm로 옆면과 밑면에 구멍을 뚫어 원자로내의 냉각수 출입이 자유롭게 하여 중성자 조사가 진행되는 동안 캡슐내부의 온도상승을 억제시켰다. 중성자조사후 72시간의 냉각기간이 끝난 시료를 개봉하고 캡슐내의 용액을 플라스틱 스포이드를 이용하여 2 ml 용량플라스크에 옮기고 증류수로 캡슐내부를 세척하여 합한 다음 증류수로 표선 까지 채웠다.

3. 결 과 및 고 찰

3.1 봉산수의 정량

봉산수의 붕소농도 측정을 위하여 NaOH를 표정하였다. 표정에 사용된 $0.01 \text{ NH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 의 소비량은 17.97 ml 이었으며 정확한 NaOH의 농도는 0.11 N이었다. NaOH에 의한 봉산수의 붕소를 중화 적정 방법으로 측정하였다, 봉산의 산해리 상수는 약산($\text{PKa}=7.3 \times 10^{-10}$)[9]으로서 NaOH와 직접적으로 적정할 수 없기 때문에 다가 알코올인 마니톨을 가하여 약산인 봉산수용액을 1염기산의 착염으로 만들어 적정하였다. 마니톨의 양은 봉산과 마니톨의 몰수비인 1:2의 비율로 첨가하고 0.11 N NaOH로 적정하여 검정곡선을 작성하였으며 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 같은 방법으로 중성자조사용 시료를 9회 적정한 결과 평균 $891.2 \pm 2.00 \text{ ppm}$ 으로서 0.24%의 상대표준편차를 나타내었고 표정용액의 농도인 900 ppm과는 0.97%의 측정편차를 보였으며 적정결과를 표 2에 나타내었다. 분석의 결과에 대한 정확도를 확인하기 위하여 같은 시료를 유도쌍결합 플라즈마 분광법에 의한 타인의 분석결과를 표3에 나타내었다. 표 3에 보는바와 같이 봉산의 농도는 3회 평균값이 893.7, 893.1 ppm으로 각각 나타났으며 두 방법간의 측정농도차이는 0.6 ppm(0.067%)으로서 중화적정방법에 대한 신뢰도가 양호함을 알 수 있었다.

3.2 봉산수매질에서 Li의 정량과 pH 변화

PWR의 냉각수에는 높은 농도의 붕산이 들어 있다. Li의 정량시 붕산이 미치는 영향을 조사하기 위하여 붕산의 농도를 0, 20, 2,000 ppm의 3종류로 만들어 Li농도를 측정하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 붕산의 각 농도에서 측정한 Li의 표준편차를 계산하여 표 4에 나타내었다. PWR의 냉각수에 함유되어 있는 붕산의 농도가 50~2000 ppm 이므로 Li의 정량에서 붕산의 영향은 없는 것으로 생각된다. 중성자 조사전의 pH변화를 조사하였다. 붕산의 농도를 50~2500 ppm으로 각각 만들고 실온에서 pH를 바로 측

정한 결과와 2시간, 5시간 후에 pH를 다시 측정하여 공기중에 함유된 원소의 영향을 조사하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보는바와 같이 붕산의 농도가 증가할 수록 pH는 낮아지는 경향을 보였으나 시간의 변화에 따라 측정한 결과는 같은 경향을 나타내는 것으로 나타났으며 짧은 시간안에 pH를 측정할 경우 공기중에 함유된 원소에 의한 영향은 없는 것으로 생각된다.

