

Separation for the Determination of $^{59/63}\text{Ni}$ in Radioactive Wastes

방사성 폐기물 내 $^{59/63}\text{Ni}$ 정량을 위한 분리

Chang Heon Lee, Kie Chul Jung*, Kwang Soon Choi, Kwang Young Jee and Won Ho Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

*Atomic Creative Technology Co., Ltd, 1688-5 Sinil-dong, Daedeok-gu, Daejeon

nchlee1@kaeri.re.kr

이창현, 정기철*, 최광순, 지광용, 김원호

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150번지

*(주) 엑트, 대전광역시 대덕구 신일동 1688-5

(Received June 18, 2005 / Approved September 14, 2005)

Abstract

A study on the separation of ^{99}Tc , ^{94}Nb , ^{55}Fe , ^{90}Sr and $^{59/63}\text{Ni}$ in various radioactive wastes discharged from nuclear power plants has been performed for a use in their quantification which is indispensable for the evaluation of the radionuclide inventory. Ni was recovered along with Ca, Mg, Al, Cr, Ti, Mn, Ce, Na, K, and Cu through the sequential separation procedure of Re(as a surrogate of ^{99}Tc), Nb, Fe and Sr by anion exchange and Sr-Spec extraction chromatography. In this research, chemical separation of Ni from the co-existing elements was investigated by cation exchange and Ni-Spec extraction chromatography. Precipitation behaviour of Ni and the co-existing elements with dimethylglyoxime(DMG) was investigated in ammonium citrate/ethanol- H_2O and tartaric acid/acetone- H_2O in order to purify separated Ni fractions and to prepare $^{59/63}\text{Ni}$ source for the radioactivity measurement using a gas proportional counter. Recovery of Ni separated through ion exchange chromatographic separation procedure was 92.1% with relative standard deviation of 0.9%. In addition, recovery of Ni with DMG in the tartaric acid/acetone- H_2O was 85.6% with relative standard deviation of 1.9%.

Key Words : Radioactive wastes, $^{59/63}\text{Ni}$, Ion exchange chromatography, Extraction chromatography, Precipitation

요 약

방사성 폐기물 핵종 재고량 평가에 필요한 핵종분석을 위하여 다양한 매질의 방사성 폐기물 시료로부터 ⁹⁹Tc, ⁹⁴Nb, ⁵⁵Fe, ⁹⁰Sr 및 ^{59/63}Ni의 분리에 관한 연구가 수행되고 있다. Ni은 음이온교환 수지와 Sr-Spec 추출 크로마토그래피 수지로 Re(⁹⁹Tc의 대용물), Nb, Fe 및 Sr을 차례로 분리하는 과정에서 Ca, Mg, Al, Cr, Ti, Mn, Ce, Na, K 및 Cu와 함께 회수되었다. 본 연구에서는 Ni의 선택적 분리기술을 확립하기 위하여 Ni-Spec 추출 크로마토그래피 및 양이온교환수지법으로 이들의 분리거동을 비교하였다. 또한 Ni의 정제와 기체비례계수법으로 방사능을 측정하기에 적합한 계측시료 준비를 위하여 ammonium citrate/ethanol-H₂O 및 tartaric acid/acetone-H₂O에서 dimethylglyoxime(DMG)에 의한 Ni의 침전거동을 조사하였다. 원자력발전소로부터 채취한 폐이온교환수지 시료 용해용액의 화학조성을 모사하여 만든 모의 폐이온교환수지 용액을 사용하여 Re, Nb, Fe 및 Sr 분리과정을 거쳐 최종적으로 분리한 Ni의 회수율은 92.1% (RSD: 0.9%)이었다. 또한 tartaric acid/acetone-H₂O에서 DMG에 의한 Ni의 회수율은 85.6% (RSD: 1.9%)이었다.

중심단어 : 방사성폐기물, ^{59/63}Ni, 이온교환수지법, 추출 크로마토그래피, 침전법

I. 서 론

국내의 원자력발전소에서 발생하는 다양한 매질의 중·저준위 방사성 폐기물을 효율적으로 관리하기 위하여 규제핵종으로 정한 ³H, ¹⁴C, ⁵⁵Fe, ⁵⁸Co, ^{59/63}Ni, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr, ⁹⁴Nb, ⁹⁹Tc, ¹²⁹I, ^{134/137}Cs, ¹⁴⁴Ce, ^{238/239/240/241}Pu, ^{241/244}Am 및 ^{242/244}Cm의 재고량을 정확하게 평가할 필요가 있다. 이를 위하여 비파괴 분석이 어려운 알파 및 베타선 방출 핵종과 비파괴 분석이 가능한 감마선 방출 핵종간의 방사능-상관관계를 바탕으로 척도인자(scaling factor)'를 산출한 후 이 척도인자와 ⁶⁰Co, ^{134/137}Cs 및 ¹⁴⁴Ce와 같은 감마선 방출 핵종의 방사능 측정결과로부터 규제핵종의 재고량을 쉽게 계산해 낼 수 있는 방법이 개발되고 있다.

