

유·무기화합형의 ^{14}C 분을 정량화 측정법

김진길, 홍성준, 김현기, 김민재
 하나검사기술(주), 경기도 하남시 감북동 412-5
freeflying04@naver.com

1. 서론

^{14}C 는 원전에서 생성되는 매우 중요한 방사성핵종으로 중·저준위 폐기물에 의한 집단유효선량은 거의 ^{14}C 에 기인한다. ^{14}C 의 생성 및 방출을 억제하기 위해선 원전 계통내의 ^{14}C 의 특성(화학적 및 물리적)을 반드시 알아야 하고, 서로 다른 폐기물흐름에서 ^{14}C 의 상대량과 절대량도 파악해야 한다. 원전에서 생성된 ^{14}C 의 대부분은 기상으로 방출되고, 나머지는 이온교환수지에 축적되거나 액상으로 배출된다. ^{14}C 의 화학형(유기 또는 무기)은 대기로의 방출에서 일어나는 선량을 예측할 때 매우 중요한 인자이다. 처리계통에 있는 ^{14}C 의 화학형에 대한 평가는 처분장에서의 관리와 환경으로의 유출 모델링시 중요하다. 본 논문에서는 ^{14}C 의 순차적 추출에 의한 다양한 처리매체 시료 중에서 유·무기 ^{14}C 종을 분리, 정량화하는 이온교환수지와 공정수(액상 및 기상)에 대한 ^{14}C 의 분석법을 기술하였다. 분석은 유·무기 화합물을 대표하는 기지의 표준 ^{14}C 이라 명명된 화합물을 이용해서 수행되었다. 표준 ^{14}C 시료인 sodium carbonate, sodium acetate 및 sodium formate를 이용한 회수율 실험에서 94~98%의 회수효율을 얻었으며 분석절차에 대한 유효성과 신뢰성을 확인할 수 있었다.

2. 실험

2.1 원리

이 추출법은 시료에 산을 첨가함으로써 무기분율을 우선 추출하고(산제거) 알칼리성 기체세척병 양쪽에서 발생한 $^{14}\text{CO}_2$ 를 흡수한다. 2번째 단계에서는 남아있는 탄소화합물(즉 유기분율)은 강산화제(습식산화)를 첨가함으로써 추출되고 산출된 $^{14}\text{CO}_2$ 는 2개의 가스세척병에 흡수된다(병 #4와 5). 2개의 세척병 사이에 위치한 촉매로는 환원된 화합물을 산화시킨다.

2.2 장치구성 및 기구

실험장치는 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 운반기체로 사용되는 질소는 다이아프램 진공펌프(Air Cadet, Cole Parmer, 최고 펌핑속도=14 l/min)를 이용해서 장치내로 유입되도록 설계하였고, 사용촉매는 alumina pellets과 CuO(선, 0.65mm x 6mm, pro analysi, Merck, Germany) 상에서 platinum(1wt.%)이 함유된 quartz tube(~200mm, 9mm 내과, 12mm 외관)로 둘러싼 튜브형 로로 구성하였다.

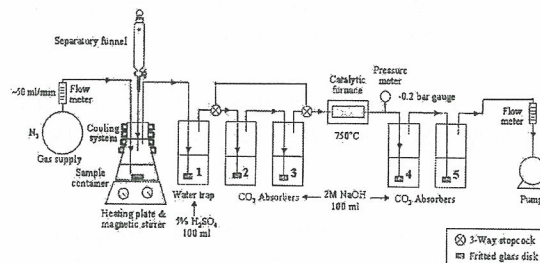


그림 1. ^{14}C 추출을 위한 실험장치 구성도

2.3 촉매로 효율

운반기체로서 불활성 기체를 사용하기 위해서는 외부 산소 공급없이 효율적으로 동작되기 위한 촉매 전환로가 필요하다. 촉매혼합의 효율은 거의 100% 산화를 나타내는 CH_4 를 이용해 실험하였다(철선 CuO 촉매도 실험했으나 유사한 산화도를 얻지 못함). 촉매로는 200시간 이상 운전이 가능한 것으로 나타났다.

