

2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

사용후핵연료내 핵물질의 전기화학적 정량결과 비교분석

Comparative Analysis for the Determination of Nuclear Materials in Spent Fuels by Electrochemical Method

손세철, 서무열, 지광용, 김원호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구에서는 가압경수로 사용후핵연료 시료에 포함된 우라늄과 플루토늄을 전기화학적 적정 방법을 이용하여 정량한 결과에 대해 종합적으로 비교 검토하였다. 사용후핵연료에 포함된 우라늄과 플루토늄의 정량에는 전위차 적정법과 조절전위전기량 적정법을 적용하였으며, 정량결과에 대한 정밀도(상대표준편차)는 표준용액과 사용후핵연료 시료에 대한 결과를 이용하여 비교하였다. 우라늄의 경우는 전위차 적정과 전기량 적정에 의한 정량결과를 비교 검토하였다. 사용후핵연료 내 우라늄과 플루토늄의 정량결과는 ORIGEN-S 코드로 계산하여 구한 결과와 비교하고, 사용후핵연료의 연소도 예측에 적용하였다. 또한, 우라늄과 플루토늄의 정량방법에 대한 적정범위, 정밀도 및 적용성 등에 대해 비교 검토하였다.

Abstract

In this study, we discussed results of the determination of uranium and plutonium content in PWR spent fuels by the electrochemical titration methods. Uranium and plutonium content in PWR spent fuels were determined by the potentiometric and controlled-potential coulometric titration. Precisions(relative standard deviation, rsd) for the determination of uranium and plutonium were compared standard solution with spent fuel sample. Results of the determination were compared with those of estimated values by ORIGEN-S code, and it was applied to the estimation on the burn-up of spent fuel. Titration range, precision and applicability of titration method for the determination of uranium and plutonium were also discussed.

1. 서론

핵연료 물질 중에 포함된 우라늄과 플루토늄의 정량에는 질량분석법, 분광분석법, 방사선 계측법 및 전기화학적 방법 등이 이용되고 있다[1-3]. 이들 방법 중에서도 전위차 적정법[4-6]과 전기량 적정법[7,8] 등을 포함한 전기화학적 방법이 정량결과에 대한 정확도와 정밀도가 높아 우라늄과 플루토늄의 함량분석에 비교적 많이 이용되고 있다. 특히 전기화학적 방법은 고 방사성의 시료를 정량하는 경우처럼 자동화 적정시스템이 요구되는 경우에 적용이 용이한 방법이다.

우라늄 정량에 널리 이용되고 있는 전위차 적정법은 Davies-Gray/NBL 방법[5]이다. 이 방법은 우라늄을 충분히 포함하고 있는 모든 종류의 시료에 적용이 가능하며, 사용후 핵연료와 같이 여러 종류의 핵분열 생성물들이 포함된 우라늄 시료의 경우에도 이들 원소들에 의한 방해가 거의 받지 않고 정량할 수 있는 방법이다. 우라늄의 정량에 많이 이용되고 있는 또 다른 전기화학적 방법은 전기량 적정법이다. 그 중에서도 조절전위전기량 적정법은 1940년대 초에 처음 소개된[9] 이후 여러 형태의 물질들에 대한 정량에 널리 적용되어 왔다. 이 방법은 정량하고자 하는 물질에 대한 선택성이 좋으며, 소량의 시료에 대해서도 높은 정확도와 정밀도를 갖는 정량결과를 준다는 장점이 있다[10]. 일반적으로, 전위차 적정방법으로 우라늄을 정량하는 경우에 0.05 % 정도의 적정 정밀도(rsd)를 얻기 위해서는 우라늄 시료를 최소한 20~40 mg 이상 취하여 적정하는 것이 좋으며, 전기량 적정법의 경우에는 5~10 mg의 우라늄을 취하여 적정해야 만족할 만한 정밀도를 얻을 수 있다고 알려져 있다[6,10].

