

Optimization of volatile radionuclides (^3H , ^{14}C , ^{129}I) analytical methods of radioactive waste using high-temperature thermal decomposition and wet digestion

Hae-Ri Kim^{1,2}, Jong-Myoung Lim¹★, Da-Young Kam¹, Mee Jang², and Jae Hwan Yang²

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989, Yuseong 34057, Daejeon, Republic of Korea

²Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu 34134, Daejeon, Republic of Korea

(Received September 16, 2025; Revised October 4, 2025; Accepted October 4, 2025)

고온 열분해법과 습식분해법을 이용한 방사성 폐기물 중 휘발성 핵종(^3H , ^{14}C , ^{129}I) 분석법 최적화

김해리^{1,2} · 임종명¹★ · 감다영¹ · 장 미¹ · 양재환²

¹한국원자력연구원, ²충남대학교 환경공학과

(2025. 9. 16. 접수, 2025. 10. 4. 수정, 2025. 10. 4. 승인)

Abstract: Quantitative analysis of radioactive nuclides is essential for the disposal of radioactive waste generated during the operation and decommissioning of nuclear facilities. Among these, tritium (^3H), carbon-14 (^{14}C), and iodine-129 (^{129}I) are representative target volatile nuclides requiring strict management due to their significance in radioactive waste handling. This study established optimal conditions for simultaneous separation and quantification of ^3H , ^{14}C , and ^{129}I in various waste matrices using high-temperature thermal decomposition and wet digestion methods. The pretreatment conditions were optimized by comparing the recovery rates of ^3H , ^{14}C , and ^{129}I under varying temperature and flow rate conditions during high-temperature decomposition. Additionally, selective application of liquid scintillation counting (LSC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was proposed for precise measurement of the target nuclides. The established pretreatment methods (high-temperature decomposition and wet digestion) and measurement techniques (LSC and ICP-MS) were applied to various waste samples, including soil, concrete, sludge, resin, metal, plastic, rubber, and paper, to evaluate the effectiveness of the methods.

요약: 원자력 시설의 운영 및 해체 과정에서 발생하는 방사성 폐기물의 처분을 위해 휘발성 방사성 핵종의 정량 분석이 필수적이다. 특히 삼중수소(^3H), 탄소-14(^{14}C), 아이오딘-129(^{129}I)는 대표적인 관리 대상 핵종으로, 이들의 정량 분석은 방사성 폐기물 관리에서 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 고온 열분해법과 습식분해법을 활용하여 다양한 폐기물 성상 내에서 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 를 동시에 분리 및 정량하기 위한 최적 조건을 확립하였다. 고온 열분해법을 이용한 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 동시 분석 과정에서 온도와 유속에 따른

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8961 Fax : +82-(0)42-862-3708

E-mail : jmlim@kaeri.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

회수율을 비교하여 전처리 조건을 최적화하였다. 또한, 분석 대상 핵종의 정밀한 측정을 위해 액체 섬광 계수법(LSC) 및 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS)을 선택적으로 적용하는 방법을 제안하였다. 확립된 전처리 방법(고온 열분해법, 습식분해법)과 측정 방법(LSC, ICP-MS)을 토양, 콘크리트, 슬러지, 레진, 금속, 플라스틱, 고무, 종이류 모의 시료에 적용하여 방법의 유효성을 검증하였다.

Key words: tritium, radiocarbon, iodine, thermal decomposition, wet digestion

1. 서 론

원자력 시설의 운영 및 해체 중 발생하는 방사성 폐기물의 처분은 방사성 핵종의 농도에 의해 결정되므로, 해당 농도의 규명과 정밀한 정량화는 필수적이다. 그 중 ^3H ($E_{\max} = 18.564 \text{ keV}$, $T_{1/2} = 12.312 \text{ yr}$), ^{14}C ($E_{\max} = 156.476 \text{ keV}$, $T_{1/2} = 5700 \text{ yr}$), ^{129}I ($E_{\max} = 151.2 \text{ keV}$, $T_{1/2} = 1.61 \times 10^7 \text{ yr}$)은 대표적인 휘발성 핵종이다.¹ ^3H 는 냉각수 내에서 붕소 및 리튬이 중성자와 반응하면서 생성되며, 냉각수에 용해된 뒤 구조재나 콘크리트로 확산되어 오염을 유발한다. ^{14}C 는 구조물 및 차폐체에 포함된 질소(^{14}N)가 열중성자와 (n,p) 반응을 일으켜 주로 생성되며, 냉각수, 연료 피복재, 흑연 등 다양한 매질에 존재한다. ^{129}I 는 우라늄-235 또는 플루토늄-239의 핵분열 과정에서 직접 생성되며, 일부는 기화 또는 휘발하여 주변 구조재를 오염시킨다. 이들 핵종은 물리·화학적 특성으로 인해 높은 이동성과 확산 가능성을 가지며, 해체 및 처분 과정에서 장기적인 환경적 거동을 고려해야 한다. 국내 방사성 폐기물 처분 및 관리를 위한 법 체계에서는 방사성 폐기물의 인수를 위해 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 농도를 필수적으로 평가하도록 규정하고 있다. 원자력안전위원회 고시에 따른 국내 방사성 폐기물의 처분 기준을 보면, 저준위 방사성 폐기물의 방사능 농도 제한치는 ^3H 는 $1.11 \times 10^6 \text{ Bq/g}$, ^{14}C 는 $2.22 \times 10^5 \text{ Bq/g}$, ^{129}I 는 $3.70 \times 10^1 \text{ Bq/g}$ 으로 설정되어 있다. 별도의 자체처분 기준에 따르면, 특히 ^{129}I 의 자체 처분 허용 농도는 0.01 Bq/g 에 불과하여 그 관리가 매우 엄격하게 요구됨을 알 수 있다.²

이러한 휘발성 핵종의 정량화를 위해 다양한 분석 기술이 적용되고 있으며, 대표적인 방법으로는 고압연소법(Combustion bomb), 습식분해법(Wet Digestion), 그리고 고온 열분해법(High-temperature thermal decomposition) 등이 있다. 고압연소법은 내부가 밀폐된 고강도 압력 용기에 시료를 넣고 과량의 산소 분위기에서 고온·고압 조건으로 순간 점화·연소시키는 방법으로, 이 과정에서 시료 내의 모든 유기 및 무기 성분을 완전

산화시켜 수소는 수분(H_2O), 탄소는 이산화탄소(CO_2)로 전환하여 포집한다.³ 습식분해법은 강산(H_2SO_4 등)과 화학적 산화제를 사용하여 시료를 산화 및 분해하는 방법으로, 이 과정에서 시료 내 삼중수소는 HTO로, 방사성 탄소는 CO_2 형태로 전환되어 N_2 (또는 불활성 기체) 흐름에 의해 포집된다.^{4,8} 고온 열분해법은 600°C 이상의 온도조건에서 공기 또는 산소를 주입하여 시료를 완전 연소시키고, 이 과정에서 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 를 각각 HTO, CO_2 , IO_3^- 형태로 포집할 수 있다.⁹⁻¹³ 그러나 유기물 함량이 높은 고분자 물질의 방사성 폐기물의 경우 급격한 연소와 불완전 산화로 인해 회수율 저하 및 안전성 문제가 발생할 수 있어 적용에 제한이 따른다. 따라서 각 방법은 시료의 성상과 매질에 따라 포집효율이 달라질 수 있으며, 분석 대상 폐기물에 적합한 조건을 도출하기 위한 유효성 검증이 필수적이다. 최근 보고된 연구결과에 따르면, 고온 열분해법에서의 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 동시분석을 위해 다양한 열분해 조건에 따른 평가결과로 유효성을 제시한 바 있다.¹¹

본 연구에서 분석 대상 핵종으로 선정된 휘발성 베타핵종의 방사능 계측을 위해 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter, LSC)가 대표적으로 적용될 수 있다. 특히 ^{129}I 은 반감기가 길어 비방사능(specific activity)이 $6.49 \times 10^{-6} \text{ Bq/g}$ 으로 낮으므로, 유도결합플라즈마 질량분석법(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)를 이용한 질량분석이 더욱 유리하다.¹⁴ 이에 따라 본 연구에서는 두 가지 방사능 계측방법에 대한 비교 평가를 수행하였으며, 분석 결과와 최소검출한계(Minimum detectable activity, MDA)를 주요인자로 하여 각 계측방법의 적절성을 검토하였다.

