

2000 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

## 화학적 방법에 의한 PWR 사용후핵연료 중 Sm 및 Sm 동위원소 정량

### Determination of Samarium and Its Isotopes in PWR Spent Nuclear Fuel by Chemical Method

김정석, 전영신, 최광순, 한선호, 김원호

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

화학적 방법으로 PWR 사용후핵연료시료 중에 함유되어 있는 핵분열생성물 Sm 및 Sm 동위원소를 분리 및 정량하였다. 1차로 AG 1X8 음이온교환수지관에서 12 M HCl 용액으로 핵분열생성물을 U로부터 분리, 회수하였다. 이어 2차 AG 1×8 음이온교환수지관에서 1 M HNO<sub>3</sub>/90% MeOH 용액으로 세척 후 0.5 M HNO<sub>3</sub>/80% MeOH 용액으로 Sm을 주요 핵분열생성물로부터 분리하였다. 용출액에 함유되어 있는 미량의 Ba를 제거하기 위하여 3차 Dowex 50W×8 양이온교환수지관에 흡착시키고 0.2 M HIBA (pH 4.5-4.6)용액으로 Sm을 순수하게 분리하였다. 분리 및 정제한 Sm을 질량분석한 결과 동중원소(Nd, Eu, Gd 및 BaO)들에 의한 간섭을 보이지 않았다. <sup>154</sup>Sm를 스파이크로 이용한 동위원소희석 질량분석법으로 사용후핵연료시료 중의 Sm 및 Sm 동위원소(<sup>147</sup>Sm, <sup>148</sup>Sm, <sup>149</sup>Sm, <sup>150</sup>Sm, <sup>151</sup>Sm, <sup>152</sup>Sm 및 <sup>154</sup>Sm)를 정량하였다. 동위원소 측정결과와 연소도변수와의 상관관계를 조사하고 ORIGEN2 code로부터 계산한 결과와 비교하였다.

#### Abstract

A method has been studied to separate and determine Sm and its isotopes from various

fission products in PWR spent nuclear fuels. The method involves three sequential ion exchange resin separation procedures. Sm was separated from U together with other fission products with 12 M HCl on Dowex 1×8, the first anion exchange resin. The Sm was separated from major fission products with 1 M HNO<sub>3</sub>/90% MeOH and 0.5 M HNO<sub>3</sub>/80% MeOH media on Dowex 1×8, the second anion exchange resin. The purification of Sm was carried out on cation exchange resin, Dowex 50×8, in 0.2 M HIBA(pH 4.5-4.6) in order to remove Ba causing isobaric effect during mass spectrometry. From mass spectrometric measurement, the purified Sm portion was not showed the isobars from other elements such as Nd, Eu, Gd and BaO. The contents of the Sm and its isotopes(<sup>147</sup>Sm, <sup>148</sup>Sm, <sup>149</sup>Sm, <sup>150</sup>Sm, <sup>151</sup>Sm, <sup>152</sup>Sm 및 <sup>154</sup>Sm) in the spent fuel were determined by isotope dilution mass spectrometric method using <sup>154</sup>Sm as spike. The correlations between isotope compositions and burnup parameters were compared with those calculated from ORIGEN2 code.

## 1. 서론

PWR 형 핵연료의 연소 중에 생성되는 핵분열생성물 중에서 <sup>103</sup>Rh, <sup>137</sup>Cs, <sup>143</sup>Nd, <sup>149</sup>Sm, <sup>152</sup>Sm 및 <sup>155</sup>Gd은 반응도(reactivity)를 상당히 감소시키는 것으로 알려졌다[1]. 특히 <sup>149</sup>Sm은 핵분열생성물 중에서 중요한 버너블포이즌(burnable poison)이므로 핵연료 중의 성분농도를 아는 것이 매우 중요하다[2]. Sm과 제반 동위원소들을 정밀, 정확하게 측정하기 위해서는 천연 Sm으로부터의 오염이 없어야 하며 또한 핵연료로부터의 동위원소들의 간섭을 피하기 위한 엄격한 분리와 정제과정이 요구된다. 특히 화학적 성질이 비슷한 핵분열생성물 희토류원소들 중에서 Sm을 순수하게 분리해야 하며, 이러한 분리에는 주로 citrate, lactate, ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA), ammonium alpha-hydroxyisobutyrate(AHIB), alpha-hydroxyisobutyric acid( $\alpha$ -HIBA) 및 HNO<sub>3</sub>-MeOH 계를 이용한 이온교환 혹은 용매추출 방법이 이용되었다[2-4]. 사용후핵연료 중의 핵분열생성물 <sup>149</sup>Sm을 화학적 방법인 동위원소희석 질량분석법으로 정량한 바 있으며 측정오차는  $\pm 0.6\%$  이하인 것으로 알려졌다[5].