플루토늄 정량의 경우에는 전위차 적정법보다는 전기량 적정법이 비교적 많이 적용되고 있다. 조절전위전기량 적정법으로 플루토늄을 정량하는 경우에 플루토늄과 비슷한 산화/환원전위를 갖는 핵분열생성물 또는 부식생성물들이 간섭을 일으키거나 플루토늄 함량이 미량인 시료의 경우에는, 적절한 방법으로 플루토늄을 사전에 분리하는 것이 높은 정밀도와 정확도를 갖는 정량결과를 얻는 방법이 될 수 있다[11]. 사용후 핵연료로부터 플루토늄을 분리하여 정량하는 것은 신뢰할 수 있는 분석결과를 얻기 위해서 뿐만 아니라 방사선 피폭으로부터 분석자를 보호하기 위한 필수적인 전처리 과정이 될 수 있다. 일반적으로, 플루토늄을 전위차 적정법과 전기량 적정법을 이용하여 정량하는 경우에 0.05 % 정도의 적정 정밀도를 얻기 위해서는 각각 3~5 mg과 1~10 mg 정도의 시료를 취해야 하는 것으로 알려져 있다.

본 논문에서는 PWR 사용후 핵연료(Kori-1) 내의 우라늄을 전위차 적정법 및 조절전위전기량 적정법으로 정량한 결과와 플루토늄을 음이온교환수지를 이용하여 분리한 다음 조절전위전기량 적정법으로 정량한 결과를 비교 검토하였다. 또한, 적정법으로 구한 PWR 사용후핵연료내 우라늄과 플루토늄의 양으로부터 구한 연소도 경향을 검토하고, 각 정량방법에 대한 적정범위와 정밀도 사이의 관계, 적정방법의 적용성 등에 대해 비교하였다.

2. 실험

2.1 시약

PWR 사용후 핵연료 시료의 용해 및 우라늄과 플루토늄의 적정에 사용한 시약은 Aldrich 및 Merck사의 G.R 및 A.C.S.급 이었다. 우라늄 표준용액은 우라늄 금속(NBL CRM 112-A, 99.975 Wt.%)을 이용하여 제조하고 플루토늄 표준용액은 산화플루토늄(ORNL, PuO_2 , $^{242}\text{Pu} = 99.93\%$ 또는 NBL CRM 122, PuO_2 powder, $\text{Pu} = 87.790\%$)으로 제조하여 사용하였다. 플루토늄의 분리에는 BIO-RAD사의 AG MP-1 음이온 교환수지를 사용하였다.

2.2 기기

전위차 적정에는 Titrator(Mettler DL70ES), Recorder(Epson SQ-850H), Balance(A&D HR60) 및 Titration cell로 구성된 전위차 적정시스템을 이용하였으며, 조절전위전기량 적정에는 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PARC 263A), Digital coulometer(Scribner 279A) 및 Titration cell system(EG&G PARC 377A)으로 구성된 전기량 적정시스템을 이용하였다. 전위차 및 전기량 적정기기는 glove box 외부에 설치하고 titration cell은 glove box 내부에 각각 설치하여 실험자가 방사선으로부터 피폭되는 것을 최소화하도록 하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1 사용후 핵연료 용해 : PWR 사용후 핵연료(Kori 1) 시료는 핫셀(hot cell) 내에서 일정량을 정확히 무게를 측정하여 취한 다음 용해장치에 넣고 $\text{HNO}_3(1+1)$ 용액을 가한 후 용해하였다.

2.3.2 우라늄 전위차 적정 : 우라늄의 양이 ~10 mg 정도가 되게 사용후 핵연료 용해용액을 무게 측정하여 정확히 취한 다음 Davies-Gray/NBL 전위차 적정법으로 적정하였다.

2.3.3 우라늄 전기량 적정 : 사용후 핵연료 시료 용해용액 일정량을 glove box로 옮긴 다음 우라늄의 양이 대략 3~4 mg 정도가 되도록 무게를 측정하여 전기량 적정셀에 취한 후 -250 mV(vs. SCE)에서 사전 전기분해를 한 다음 +200 mV, +650 mV, +200 mV 및 +650 mV에서 각각 20 μA 의 잔류전류가 얻어질 때까지 다섯 단계에 걸쳐 차례로 산화 또는 환원시켰다.

