J. of the Korean Radioactive Waste Society
Vol.5(2), P. 103-108, June 2007.

Investigation on the spectroscopic characteristics for Pu oxidation state in acid and alkali medium

산 및 알칼리 매질에서 Pu 산화수에 대한 분광학적 특성 조사

Myung Ho Lee, Jong Yun Kim, Won Ho Kim, Euo Chang Jung and Kwang Yong Jee
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

mhlee@kaeri.re.kr

이명호, 김종윤, 김원호, 정의창, 지광용
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received February 7, 2007 / Approved March 26, 2007)

Abstract

The absorption spectra of Pu in stock solution were measured using a UV-Vis-NIR spectrophotometer after dissolving PuO_2 with HNO_3, HF and $HClO_4$. The spectroscopic characteristics of Pu (III, IV, VI) in acidic, neutral and alkali media were investigated. Also, the intensities and position of major peaks for Pu(VI) were observed with increasing acidic and alkali concentration. The variation of oxidation states of Pu(VI) with an adding reducing reactant was investigated in HCl and NaOH medium.

Key words : Pu oxidation state, spectroscopic characteristics, acid/alkali medium

요 약

질산, 불산 및 과염소산을 사용하여 플루토늄 옥사이드 (PuO_2)을 녹여 Pu 기준용액을 제조한후 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.

중심단어 : Pu 산화수, 분광학적 특성, 산/알칼리 매질

I. 서 론

악티나이드 원소 중 플루토늄 (Pu)은 Pu 산화상태 간의 산화 · 환원준위 값의 차이가 크지 않아서 Pu(III), Pu(IV), Pu(V) 및 Pu(VI)등의 다양한 산화수로 존재하며 환경 중 용액조건 (산화 · 환원 준위, pH)에 의존하여 Pu 산화수가 쉽게 변한다. 지하수에서 Pu 대부분은 Pu(IV) 형태로 존재하고 해수에서는 Pu(IV) 및 Pu(V)가 공존하며 호수 및 강물에서는 Pu(III), Pu(V) 및 Pu(VI) 형태로 존재한다고 보고되어 있다[1]. 특히 Pu(V)은 다른 Pu 산화수들에 비해 가장 높은 용해도를 가지고 있어서 Pu 이동에 큰 영향을 미친다. 그러나, Pu(IV)는 다른 Pu 산화수들에 비해 가장 낮은 용해도를 가지고 있어 무기물 및 바위표면에 강하게 흡착된다. Pu(IV)의 낮은 용해도와 강한 흡착성은 악티나이드의 환경중 이동을 억제하는 중요한 역할을 한다.

Pu 동위원소를 순수분리 하기위해서는 일반적으로 이온교환수지를 사용하는데 Pu(IV) 및 Pu(VI) 산화수의 안정성 유지가 분리효율을 좌우할 수 있다. 또한 일정한 산화상태를 요구하는 Pu의 착물반응, 흡착 반응 등의 연구에도 Pu 안정성이 요구된다. 따라서 플루토늄의 침전, 착물형성, 흡착 및 콜로이드 형성 과정들이 Pu 산화상태 및 안정성에 크게 의존하기 때문에 환경시료 중 플루토늄의 분포 및 거동에 대한 자료를 획득하려면 산성 매질 뿐만 아니라 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 화학종(species)에 관한 정보를 파악하는 것이 필요하다.

산성 매질에서의 악티나이드 화학거동 연구는 세계적으로 많이 수행되고 있지만[2-5], 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 있으며 연구결과물은 악티나이드의 분리기술 개발에 주로 활용되고 있다[6,7]. 국내에서 수행된 알칼리 매질에서 악티나이드 화학거동 규명연구는 방사성 폐기물 처분연구와 관련된 우라늄의 가수분해 반응 및 탄산염 착물반응 연구에 대한 것이다[8]. 국내 방사성 폐기물 처분 연구와 관련하여 우라늄과 악티나이드 원소의 analogue인 란탄나이드(lanthanide) 원소를 대상으로 화학적 거동 연구를 활발하게 수행하고 있으나 Np, Pu 및 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 매우 어렵다고 생각된다.