본 연구에서는 앞서의 예비실험으로 확립된 Sm의 분리 및 정제기술[6]을 바탕으로 PWR 사용후핵연료 용해용액으로부터 Sm을 순수하게 분리해 보았으며 핵연료시료 중의 Sm 동위원소를 측

정하고 동위원소희석 질량분석법으로 Sm 및 각각의 동위원소를 정량해 보았다. 동위원소 측정결과와 연소도변수와의 상관관계를 조사하고 ORIGEN2 code 계산치에 의한 결과와 비교해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

HCl(37%) 및 HNO<sub>3</sub>(65%), NH<sub>4</sub>OH(25%)는 Merck 사의 GR급을 사용하였다. Alpha-hydroxyisobutylic acid( $\alpha$ -HIBA, 99%)는 Aldrich 사, ethanol(94.8-95.8%)은 동양화학의 1급, methanol(99.8%)은 Junsei 사의 특급, AG 1×4(200-400 mesh), 1×8(100-200 및 200-400 mesh), 50W×8(200-400 mesh) 이온교환수지는 Bio Rad 사, U, Sm 및 제반 표준용액은 Spex사의 ICP-AES 용 표준용액(1,000 또는 10,000 mg/L)을 사용하였다. 유도결합플라즈마 원자방출분광계(ICP-AES)는 Jobin Yvon 사 제의 JY 38 PLUS 및 50 P, 원자흡광분광계(AAS)는 Perkin Elmer 5100 R, 그리고 열이온화 질량분석기(TIMs)는 FINNIGAN MAT 262를 사용하였다.

### 2.2. Sm-154 스파이크용액 준비

사용후핵연료 중의 Sm을 동위원소희석 질량분석법으로 정량하기 위하여 Oak Ridge National Laboratory 부터의 검증된 <sup>154</sup>Sm 동위원소를 이용하여 스파이크용액을 준비하였다(Table 1). <sup>154</sup>Sm 동위원소(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 11.8 mg을 테프론비커에 넣고 HNO<sub>3</sub>(1+1) 용액으로 녹이고 일정한 용액으로 만든다음 정확한 농도의 천연 Sm(AccuTrace 사, Reference Standard)를 이용한 동위원소희석 질량분석법으로 표정하였다.

### 2.3. 핵연료시료 준비

본 연구에 이용한 사용후핵연료는 3.21% 초기농축도를 가진 PWR 형 사용후핵연료이다. 사용후핵연료시편은 방사성구역 화학분석 핫셀 내에서 일정량을 취하여 HNO<sub>3</sub>(1+1) 용액으로 90°C에서 10시간 이상 용해하였다. 용해용액 일정량을 취하고 희석하여 Sm 동위원소분석에 적합한 소량의 시료를 만든다음 glove box로 옮겨 화학적 전처리 및 분리를 수행하였다.

### 2.4. 핵연료시료 중의 Sm 분리 및 정제(Fig. 1)

사용후핵연료시료(PWR 형  $UO_2$ )로부터 순수한 Sm을 분리하기 위하여 과정은 연소도측정을 위하여 앞서 확립한 핵분열생성물 분리조건<sup>7</sup>과 본 연구에 앞서 예비실험으로 비방사성 표준용액을 이용하여 순수한 Sm 분리를 위하여 확립된 분리조건<sup>6</sup>을 토대로 최종 Fig. 1과 2에 나타낸 분리과정에 따라 Sm을 분리 및 정제하였다. 최종 분리한 Sm 용액은 테프론 비이커에 수집하여 건조 및 농축시킨 후 질량분석하였다.