알파선/감마선 및 베타선/감마선 방출 핵종간의 방사능-상관관계를 구하기 위해서는 실제 다양한 매질의 방사성 폐기물 시료에 함유되어 있는 알파 및 베타선 방출 핵종의 방사능을 정량적으로 측정후 그 결과를 시료 매질의 유형과 원전별로 분류하여 자료화 하여야 한다. 그러나 알파선의 짧은 비정거리와 베타선 스펙트럼의 낮은 에너지 분해능으로 인하여

공존핵종과 방사성 폐기물의 매질원소(Na, K, Li, Cs, Fe, Sr, Nb, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Pb, Co, Cd, Mo, Mn, Cu, Ti, Zr 및 U)에 의한 간섭현상이 발생하기 때문에 방사능을 측정하기 전에 미리 규제핵종들을 개별분리하거나 정제해야 한다.

이온교환수지법^{2,3} 및 유기용매추출법^{4,6}은 핵연료 주기 연구 분야에서 금속이온의 화학적 분리에 폭 넓게 적용되고 있는 분리방법이다. 특히 유기용매추출법의 선택적 분리특성과 이온교환수지법의 다단계 분리특성을 함께 갖고 있는 추출 크로마토그래피는 지질 및 환경시료 분석을 위한 핵종 분리분야에서 많이 선택하는 분리방법이다⁷. 한편 침전법은 분리과정이 매우 번거롭고 폐액을 많이 배출하는 분리방법이지만 핵종의 분리뿐만 아니라 기체비례계수법으로 방사능을 측정할 때 필요한 계측시료 준비를 위하여 유기용매추출법, 이온교환수지법 또는 추출 크로마토그래피와 함께 적용되고 있다.

원자력발전소에서 발생하는 방사성 폐기물은 종이, 비닐 및 헝겊과 같은 잡고체, 농축폐액 그리고 폐이온교환수지와 슬러지 등으로서 폐기물의 특성상 규제핵종들의 분포가 고르지 않을 수 있다. 따라서

불균질한 시료의 채취로부터 발생할 수 있는 핵종 분석오차를 줄이기 위해서는 하나의 시료용액으로부터 알파, 베타 및 감마선 방출 핵종에 대한 분석결과를 함께 얻도록 할 필요가 있다.

이를 위하여 규제핵종들을 분리특성에 따라 ³H, ¹⁴C 및 ¹²⁹I를 휘발성 핵종으로 그리고 ⁹⁹Tc, ⁹⁴Nb, ⁵⁵Fe, ⁹⁰Sr 및 ⁵⁹Ni을 핵연료 조사과정에서 생성되는 핵분열생성물과 재료물질로부터 생성되는 방사화물질로 각각 분류하고 저자들은 하나의 시료용액으로부터 ⁹⁹Tc, ⁹⁴Nb, ⁵⁵Fe, ⁹⁰Sr 및 ⁵⁹Ni을 차례로 개별분리, 정제할 수 있는 방법을 개발하려는 일련의 연구를 수행하고 있다.

본 연구에서 분리하고자 하는 Ni은 HCl에서 Ni²⁺ 및 NiCl⁺와 같은 양이온으로 존재하므로 HCl에서 음이온으로 존재하는 금속이온들로부터 쉽게 분리할 수 있으며, HF 및 HNO₃에서는 음이온교환수지에 흡착되지 않는다고 알려져 있다⁸. 이와 같은 Ni의 분리특성을 이용하여 저자들은 전년도 연구에서 다음과 같은 4 단계 분리과정을 거쳐 Re, Nb, Fe 및 Sr을 차례로 분리, 회수하고 마지막 단계에서 Ni을 Na, Li, K, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Ce, Cu 및 Cr 등과 함께 회수하는 분리절차를 확립한바 있다⁹; ① 0.5 M HNO₃의 음이온교환수지 분리관에서 Re 흡착 및 Nb, Fe, Sr, Ni의 용리 → ② 3 M HCl/20% HF의 음이온교환수지 분리관에서 Nb 흡착 및 Fe, Sr, Ni의 용리 → ③ 8~9 M HCl의 음이온교환수지 분리관에서 Fe 흡착 및 Sr, Ni의 용리 → ④ 8 M HNO₃의 Sr-Spec 수지 분리관(Sr과 안정한 착물을 형성하는 4,4 '(5)-bis(t-butyl-cyclohexano)18 crown-6를 비극성 수지에 침윤시켜 놓은 기능성 수지)에서 Sr 흡착 및 Ni, Na, Li, K, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Ce, Cu, Cr 용리.