본 연구에서는 Pu 기준용액, 산성, 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 흡수 스펙트럼을 측정하였고 염산 및 알칼리 매질에서 환원제 첨가에 따른 Pu(VI) 산화수 변화를 관찰하였다. 연구결과로 얻어진 알칼리 매질에서 Pu 이온의 화학특성 자료는 악티나이드 원소 분리 및 회수에 이용될 수 있을 뿐만 아니라 고준위를 포함한 중저준위 방사성 폐기물의 처분 안전성 연구에 활용이 가능하다.

II. 실험방법

가. Pu 기준용액 제조

Pu 기준용액을 만들기 위해 플루토늄 옥사이드 (PuO_2, 0.04 % ^{238}Pu, 0.05 % ^{239}Pu, 0.022 % ^{240}Pu, 0.035 % ^{241}Pu, 99.932 % ^{242}Pu, 0.02 % ^{244}Pu, ORNL, USA) 분말 일정량 (40 mg)을 취하여 질산 및 소량의 불산을 사용하여 녹였다. 또한 가능한 한 불용성분을 완벽하게 용해하기 위해 진한 과염소산 0.1 mL를 가하여 증발 건고한 후 진한 염산을 사용하여 242Pu 기준용액을 제조하였다.

나. Pu 산화수 조절

^{242}Pu 기준용액을 함유한 반응용기에 0.5 M $NH_2OH \cdot HCl$ 0.193 mL과 0.68 M NaCl 1.307 mL을 가한 후 조심스럽게 교반하여 Pu 산화상태를 Pu(III)으로 조절하였다. 그리고 Pu 기준용액을 함유한 반응용기에 0.5 M $NaNO_2$ 66 μL (0.053 M Pu 농도의 약 10배)를 넣은 후 조심스럽게 교반하여 Pu 산화상

태를 Pu(IV)으로 조절하였다. 또한, Pu 산화상태를 Pu(VI)로 조절하기 위해 Pu 기준용액이 함유된 반응용기에 진한 질산 0.6 mL을 가하여 증발건고하였다. 잔유물에 진한 질산 0.6 mL를 가해 증발 건고한 후, 진한 과염소산 (60 %) 약 0.6 mL를 가한 다음 용액이 거의 증발건고될 때까지 가열하여 Pu 산화상태를 Pu(VI)로 조절한 후 1 M HCl 0.3 mL를 가해 Pu(VI) 용액을 만들었다[9].

알칼리 매질에서 Pu(III) 및 Pu(IV)는 낮은 용해도로 인해 쉽게 플루토늄 하이드록사이드 형태로 침전이 형성되므로 알칼리 매질에서 Pu(III) 및 Pu(IV) 산화상태로 용액내에서 유지하는 것은 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.

다. 산성, 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 흡수 스펙트럼 관찰

산성 (HCl) 매질에서 Pu 산화수를 측정한 후 알칼리 (NaOH) 용액을 가해 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 산화수 변화를 측정하였다. 또한 산 (HCl) 농도를 1 M에서 9 M, 알칼리(NaOH) 농도를 1 M에서 7 M 까지 점차적으로 증가시켜 각각의 농도에서 Pu(VI) 흡수 스펙트럼을 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.

라. 산성 및 알칼리 Pu(VI) 용액 환원 실험

산성 매질의 경우, Pu 산화상태가 Pu(VI)으로 조절된 용액 (1 M HCl, 1.0 mL)이 함유된 반응용기에 0.1 M $NH_2OH \cdot HCl$ 50 μL (0.00053 M Pu 농도의 약 10배)를 넣은 후 반응시켜 Pu 산화상태를 Pu(V)로 조절하였다. 알칼리의 경우, Pu 산화상태가 Pu(VI)으로 조절된 용액 (1 M NaOH, 1,0 mL)에 환원제인 0.1 M $NH_2OH \cdot HCl$ 용액 50 μL를 가한 후 시간변화에 대한 Pu 흡수 스펙트럼 변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

