

## 알칼리 매질에서 Pu 산화상태에 대한 연구

이명호, 김종윤, 박경균, 박영재, 김원호

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

mhlee@kaeri.re.kr

질산, 불산 및 과염소산을 사용하여 플루토늄 산화물 ( $\text{PuO}_2$ )을 녹여 Pu 기준용액을 제조한 후 UV-Visible-Near IR 분광기를 이용하여 Pu 흡수 스펙트럼 특성을 관찰하였다. 산성, 중성 및 알칼리 매질에서 Pu(III), Pu(IV) 및 Pu(VI)에 대한 분광학적 특성을 조사하였다. 또한 알칼리 및 산 농도 증가에 따른 Pu(VI) 흡수 스펙트럼에 대한 특성 피크 세기 및 위치를 관찰하였다. 염산 및 수산화나트륨 매질에서 환원제 첨가에 따른 Pu(VI) 산화수 변화를 측정하였다.

산성 매질에서의 악티나이드 화학거동 연구는 세계적으로 많이 수행되고 있지만 [1-4], 염기도가 높고 이산화탄소의 함량이 높은 알칼리 매질과 같은 비정상 조건에서의 악티나이드 화학거동 연구는 악티나이드가 쉽게 알칼리 매질에서 침전이 형성되는 문제점이 있어 악티나이드 거동 연구에 많은 어려움이 있다. 알칼리 매질에서의 악티나이드의 화학거동 연구는 러시아에서 주로 수행되고 있는데, 연구결과는 침전반응 또는 공침 반응을 이용하여 악티나이드의 분리기술 개발에 주로 활용되고 있다. 국내에서 알칼리 매질에서 악티나이드 화학거동 규명연구는 처분연구와 관련된 우라늄 가수분해 반응 및 탄산염 착물반응에 대하여 부분적으로 수행된 바 있다. 대부분의 국내 처분 연구와 관련하여 우라늄과 악티나이드 원소의 analogue인 란타나이드(lanthanide) 원소를 대상으로 화학적 거동 연구를 활발하게 수행하고 있으나 Np, Pu, Am 원소를 대상으로 한 알칼리 매질에서 화학거동 연구는 아직도 초보적인 단계이다. Pu(IV) 및 Pu(III) 산화수는 알칼리 매질에서 용해도가 매우 낮아 쉽게 플루토늄 하이드록사이드등의 침전이 형성되어 알칼리 매질에서 Pu 산화수에 대한 화학종 결정 연구가 어렵다.

알칼리 매질에서 Pu(III) 및 Pu(IV)는 낮은 용해도도 인해 쉽게 플루토늄 수산화물 형태로 침전이 형성되므로 알칼리 매질에서 Pu(III) 및 Pu(IV) 산화상태 용액내에서 유지하는것은 매우 어렵다. 그러나 알칼리 매질에서 Pu(VI) 용해도는 Pu(III)와 Pu(IV)에 비해 높으므로 Pu 산화상태를 Pu(VI)로 조절한 후 1 M NaOH 0.3 ml를 가해 알칼리 Pu(VI) 용액을 만들었다. 산성 (HCl) 매질에서 Pu 산화수를 측정한 후 알칼리 (NaOH) 용액을 가해 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 산화수 변화를 측정하였다. 또한 산 (HCl) 농도를 1 M - 9 M, 알칼리(NaOH) 농도를 1 M - 7 M 까지 점차적으로 증가시켜 각각의 농도에서 Pu(VI) 흡수스펙트럼을 관찰하였다. 반응용기로부터 Pu 용액 일정량 (0.3 ml)를 취해 광학셀에 넣고 UV/VIS/Near-IR 흡수분광기 (Cary 5, Varian)를 사용하여 400 - 1200 nm 파장영역에서 Pu 흡수 스펙트럼을 측정하였다. Pu 산화상태가 Pu(VI)로 조절된 Pu 용액 (1.2 ml)이 함유된 반응용기에 0.1 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  50  $\mu\text{l}$  (Pu 농도의 약 10배)를 넣은 후 반응시켜 Pu 산화상태를 Pu(V)로 조절하였다. 알칼리 (1 M NaOH) Pu(VI) 용액에 환원제인 0.1 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  용액 50  $\mu\text{l}$ 를 가한 후 시간변화에 대한 Pu 흡수스펙트럼 변화를 측정하였다.

산성 (pH = 1), 중성 (pH = 7) 및 알칼리 (pH = 11) 매질에서 Pu(III) 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, Pu(III)의 경우에 산성용액에서 Pu(III) 특성 피크가 측정되었으나 중성용액의 경우 Pu(III) 특성피크에 대한 흡수 세기는 현저하게 감소되었고 알칼리 매질에서 Pu(III) 흡수피크는 관찰되지 않았다. 산성 매질에서 Pu(IV) 및 Pu(VI) 특성 피크가 측정되었으나 중성 매질의 경우에 Pu(VI) 특성피크만 측정되고 Pu(IV) 흡수피크는 관찰되지 않았다. 알칼리 매질의 경우에 Pu(VI) 특성피크는 관찰되었으나 그 흡수 세기는 현저하게 감소되었다. 이러한 중성 및 알칼리 매질에서 Pu(III), Pu(IV) 및 Pu(VI) 특성피크에 대한 흡수 세기 감소는 산성, 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 용해도 차이로 설명이 가능하다. Pu(III) 및 Pu(IV)는 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 용해도가 작아서 쉽게 침전이 형성되어 Pu 흡수 스펙트럼 세기가 감소되나 Pu(VI)는 산성 매질에서 뿐만 아니라 pH가 높은 중성 및 알칼리 매질에서 용해도가 상당히 커서 Pu(VI) 흡수 스펙트럼을 얻을 수