본 연구에서는 Ni과 함께 용리되는 Na, Li, K, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Ce, Cu 및 Cr으로부터 Ni을 선택적으로 분리하기 위하여 Ni과 안정한 킬레이트를 형성하는 DMG를 다공성수지에 침윤시켜 놓은 Ni-Spec 수지와¹⁰ 양이온교환수지에서¹¹ Ni과 공존원소들의 분리거동을 비교하고 양이온교환수지법에 의한 Ni 분리절차를 확립하였다. 또한 양이온교환수지 분리관에서 회수한 Ni의 정제와 기체비

례계수법으로 방사능을 측정하기에 적합한 계측시료를 만들기 위하여 ammonium citrate/ethanol-H₂O 및 tartaric acid/acetone-H₂O에서 DMG에 의한 Ni 침전거동을 비교하고 tartaric acid/acetone-H₂O에서 DMG에 의한 침전절차를 확립하였다. 마지막으로 실제 원자력발전소로부터 채취한 폐이온교환수지의 분석결과를 바탕으로 만든 모의 폐이온교환수지 용액을 사용하여 이온교환수지법과 침전법에 의한 회수율을 측정하고 신뢰도를 평가하였다.

II. 실험

가. 기기 및 장치

분리관을 통과하기 전후 모의 방사성 폐기물 용액에 함유되어 있는 금속원소의 농도는 Jobin Yvon사의 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기(JY 50P, France)로 측정하였으며, 원심분리기는 Thermo사의 제품(Centra CL2, U.S.A.)을 사용하였다.

나. 시약 및 용액

실험에 사용된 시약은 분석 시약급으로서 정제하지 않았으며, 모든 실험에서는 탈염수를 Millipore사의 순수제조기(Milli-Q plus Ultra Pure Water System, U.S.A.)에 통과시킨 증류수를 사용하였다.

다. 모의 폐이온교환수지 용액

약 0.1 g의 폐이온교환수지 시료가 들어 있는 테프론 재질의 마이크로웨이브 용해용기에 12 mL의 70% HNO₃을 넣고 마이크로웨이브 용해장치(Milestone, Ethos Plus, Italy)를 사용하여 Table 1과 같은 조건에서 시료를 용해한 다음 증류수로 20 mL 되게 묽혔다. 필요한 경우 증류수로 묽히고 방사성 시료 분석이 가능한 유도 결합 플라즈마 원자

Table 1. Microwave digestion program

Step	1	2	3	4	Cooling
Time, min	4	10	1	10	10
Power, W	290	400	250	250	0

방출분석기/차폐 시스템(Thermo Jarrell Ash, IRIS HR, U.S.A.)으로 금속성분을 정량하였다. 원전에서 채취한 폐이온교환수지 시료들을 분석하여 얻은 결과 중 금속성분의 함유량이 가장 큰 시료의 분석결과를 바탕으로 Spex사의 유도 결합 플라즈마 원자방출분석용 표준용액(1,000 µg/mL)과 시약 급의 금속염을 사용하여 Table 2에 기술한 9.43 M HNO₃ 매질의 모의 폐이온교환수지 용액을 제조하였다.

라. 분리관 준비

실험에 사용한 분리관은 폴리프로필렌 재질의 일회용 주사기(안지름; 5 mm, 충전부피; 1 mL, NSC사)로서 폴리에틸렌 재질의 필터(Alltech, U.S.A.)를 끼워 제작하였다. 양이온교환수지는 Bio-Rad사의 AG 50W×8(100~200 mesh)을 사용하였다. Ni-Spec 수지는 Eichrom사의 제품(100~150 µm)으로서 200 mg을 취하여 양이온교환수지 분리관과 같은 방법으로 준비하였다. 분리시간을 단축시켜 분석자의 방사선 피폭량을 감소시키고 분리과정에서 발생하는 방사성 폐액의 양을 줄이기 위하여 모든 분리관의 수지 충전부피를 1 mL 이하로 조절하였다.

Table 2. Chemical composition of a synthetic spent ion exchange resin solution

Element	Amount (µg/ 8 mL sample solution)
Al	30.0
B	1,900
Ca	15.0
Co	9.3
Cr	7.0
Cu	5.0
K	-
Li	220.0
Mg	7.0
Mn	11.0
Na	200.0
Ti	8.0
Zn	6.0

* Matrix; 9.43 M HNO₃

마. Ni-Spec 수지에서 Ni 및 공존원소의 분리거동

Ni이 100 µg 그리고 Ca, Mg, Al, Cr, Mn, Ce 및 Cu가 각각 10 µg씩 함유되어 있는 ammonium citrate 매질의 혼합 금속이온 용액(pH 9) 7.5 mL를 Ni-Spec 수지 분리관에 넣고 공존원소와 Ni 분리에 적합한 용리액을 차례로 흘려 넣으면서 2 mL씩 분취한 다음 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 분석하여 용출된 금속이온의 양을 결정하였다.