가. Pu 기준용액에 대한 Pu 흡수 스펙트럼 관찰

질산 및 불산을 사용하여 PuO_2를 녹일 경우 Pu 농도를 Table 1에 나타내었다. 질산 및 불산만을 사용할 경우 전기량 적정법으로 측정한 Pu 농도값은 취한 산화 플루토늄의 무게를 기준으로 계산한 Pu 농도값에 비해 약간 낮은 수치를 나타내었다. 질산 및 불산만을 사용할 경우 기준용액 제조시 염산에 녹지 않은 소량의 불용물이 생성되어 Pu 농도에 대한 측정치가 계산값에 비해 낮게 측정된 것으로 생각된다. 따라서 정확한 농도의 Pu 기준용액을 제조하기 위해서는 질산 및 불산에 녹지않는 불용성분을 완벽하게 녹이는 작업이 필요하다. 본 연구에서는 강력한 산화제인 진한 과염소산 (60 %)를 몇 방울 가한 후 증발건고하여 불용성분을 완벽하게 분해하여 녹인 후, 전기량 적정법으로 측정한 Pu 농도값은 무게를 기준으로 계산한 Pu 기준용액에 대한 농도값과 거의 일치하였다 (Table 1).

질산 및 불산을 사용하여 플루토늄 옥사이드 (PuO_2) 입자를 녹인 후 약한 염산매질에서 UV-Visible-Near 흡수 스펙트럼을 관찰하면 Fig. 1에 나

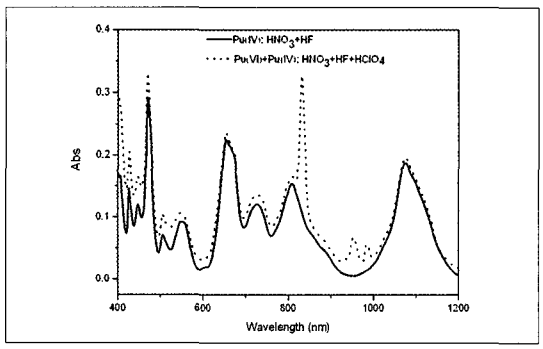

Fig. 1. Typical absorption spectra of Pu stock solution

Table 1. Concentrations of Pu in stock solution for PuO_2 *with various dissolving acids*

Dissolving acids for PuO_2	Concentration of Pu		Oxidation state
	Calculated Pu	Measured Pu	
HNO_3+HF	19.3 ± 0.5 mM	16.2 ± 1.3 mM	Pu(IV)
HNO_3+HF+$HClO_4$	19.3 ± 0.4 mM	19.0 ± 0.9 mM	Pu(IV)+Pu(VI)

타낸 것처럼 Pu(IV) 흡수 스펙트럼만 관찰되었으나 질산, 불산 및 과염소산을 사용한 경우에는 Pu(IV) 및 Pu(VI)가 혼합된 스펙트럼을 얻었다. 일반적으로 Pu(IV)가 PuO_2^{2+}(VI)로 산화되려면 Pu-O의 센 결합이 형성되어야 하고, Pu(IV) 불균등화 반응(disproportion reaction)이 매우 느리게 진행되는 것으로 보고되었으나[2], 본 연구에서는 Pu 기준용액 제조시에 사용한 과염소산은 산화력이 매우 강해서 Pu(IV)의 일부분을 Pu(VI)로 산화시켜 Pu(VI)과 Pu(IV)이 혼합된 흡수 스펙트럼이 측정되었다고 생각된다.

나. 산성, 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 흡수 스펙트럼 관찰

산성 (pH = 1), 중성 (pH = 7) 및 알칼리 (pH = 11) 매질에서 Pu(III) 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 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. 또한 산성, 중성 및 알칼리 매질에서 Pu 기준용액에 대한 흡수 스펙트럼 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 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 매질의 조성이 중성 및 알칼리 조건이라면 Pu(III) 및 Pu(IV)은 콜로이드등의 작은 입자에 쉽게 결합하거나 침전형태로 존재하며 Pu(VI)는 pH에 무관하게 대부분이 지하수에 용해되어 존재함을 알 수 있다. 이러한 연구결과로부터 환경 중 Pu 핵종 이동을 예측할 수 있다. 그리고 알칼리매질에서 쉽게 침전을 생성하는 경향이 있는 Pu(III) 및 Pu(IV)는 탄산염, 유기리간드, 콜로이드와 반응하여 용해되거나 침전 등의 형태로 존재함으로 핵종이동 평가시 이를 고려하여야 한다. 또한 약알칼리에서 측정된 Pu(VI) 특성피크는 870 nm로 약산성 및 중성 매질에서의 Pu(VI) 특성피크 (830 nm)와 비교하면 약 40 nm 장파장쪽으로 이동했음을 알 수 있으며, 약알칼리에서 Pu(VI) 특성피크 세기는 산성 및 중성에 비해 크게 감소하였다. 이러한 관찰 결과는 알칼리 매질에서 플루토늄 하이드록사이드의 착물과 산성에서 플루토늄 클로라이드 착물의 특성(결합세기) 차이로부터 알칼리 매질에서 Pu 흡수 스펙트럼이 산성매질의 경우와 비교해 장파장으로 이동 하였을 것으로 추측할 수 있다.