또한, 원전 운영 및 해체 과정에서 대표적으로 발생하는 방사성 폐기물 성상으로 토양, 콘크리트, 슬러지, 금속, 레진, 플라스틱, 고무, 종이를 선정하였다. 이에 따라 각 매질의 모의 시료에서 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 을 분리 및 분석하는 방법을 최적화하고자 하였다. 이 중 토양, 콘크리트, 슬러지, 금속, 레진 시료 매질은 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 추출을 동시에 수행할 수 있는 고온 열분해법을

적용하여 유속과 온도에 따른 최적의 조건을 도출하였다. 반면, 고분자 물질과 가연성 성분으로 구성된 플라스틱, 고무, 종이류는 30% H_2SO_4 와 TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide)을 이용한 습식분해법 적용하여 전처리를 수행하고, 방사성 핵종의 계측 방법을 제시하였다. 분석 방법의 유효성 평가는 표준 선원을 첨가한 방사성 폐기물 모의 시료를 대상으로 회수율 실험(recovery test)을 통해 분석 방법의 정확도를 검증하였으며, 각 시료 매트릭스의 특성에 따른 휘발성 핵종의 최적의 분석 방법을 확립하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 고온 열분해법의 성능을 평가하기 위한 회수율 실험에는 연소에 간섭을 주지 않는 해사(sea sand, Samchun Pure Chemicals Co., Ltd., Korea)를 바탕 시료로 사용하였다. 각 성능평가용 시료에는 NIST (National Institute of Standards and Technology, US) 및 NPL (National Physics Laboratory, UK)에서 획득한 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 표준 선원을 일정량 동시에 첨가한 후, 최종 포집용액에 회수된 방사능 양을 비교하여 회수율을 산출하였다. 사용된 표준 선원은 ^{129}I (NIST SRM, 4949C), ^3H (NIST SRM, 4927 g), ^{14}C (NPL Carbon-14 Standard Solution, R19-03)로 세 핵종을 0.1 M NaOH 용액에 일정량 분취하여 제작하였다. 고온 열분해를 이용한 전처리 방법에서의 ^3H 와 ^{129}I 포집용액은 nitric acid (65%, Merck EMSURE® KGaA, Germany), sodium bisulfite (Sigma-Aldrich, Germany)를 사용하였으며, CO_2 포집 용액은 Carbo-sorb® E+ (PerkinElmer, USA)를 사용하였다. 습식분해법에는 sulfuric acid (98%, Sigma-Aldrich, Germany)와 tetramethylammonium hydroxide

(10%, Sigma-Aldrich, Germany)를 사용하였다. 모든 시약은 분석용 시약 등급을 사용하였으며, 희석에는 Cascada (PALL Life Sciences, USA)의 정제수(18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)를 이용하였다.

본 연구에서 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 방사능 계측을 위해서 액체섬광계수기(Hidex 300SL, Hidex, Finland)을 사용하였다. LSC를 측정하기 위한 시료 제조 시, ^3H 와 ^{129}I 는 Ultima Gold LLT (Packard, UK), ^{14}C 는 Permaflour® E+ (PerkinElmer, USA)를 섬광 용액으로 적용하였다. 또한, ^{129}I 의 방사능 농도는 LSC와 병행하여 quadrupole ICP-MS (iCAP-RQ, Thermo Fisher Scientific, Germany)를 이용해 측정하였으며, 두 분석 기기의 운전 조건은 Table 1에 제시하였다. ICP-MS의 검량선은 ^{129}I 표준 용액을 5, 10, 15, 20 mBq/g 농도로 제조하여 작성하였으며, 용매는 0.01 M HNO_3 +0.001 M NaHSO_3 혼합 용액을 사용하였다. 내부표준물질로는 Rh (Accustandard®, USA)을 약 10 ng/g 농도로 사용하였다.¹⁵

분석에 사용된 토양, 콘크리트, 슬러지, 금속 시료는 주변환경에서 채취하여 균질화 하였으며, 레진, 플라스틱, 고무, 종이는 실험실에서 사용하는 것을 세단하여 준비하였다.

본 연구에 사용된 고온 튜브연소로는 다핵종 동시 분석을 목적으로 자체 제작한 mini-tube furnace (Fig. 1)이다. 다양한 온도프로파일에 따라 연소가 가능하도록 시료 연소부와 연소가스의 완전산화를 위한 촉매부으로 구분하였으며, 해당부분에는 촉매를 장착할 수 있도록 설계하였다. 습식분해법 실험에는 자체 제작한 3-neck flask digester (Fig. 2)를 사용하였다. 장치는 가열부와 반응가스 포집부로 나누어지며, 가열부에는 알루미늄 맨틀을 배치하여, 질소가스 주입구, 30% H_2SO_4 용액 주입구, 반응가스 배출구가 있는 3-neck flask를 장착하였다.

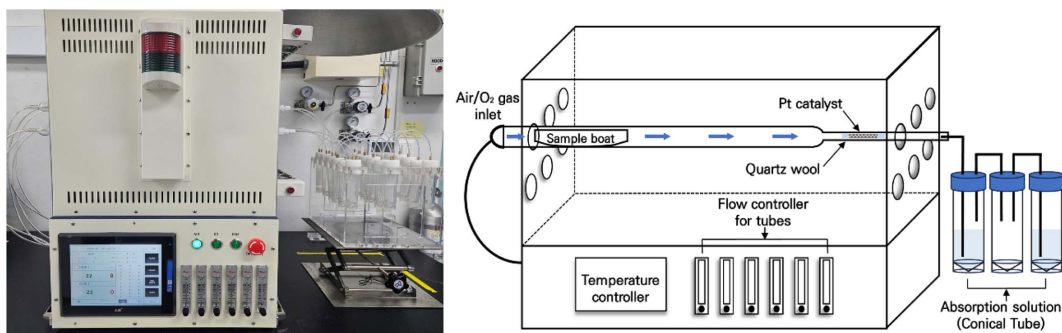


Fig. 1. Diagram of thermal decomposition method with tube furnace.

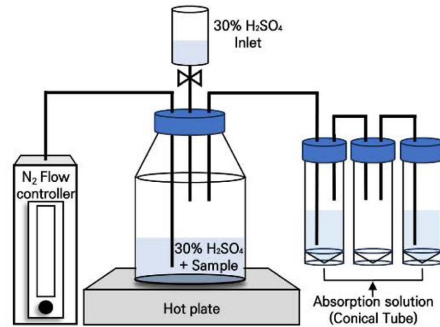
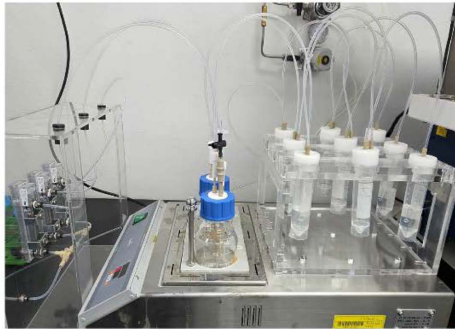


Fig. 2. Diagram of wet digestion method with 3-neck flask digester.