## 2.5. Sm의 질량분석

2.4.에서 얻은 최종 건고물을 1 M  $HNO_3$  용액 3~4 방울로 녹인 다음, 고순도 rhenium 이중 필라멘트에 점적하고 ion counting 법으로 질량분석하였다. 질량 147, 148, 149, 150, 151, 152 및 154에 대한 동위원소 조성을 측정하고 동중원소들로부터의 간섭을 확인하였다. 스파이크용액 표정을 위하여 준비한 스파이크용액, 천연 Sm 표준용액 및 두 용액의 혼합용액을 건조시키고 같은 과정으로 처리한 후 질량분석하였다. 질량 144, 147, 148, 149, 150, 152 및 154에 대한 동위원소 조성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 핵연료시료 중의 Sm 분리 및 정제

Fig. 1과 2의 분리도는 예비실험으로 확립한 Sm 분리조건을 토대로 미량( $1 \mu g$  이하)의 Sm을 포함하는 핵연료시료로부터 순수한 Sm을 분리하는 과정이다. 분리과정은 핵연료로부터 핵분열생성물을 분리하는 1단계 과정, 핵분열생성물로부터 Sm을 분리하는 2단계 과정 및 Sm의 동위원소 측정을 간섭하는 Ba를 양이온교환 크로마토그래피로 제거 및 정제하는 3단계 과정으로 이루어졌다. 핵연료시료로부터 핵분열생성물들을 12 M HCl 매질의 음이온교환수지(AG 1x8, 100-200 mesh)로 분리하는 과정은 앞서 검토한 바 있다[8]. 사용후핵연료 중의 핵분열생성물 Sm은 질량 147, 148, 149, 150, 151, 152 및 154의 동위원소를 포함한다(Table 2). Sm 분리에 대한 예비실험 [6]과 질량분석 결과를 검토할 때 Sm은 Fig. 1과 2의 분리 및 정제과정에 의하여 동중원소를 포함하는 Nd, Eu, Gd 및 BaO으로부터 순수하게 분리되는 것으로 판단되었다. 단일 동위원소(질량 147)를 가지는 Pm의 질산-메탄올 계에서의 용리거동을 검토할 때[9] Sm에 대한 Pm의 간섭도 거의 없는 것으로 판단된다. 순수한 Sm 동위원소 측정에 대한 간섭 동위원소의 기여는 질량

144-154 범위의 질량분석 결과로부터 확인할 수 있다. 동중원소(Nd, Eu 및 Gd)들의 기여는 질량 145, 146, 153 및 155 피크의 존재로부터 확인할 수 있다. 몇가지 Sm 동위원소(147, 148, 150, 152 및 154)는 천연의 동위원소이면서 핵분열과정에 의해서도 생성되므로 Sm의 분리 및 전처리 과정 중에 천연으로부터의 오염을 주의해야 한다. 질량분석 스펙트럼 상에 질량 144 피크의 존재는 천연 Sm의 기여를 나타낸다. 또한 BaO는 핵분열생성물 외에도 질량분석 과정에서 필라멘트로부터의 오염[10] 및 화학적 전처리에 따른 천연으로부터의 오염에 의해서도 영향을 받을 수 있으므로 최종 Ba으로부터 Sm의 정제, 질량분석 시료준비 및 질량분석 과정 중에 세심한 주의가 필요하다. 본연구에서의 사용후핵연료시료로부터 분리한 Sm의 동위원소 측정결과는 상기의 동중원소들과 BaO의 간섭 및 천연의 Sm으로부터의 기여가 없는 것으로 판단되었다.

### 3.2. 질량분석에 의한 Sm 동위원소 측정 및 정량

Sm의 동위원소조성 측정 및 정량을 위한 질량분석기의 검정에서 질량편차의 보정은 정확하고 일관된 결과를 얻는데 중요한 인자이다. 질량편차 바이아스 계수(mass discrimination bias factor) B는 주어진 검출기에서의 스케닝과 검출방법에 대한 상수이며 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$B = (1/c) [(R_{ab}/R_m) - 1]$$

$$R_{cab} = R_{ab} (1 + cB)$$

여기에서, B : 질량편차 바이아스 계수

c :  $\Delta\text{mass}/\text{mass}$

$R_m$  : 측정된 동위원소비의 알려진 값,

$R_{ab}$  : 동위원소 b에 대한 a의 측정된 동위원소비의 평균값,

$R_{cab}$  : 동위원소 b에 대한 a의 평균 동위원소비의 보정값.