2.3.4 플루토늄 분리 : 사용후 핵연료 시료내 플루토늄은 과산화수소를 사용하여 산화상태를 조절한 다음, AG MP-1(200~400 mesh) 컬럼에 흡착시키고 우라늄과 핵분열 생성물들을 8 M HNO_3 용액으로 세척한 후 0.02 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ - 0.5 M HNO_3 용액으로 플루토늄을 용리하여 분리하였다.

2.3.5 플루토늄 전기량 적정 : 플루토늄 분리용액을 Hot plate 상에서 0.5~1.0 mL가 남을 때까지 증발시킨 후 지지 전해질 용액 25 mL를 이용하여 적정셀에 옮긴 후 15 분간 아르곤 기체로 purging하여 용액내 용존산소를 제거하고 +250 mV(vs. SCE)와 +900 mV(vs. SCE)에서 30 μA , +560 mV(vs. SCE)에서 20 μA 의 전류가 얻어질 때까지 산화 또는 환원시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 사용후 핵연료내 우라늄의 전위차 적정 : 사용후 핵연료 용해용액에 대한 적정을 수행하기 전에 우라늄 표준용액을 이용하여 적정결과에 미치는 시료용액의 산도, Fe(II)의 양, 우라늄의 양 및 공존이온들의 영향 등에 대하여 검토하고 모의 사용후 핵연료 용해용액에 대한 정량을 수행한 다음 실제 사용후 핵연료내의 우라늄을 정량하였다. Table 1에는 PWR 사용후 핵연료에 포함된 우라늄의 정량결과를 요약하였으며, 사용후 핵연료 시료용액에 포함된 7~11 mg의 우라늄을 전위차 적정한 결과에 대한 정밀도(rsd)는 0.07~0.97 %인 것으로 나타났다. 이와 같은 정밀도는 일차적으로 적정시에 취한 우라늄 시료의 양에 기인하는 것으로 취하는 시료의 양을 증가시키는 경우에는 적정 정밀도도 향상될 것으로 판단된다.

3.2 사용후 핵연료내 우라늄의 전기량 적정 : PWR 사용후 핵연료 용해용액내 우라늄의 전기량 적정은 전해질 용액의 바탕전기량 측정, 전해질의 황산농도 영향, 철 이온의 양에 의한 영향, 질산의 영향, 사전 전기분해시간의 영향 및 우라늄 표준용액의 적정 등에 대한 실험을 통해 최적 조건을 선정한 후 수행하였다. 적정에 사용할 우라늄의 양은 시료에 따라 대략 3~4 mg이 되도록 PWR 사용후핵연료 용해용액의 무게를 정확히 측정하여 취하였으며, 한 시료에 대해 3회씩 적정하였다. Table 1에는 PWR 사용후 핵연료내 우라늄의 전기량 적정결과를 적정 정밀도와 함께 나타냈다. 실험결과 PWR 사용후 핵연료내 우라늄의 적정결과에 대한 정밀도(상대표준편차, rsd)는 6개 시료에 따라 0.07~0.68 % 사이의 값을 보여주고 있으며, 우라늄 표준용액을 이용하여 3~7 mg의 우라늄을 동일한 방법으로 적량하여 얻은 0.02~0.12 %의 적정 정밀도보다는 약간 높은 결과를 보여주고 있다.

3.3 사용후 핵연료내 플루토늄의 전기량 적정 : PWR 사용후 핵연료 용해용액내 플루토늄은 음이온교환수지를 이용하여 질산 매질 하에서 분리한 다음 조절전위전기량 적정법으로 정량하였다. 적정에 사용할 플루토늄의 양이 최소한 0.250~0.450 mg이 되도록 PWR 사용후 핵연료 용해용액의 무게를 정확히 측정하여 취한 다음 플루토늄을 분리하였다. Table 2에는 전기량 적정법으로 구한 PWR 사용후 핵연료내 플루토늄 함량을 적정 정밀도와 함께 나타냈다. PWR 사용후 핵연료내 플루토늄의 적정결과에 대한 정밀도(상대표준편차, RSD)는 6개 시료에 대해 0.18~0.53 %인 것으로 나타났으며, 플루토늄 표준용액을 이용하여 0.25~3.0 mg의 플루토늄을 동일한 방법으로 적량하여 얻은 0.01~0.13 %의 적정 정밀도보다는 약간 높은 경향을 나타냈다.