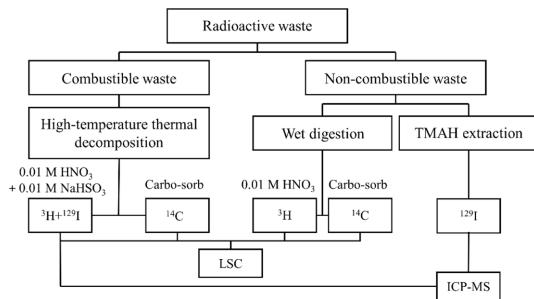


Fig. 3. Analytical procedures of ^3H , ^{14}C , and ^{129}I for the radioactive waste.

2.2. 실험방법

2.2.1. 고온 열분해법

본 연구에서 사용된 방사성 폐기물 시료의 휘발성 핵종 분석 절차는 Fig. 3에 제시하였다. 토양, 콘크리트, 슬러지, 레진, 금속 시료는 고온 열분해법을 적용하여 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 를 동시에 추출한 뒤, LSC 및 ICP-MS로 측정하였다. 한편, 플라스틱, 고무, 종이와 같은 탄소 함유량이 높은 시료는 ^3H 와 ^{14}C 를 30% H_2SO_4 로, ^{129}I 를 TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide)로 각각 추출하여 동일하게 LSC 및 ICP-MS로 측정하였다.

고온열분해법 실험 장치는 시료를 주입하는 sample boat 영역과 측매가 위치하여 포집용액과 연결되는 영역으로 구분된다. 폐기물 시료의 분석을 진행하기에 앞서, 고온 열분해법의 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 분석 적용성 및 정확도를 확인하기 위해 매트릭스 간섭이 없는 해사에 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 표준 선원을 각각 약 30, 10, 5.0 Bq 첨가하여 회수율 평가 실험을 수행하였다. Lee *et al.* (2022)의 연구에서는 연소온도를 900 °C까지 상승시켜 ^{129}I 의 회수성능을 평가한 바 있으나,¹¹ 일부 방사성 폐기물 시료의 경우 열분해 온도가 700–800 °C 이상으로 상승

하면 시료가 sample boat에 유리화되는 문제가 있다. 이에 본 연구에서는 전체 시료 분석을 위한 열분해 온도를 최대 600 °C로 설정하였다. 다만, 폐기물 시료를 대상으로 실험을 진행하기 전, 온도변화에 따른 회수율을 검증하기 위하여 600 °C 및 900 °C에서 각 핵종의 회수율을 비교하는 실험을 사전에 수행하였다. 또한 주입 기체(Air, O_2)의 유량이 ^{129}I 회수율에 미치는 영향을 확인하기 위해, 주입 유량을 각각 30, 60, 120 mL/min으로 변화시키며 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 회수율 평가를 수행하였다. 최종적으로 회수율은 해사에 첨가한 표준 선원의 방사능(Bq) 대비 측정된 방사능(Bq)의 비율로 산출하였다.

고온 열분해법에서 측정대상의 시료량은 토양, 콘크리트, 슬러지의 경우 약 3–5 g, 금속 및 레진 시료는 약 1 g으로 설정하였다. 각 모의 시료에 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 표준 선원을 주입하여 실험을 수행하였으며, 폐기물 성상별 회수율을 통해 고온 열분해법의 분석 유효성을 평가하였다. 열분해 연소 실험은 Air 가스를 주입하여 시작하였으며, 450 °C에서 산화를 촉진하기 위해 O_2 가스로 전환하여 공급하였다. 시료의 연소 조건은 두 가지의 패턴으로 조정하였다. 토양, 콘크리트, 슬러지, 금속 시료에서는 금속 승온 패턴을 적용하였고, 레진 시료는 발화에 따른 불완전 연소 및 압력 저하를 방지하기 위해 100–500 °C 구간에서 상대적으로 완만한 승온 곡선을 적용하였다. ^3H 와 ^{129}I 는 1단에 배치한 0.01 M HNO_3 + 0.01 M NaHSO_3 혼합용액 20 mL에 동시 포집하였고, 산성용액에 포집되지 않는 ^{14}C 는 2단에 배치된 Carbo-sorb® E+ 용액 20 mL에 선택적으로 포집하였다. 이후 ^3H 및 ^{129}I 분석을 위해 1단 포집 용액 8 mL를 취하여 플라스틱 바이알에 넣고 Ultima Gold LLT 12 mL와 혼합하였다. ^{14}C 분석을 위해서는 2단 포집용액의 10 mL를 취해 Permaflour 10 mL와

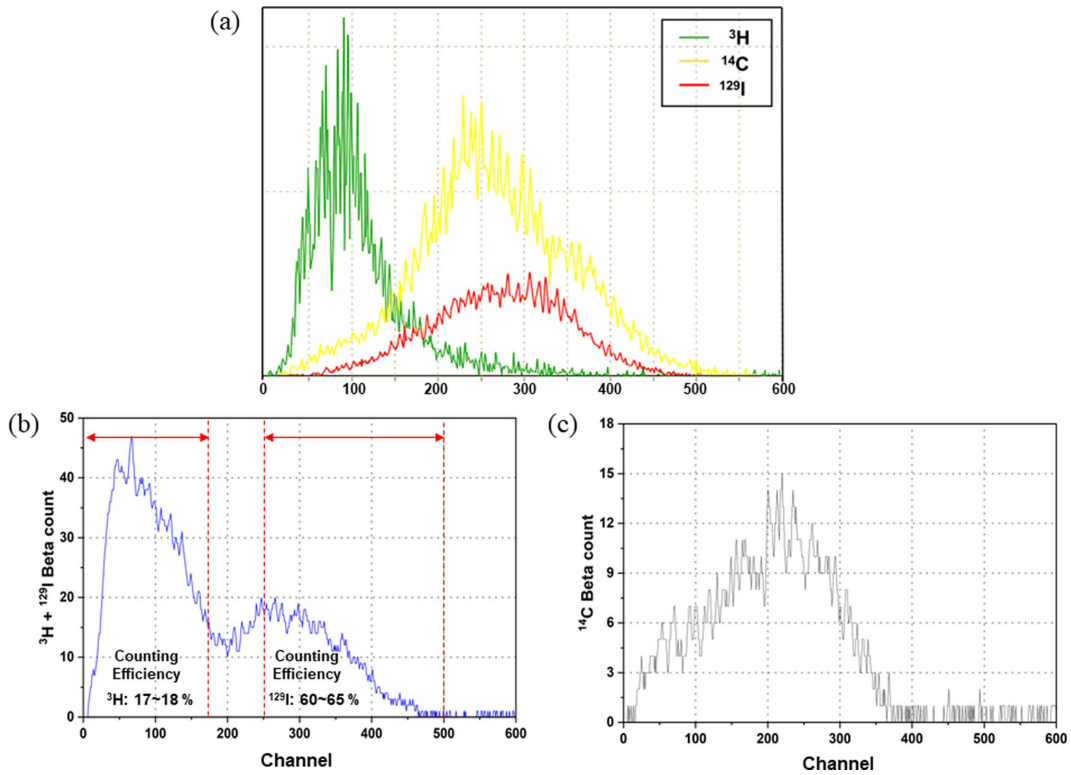


Fig. 4. Liquid scintillation energy spectra: (a) ^3H , ^{14}C , and ^{129}I ; (b) mixed spectra of ^3H and ^{129}I ; (c) isolated spectra of ^{14}C .

혼합하여 계측시료를 조제하였다. 최종 계측시료는 LSC로 20분씩 3회 반복 측정하였다. 또한, ICP-MS를 이용하여 ^{129}I 를 측정하기 위해 1단의 포집용액을 약 10배 희석하여 측정용 시료를 준비하였다.

