

## 흡수분광법을 이용한 플루토늄(VI) 가수분해 화학종 규명

조혜륜, 박경관, 김원호, 정의창

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

hrcho@kaeri.re.kr

방사성폐기물 처분과 관련하여 장 반감기 핵종인 악티나이드 원소의 화학적 거동은 안정성 평가에 있어서 매우 중요한 요소 중 하나이다. 악티나이드 원소는 수용액 상에서 다양한 산화상태로 존재할 수 있고, 이들의 화학적 거동은 산화상태에 크게 의존한다. 플루토늄의 경우, 일반적으로 네 가지 산화상태[Pu(III), Pu(IV), Pu(V) 및 Pu(VI)]로 존재할 수 있다. 이들 산화상태 사이의 산화환원 전위차가 크지 않기 때문에 산화환원 분위기를 세어하지 않으면 용액 중에 여러 가지 산화상태가 공존할 수 있다. 따라서 수용액 중 플루토늄의 화학적 거동을 이해하는데 특별한 주의가 요구된다. 본 연구에서는 흡수분광법을 이용하여 수용액 내에서 생성되는 Pu(VI)의 가수분해 화학종을 규명하였다. 자연수 조건을 모사하기 위하여 용액에 과량의 산화제를 첨가하는 방법을 피하였으므로, 모든 플루토늄이 Pu(VI) 산화상태로 유지되지 않고 산화환원 평형에 의하여 일부 플루토늄이 다른 산화상태로 환원될 수 있다. 따라서 Pu(VI)와 함께 존재하는 다른 산화상태의 플루토늄을 정량하는 것이 중요하다. 가장 쉽게 생성될 것으로 예상되는 Pu(V) 이온은 몰흡광계수가 작기 때문에 일반적인 흡수분광법을 이용하여 정량하는데 한계가 있다. 본 연구에서는 100 cm의 광로 길이를 갖도록 고안된 액체광도파모세관(Liquid Wave-guided Capillary Cell)을 사용하여 몰흡광계수가 작은 Pu(V)를 낮은 농도까지 정량하였다.

플루토늄 산화물(PuO<sub>2</sub>, <sup>242</sup>Pu-99.932%, ORNL)을 HClO<sub>4</sub> 매질에 용해하여 Pu(VI) 모용액을 제조하였다. 대기 중에 존재하는 이산화탄소의 영향을 배제하기 위하여 Ar 분위기의 glove box 내에서 실험하였다. Pu(VI) 모용액, NaClO<sub>4</sub> 용액, 탄산 이온을 함유하지 않은 NaOH 용액 그리고 증류수를 일정 비율로 혼합하여 플루토늄 농도가 0.1 mM인 다양한 pH 조건의 시료를 제조하였다. 이온 강도는 0.01 M(NaClO<sub>4</sub>)을 유지하였다. 흡수분광법(Cary 5, Varian)으로 시료 내에서 생성되는 플루토늄 화학종을 측정하였다. PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온과 PuO<sub>2</sub><sup>3+</sup> 이온의 검출한계는 각각 0.7 μM(1 cm 흡광셀)과 0.4 μM(100 cm LWCC)이었다. 여과법(10 kD 셀룰로우스 필터, Amicon)을 이용하여 시료 내에서 생성된 플루토늄 침전물을 제거하고 용액 중에 존재하는 플루토늄 농도를 액체섬광계수법(LSC)으로 정량하였다. 용액의 pH를 측정할 때는 표준 완충용액(25℃에서 pH 2.00, 4.01, 7.00 및 9.21, Mettler Toledo)을 이용하여 pH 전극을 보정하였다.

용액 중의 플루토늄은 pH를 증가시키면 PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온과 OH<sup>-</sup> 이온의 결합에 의해 가수분해 화학종을 생성한다. 1 M HClO<sub>4</sub> 매질 및 pH 3.9 내지 12인 용액에 존재하는 플루토늄의 흡수스펙트럼을 측정하여 그 결과를 그림1에 비교하였다. pH가 증가함에 따라 622 nm와 831 nm에서 나타나는 PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온에 의한 흡광도가 크게 줄어들며, 최대흡수 파장이 장파장 쪽으로 이동하는 스펙트럼 특성을 보였다. 산성조건에서는 한 가지 화학종만 존재하였지만 pH를 증가시키면서 측정된 모든 시료 용액에서는 다양한 Pu(VI) 가수분해 화학종이 공존하고 있음을 보인다. Gaussian fit을 이용하여 각 시료를 측정된 흡수스펙트럼을 분석하고 Pu(VI) 가수분해 화학종의 흡수스펙트럼을 얻었다. 강산성 조건인 모용액 내에서는 플루토늄이 PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온으로만 존재하지만 pH가 증가하면 일부는 빠르게 Pu(V)로 환원되었음을 흡수스펙트럼(569 nm)으로부터 확인할 수 있다. pH 9