바. 양이온교환수지에서 Ni 및 공존원소의 분리거동

Ni이 100 µg 그리고 Ca, Mg, Al, Cr, Mn, Cu 및 Ti이 각각 10 µg씩 함유되어 있는 80% acetone/0.6 M HCl 매질의 혼합 금속이온 용액 10 mL와 30 mL의 80% acetone/0.6 M HCl 그리고 10 mL의 10 M HCl을 차례로 흘려 넣으면서 2 mL씩 분취한 다음 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 분석하여 용출된 금속이온의 양을 결정하였다. 이와 별도로 Ni 100 µg, Cu 200 µg, 그리고 Ca, Mg, Mn, Ce, Al, Ti, Na, K, 및 Cr이 각각 25 µg씩 함유되어 있는 10 mL의 60% acetic acid/0.6 M HCl 매질의 혼합 금속이온 용액, 10 mL의 60% acetic acid/0.6 M HCl, 20 mL의 80% acetone/0.6 M HCl, 3 mL의 0.1 M HCl 그리고 10 mL의 10 M HCl을 차례로 양이온교환수지 분리관에 흘려 넣으면서 2 mL씩 분취한 다음 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 분석하여 용출된 금속이온의 양을 결정하였다.

사. Dimethylglyoxime (DMG)에 의한 Ni의 침전

① Ammonium citrate/H₂O에서의 침전¹²

양이온교환수지 분리관으로부터 회수한 Ni 분리용액(10 M HCl, 10 mL)을 증발건고한 후 2 mL의 1 M HCl으로 용해시키고 50 mL 용량의 원심분리관으로 옮긴 다음 증류수 3 mL로 비커를 씻어 넣었다. Ni 운반자 용액(1,000 µg/mL) 2 mL 그리고 Fe 용액(1,000 µg/mL) 5 방울을 넣은 다음 물증탕에서 5 분간 가열한 후 0.5 mL의 진한 암모니아수를 서서히 넣

어 Fe과 공존원소들을 공침시켰다. 원심분리하고 상등액을 다른 50 mL 용량의 원심분리관으로 옮긴 다음 3 mL의 0.5 M ammonium citrate를 가한 후 70~80 °C 의 물중탕에 넣었다. 5 mL의 0.125 M DMG/ethanol을 서서히 넣고 침전물이 생성될 때까지 흔들어 준 다음 물중탕에서 20 분간 가열시켜 붉은색의 Ni(DMG)₂ 침전물이 생성되도록 하였다. 실온까지 약 1 시간 방치한 후 원심분리하여 상등액은 버리고 침전물을 10 mL의 세척용액(3 mL 0.5 M ammonium citrate + 5 mL 증류수 + 2 mL 에탄올)으로 씻은 다음 원심분리하였다. 침전물을 20 mL의 증류수로 중성이 될 때까지 씻고 다시 원심분리하였다. 소량의 에탄올을 사용하여 무게를 알고 있는 계측용 스테인리스 강 재질의 planchet으로 침전물을 옮긴 다음 110 °C에서 45~50 분간 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

② Tartaric acid/acetone에서의 침전¹³

양이온교환수지 분리관으로부터 회수한 Ni 분리용액(10 M HCl, 10 mL)을 증발건조한 후 2 mL의 1 M HCl으로 용해시키고 50 mL 용량의 원심분리관으로 옮긴 다음 증류수 3 mL로 비커를 씻어 넣었다. 0.2 mL의 Ni 운반자 용액(10,000 µg/mL), 13 mL의 acetone, 3 mL의 tartaric acid 용액(250 mg/mL)을 차례로 넣고 필요에 따라 증류수를 1~3 mL정도 추가하였다. 용액이 옅은 청색으로 변하고 약간의 암모니아 냄새가 날 때까지(pH 9) 진한 암모니수를 넣은 후 65 °C에서 약 2 분간 중탕하였다. 이어서 원심분리관을 흔들어서 주면서 5 mL의 1% DMG/95% ethanol을 서서히 넣고 65 °C에서 2 시간 중탕한 다음 원심분리하였다. 20 mL의 세척액(52% acetone)으로 3 번 씻어주고 마지막으로 소량의 에탄올을 사용하여 무게를 알고 있는 planchet으로 침전물을 옮긴 다음 150 °C에서 1 시간 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