Sm의 동위원소조성 측정에 앞서 먼저 천연 Sm을 질량분석하고 보고된 값과 측정치를 이용하여 각각의 동위원소비d 대한 보정계수,  $1 + cB$  값을 구하였다.  $^{154}\text{Sm}$  스파이크용액 표정, 사용후 핵연료 중의 Sm 동위원소비 측정 및 정량과 관련하여 측정된 모든 동위원소비를 보정하였다. Fig 3과 4는 사용후핵연료시료로부터 분리한 Sm의 보정된 동위원소 조성과 ORIGEN2 code 계산값으로부터의 동위원소 조성을 나타내었다. 두 결과의 동위원소 조성은 다소 차이를 있으나 비슷한 분포를 보였다. Table 3은 측정 및 보정한 동위원소 측정결과를 토대로 다동위원소희석 질량분석법에 의한 사용후핵연료시료 중의 Sm을 정량한 결과를 나타내었다. 시료 중의 총 Sm에 대한 정

량결과(측정치)를 계산치에 의한 함유량과 비교하였을 때 상대오차는 4.7%로 나타났다.

### 3.3. 동위원소 상관관계

사용후핵연료분석에 Sm 동위원소 상관관계 이용은 핵종의 핵적특성에 따라 직선성이 좋지 못하므로 Nd 동위원소처럼 사용후핵연료 분석에 많이 이용되지 않았다. 본 연구에서 최종 측정된 동위원소비를 이용하여 몇가지 연소도변수와의 상관관계를 나타내 보았다(Fig. 5). 몇가지 동위원소비를 제외하고 계산값에 의한 상관관계와 많은 차이를 보였다.

## 4. 결론

이상의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PWR 사용후핵연료시료 중의 Sm은 본 실험의 분리도해를 이용하여 동중원소들의 간섭없이 순수하게 분리할 수 있었다.
- 2) PWR 사용후핵연료시료 중의 Sm 및 Sm 동위원소 정량은 스파이크( $^{154}\text{Sm}$  등)를 이용한 동위원소희석 질량분석법으로 효과적으로 수행할 수 있었다.
- 3) Sm의 측정 동위원소비를 상관관계 연구에 적용하기 위해서는 측정값에 대한 여러 간섭요인과 계산값에 대한 충분한 검토가 이루어져야 한다.

## 참고문헌

1. J. Anno et al., CEA-CONF-12301, 1995. 9p, (France)
2. L. Maoliang et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 123(2), 613 (1988)
3. F. W. E. Strelow, Anal. Chem., 52(14), 2420 (1980)
4. S. Usuda and N. Kohno, Sep. Sci. & Tech., 23(10&11), 1119 (1988)
5. L. Silm and Z. Motian, J. Nucl. Radiochem., 12(1). P. 39, 56 (1990)
6. J. S. Kim et al., Anal. Sci. & Tech., to be published.
7. J. S. Kim et al., J. Korean Nucl. Soc., 21(4), 277 (1989)
8. J. S. Kim et al., Anal. Sci. & Tech., 11(6), 421 (1998)

9. ASTM E 321-79(Reapproved 1985), vol. 12.02, 135 (1987)

10. L. W. Green et al., Anal. Chem., 56(4), 696 (1984)

Table 1. Isotopic Analysis of Sm-154 Spike from ORNL

Isotopic Analysis		
Isotope	Atom %	Precision
144	0.02	0.010
147	0.14	0.020
148	0.12	0.020
149	0.17	0.020
150	0.12	0.020
152	0.74	0.050
154	98.69	0.100

Table 2. Contribution of Other Isobars for Fission Product Sm Isotopes

Isotope	Fission Products	Natural
144	Nd, Ce	Nd, Sm
145	Nd	Nd
146	Nd	Nd, $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}$
147	<b>Sm</b> , Pm	Sm
148	<b>Sm</b> , Nd	Nd, Sm, $^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}$
149	<b>Sm</b>	Sm
150	<b>Sm</b> , Nd, $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$	Sm, Nd, $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$
151	<b>Sm</b> , Eu	Eu, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$
152	<b>Sm</b>	Sm, Gd, $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}$ , $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$
153	Eu, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$	Eu, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$
154	<b>Sm</b> , Eu, Gd, $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$	Sm, Gd, $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$ , $^{138}\text{La}^{16}\text{O}$ , $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$
155	Eu, Gd, $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$	Gd, $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$
156	Gd, $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$	Gd, Dy, $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$