HCl 및 NaOH 농도 증가에 따른 Pu(VI) 흡수 스펙트럼 변화를 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. 염산 매

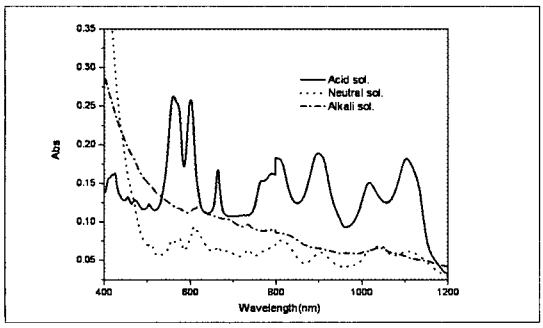

Fig. 2. Absorption spectra of Pu(III) in acidic, neutral and alkali solution

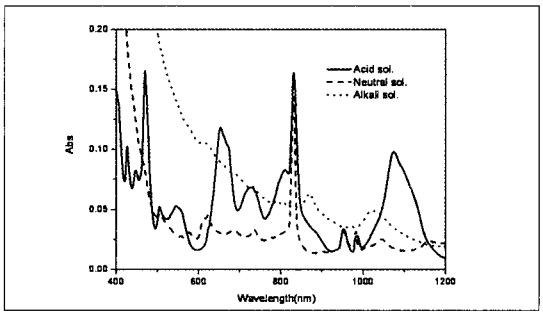

Fig. 3. Absorption spectra of Pu stock solution in acidic, neutral and alkali solution

질의 경우 염산 농도증가에 따라 Pu(VI) 특성피크 세기는 감소하였고 그 특성 피크위치도 장파장으로 이동하는 경향성을 나타내었다 (Fig. 4). 알칼리 매질의 경우에 산성의 경우와 비교하면 알칼리 농도 증가에 따른 특성피크 세기는 염산매질의 경우와 동일하게 감소하였으나 특성 피크 위치 변화는 알칼리 농도 증가와 무관하게 관찰되지 않았다 (Fig. 5).

다. 환원제 첨가에 따른 Pu 흡수 스펙트럼 측정

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 흡수 스펙트럼으로 관찰하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 염산매질로 조성된 Pu(VI) 용액에 환원제 (0.1 M $NH_2OH \cdot HCl$) 첨가 후 흡수 스펙트럼을 관찰했을 때 Fig. 6에 나타낸 것처럼 569 nm, 775 nm 및 1135 nm에서 Pu(V)의 특성피크가 비록 흡수세기는 약하지만 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 알칼리 용액 (1 M NaOH)의 경우 Fig. 7에 나타낸 것처럼 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 하이드록사이드 침전이 형성되어 시간 경과함에 따라 서서히 침전물이 중력침강 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) 하이드록사이드 형태로 침전이 되며, 이때 Np(V)는 Pu(IV) 가수분해물에 공침되어 함께 제거되므로 방사성 폐기물 시료에서 Np 분리에 이용이 가능하다.

IV. 결론

전기량 적정법으로 측정한 Pu 기준용액에 대한 Pu 농도값은 무게를 기준으로 계산한 농도값과 일치

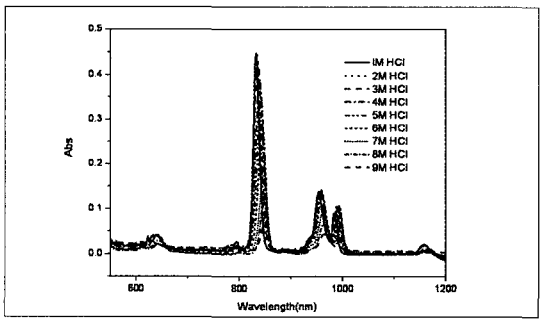

Fig. 4. Variation of the absorption spectra of Pu(VI) with increasing concentrations of HCl