III. 결과 및 토의

가. Ni-Spec 수지에 의한 Ni의 분리

음이온교환수지 및 Sr-Spec 수지로 Re, Nb, Fe 및 Sr을 분리한 후 회수한 Ni 분리용액에는 방사성 폐기

물 시료의 매질원소인 Na, K, Ce, Mn, Ca, Mg, Al, Ti, Cu 및 Cr이 함유되어 있다. 따라서 Ni을 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 알칼리 금속 및 알칼리 토 금속족 이온들과는 킬레이트를 형성하지 않지만 pH 8~9 범위에서 Ni과 매우 안정한 킬레이트를 형성하는 DMG를 다공성수지에 침윤시켜 놓은 Ni-Spec 수지에서 Ni과 공존원소들의 분리거동을 조사하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. pH를 9로 조절한 7.4 mL의 시료용액과 pH 9의 ammonium citrate 용리액 10 mL를 차례로 흘려 넣는 동안 Ce, Mn, Ca, Mg, Al 및 Cr이 완전히 용리되었으며 마지막으로 10 mL의 3 M HNO₃을 흘려 넣어 Ni을 정량적으로 회수할 수 있었다. 그러나 Cu가 Ni과 같은 분리거동을 보이고 있어서 Cu로부터 Ni의 분리가 불가능하였다. 따라서 Cu가 함유되어 있는 방사성 폐기물 시료로부터 Ni을 분리해야 할 경우 Ni-Spec 수지에 의한 Ni 분리는 적합하지 않았다.

나. 양이온교환수지에 의한 Ni의 분리

Ni은 HCl 매질에서 Ni²⁺ 및 NiCl⁺와 같은 양이온으로 존재하기 때문에 HCl 매질에서 음이온으로 존재하는 금속이온들로부터 분리가 가능하다. 또한 양이온교환수지에서 Ni은 Cu 및 Co와 같은 2가 전이금속 이온들과 분리거동이 거의 같다⁸. 그러나 acetone과

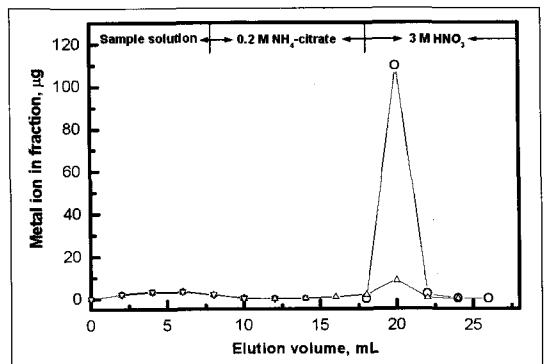


Fig. 1. Sorption behaviour of Ni-Spec resin for Ni and co-existing metal ions. Medium of sample solution; 1 M HCl (2.5 mL), 1 M NH₄-citrate (1 mL) and 1 M NH₄OH (3.9 mL), pH 9. Eluent; 0.2 M NH₄-citrate (10 mL) and 3 M HNO₃ (10 mL). Column; Weight : 350 mg, I.D.: 5 mm, Bed volume: 0.9 mL, Bed height: 55 mm. ■ Cr, ○ Ni, ▲ Mn, ▼ Mg, ◆ Al, □ Ca, △ Cu, ▽ Ce.

HCl 또는 acetic acid와 HCl과 같은 혼합 매질에서 Ni은 양이온교환수지에 세계 흡착되기 때문에 염화 음이온을 형성하는 Cu, Co, Fe(III), U, Mo, Mn, Cd, Hg 및 Pb 등으로부터의 분리가 가능하다고 알려져 있다¹¹.

음이온교환수지와 Sr-Spec 수지 분리관에서 Re, Nb, Fe 및 Sr을 차례로 분리한 후 최종적으로 Ni과 함께 회수되는 Cu, Ca, Mg, Al, Mn, Cr Ce 및 Ti의 분리거동을 양이온교환수지에서 조사하였다. Fig. 2에 나타낸바와 같이 Cu와 Cr 일부는 80% acetone/0.6 M HCl의 혼합 금속이온 용액 10 mL와 30 mL의 80% acetone/0.6 M HCl을 흘려 넣는 동안 제거되었으며 Ni은 Ca, Mg, Al, Mn, Ce 및 잔류 Cr과 함께 10 mL의 10 M HCl으로 회수되었다.