2.2.2. 습식분해법

습식분해법은 3-neck flask digester를 이용하여 수행하였으며, 플라스틱, 고무, 종이 시료는 약 2-3 g을 사용하였다. 시료와 함께 ^3H 와 ^{14}C 선원을 플라스크에 주입한 뒤, 차단 밸브가 설치된 실린더를 이용하여 30% H_2SO_4 주입하고 170 °C에서 2시간 가열하였다. 가열 과정에서 방출된 수분은 질소를 이동상으로 하여 각각 1 단의 0.01 M HNO_3 10 mL에 응축시켜 ^3H 를 포집하며, 산화되어 발생한 CO_2 는 2단에 배치된 Carbo-sorb® E+ 용액 20 mL에 흡수시켜 ^{14}C 를 포집하였다.

플라스틱, 고무, 종이의 시료 중 ^{129}I 의 분석은 알칼리용액을 이용한 분해방법을 사용하였다. 각 시료를 100 mL의 테플론 압력용기에 주입하고, 5% TMAH를 이용하여 분해한 뒤, 진공필터링 장치를 이용해 여과

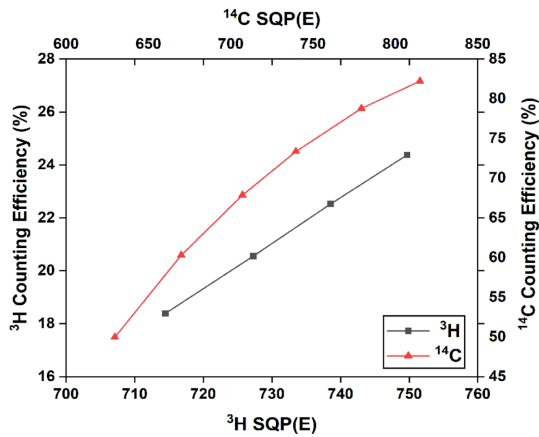
하였다. 전처리된 용액은 약 10배 희석하여 ICP-MS 측정용 시료를 조제하였다. 용액화 전처리 과정에서의 손실과 ICP-MS 측정과정의 변동을 보정하기 위한 ^{127}I 를 추적자로 주입하고 최종 회수량과 주입량을 비교하여 회수율을 산정함으로써 최종 ^{129}I 측정농도를 보정하였다.

2.2.3. 방사능 계측

LSC를 이용하여 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 와 같은 베타핵종을 측정할 경우, 계측된 스펙트럼은 베타선의 연속적 에너지 특성으로 인해 Fig. 4와 같이 넓은 영역에서 나타난다. 따라서, 중첩되는 에너지 영역에서는 각 핵종을 완전히 구분하기 어렵다. 고온 열분해법을 통해 동시 추출한 ^3H 와 ^{129}I 포집용액을 LSC로 분석할 때에는, 각 핵종의 ROI(region of interest)를 구분함으로써 ^3H 와 ^{129}I 간의 분광 간섭을 일부 최소화할 수 있다. 본 연구에서는 Table 1에 제시된 바와 같이, ^3H , ^{129}I 의 ROI를 구분하여 방사능을 계측하였다. 이 방법의 유효성을 확인하기 위해 동일한 시료 일부를 분취하여 ^{129}I 를 ICP-MS로 측정된 결과값을 비교하였다. 또한, ^3H 와 ^{14}C 핵종의

Table 1. Analytical conditions for ICP-MS and LSC

ICP-MS		LSC		
Parameter	Value	Parameter	Value	
RF power (W)	1200	Target nuclide	^3H	^{14}C
Spray chamber	Cyclonic, PFA	Channels	5–180	50–550
Nebulizer ($\mu\text{L}/\text{min}$)	PFA 400	Counting time	20 min	20 min
Coolant gas flow (L/min)	14	Repeat	3	3
Auxiliary gas flow (L/min)	0.8			
Nebulizer gas flow (L/min)	0.85			
Uptake time (s)	60			
Wash time (s)	60			

Fig. 5. The counting efficiency calibration curves for ^3H and ^{14}C of a liquid scintillation counter.

계측효율을 산정하기 위해 5단계의 소광값을 갖는 시료를 제작하여 계측효율곡선을 작성하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, ^3H 와 ^{14}C 의 ROI 채널을 각각 5-180 및 50-550으로 설정하였을 때 ^3H 와 ^{14}C 의 계측효율은 각각 18–25%, 49–82%로 확인되었다. LSC를 이용하여 ^{129}I 를 측정할 때에는 시료와 동일한 매질에 표준 선원을 주입해 표준 시료를 제조하고, CPM 비율을 활

용하여 시료와 표준 시료를 일대일로 비교하는 방식으로 방사능을 산출하였다. 이때 각 시료의 소광정도 (SQP(E))를 확인하고 스펙트럼의 편향 유무를 평가하여 측정시료의 건전성을 확인하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 유량 및 온도 조건에 따른 고온 열분해법 평가

일반적으로 시료의 열분해율은 시료의 매질에 따른 물리화학적 특성에 따라 달라지며, 연소가스의 유량과 온도에 따라 영향을 받기 때문에 이에 대한 조건 최적화가 필요하다. 먼저, 유량에 대한 최적화를 위해 Air 및 O_2 가스의 주입 유량을 각각 30, 60, 120 mL/min으로 변경하면서 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 추출 회수율을 평가하였다.

Table 2에 나타난 바와 같이, Air 및 O_2 주입 유량 30 mL/min에서의 ^3H , ^{14}C 의 회수율(\pm 표준편차)은 각각 $101 \pm 1.09\%$, $101 \pm 0.89\%$ 였으며, 60 mL/min에서의 회수율은 $102 \pm 0.22\%$, $98.6 \pm 0.97\%$ 을 보였다. 또한 120 mL/min에서는 $102 \pm 1.46\%$, $99.9 \pm 0.67\%$ 으로 나타났다. 따라서 ^3H , ^{14}C 은 주입 유량에 따른 영향이 거의 없는 것으로 평가되었다. 반면, ^{129}I 의 회수율은 30,

Table 2. Recovery yields of ^3H , ^{14}C , and ^{129}I under different flow rates and temperatures (N = 3 for each condition)

Flow rate/Temperature	Recovery yields (%), Mean \pm standard deviation		
	^3H	^{14}C	$^{129}\text{I}^*$
30 mL/min	101 ± 1.09	101 ± 0.89	62.2 ± 4.54
60 mL/min	102 ± 0.22	98.6 ± 0.97	89.8 ± 1.05
120 mL/min	102 ± 1.46	99.9 ± 0.67	88.6 ± 2.02
600 $^\circ\text{C}$	101 ± 1.61	99.8 ± 1.31	83.2 ± 0.55
900 $^\circ\text{C}$	101 ± 1.95	99.4 ± 2.20	92.9 ± 2.15

*Values for ^{129}I were analyzed by LSC

60, 120 mL/min에서 각각 $62.2 \pm 4.54\%$, $89.8 \pm 1.05\%$, $88.7 \pm 2.02\%$ 로 확인되었다. 유량 30 mL/min에 비해 60 및 120 mL/min에서 회수율이 약 90% 수준으로 향상되는 경향을 보였다. 이는 유량을 증가시킴으로써 열분해 과정 중 휘발된 아이오딘이 내부에서 재흡착되거나 부반응으로 손실되는 가능성이 줄어든 결과로 해석된다. 이러한 결과를 바탕으로, 본 연구에서는 고온연소로의 연소가스 주입유량을 60 mL/min으로 설정하여 후속 실험을 진행하였다.