3.4 사용후 핵연료내 우라늄의 전위차 및 전기량 적정결과 비교 : Table 1에 나타난 PWR 사용후핵연료내 우라늄에 대한 전위차 적정결과와 전기량 적정결과를 비교하면 두가지 적정방법을 이용하여 구한 사용후 핵연료내 우라늄의 함량은 시료에 따라 약간의 차이는 있으나 상대오차가 ± 3.0 % 이내에서 전체적으로 잘 일치함을 보여주고 있다.

3.5 우라늄 및 플루토늄의 정량결과와 연소도와 의 관계 : Table 3에는 Nd-148 방법으로 측정 한 사용후 핵연료 시료에 대한 연소도와 적정법으로 구한 우라늄과 플루토늄의 양으로부터 계산 한 Pu/U 비를 요약하였으며, 사용후 핵연료 시료의 연소도가 높아질수록 Pu/U 비도 따라서 증가하는 경향을 나타내고 있다. Nd-148 방법으로 구한 연소도와 전기화학적 적정법으로 정량하여 구한 Pu/U 비를 ORIGEN-S 코드의 핵종 계산치를 이용하여 구한 연소도 및 Pu/U 비와 비교한 결과 두 방법으로 구한 결과들이 잘 일치함을 보여주었으며, 따라서 우라늄과 플루토늄의 정량 결과는 PWR 사용후 핵연료의 연소도 예측에도 적용할 수 있음을 확인하였다.

3.5 우라늄 및 플루토늄의 전기화학적 정량법 비교 : Table 4에는 전기화학적 방법을 이용하여 우라늄과 플루토늄을 정량한 결과를 비교하여 요약하였다. 표준물을 이용한 적정결과에서는 플루토늄의 전위차 적정을 제외하고 현재 국제적으로 설정하고 있는 적정범위에서의 적정 정밀도에 근접하는 실험결과를 얻을 수 있음을 알 수 있으며, 사용후 핵연료의 경우에는 실제 적정시에 취할 수 있는 시료의 양에 한계가 있기 때문에 현재 상태에서는 적정결과에 대한 정밀도가 높은 결과를 기대할 수 없는 것으로 판단된다. 전기화학적 적정방법의 적용성을 비교 검토한 결과 우라늄의 전위차 적정은 공정시료내 우라늄 분석에 적용하는 것이 좋은 방법이며, 우라늄의 전기량 적정은 고 방사성의 시료로 시료의 양을 많이 취할 수 없는 경우에 적용하는 것이 좋은 방법인 것으로 판단된다. 플루토늄의 전위차 적정은 시료의 양이 많은 경우에 적용하는 것이 유리하므로 현재 이 방법을 적용하는데는 어려움이 있는 것으로 판단되며, 플루토늄의 전기량 적정은 PWR 사용후 핵연료의 경우에서와 같이 플루토늄의 함량이 적은 시료의 경우에 적용하는 것이 유리한 방법인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 가압경수로 사용후핵연료 시료에 포함된 우라늄과 플루토늄을 전기화학적 적정 방법을 이용하여 정량한 결과에 대해 종합적으로 비교 검토하였다. 사용후핵연료에 포함된 우라늄과 플루토늄의 정량에는 전위차 적정법과 조절전위전기량 적정법을 적용하였으며, 정량결과에 대한 정밀도(상대표준편차)는 표준용액과 사용후핵연료 시료에 대한 결과를 이용하여 비교하였다. 사용후핵연료내 우라늄과 플루토늄의 정량결과는 핵연료의 연소도 예측에 적용하였으며, 우라늄과 플루토늄의 정량방법에 대한 적정범위, 정밀도 및 적용성 등에 대해 비교 검토하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력중장기연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. H. Sorantin, "Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels", Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
2. M.V. Ramaniah, P.R. Natarajan, and P. Venkatramana, *Radiochimica Acta*, 22, 199 (1975).
3. C. Keller, "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Uranium Suppl. Vol. A7", Springer Verlag, Berlin, 1982.
4. W. Davies and W. Gray, *Talanta*, 11, 1203 (1964).
5. A.R. Eberle, M.W. Lerner, C.G. Goldbeck, and C.J. Rodden, NBL-252, (1970).
6. M. Ryzhinsky and M. Aigner, IAEA-AL-057, (1992).
7. W.D. Shults, *Talanta*, 10, 833 (1963)
8. C.H. Knight, D.E. Clegg, K.D. Wright, R.M. Cassidy, AECL-7696, (1982).
9. A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 27(1942).
10. J.E. Harrar, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 8, A.J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1975.
11. F.A. Scott and R.M. Freeman, HW-58491, (1958).