한편, Ni 분리과정의 전단계인 Sr 분리과정에서 회수한 용출액에는 폐기물 유형에 따라 Na과 K이 과량 함유되어 있는 경우가 많다. 80% acetone/0.6 M HCl에서는 Ca 외에 Na과 K도 양이온교환수지에 대한 분배계수가 크므로 Ni 분리에 미치는 이들의 영향을 조사한 결과 과량의 Na과 K이 공존할 경우 Ni의 회수율이 감소함을 확인한바 있다. 따라서 Na, K 및 Ca이 시료에 과량 함유되어 있을 경우에는 Ca을 CaF₂로 침전시켜 제거한 후 시료용액의 매질을 60% acetic acid/0.6 M HCl으로 조절한 다음 양이온교환수지 분

리관에 흘려 넣었다. Fig. 3에 나타낸바와 같이 계속해서 10 mL의 60% acetic acid/0.6 M HCl을 흘려 넣어 Na, K 및 과량의 Cu를 제거한 다음(이 과정에서 Li도 함께 용리됨) 20 mL의 80% acetone/0.6 M HCl을 흘려 넣어 잔류 Cu를 완전히 제거할 수 있었다. 마지막으로 Ni은 10 mL의 10 M HCl을 통과시켜 정량적으로 회수할 수 있었다.

모의 폐이온교환수지 용액을 사용하여 Re, Nb, Fe 및 Sr을 차례로 분리하고 Fig. 4에서와 같이 본 연구에서 확립한 분리절차에 따라 Ni을 분리, 회수한 결과 Table 3에서와 같이 Ni을 정량적으로 분리, 회수할 수 있었다. 그러나 Li, Na 및 K과 같은 알칼리 금속이온과 Cu로부터 Ni의 선택적 분리는 가능하였으나 분리관으로부터 회수한 Ni 분리용액에는 Ca, Mg, Al, Mn, Cr Ce 및 Ti이 함유되어 있어서 별도의 Ni 정제과정이 필요하였다.

Table 3. Recovery of Ni from a synthetic spent ion exchange resin solution

Sample	Added, μg	Found, μg	Mean, μg	RSD, %
Test-1	100	91.8	92.1	0.9
Test-2	100	91.1		
Test-3	100	92.2		
Test-4	100	93.3		
Test-5	100	92.1		

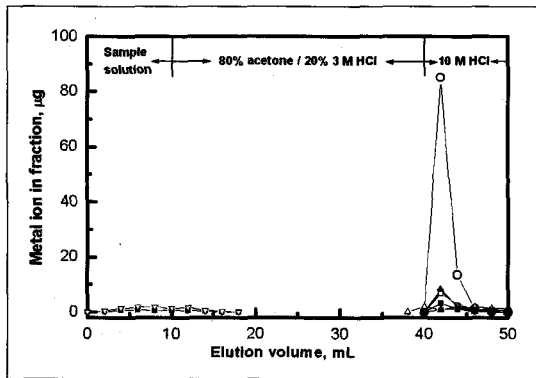


Fig. 2. Sorption behaviour of cation exchange resin for Ni and co-existing metal ions. Medium of sample solution; 80% acetone/20% 3 M HCl (10 mL). Eluent; 80% acetone/20% 3 M HCl (30 mL), 10 M HCl (10 mL). Cation exchange resin; Bio Rad AG 50W × 8, 100~200 mesh. Column; I.D.: 5 mm, Bed volume: 1 mL, Bed height: 55 mm. ■ Cr, ○ Ni, ▲ Mn, ▼ Mg, □ Al, △ Ca, ▽ Cu, ● Ce.

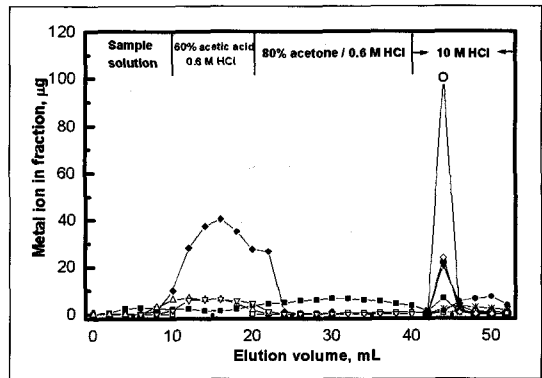


Fig. 3. Sorption behaviour of cation exchange resin for Ni and co-existing metal ions. Medium of sample solution; 60% acetic acid/0.6 M HCl (10 mL). Eluent; 60% acetic acid/0.6 M HCl (10 mL), 80% acetone/0.6 M HCl (20 mL), 10 M HCl (10 mL). Cation exchange resin; Bio Rad AG 50W × 8, 100~200 mesh. Column; I.D.: 5 mm, Bed volume: 1 mL, Bed height: 55 mm. ■ Cr, ○ Ni, ▲ Mg, ▼ Al, ◆ Cu, □ Ti, ● Ca, △ Na, ▽ K, ◇ Mn, ◁ Ce.