또한, 최대 연소온도에 따른 회수율을 확인하기 위하여 주입 유량을 60 mL/min으로 유지한 상태에서, 시료의 유리화가 발생하지 않는 온도 600°C 와 기준 문헌¹¹에서 ^{129}I 실험에 적용된 900°C 조건에서 각각 실험을 수행하였다. 그 결과 최대 연소온도 600°C 조건에서 ^3H 와 ^{14}C 회수율은 각각 101 ± 1.61 , $99.8 \pm 1.31\%$ 였으며, 900°C 에서는 각각 101 ± 1.95 , $99.4 \pm 2.20\%$ 로 나타났다. 따라서 ^3H 와 ^{14}C 는 연소 온도의 변화에 거의 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다. ^{129}I 회수율의 경우, 최대 연소온도 600°C 조건에서 $83.2 \pm 0.55\%$ 였으나, 900°C 에서는 $92.9 \pm 2.15\%$ 로 약 10% 향상되었다. 그러나 600°C 이상 고온에서 일부 시료 매질은 시료 유리화 현상이 발생하며, 시료용기(boat) 손상 등 기기 관리 측면에서 제약이 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 열분해의 최고온도는 600°C 가 적절한 것으로 판단하였다. 이 조건에서 ^3H 및 ^{14}C 의 회수율은 약 100%에 도달하였으며, ^{129}I 의 회수율은 약 85% 수준으로 평가되었다.

3.2. ^{129}I 측정 방법 간 비교

앞서 실험을 통해 얻어진 조건(연소온도 600°C , 가스 유량 60 mL/min)을 적용하여 고온 열분해법을 이용한 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 추출성능을 평가하였다. 이때 고온 열분해법에서는 ^3H , ^{129}I 가 1단의 $0.01\text{ M HNO}_3 + 0.01\text{ M NaHSO}_3$ 용액에 동시에 포집되므로, 포집용액 내 두 핵종을 효과적으로 분리 및 측정할 수 있는 방법을 검토하였다. 이를 위해 고온 열분해법으로 처리한 동일 폐기물 시료로부터 얻은 ^{129}I 를 대상으로, ICP-MS와 ^3H 와 ^{129}I 의 동시측정이 가능한 LSC로 각각 분석하여 결과를 비교하였다. 측정 방법의 선택을 위한 주요인자는 두 핵종 간 상호 간섭 정도 및 최소 검출한계(Minimum detectable activity, MDA) 수준이었다. 고온 열분해법을 통해 얻어진 1단의 포집용액에 선풍용액을 첨가하여 LSC로 측정한 결과, 토양, 콘크리트, 슬러지, 레진 및 금속 시료의 ^{129}I 추출 회수율은

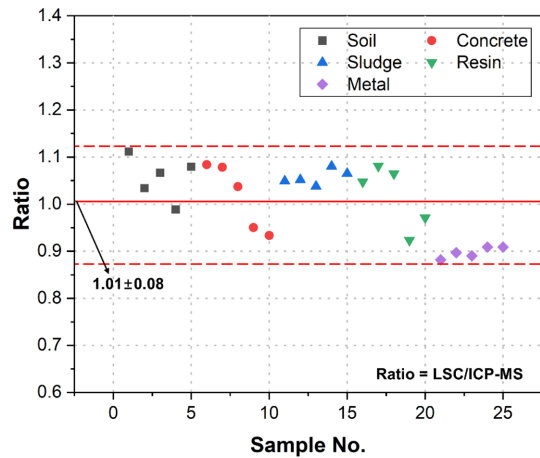


Fig. 6. Comparison of ^{129}I analytical results between LSC and ICP-MS measurements.

각각 $82.9 \pm 4.03\%$, $72.1 \pm 2.69\%$, $80.7 \pm 1.54\%$, $77.4 \pm 0.71\%$, $77.5 \pm 0.42\%$ 로 나타났으며, 동일한 시료를 일부 분취하여 ICP-MS으로 측정한 경우에는 각각 77.3 ± 0.21 , 66.7 ± 2.25 , 76.9 ± 1.62 , 72.7 ± 0.96 , $87.1 \pm 1.51\%$ 이었다. Fig. 6에는 두 측정 방법으로 계산한 회수율 비($R = \text{LSC}/\text{ICP-MS}$)를 나타냈으며, 평균 비는 1.01 ± 0.08 ($0.89-1.15$, $n = 25$)로, 두 방법의 측정결과가 잘 일치함을 확인하였다. 아울러, paired t -test를 통한 두 분석 방법의 차이에 대해 통계적 유의성을 평가한 결과, 차이는 유의하지 않은 것으로 나타났다(p value = 0.23). 이러한 결과는 기존의 연구 결과¹¹ 와도 부합하며, 두 측정 방법 간 차이가 최종 분석 결과에 큰 영향을 주지 않음을 시사한다. 한편 LSC 및 ICP-MS의 측정결과에 대한 MDA는 Currie(1968) 식과 기기의 검출한계(LOD, Limit of detection)를 적용하여 산출하였다. 일반적으로 MDA는 시료량, 장비의 감도, 그리고 측정 시간에 의해 결정된다. 본 연구에서 1-5 g의 시료를 대상으로 60분간 LSC로 측정한 경우, MDA는 0.02-0.11 Bq/g 범위였으며, 동일한 시료를 ICP-MS로 측정한 경우에는 0.01-0.07 Bq/g 범위로 확인되었다.

LSC를 이용한 ^3H 와 ^{129}I 의 동시 분석은 각 핵종의 ROI를 조정함으로써 가능하다. 그러나, Fig. 4에서 나타난 바처럼, 스펙트럼의 경계가 명확하지 않아 ^3H 및 ^{129}I 의 각 ROI를 좁게 설정하여 정량해야만 한다. 이로 인해 각 핵종의 계측 효율이 저하되므로 낮은 MDA를 유지하기 어려워진다. 또한 제작된 시료의 소광정도에 따라 핵종이 나타나는 ROI 구간에 영향받을 수 있어 분석 결과에 대한 불확실성이 증가한다. 한편,

Table 3. Previous studies on ^3H , ^{14}C , and ^{129}I analysis in environmental and radioactive waste samples