3.3. $^{10}\text{B}(\text{n} \cdot \alpha)^7\text{Li}$ 의 핵반응시 예상되는 Li 생성량 계산

붕산수의 핵반응에 의하여 생성되는 ^7Li 의 양을 계산하였다. 자연계에 존재하는 ^{10}B 의 동위원소 존재비는 0.198이며 중성자 열흡수단면적은 3848 barn(1barn= 10^{-24}cm^2)으로 알려져 있다. 핵반응식에서 중성자조사 시 원자로내에서의 시료의 위치나 핵반응의 완성도와 중성자속의 불균일과 중성자 조사후 냉각과정에서 휘발등 같은 물리적 변수등은 고려하지 않았다. I

$$^7\text{Li} = S_{\text{conc.}} \times 0.198 \times \Psi \times \delta \times T_{\text{irrad.}} \times 6.023 \times 10^{23} \times A_{\text{Li}}$$

where ;

S_{conc} ; Concentration of Sample($\mu\text{g}/\text{ml}$)(this study = 2050 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Boric acid)

0.198; Naturally abundance of Boron

6.023×10^{23} ; Avogadro's number (atom/mole)

Ψ ; Neutron flux (n/cm².sec.)(in case of HANARO= 6.5×10^{13})

δ ; Thermal neutron absorption cross section[barn]

(in case of Boron = $3840 \times 10^{-24}\text{cm}^2$)

$T_{\text{irrad.}}$; Irradiation time(sec.)(this study=3600 sec.)

A_{Li} ; Li 원자량 (6.9g/mole)

Total ^{10}B Boron:

$$4510.0 \mu\text{g}/\text{ml} \times 0.5 \text{ ml} \times 0.198 (\%^{10}\text{B}) = 446.5 \mu\text{g}$$

Nuclear reaction:

$$446.5 \mu\text{g} \times 10^{-6} \text{ g}/\mu\text{g} \times 6.5 \times 10^{13} \text{ n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \times 3600 \text{ sec.} \times 3840 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \\ 6.023 \times 10^{23} \div 10.81 \text{ g}/\text{mole} = 2.235 \times 10^{16} \text{ atom}$$

Producted Li content:

$$2.235 \times 10^{16} \text{ atom} \div 6.023 \times 10^{23} \text{ atom}/\text{mole} \times 6.9 \text{ g}/\text{mole} = 2.256 \times 10^{07} \text{ g Li}$$

4. 결 론

냉각재계통 화학첨가제인 붕산용액의 중성자조사 영향평가를 위하여 붕산수의 농도를 산업기 중화적정법으로 측정하여 0.99993의 높은 회귀계수 값을 얻었다. 적정법으로 측정한 붕산수의 값은 평균 891.2 ppm(boron)으로 유도결합쌍 플라즈마분광법으로 측정한 값과 단지 0.067% 편차를 가졌으며, 상대표준편차 0.24%의 정밀도를 보여주었다. Li 분석 시 붕소의 간섭효과를 산출하기 위하여, 붕소 0, 20, 2,000 ppm 대하여 간섭시험한 결과, 붕소의 농도가 0.03~0.10 ppm으로 증가할수록 Li 측정에 15~50%의 편차가 관찰되었다. 4510.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 붕산수를 $6.5 \times 10^{13} \text{ n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 의 중성자속(flux)으로 1시간 조사하였을 때 생성된 Li의 농도는 0.16 ppm이었고, 이 값은 물리화학적 변수를 고려하지 않고 계산된 값의 70.9% 이었다. 본 연구를 통하여 수립된 붕소와 미량리튬 분석법은 붕산수 중성자조사 실험이 요구하는 정확, 정밀도를 제공함으로서, 향후 수행할 냉각재 및 금속재료의 전기화학측정 실험에 유용하게 적용될 것으로 판단한다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

1. K.Ishigure, "Current Status of Water Chemistry in Japan" *Chimie 2002*, Avignon -France, 22-26. April, (2002).
2. N.S.McIntyre, R.D.Davidson, T.L.W, A.M.Brennenstuhl, F.Gonzalez, S.Corazza, "The corrosion of steam generator surface under typical secondary coolant conditions", *Corrosion Science*, **37**, 1059-1083 (1995).
4. Kalman Varga, Gabor Hirschberg, Zoltan Nemeth, Gerri Myburg, Janos, Peter Tilky "Accumulation of radioactive corrosion products on steel surface of VVER-type nuclear reactors. II 60 Co" *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 231-238 (2001).
5. N. Ogawa, T.kohno, M.Yamada, R.Umehara, "PWSCC susceptibility of mill annealed alloy 600 in reactor coolant system water during the high pH operation" *Nuclear Engineering Engineering and design* **165**, 171-180 (1996).
6. Masayori Ishikawa, Tooru Kobayashi, Keiji Kanda, "A statistical estimation method for counting of the prompt gamma-rays from $^{10}\text{B}(\text{n} \cdot \alpha)^7\text{Li}$ reaction by analyzing the energy spectrum", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **453**, 614-620 (2000).
7. Alain Raymond, Albert De.Murcia and Serge Dhain "Speciation and analysis of