Table 4. Precipitation behaviour of Ni and matrix elements

Sample	Recovery, %	Decontamination factor							
	Ni	Cr	Mn	Mg	Cu	Ti	Ca	Al	Ce
Ni-Ni	79								
Ni-Cr	87	20,000							
Ni-Mn	85		13,333						
Ni-Mg	86			13,333					
Ni-Cu	86				4,000				
Ni-Ti	84					20,000			
Ni-Ca	86						976		
Ni-Al	85							4,444	
Ni-Ce	79								50,000

다. Ni 침전법 비교

양이온교환수지 분리관으로부터 회수한 Ni 분리 용액에는 Ca, Mg, Al, Mn, Cr, Ce 및 Ti이 함유되어 있으므로 Ni를 정제하고 기체비례계수법으로 방사능을 측정하기에 적합한 계측시료를 만들기 위하여 DMG에 의한 Ni 침전법의 적용성을 검토하였다.

침전과정에서 공존원소들에 대한 가리움제로 ammonium citrate 및 tartaric acid를 사용하여 Ni의 선택적 침전거동을 비교하였다. Ammonium citrate/ethanol-H₂O에서 Ni의 평균 회수율은 상대표준편차 2.2% (n=3)에서 79.6%로서 비교적 회수율이 작았다. 이것은 Ni(DMG)₂ 침전물의 입자가 너무 작고 원심분리관 기벽에 잘 달라붙어서 planchet에 침전물을 정량적으로 옮기기 어려웠기 때문에 판단된다.

Tartaric acid/acetone-H₂O에서 Ni(DMG)₂ 침전물의 크기를 증가시킨 Jones 등¹³의 방법으로 Ni과 공존원소들의 침전거동을 조사하였다. Jones 등은 Ni 침전에 미치는 Co, Cu 및 Fe의 영향만을 조사하였으므로 본 연구에서는 Al, Mn, Cr, Ce, Ti, Ca 및 Mg과 Cu의 공침여부를 함께 조사하였다. 이를 위하여 Ni과 공존원소들을 각각 2 mg씩 넣고 생성된 침전물을 진한 HMO₃으로 용해시킨 후 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 침전물의 성분을 분석하였다. 그 결과 Table 4에서와 같이 본 연구에서 검토한 대부분의 공존원소들은 검출되지 않았으나 Cu와 Ca는 각각 0.5 μg 및 2.1 μg씩 검출되었다. 그러나 Ca

은 CaF₂ 침전단계에서 대부분 제거되고 Cu도 양이온교환수지에 의한 분리단계에서 완전히 제거할 수 있으므로 ^{59/63}Ni 방사능의 측정에 영향을 미치지 않을 것으로 판단한다. 또한 Ni(DMG)₂ 침전물의 입자도 육안으로 구별할 수 있을 만큼 커져서 planchet에 정량적으로 옮길 수 있었다. Ni 침전과정에서 회수율은 Table 5에서와 같이 85.6%이었으며 상대표준 편차는 1.4%로서 비교적 재현성 있는 회수결과를 얻을 수 있었다.

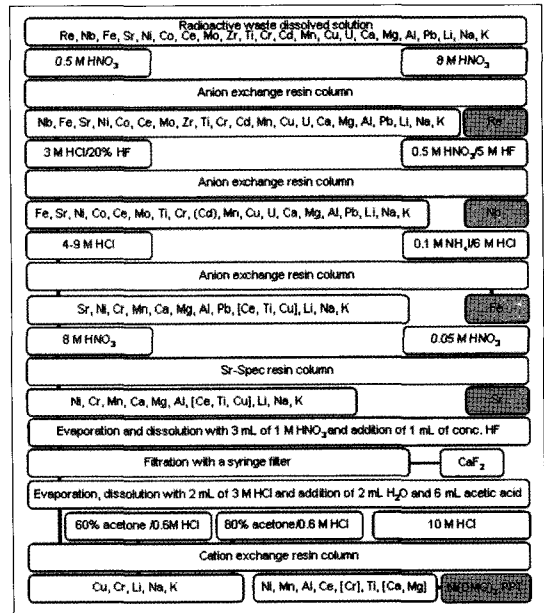


Fig. 4. Separation and purification procedure for the determination of ⁹⁹Tc, ⁹⁵Nb, ⁵⁹Fe, ⁹⁰Sr and ⁵⁹Ni.

Table 5. Recovery of Ni in the Ni(DMG)₂ precipitate

Added Ni, mg	Found Ni, mg	Recovery, %	Mean, %	RSD, %
2	1.73	86.4	85.6	1.4
2	1.67	83.3		
2	1.71	85.3		
2	1.71	85.3		
2	1.71	85.3		
2	1.73	86.4		
2	1.69	84.3		
2	1.73	86.4		
2	1.75	87.4		

IV. 결론

방사성 폐기물의 핵종 재고량 평가를 위한 척도인자와 주기적 검증기술 개발에 관한 연구의 일환으로 ^{59/63}Ni 정량에 필요한 Ni의 선택적 분리와 회수에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Ni-Spec 수지를 사용하면 Ca, Mg, Al, Cr, Mn 및 Ce으로부터 Ni의 선택적 분리가 가능하였으나 Ni과 분리거동이 같은 Cu를 분리할 수 없었다.