Radionuclides	Samples	Methods	Measurement	Recovery yields (%)	Ref.
^3H	Cellulose matrix	High-pressure oxygen bomb combustion \rightarrow collection of tritiated water	LSC	HTO: $101 \pm 3\%$; OBT: $97 \pm 13\%$	[3]
^3H , ^{14}C	Simulated resin and oil samples	High-temperature combustion (tube furnace, Air+O ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ catalyst, trapping in HNO ₃ for ^3H , Carbo-Sorb®E for ^{14}C)	LSC	^3H , ^{14}C : $>97\%$	[9]
^3H , ^{14}C	Simulated sludge sample	High-temperature combustion (tube furnace, up to 900 °C, Air+O ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ catalyst, trapping in HNO ₃ for ^3H and Carbo-Sorb®E for ^{14}C)	LSC	^3H : 99.5 %; ^{14}C : 96.7 %	[10]
^3H , ^{14}C	Simulated spent resin	Wet oxidation with 3 N H ₂ SO ₄	LSC	^3H : $98 \pm 4\%$; ^{14}C : $98 \pm 2\%$	[16]
^{129}I	Simulated concrete sample	High-temperature combustion (tube furnace, up to 900 °C, Air + O ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ catalyst, trapping in HNO ₃ +NaHSO ₃)	ICP-MS	mini furnace: $82.1 \pm 8.3\%$; Trio furnace: $81.9 \pm 19.2\%$	[11]
^{129}I	Standard solution	Anion-exchange resins (DOWEX 1×8, AG 1×8) and Ag ⁺ -impregnated resin (CL Resin); separation of iodide by adsorption/elution	ICP-MS	CL Resin: 99.5 %; DOWEX 1×8: 99.4 %; AG 1×8: 99.2 %	[17]
^{129}I	Soil, sludge, evaporator concentrate, and heterogeneous waste (LLW)	Alkaline fusion with 3 M NaOH (550 °C) \rightarrow precipitation with PdI ₂ ·H ₂ O \rightarrow volatilization with 1.5 M HNO ₃ + NaNO ₂ \rightarrow trapping in 1.5 M NaOH \rightarrow re-precipitation with PdI ₂ ·H ₂ O	LSC	Soil: 73–80 %; Sludge: 67 %; Evaporator concentrate: 66–71 %; Heterogeneous waste: 42–54 %	[18]
^{129}I	Nuclear power plant evaporator concentrates	(1) Oxidative extraction + alkaline absorption; (2) Chromatographic resin (Ag ⁺ -loaded) separation	Ultra-Low Energy Germanium (Ultra-LEGe) detector	(1) 75–80 %; (2) 80–85 %	[19]
^{129}I	Simulated waste	Sequential oxidation (HNO ₃) \rightarrow NaOH absorption \rightarrow reduction to $^{125}\text{I}^-$ \rightarrow AgI precipitation	NaI(Tl) gamma counter	^{125}I : $\sim 90\%$	[20]
^{129}I	Simulated LLW (UO ₂ pellet solution, resin, fiber)	Mixed-acid digestion or alkaline fusion \rightarrow solvent extraction into CCl ₄ and back-extraction by reduction with NaHSO ₃	Ion Chromatography (IC)	Soluble, UO ₂ pellet (Mixed-acid digestion): $76.7 \pm 1.7\%$; Fiber (alkaline fusion): $74.3 \pm 2.2\%$; Resin (alkaline fusion): $56.5 \pm 5.6\%$	[21]

ICP-MS는 아이오딘 원소의 특성 상 기기 내의 흡착에 따른 memory 효과와 장비 측정 조건을 일정하게 유지하기 어려운 단점이 있다. 하지만 기기의 측정값도가 매우 높기에 짧은 시간(대략 1분 이내)의 측정으로도 낮은 MDA를 확보할 수 있으며, 다른 핵종의 간섭도 상대적으로 적다. 따라서 고온 열분해법 및 TMAH 추출법을 통한 ^{129}I 분석에서는 ICP-MS를 적용하

여 측정시간을 단축하고 낮은 MDA를 확보하였다.

Table 3에 제시된 기존 연구들을 살펴보면, Lee *et al.* (2022)은 토양 및 콘크리트 시료를 대상으로 고온 열분해법을 수행하여 ICP-MS를 이용한 ^{129}I 분석법을 최적화하였다.¹¹ 최대 900 °C의 연소온도와 Air + O₂ 하에서, Pt/Al₂O₃ 촉매 5 g을 사용하였으며, 본 연구와 동일한 포집용액 0.01 M HNO₃ + NaHSO₃ 포집 용액

Table 4. Recovery yields of ^3H , ^{14}C , and ^{129}I in radioactive waste sample matrices analyzed by high-temperature thermal decomposition and wet digestion (N = 5 for each sample media)

	^3H		^{14}C		^{129}I	
	Recovery yields (%)	MDA (Bq/g)	Recovery yields (%)	MDA (Bq/g)	Recovery yields (%)	MDA (Bq/g)
Soil	101 ± 5.68	0.059 – 0.076	100 ± 1.62	0.021 – 0.028	77.3 ± 0.21	0.013 – 0.014
Concrete	106 ± 0.30	0.059 – 0.069	97.0 ± 1.25	0.027 – 0.034	66.7 ± 2.25	0.014 – 0.015
Sludge	101 ± 5.82	0.129 – 0.178	105 ± 1.58	0.041 – 0.051	76.9 ± 1.62	0.027 – 0.035
Resin	105 ± 1.50	0.270 – 0.362	96.4 ± 0.39	0.066 – 0.091	72.7 ± 0.96	0.086 – 0.091
Metal	102 ± 3.30	0.272 – 0.345	100 ± 1.62	0.103 – 0.130	87.1 ± 1.51	0.055 – 0.069
Plastic	98.9 ± 1.69	0.059 – 0.060	98.4 ± 0.11	0.017 – 0.018	86.1 ± 13.0	0.032 – 0.034
Rubber	98.6 ± 2.18	0.059 – 0.060	98.0 ± 1.61	0.016 – 0.017	86.4 ± 1.17	0.040 – 0.043
Paper	104 ± 0.97	0.097 – 0.098	91.0 ± 2.42	0.015 – 0.017	93.1 ± 0.17	0.064 – 0.075

*Recovery yields were presented with mean ± standard deviation

조건에서 평균 $82.1 \pm 8.3\%$ 의 회수율을 보고하였다. 특히 Pyrolyser-6 Trio™ Furnace와의 비교를 통해 약 80% 수준의 회수율을 확인함으로써, ^{129}I 분석법의 국제적 적용 가능성을 입증하였다. 이러한 비교는 본 연구에서 확립한 조건이 실제 폐기물 분석에도 충분히 적용 가능한 수준임을 보여준다. 한편, Aoki *et al.* (2022)은 환경시료의 초저농도 ^{129}I 를 ICP-MS로 분석하기 위하여 고체상 추출법을 제시하였다.¹⁷ CL Resin을 적용하였을 때 간섭 원소 제거 성능이 우수하여 약 96% 수준의 회수율을 보고하였으며, DOWEX 50WX8 양이온 교환수지를 병행 적용할 경우 Mo 제거율이 98% 이상으로 향상되어, ICP-MS 분석의 정확도를 높일 수 있음을 확인하였다. 따라서, ICP-MS를 이용한 ^{129}I 의 측정에는 추가적인 전처리 방법을 도입함으로써 극저준위의 수준까지 분석할 수 있는 방법론적 가능성을 가지고 있는 것으로 판단된다.

3.3. 방사성 폐기물 시료 매질에 대한 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 분석 결과

본 연구에서는 방사성 폐기물 중 휘발성 핵종(^3H , ^{14}C , ^{129}I)에 대한 전처리 조건과 측정 방법을 최적화하고자 하였다. 전체적인 분석 절차는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 토양, 콘크리트, 슬러지, 레진, 금속 매질 시료는 고온 열분해법을 적용하여 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 를 동시에 분석하였다. 반면, 플라스틱, 고무, 종이와 같이 탄소 함량이 높고, 불완전 연소 가능성이 큰 시료는 30% H_2SO_4 추출법으로 ^3H 와 ^{14}C 를, TMAH 추출법으로 ^{129}I 를 각각 분석하였다. 고온 열분해법의 대상 시료(토양, 콘크리트, 슬러지, 레진, 금속)는 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 혼합 표준 선원을 주입시켜 제작한 모의 폐기물

시료를 이용하였다. ^3H 와 ^{14}C 의 방사능 농도는 LSC로, ^{129}I 의 방사능은 ICP-MS로 측정하였으며, 첨가한 방사능 대비 회수량의 비율을 회수율로 산정하였다. 실험 조건은 최대 600 °C의 연소온도와 60 mL/min의 가스 유량으로 설정하였다.

Table 4에 나타난 바와 같이, 고온 열분해법을 적용한 각 시료의 회수율은 다음과 같다. 토양 시료에서 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 회수율은 각각 101 ± 5.68 , 100 ± 1.62 , $77.3 \pm 0.21\%$, 콘크리트의 시료에서는 각각 106 ± 0.30 , 97.0 ± 1.25 , $66.7 \pm 2.25\%$ 로 나타났다. 슬러지 시료의 경우 회수율은 각각 101 ± 5.82 , 105 ± 1.58 , $76.9 \pm 1.62\%$ 였고, 레진 시료는 105 ± 1.50 , 96.4 ± 0.39 , $72.7 \pm 0.96\%$ 였으며, 금속 시료에서의 회수율은 각각 102 ± 3.30 , 100 ± 1.62 , $87.1 \pm 1.51\%$ 로 평가되었다. 따라서, 고온 열분해법에서의 ^3H 와 ^{14}C 의 회수율은 약 102–106%, 96.4–105%로 나타났으며, ^{129}I 의 경우 66.7–87.1% 수준으로 확인되었다.