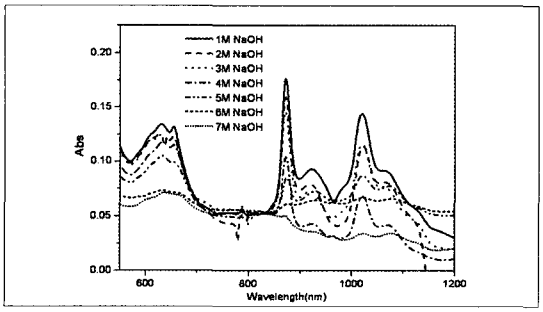

Fig. 5. Variation of the absorption spectra of Pu(VI) with increasing concentrations of NaOH

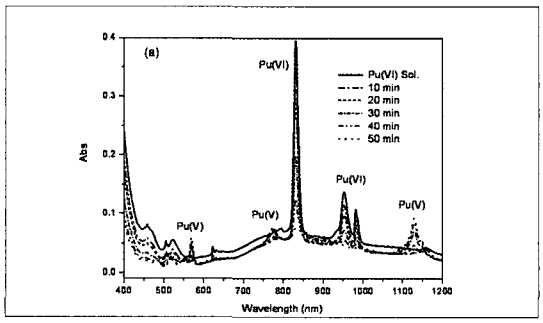

Fig. 6. Variation of absorption spectrum of Pu(V) in Pu(VI) solution with 1 M HCl medium after adding $NH_2OH \cdot HCl$

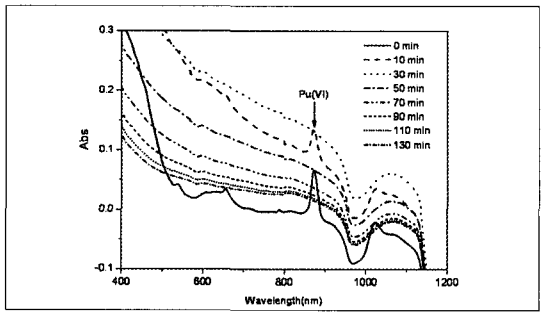

Fig. 7. Variation of absorption spectrum of Pu(V) in Pu(VI) solution with 1 M NaOH medium after adding $NH_2OH \cdot HCl$

하였으며 기준용액에 대한 Pu 흡수 스펙트럼은 Pu(IV) 및 Pu(VI)가 혼합된 스펙트럼이 측정되었다. 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 흡수 스펙트럼 측정 결과 염산 매질에서는 Pu(V) 스펙트럼이 관찰되었으나 알칼리 매질에서는 Pu(V) 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 본 연구 결과로부터 얻은 알칼리 매질에서의 Pu 산화수 결정 자료는 악티나이드 분리 · 정제기술 및 방사성 폐기물 처분과 관련된 핵종이동 예측에 필요한 화학종 자료로 활용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력 중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] W. Runde, Los Alamos Science, No 26, Vol II (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM) pp. 465 (2000).

[2] R. J. Silva, H. Nitsche, "Environmental Actinide Science", MRS Bulletin, 26, pp. 707-713 (2001).

[3] 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).

[4] 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).

[5] 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).

[6] V. P. Shilov, L. N. Astafurova, A. Yu, Garnov, A. B. Yusov, N. N. Krot, Oxidation of neptunium(IV) and plutonium(IV) in alkali solutions, Radiochemistry, 39, pp. 438-441 (1997).

[7] A. V. Gelis, A. V. Garnov, V. P. Shilov, Specificity of hydrazine reactivity toward neptunium(V) in alkali solutions, Radiochemistry, 40, pp. 22-24 (1998).

[8] K. K. Park, M. Y. Suh, S. C. Sohn, C. H. Lee, W. H. Kim, T. Y. Aum, Basic chemistry for radioactive waste mamagement, KAERI/RR-896 (1989).

[9] M. H. Lee, Y. J. Park, W. H. Kim, Absorption spectroscopic properties for Pu(III, IV and VI) in nitric and hydrochloric acid media, J. Radioanal. Nucl. Chem., 273, pp. 375-382 (2007).