– ignored for the contributions of the compounds with  $^{17}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$



Table 3. Determination of Samarium and its isotopes in a PWR Fuel Sample by Isotope Dilution Mass Spectrometry

Isotope	Quantity( $\mu$ g)	
	Calculated*	Measured
$^{147}\text{Sm}$	0.086	0.108
$^{148}\text{Sm}$	0.079	0.066
$^{149}\text{Sm}$	0.001	0.004
$^{150}\text{Sm}$	0.116	0.126
$^{151}\text{Sm}$	0.005	0.006
$^{152}\text{Sm}$	0.058	0.050
$^{154}\text{Sm}$	0.018	0.021
Total	0.363	0.381

\* calculated from ORIGEN2 by assuming that the specific gravity of  $\text{HNO}_3$  solution before and after fuel dissolution not be changed.

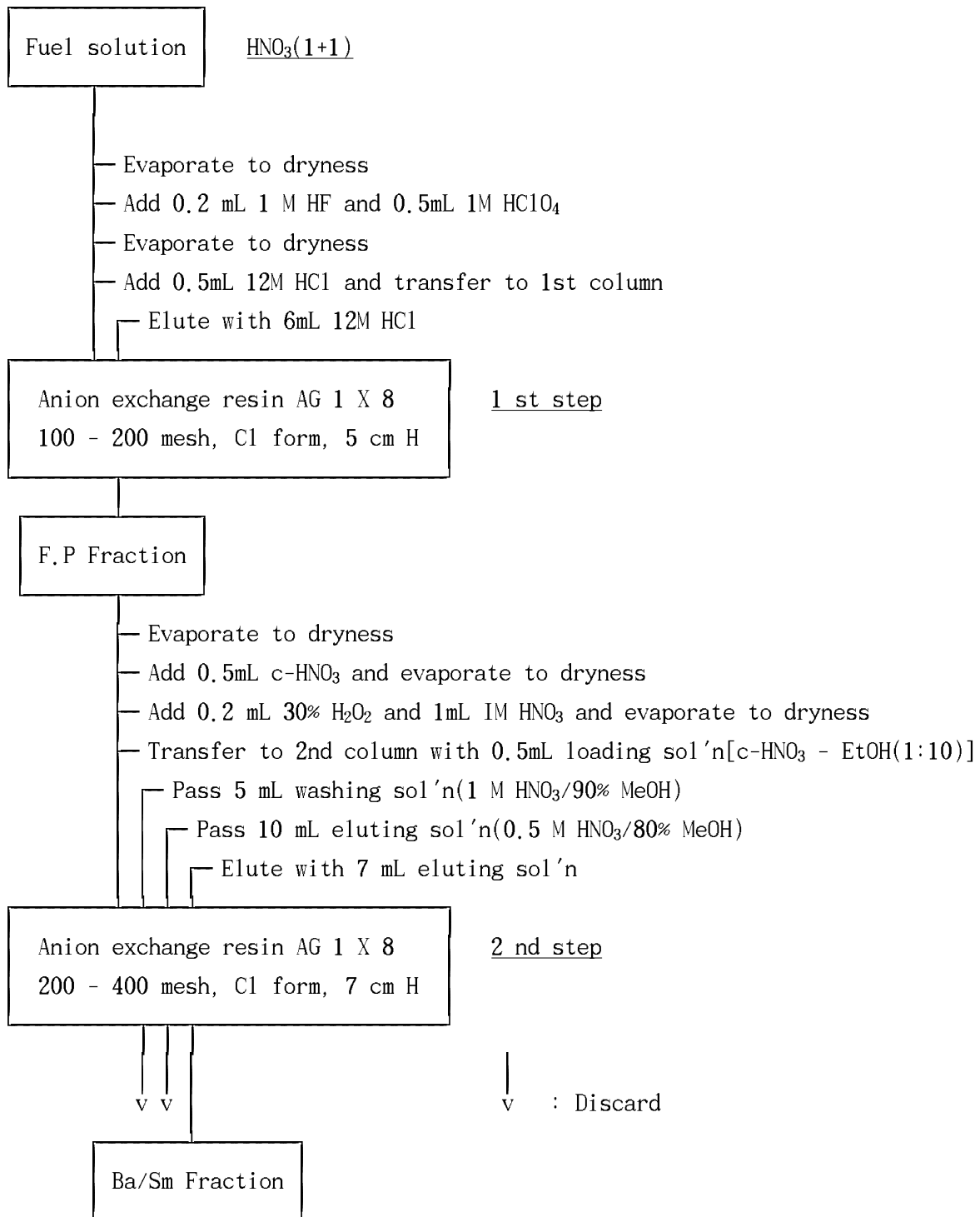


Fig. 1. Separation scheme-I for Sm in PWR spent fuel.

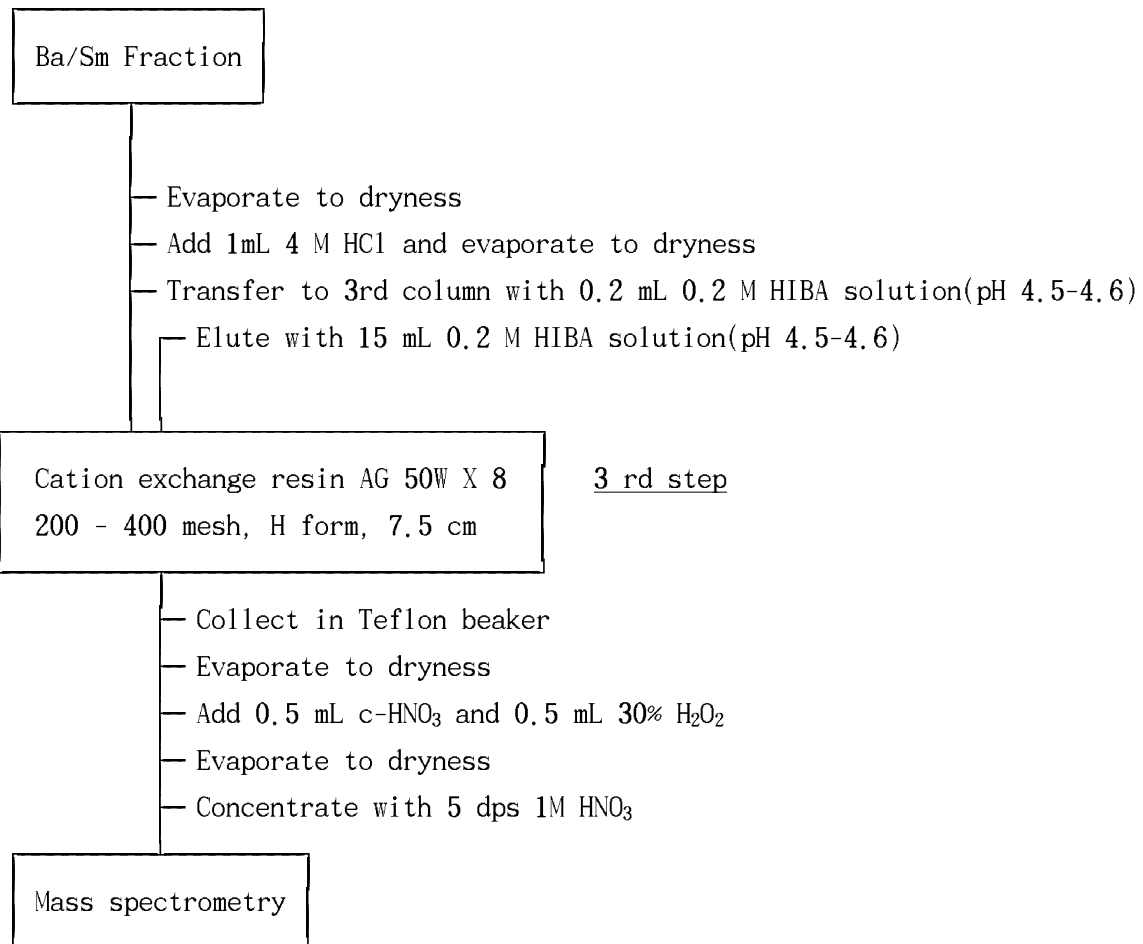


Fig. 2. Separation scheme-II for Sm in PWR spent fuel.