이러한 결과들은 고온 열분해법을 이용하여 ^3H 와 ^{14}C 을 동시에 분석한 기존의 연구들과 유사한 경향을 보였다(Table 3 참조). Ko *et al.*(2017)은 원전에서 발생한 사용후 이온교환수지 및 유탄유를 대상으로 고온 열분해법을 적용하여 ^3H 와 ^{14}C 를 동시에 분리·정량하였다. 연소 시 생성된 HTO와 $^{14}\text{CO}_2$ 는 각각 HNO_3 용액과 Carbo-Sorb®E에 포집한 후 LSC로 계측되었으며, 두 핵종의 회수율은 모두 97% 이상으로 보고되었다. 이는 본 연구에서 수행한 고온 열분해 조건에서 얻어진 ^3H 와 ^{14}C 회수율과 유사한 수준으로, LSC 기반 분석법의 정확성과 신뢰성을 뒷받침한다. 또한 Ko *et al.*은 실제 원전 방사성 폐기물을 대상으로 동일한 방법론을 적용하여 간섭 핵종의 영향이 크지 않은 것을 확인하였다.⁹

또한 Lim *et al.* (2015)은 슬러지 시료를 대상으로 고온 열분해법을 적용하여 LSC를 통해 ^3H 와 ^{14}C 을 분석하였다. 900 °C까지 단계적으로 승온하여 대부분의 핵종이 500 °C 부근에서 방출됨을 확인하였으며, 이때 회수율은 각각 ^3H 99.5%, ^{14}C 96.7%으로 본 결과와 유사한 수준 나타났다.¹⁰

또한, 본 연구에서는 방사성 폐기물 시료 매질의 습식분해법의 적용성을 평가하기 위하여 정제수에 혼합 표준 선원만을 첨가하여 회수율을 검증하였다. 30% H_2SO_4 를 이용한 산분해방법을 사용하였을 때, LSC를 통해 계측한 ^3H 와 ^{14}C 의 회수율은 각각 $101 \pm 0.90\%$, $99.4 \pm 0.84\%$ 나타났으며, 기기 성능에 의한 회수율 감소는 없음을 확인하였다. 문헌에 따르면 실제 시료 중 유기탄소가 다량 존재할 경우, 단순 산분해로도 탄소의 결합을 끊기 어려우므로, 혼합산($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, AgNO_3 , Fenton system 등의 산화제를 병행 주입하여 보다 강한 산화 조건에서 실험을 수행하기도 한다.^{4,8,13} 따라서, 본 연구와 같이, 30% H_2SO_4 만으로 산분해를 수행할 경우, 난분해성 유기탄소의 완전한 추출에는 한계가 있을 수 있으며, 이를 보완하기 위해 추가적인 산화제의 선택에 관한 후속 연구가 필요하다. 표준 선원을 첨가한 시료에 대해 30% H_2SO_4 산분해법을 적용한 결과는 다음의 Table 4에 제시하였다. 플라스틱 시료의 ^3H , ^{14}C 회수율은 각각 $98.9 \pm 1.69\%$, $98.4 \pm 0.11\%$ 이었으며, 고무재질 장갑시료는 각각 $98.6 \pm 2.18\%$, $98.0 \pm 1.61\%$ 로 나타났다. 또한 종이 시료에서의 회수율은 각각 $104 \pm 0.97\%$, $91.0 \pm 2.42\%$ 이었다. 종이시료의 경우 분해 가스의 이송을 위해 사용되는 질소의 유량에 따라 1단의 포집용액에서 소광이 발생되는 경우가 있었으나, 계측효율이 크게 저하되는 정도는 아니었다. 이와 유사하게(Table 3 참조), Park *et al.* (2007)은 가압경수로형 원전에서 발생한 폐수지를 대상으로 습식산화-산 용출법을 적용하였다. 혼상 이온 교환수지 모의 시료를 3 N H_2SO_4 조건에서 분석한 결과, ^{14}C 회수율은 $98 \pm 2\%$ ($n=5$)였으며, ^3H 는 주입방사능 ≥ 6 Bq 일때 $98 \pm 4\%$ 수준을 보였으나, 0.6–2.4 Bq 구간에서는 81–83%로 저하되는 경향을 나타냈다.¹⁶ 이는 본 연구의 습식분해법을 통한 실험에서 얻은 결과와 유사하였으나, 오염정도에 따라 회수율이 불안정할 수 있음을 암시한다. 또 다른 방법으로, Marsh *et al.* (2017)은 고용량 산소 폭발연소(Hyperbaric Oxidizer, HBO₂)를 이용하여 20–30 g의 유기물 시료를 과잉 산소 조건에서 처리하였다.³ 그 결과, HTO(자유수 형태의 ^3H) 회수율은 $101 \pm 3\%$ ($N=10$), OBT(유기결합 ^3H) 회수율은

$97 \pm 13\%$ 로 보고되었다. 본 연구에서 적용한 고온 열분해법과 비교하면, HBO₂는 연소온도가 높고 압력조건을 동반하여 더 완전한 연소가 가능하다는 장점이 있으나, 실험 장비 운용의 복잡성, 폭발의 위험성이 단점으로 지적되었다. 이와 같이 기존 문헌들의 결과는 본 연구에서 확보한 회수율과 전반적으로 유사한 범위 내에 존재했으며, 특히 ^3H 와 ^{14}C 는 대부분 95% 이상으로 안정적인 회수율을 보였다.

마지막으로 종이, 장갑, 플라스틱 시료 매질에 대해 TMAH 추출법을 적용하여 ^{129}I 추출 회수율을 평가하였다. ICP-MS로 측정된 결과, 플라스틱, 고무재질의 장갑, 종이 시료에서의 회수율은 각각 $86.1 \pm 13.0\%$, $86.4 \pm 1.17\%$, $93.1 \pm 0.17\%$ 로 나타났다. 본 연구에서는 전반적으로 높은 수준의 회수율을 얻었으나, 매질 특성에 따른 회수율 차이가 나타났다. 따라서 분석 정확도 확보를 위해 ^{127}I 의 추적자를 활용한 회수율 보정이 필요하다. 한편, 기존 문헌에서는 ^{129}I 의 다양한 전처리 및 분석 방법이 보고되어 왔다(Table 3 참조). Remenec *et al.* (2016)은 방사성 폐기물 시료(토양, 슬러지, 증발농축폐액, 혼성폐기물)를 대상으로, 용융, 침전, 휘발, 재침전의 복잡한 과정을 통해 시료를 정제하는 방법을 제시하였다. 그 결과 토양 및 슬러지에서 약 73–80%, 증발농축폐액은 66–71%, 혼성폐기물은 42–54%의 회수율을 보고하였으며, 폐기물 성상에 따른 회수율 차이를 확인할 수 있었다.¹⁸ Oliveira *et al.* (2021)은 원전 증발농축폐액을 대상으로 산화 추출 후 알칼리 흡수법과 Ag^+ 담지 크로마토그래피 수지법을 적용하여 ^{129}I 를 분리한 후, Ultra-LEGe 검출기로 계측하였다. 보고된 회수율은 각 방법에 따라 75–80%와 80–85%로 나타났으며, 두 방법 모두 간섭핵종 제거에 효과적임을 제시하였다.¹⁹ 또 다른 방법으로, Ashton *et al.* (1999)은 해체 콘크리트 폐기물을 대상으로 산화-알칼리 흡수법을 적용하여 ^{129}I 와 ^{36}Cl 을 동시에 분석하는 방법을 제시하였다. 추적자인 ^{125}I 을 사용하여 실험을 수행했으며, 약 1–10 g의 대용량 시료를 7시간 이내에 처리할 수 있었다. NaI(Tl) γ -검출기로 계측하였을 때, 회수율은 90% 이상으로, 대용량 시료에서도 안정적인 회수율 확보가 가능함을 보고하였다.²⁰ Choi *et al.* (2003)은 모의 저준위폐기물을 대상으로 혼합산 분해법과 알칼리 용해법을 적용하여 ^{129}I 회수율을 평가하였다.²¹ 분석은 이온크로마토그래피(IC)를 이용하였으며, 혼합산 분해법에서는 $76.7 \pm 1.7\%$, 섬유시료의 알칼리 용해는 $74.3 \pm 2.2\%$, 레진시료의 알칼리 용해는 $56.5 \pm 5.6\%$ 의 회수율을 보고하였다. 이는 매질 특성에