2.4 수치처리절차

~1g ww(습식무게) 수지 시료를 시료용기에 넣고 장치는 대기압보다 낮은 0.2bar로 진공시킨 다음 운

반기체(질소) 유량은 40ml/min에 맞춘다. -0.2bar까지의 게이지 압력은 전 과정에 걸쳐서 유지시켰고 6M 17ml의 H₂SO₄를 분약깔대기를 통해 용기에 첨가시켰다. 2번째 단계에서는 남아있는 유기 ¹⁴C 분을 강산화제와 지속적 가열(80-90°C)을 통해 혼합, 산화시킨다. 20ml 5% K₂S₂O₈과 4ml 4% AgNO₃(반응을 촉진)가 시료용기에 첨가된다.

2.5 공정수 처리절차

공정수에 대한 ¹⁴C의 추출공정은 그림 2에 나타내었다. 분석절차는 액상은 물론 기상에서 유.무기 ¹⁴C 화합물에 대한 정량화가 가능하다. 만일 기상 및 액상에서 ¹⁴C 농도에 대한 분리 자료가 필요하지 않다면, 초기 기상추출 단계를 생략하면 된다.

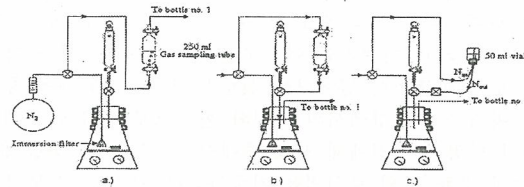


그림 2. 공정수 처리를 위한 보조실험장치
a)기체추출, b)산처리 전 시료이송, c)기체추출 전 기·액상 시료이송

2.6 시료채취

¹⁴C 추출절차는 100ml 물시료를 최적화하는 것이다. 기상을 포함할 공정수는 미리 진공된 250ml 기체 시료채취 튜브나 50ml 유리바이알을 사용하여 채취한다.

2.7 기상추출

250ml 기상 시료채취 튜브로부터 기상 ¹⁴C 추출을 위해서 튜브는 그림. 2a에서 보여주는 것처럼 장치에 장착된다. 기상 탄소화합물은 튜브의 상단마개에서부터 1번 병으로 이송된다. 탄소의 산화된 형은 2번 병에서 흡수되고, 반면 환원된 형은 촉매를 이용한 완전한 산화 후에 4번병에 흡수된다.

2.8 산 제거

2번병과 4번 병을 교체 후, 장치는 대기압보다 낮은 0.2bar로 진공시키고 운반기체 유량은 60ml/min로 설정한다. 무기 ¹⁴C 분율은 50ml 8M H₂SO₄를 분리된 깔대기를 통해 시료용기에 첨가함으로써 액상에서 추출한다.

2.9 습식산화

산처리 후에 물에서 유기분율은 50ml 5% K₂S₂O₈과 5ml 4% AgNO₃를 시료용기에 지속적인 가열(95°C)과 마크네틱 stirring 동안에 첨가함으로써 산화된다. 1시간 후에, 동일한 양의 K₂S₂O₈과 AgNO₃가 반응용기에 첨가하며 습식산화에 필요한 총시간은 2시간 정도 걸린다.

2.10 세척

모든 유리제품은 서로 다른 시료사이의 교차오염을 피하기 위해서 농축된 HCl로 세척하고 중성세제로 헹군다. 3개 구멍을 가진 고무마개는 물론 튜빙 부분은 교차오염의 위험때문에 단 1회만 사용한다.

3. 결과 및 논의

¹⁴C 추출법을 개발하기 위해 비방사성 표준 모의시료를 이용해 수행하였다. 전형적으로 sodium carbonate(Na₂CO₃), acetic acid sodium salt(CH₃CO₂Na) 또는 formic acid sodium salt(HCO₂ Na)의 10kBq의 방사능을 사용하였다. acetate와 formate는 PWRs의 원자로 계통수 중에서 소량이지만 검출되는 유기화합물 중에서 가장 농도가 높은 것으로 문헌상에 언급되어 있으며 이러한 유기산은 본 분석기술을 이용한 정량화 평가를 통해 공정수 시료에 대한 평가와 사용된 수지에서도 분석이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] Asa Magnusson " ¹⁴C Produced by Nuclear Power Reactors" Dept. of Physics Lund University. 2007