양이온교환수지에 의한 Ni 및 공존원소들의 분리 거동을 조사한 결과 80% acetone/0.6 M HCl으로 Cu를 효율적으로 분리할 수 있었으나 과량의 Na, K 및 Ca이 함유되어 있는 경우에는 Ni의 회수율이 감소하였다.

Ca은 CaF₂로 침전시켜 미리 제거한 후 60% acetic acid/0.6 M HCl과 80% acetone/0.6 M HCl을 차례로 양이온교환수지 분리관에 흘려 넣어 Na, K 및 Cu를 제거하고 10 M HCl으로 Ni을 정량적으로 회수할 수 있었다(92.1%, RSD; 0.9%).

양이온교환수지 분리관으로부터 회수한 Ni용액은 Ca, Mg, Al, Cr Mn, Ce 및 Ti이 함유되어 있으므로 DMG에 의한 Ni 침전법의 적용성을 조사하였다. Ammonium citrate/ethanol-H₂O 및 tartaric acid/acetone-H₂O에서 Ni과 Ca, Mg, Al, Cr Mn, Ce 및 Ti의 침전거동을 비교한 결과 두 매질에서 모두 Ni을 선택적으로 침전시킬 수 있었다. 그러나 tartaric acid/acetone-H₂O에서 Ni의 회수율이 더 크고 재현

성이 있었다(85.6%, RSD; 1.4%).

따라서 방사성 폐기물 시료용액으로부터 Re, Nb, Fe 및 Sr을 차례로 분리한 후 최종적으로 Ni과 함께 분리, 회수되는 Ca, Mg, Al, Ti, Cu, Na, K Cr Mn 및 Ce으로부터 Ni을 양이온교환수지법과 DMG에 의한 침전법으로 선택적으로 분리, 회수할 수 있어서 실제 방사성 폐기물 용해용액으로부터 ^{59/63}Ni의 분리, 회수에 적용할 수 있다고 판단한다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부에서 지원하는 원자력 연구 및 개발 프로그램의 일환으로 수행 되었습니다.

참고문헌

- [1] J. E. Cline, J. R. Novce, L. J. Coe and K. W. Wright, Assay of long-lived radionuclides in low-level wastes from power reactors, NUREG/CR-4101, Division of waste management office of nuclear material safety and safeguards. U. S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C. 2055, NRC FINB7356, 1985.
- [2] E. A. Huff and D. L. Bowers, Determination of impurities in plutonium metal by anion exchange and ICP/AES, Appl. Spectrosc. 43, 223(1989).
- [3] H. F. Walton, R. D. Rocklin, Ion Exchange in Analytical Chemistry; CRC Press; Boca Raton, FL(1990).
- [4] M. A. Floyd, R. W. Morrow and R. B. Farrar, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: the determination of trace impurities in uranium hexafluoride, Spectrochim. Acta 38B, 303(1983).
- [5] T. J. Sehagiri, Y. Babu, M. L. Jayanth Kumar, A.G.I. Dalvi, M. D. Sastry and B. D. Joshi, Application of ICAP-AES for the determination of Dy, Eu, Gd, Sm and Th in uranium after separation, Talanta 31, 773(1984).

- [6] R. Ko, Determination of impurities in plutonium nitrate solutions by amine extraction and ICP analysis, *Appl. Spectrosc.* 38, 909(1984).
- [7] T. Braunt, G. Ghersini, Eds.; *Extraction chromatography*; Elsevier: Amsterdam(1975).
- [8] J. Kprkisch, *Handbook of Ion exchange Resins*, Vol. V, pp 119-120, CRC Press, Inc. Florida,
- [9] Chang Heon Lee, Byung Chul Song, Ki Chul Jung, Kwang Yong Jee, "Separation of 99Tc, 94Nb, 55Fe, 90Sr and 59Ni in radioactive wastes from nuclear power plants in KOREA", *The 9th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management September 4-8, 2005*, Scottish Exhibition & Conference Centre, Glasgow, Scotland.
- [10] Nickel 63/58 in water, Eichrom Technologies, Inc. NIW01, Rev. 1.2(2003).
- [11] J. Korkisch and S. S. Ahluwalia, Cation exchange behaviour of several elements in hydrochloric acid-organic solvent media, *Talanta*, 14, 155(1967).
- [12] G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R. C. Denny, *Vogel's text book of quantitative chemical analysis*, 5th ED., pp 462-467, Longman Scientific & Technical, New York(1989).
- [13] J. L. Jones and L. C. Howick, Precipitation from mixed solvents-VI, Nickel dimethylglyoximate, *Talanta*, 11, 757(1964).