따라 전처리 조건이 크게 달라질 수 있음을 시사하며, 본 연구에서 적용한 TMAH 추출법은 레진과 같은 난분해성 시료에서도 적용 가능함을 보여준다.

종합하면, 본 연구에서는 고온 열분해법 및 습식분해법을 적용하고, LSC (^3H , ^{14}C) 및 ICP-MS (^{129}I)를 이용하여 휘발성 핵종의 방사능을 측정하였다. 그 결과 ^3H 와 ^{14}C 의 회수율은 각각 98.6–106%, 91.0–105%로 안정적인 범위를 보였으며, ^{129}I 의 경우 66.7–93.1%로 평가되었다. 따라서, 본 연구에서 제시한 방법은 실제 방사성 폐기물 시료 분석에서도 안정적인 회수율을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 원전 운영 및 해체 과정에서 발생하는 대표적 폐기물 성상을 대상으로, 비가연성 폐기물에 대한 고온 열분해법과 가연성 폐기물에 대한 습식분해법 및 TMAH 추출법을 적용하여 ^3H , ^{14}C , ^{129}I 의 분석 방법을 확립하였다. 고온 열분해법 공정 최적화 결과, 연소온도 600 °C와 가스 유량 60 mL/min에서 분석 안정성을 도출하였으며, ^{129}I 의 경우 LSC와 ICP-MS의 교차검증(LSC/ICP-MS = 1.01 ± 0.08)을 통해 두 계측기법의 정합성을 확보하였다. ^{129}I 의 최종 정량은 ICP-MS가 낮은 MDA와 간섭 내성 측면에서 유리한 것으로 나타났다. 고온 분해법과 습식분해법/TMAH 추출법을 적용한 결과, 방사성 폐기물 매질에서의 ^3H , ^{14}C 의 회수율은 각각 98.6–106%, 91.0–105%로 안정적인 범위를 보였으며, ^{129}I 의 경우 66.7–93.1%로 매트릭스 특성에 따라 변동성이 나타났으나, 분석과정에서의 편의성과 실질적인 적용성을 동시에 확보할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 확립한 고온 열분해법과 습식분해법을 활용한 휘발성 핵종 동시 분석법은 원자력 시설의 해체 및 운영 과정에서 발생하는 폐기물의 방사능 분석에 적용가능성이 클 것으로 판단된다. 다만, 일부 매질에서는 고온 열분해법을 통해 분석한 ^{129}I 회수율(≈67%)이 상대적으로 낮게 나타났으며, 이에 따라 각 매질의 특성에 적합한 시료량, 온도, 유량 등의 조건을 별도로 최적화하기 위한 추가 연구가 필요하다. 또한 실제 시료 적용을 위해서는 습식분해법의 산화 조건(산화제의 종류 및 투입량)의 최적화에 대한 후속 연구가 요구된다. 이를 통해 향후에는 실제 시료 분석에서 높은 정확도와 낮은 검출한계, 그리고 우수한 재현성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원 주요사업의 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호: 522610).

References

1. LNHB (CEA), Decay Data Evaluation Project (DDEP) Database. <http://www.nucleide.org>
2. B. Kim and C. L. Kim, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, **12**(2), 165-169 (2014). <https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2014.12.2.165>
3. R. I. Marsh, I. W. Croudace, P. E. Warwick, N. Cooper, and N. St-Amant, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **314**(2), 651-658 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5446-0>
4. H. J. Ahn, H. N. Lee, and S. H. Han, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **3**(3), 193-200 (2005).
5. Y. J. Huang, J. Jiang, G. Y. Guo, F. Zeng, and X. H. Liu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **326**(1), 765-771 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07354-8>
6. H. J. Ahn, B. C. Song, S. C. Sohn, M. H. Lee, K. Song, and K. Y. Jee, *Appl. Radiat. Isot.*, **81**, 62-66 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.03.059>
7. S. D. Park, H. N. Lee, H. J. Ahn, J. S. Kim, S. H. Han, and K. Y. Jee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **270**(3), 507-514 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0456-3>
8. X. Hou, *Appl. Radiat. Isot.*, **62**(6), 871-882 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.01.008>
9. Y. G. Ko, C. J. Kim, Y. H. Cho, K. H. Chung, and M. J. Kang, *J. Hazard. Mater.*, **331**, 13-20 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.020>
10. J. M. Lim, M. J. Kang, K. H. Chung, C. J. Kim, and G. S. Choi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**(2), 1111-1115 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3425-2>
11. C. Y. Lee, J. M. Lim, H. Kim, J. Y. Park, and J. H. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **35**(6), 256-266 (2022). <https://doi.org/10.5806/ast.2022.35.6.256>
12. H. R. Kim, *Appl. Radiat. Isot.*, **79**, 109-113 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.04.027>
13. X. Hou, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, **16**(1), 11-39 (2018). <https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2018.16.1.11>
14. M. N. Herod, R. J. Comett, I. D. Clark, W. E. Kieser, and G. S. Jean, *J. Environ. Radioact.*, **138**, 323-330 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.005>

15. H. Fujiwara, K. Kawabata, J. Suzuki, and O. Shikino, *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**(12), 2528-2533 (2011). <https://doi.org/10.1039/c1ja10191a>
16. S. D. Park, J. S. Kim, J. G. Kim, S. H. Han, and K. Y. Jee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **5**(3), 179-188 (2007).
17. J. Aoki, M. Matsueda, K. Koarai, M. Terashima, K. Fujiwara, and H. Abe, Development of solid-phase extraction technique for ICP-MS analysis of Iodine-129 in environmental samples. Comparative study of anion-exchange and silver ion-supported resins on isolation of Iodine-129 from interference elements; Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki, Japan. <https://doi.org/10.11484/jaea-research-2021-002>.
18. B. Remenec, S. Dulanská, B. Horváthová, and L. Mátel, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **311**(3), 1649-1655 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5147-0>
19. T. Oliveira, R. Monteiro, G. Kastner, and A. de Oliveira, *Braz. J. Radiat. Sci.*, **9**(01A), 1-8 (2021). <https://doi.org/10.15392/bjrs.v9i1A.1248>
20. L. Ashton, P. Warwick, and D. Giddings, *Analyst*, **124**, 627-632 (1999). <https://doi.org/10.1039/a809292c>
21. K. C. Choi, S. H. Han, K. Y. Zee, S. N. Im, and S. K. Pak. Separation and recovery of iodide in radioactive waste for ^{129}I . In: Proc. Korean Radioactive Waste Society Conference, 2003.