Table 1. Results of potentiometric and coulometric titration for the determination of uranium in PWR spent fuels

| Sample No. | Titration results, mg U/g soln, (rsd %) | | |
|------------|---|----------------|---------------|
| | Potentiometric | Coulometric | Rel. error, % |
| 1 | 8.3040 (0.09) | 8.1318 (0.07) | -2.07 |
| 2 | 9.8639 (0.30) | 9.7675 (0.68) | -0.98 |
| 3 | 10.6510 (0.97) | 10.7203 (0.20) | +0.65 |
| 5 | 8.3374 (0.56) | 8.3306 (0.56) | -0.08 |
| 8 | 10.2976 (0.07) | 10.0134 (0.35) | -2.76 |
| 11 | 7.3196 (0.45) | 7.1835 (0.22) | -1.86 |

Table 2. Results of coulometric titration for the determination of plutonium in PWR spent fuels

| Sample No. | Sample wt. mg | Results | | Pu Content (%) |
|------------|---------------|-------------------------------------|--------------|----------------|
| | | [Pu], ug/g ^{a)} , (rsd, %) | Total Pu, mg | |
| 1 | 512 | 48.9, (0.18) | 2.615 | 0.511 |
| 2 | 507 | 85.5, (0.32) | 3.717 | 0.733 |
| 3 | 551 | 99.4, (0.37) | 4.230 | 0.768 |
| 5 | 737 | 84.3, (0.40) | 5.756 | 0.781 |
| 8 | 511 | 106.2, (0.53) | 4.413 | 0.864 |
| 11 | 324 | 75.5, (0.47) | 2.797 | 0.863 |

^{a)} Number of titration : n = 2~6.

Table 3. Results of burn-up measurement^{a)} and Pu/U ratio for PWR spent fuel

| Sample No. | Burn-up | | Pu/U, (×100) |
|------------|----------------|----------------|--------------|
| | Atom % Fission | MWD/MTU | |
| 1 | 1.625 | 15,604 ± 488 | 0.589 |
| 2 | 2.800 | 26,880 ± 840 | 0.867 |
| 3 | 3.088 | 29,647 ± 926 | 0.933 |
| 5 | 3.663 | 35,165 ± 1,099 | 1.011 |
| 8 | 3.660 | 35,139 ± 1,098 | 1.031 |
| 11 | 3.861 | 37,066 ± 1,158 | 1.031 |

^{a)} Burn-up measurement : Nd-148 method.

Table 4. Comparative analysis for the determination of uranium and plutonium by electrochemical titration method

| 구 분 | | 우라늄 | | 플루토늄 | |
|---------|--------------|---------------|------------------|----------------|-------------------|
| | | 전위차 적정 | 전기량 적정 | 전위차 적정 | 전기량 적정 |
| 표준 물질 | 적정 범위 | 20~40 mg | 3~7 mg | >3 mg | 0.5~3 mg |
| | 적정 정밀도 (rsd) | <0.05 % | <0.1 % | <2.0 % | <0.08 % |
| 사용후 핵연료 | 적정 범위 | ~10 mg | 3~4 mg | >3 mg | 0.3~0.5 mg |
| | 적정 정밀도 (rsd) | <0.5 % | <0.4 % | <2.0 % | <0.3 % |
| 국제 기준 | 적정 범위 | 20~40 mg | 5~10 mg | 3~5 mg | 1~10 mg |
| | 적정 정밀도 (rsd) | <0.05 % | <0.05 % | <0.05 % | <0.05 % |
| 적용 분야 | | 공정시료 내 우라늄 분석 | 고 방사성 시료내 우라늄 분석 | 현재 적용에 어려움이 있음 | 사용후 핵연료 내 플루토늄 분석 |