corrosion products in the primary coolant of PWR, *Analytica Chimica Acta*, 195, 265-273(1987).

8. Vogels, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 4th addition ,Titrimetric method chapter x“ Determination of Boric acid ” p46

Table 1. Instrumental parameter for Lithium analysis

A. Instrument: 5100, Technique:HGA, V ersion:7.1						
Wavelength: 670.8 peak			Slit: 0.2 low			
Signal Type: Zeeman AA			Signal Measurement: Peak area			
Read Time: 5.0			Read Delay: 0.0 , BocTime: 2			
Sample Replicates: 1						
Standard Replicates: 1			Spike Replicates: Same as sample 1			
Argon gas flow rates						
B. Graphite Furnace/Temperature program						
Step	Temp.	Ramp	Hold	Gas flow	Read	Gas type
1	110	1	20	250		Norm
2	130	5	30	250		Norm
3	900	10	20	250		Norm
4	2200	0	5	0		Norm
5	2400	1	2	250		Norm
Injection Temp: 20 , Pipette Speed: 100% , Extraction System: on						
C. Sequence: Detector						
Step	Action and Parameters					
1	Pipet diluent + modifier 1 + Spike + Samples/ STD					
2	Run HGA steps 1 to End					

Table 2. The measurement of Boron solution by titration and ICP-AES method.

Measuements of number	Y= 0.049 X + 0.0163		
	Y= 0.1N NaOH (mL)	X=(Y-0.0163)/0.0049 (PPM)	B=X×40×10.811/61.83 (PPM)
1	0.640	127.2	889.6
2	0.641	127.5	891.7
3	0.639	127.1	888.9
4	0.643	127.9	894.5
5	0.642	127.7	893.1
6	0.641	127.5	891.7
7	0.639	127.0	888.2
8	0.640	127.3	890.3
9	0.642	127.7	893.1
Ave.	0.640±0.001	127.4±0.3	891.2±2.0

Table 3. The measurement of Boron solution by titration method and ICP-AES method.

Detection method of Boron			
No.	calibrate solution(ppm)	Titration (PPM)	I.C.P AES (PPM)
1	900	891.2	890.8
2		897.8	896.0
3		893.0	892.5
n=3		894.0±2.8	893.1±2.2

Table 4. Measured Li content with Boron by ICP-AES method

Li (PPM)	Concentration of Boron(PPM)		
	without Boron	with 20 ppm	with 2000 ppm
0	0.080	0.021	0.062
0.03	0.131	0.104	0.159
0.05	0.173	0.199	0.204
0.07	0.229	0.247	0.252
0.10	0.249	0.377	0.392

Table 5. Characteristics and Available Maximum Neutron Flux*

Irradiation Hole	Neutron Flux $\Psi=n/cm^2 \cdot sec.$		Utilization	Specification
	Fast (>0.82 MeV)	Thermal ($<0.62eV$)		
System #1 (NAA 1)	2.4×10^{10}	3.9×10^{13}	For production of RI and NAA	Manualsystem:Auto/Hand control PE Capsule:42cc,O.D28mm,L80mm Air pressure:1.0bar Simple shutter
System #2 (NAA 2)	2.5×10^{11}	9.4×10^{13}	For NAA only (ENAA,DNAA)	Automatic system:auto PCcontrol PECapsule:27CC,O.D25mm,L62mm Air Pressure:0.6bar
System #2 (NAA 3)	1.3×10^{12}	1.6×10^{14}		

* (data from KAERI/TR-1630/2000)