있었다. 따라서, pH 조건만 고려했을 때 지하수 매질 조성이 중성 및 알칼리 조건이라면 Pu(III) 및 Pu(IV)은 콜로이드등의 작은 입자에 쉽게 결합하거나 침전형태로 존재하며 Pu(VI)는 지하수 매질에 대한 pH에 무관하게 지하수에 용해되어 존재함을 알 수 있다. 이러한 연구결과로부터 환경중 Pu 핵종 이동을 예측할 수 있다. 또한 알칼리매질에서 쉽게 침전을 생성하는 경향이 있는 Pu(III) 및 Pu(IV)는 탄산염, 유기리간드, 콜로이드와 반응하여 용해되거나 침전등의 형태로 존재함으로 핵종이동 평가시 이를 고려하여야 한다. 약알칼리에서 측정된 Pu(VI) 특성피크는 870 nm 로 약산성 및 중성 매질에서 Pu(VI) 특성피크 (830 nm)와 비교하면 약 40 nm 장파장쪽으로 이동했음을 알 수 있다. 또한 약알칼리에서 Pu(VI) 특성피크 세기는 산성 및 중성에 비해 크게 감소하였다. 이러한 관찰 결과는 알칼리 매질에서 플루토늄 수산화물의 착물과 산성에서 플루토늄 클로라이드 착물의 특성(결합세기) 차이로부터 알칼리 매질에서 Pu 흡수스펙트럼이 산성매질의 경우와 비교해 장파장으로 이동을 하였을 것으로 추측 할 수 있다. 산 (HCl) 및 알칼리 (NaOH) 농도 증가에 따른 Pu(VI) 흡수 스펙트럼 변화는 염산 매질의 경우 염산 농도증가에 따라 Pu(VI) 특성 피크 세기는 감소하였고 그 특성 피크위치도 장파장으로 이동하는 경향성을 나타내었다. 알칼리 매질의 경우에 알칼리 농도 증가에 따른 특성피크 세기는 염산매질의 경우와 동일하게 감소하였으나 특성 피크 위치 변화는 알칼리 농도 증가와 무관하게 관찰되지 않았다.

Pu(V)은 불안정해서 불균등화 반응으로 인하여 Pu(IV)와 Pu(VI) 산화상태로 쉽게 변할 뿐만 아니라 환원반응 후 여러 산화수가 공존하므로 Pu(V)를 흡수스펙트럼으로 관찰하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 염산매질로 조성된 Pu(VI)용액에 환원제 (0.1 M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) 첨가 후 흡수스펙트럼을 관찰했을 때 569 nm, 775 nm 및 1135 nm에서 Pu(V)의 특성피크가 비록 흡수세기는 약하지만 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 알칼리 용액 (1 M NaOH)의 경우, Pu(VI) 흡수 스펙트럼은 사라지고 회백색 침전물이 용액내에서 관찰되었다. 이러한 관찰 결과로부터 환원제에 의한 Pu(VI)의 환원이 일어나더라도 생성된 Pu(V)은 알칼리 매질에서 매우 불안정하여 생성 직후 Pu(IV) 또는 Pu(III)로 환원되어 플루토늄 수산화물 침전이 형성되어 시간 경과함에 따라 서서히 침전물이 증적침강 하여서 Pu 흡수 스펙트럼 세기는 감소하였다고 생각된다. 이러한 알칼리 매질에서 Pu 화학거동 자료는 Np의 분리 또는 제거에 활용할 수 있다. 즉, Pu(V)으로부터 생성된 Pu(IV)는 Pu(IV) hydroxide 형태로 침전이 되며, 이때 Np(V)는 Pu(IV) 가수분해물에 공침되어 함께 제거되므로 방사성 폐기물 시료에서 Np 분리/정제에 이용이 가능하다.

중성 및 알칼리 매질에서 Pu(III) 및 Pu(IV)는 측정되지 않았으나 Pu(VI)는 산성 매질에서 뿐만 아니라 pH가 높은 중성 및 알칼리 매질에서 용해도가 상당히 커서 Pu(VI) 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 환원제 첨가에 따른 Pu 흡수스펙트럼 측정 결과 염산질에서는 Pu(V) 스펙트럼이 관찰되었으나 알칼리 매질에서는 Pu(V) 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 본 연구결과로부터 얻은 알칼리매질에서의 Pu 산화수 결정 자료는 악티나이드 분리·정제기술 및 방사성 폐기물 처분과 관련된 핵종이동 예측에 필요한 화학종 자료로 활용될 수 있다.

#### 참고문헌

- [1] R. J. Silva, H. Nitsche, "Environmental Actinide Science", MRS Bulletin, 26, pp. 707-713 (2001).
- [2] P. G. Hagan, F. J. Miner, Spectrophotometric Determination of Plutonium III, IV and VI in Nitric Acid Solutions, US Atomic Energy Commission, REP-1391 (1969).
- [3] M. Y. Suh, S. C. Sohn, C. H. Lee, W. H. Kim, Adjustment of Oxidation States of Plutonium in Nitric Acid Solutions, KAERI/TR-1983 (2001).
- [4] R. E. Connick, M. Kasha, W. H. McVey, G. E. Sheline, Spectrophotometric studies of plutonium in aqueous solution, P. P. R. 14B, No. 4-20 (1945).