이상에서 관찰된 흡수스펙트럼의 바탕값 증가는 Pu(VI)의 가수분해 침전물 생성 때문이다. 또한 pH 9 이상에서 Pu(V)에 의한 흡수가 줄어든 것은 Pu(V)도 역시 가수분해 침전물을 생성하기 시작했기 때문인 것으로 사료된다.

그림 2에 플루토늄 가수분해 화학종이 생성된 시료(중성 영역의 pH)의 흡수스펙트럼을 시간 경과에 따라 측정한 결과를 나타내었다. 시료의 pH가 7에 가까운 경우에, Pu(VI)는 계속하여 Pu(V)로 환원되었다( $4 \text{ PuO}_2^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{ PuO}_2^+ + \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$ ). 이 환원반응의 결과로 시료 내의  $\text{H}^+$  이온 농도는 증가하고  $\text{PuO}_2^{2+}$  농도는 감소하기 때문에 초기에 생성되었던 Pu(VI)의 가수분해 화학종 농도도 시간의 경과에 따라 줄어들었다. Pu(VI)의 환원반응과 가수분해 화학종의 해리반응( $\text{PuO}_2(\text{OH})_n^{(2-n)+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + n \text{ OH}^-$ )의 복합적인 결과로 시료의 pH값은 일정하게 유지되지 못하였다. 시료 용액의 pH, 여과법과 LSC를 이용하여 정량한 용존 플루토늄의 총 농도, 그리고 흡수분광법으로 정량한 각 용존 화학종의 농도로부터 Pu(VI) 가수분해 화학종의 형성상수를 결정하였다.

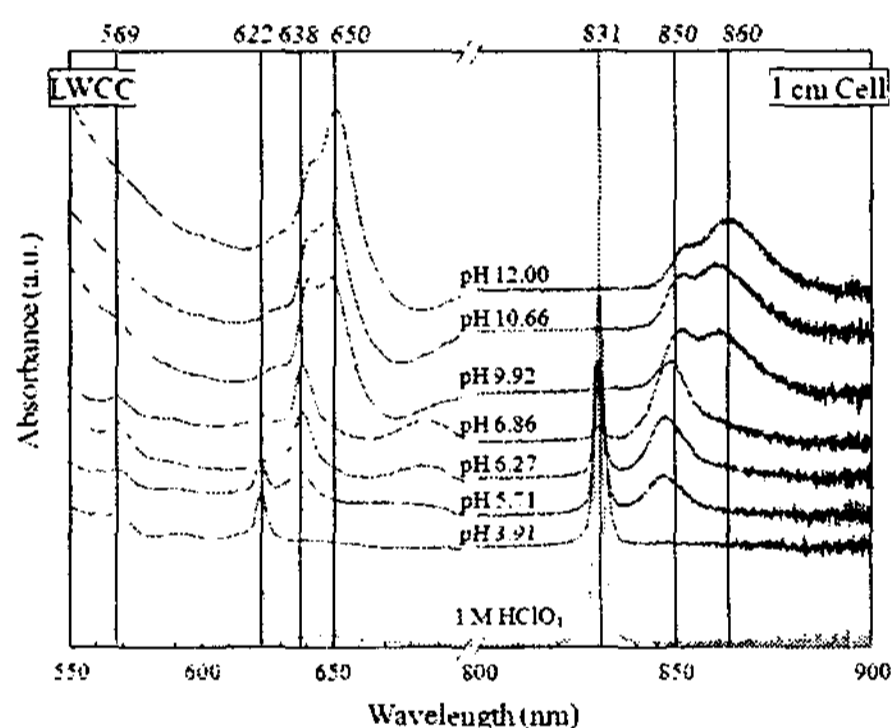


그림 1. pH에 따른 Pu(VI) 가수분해 화학종 및 Pu(V)(569 nm)의 흡수스펙트럼 변화

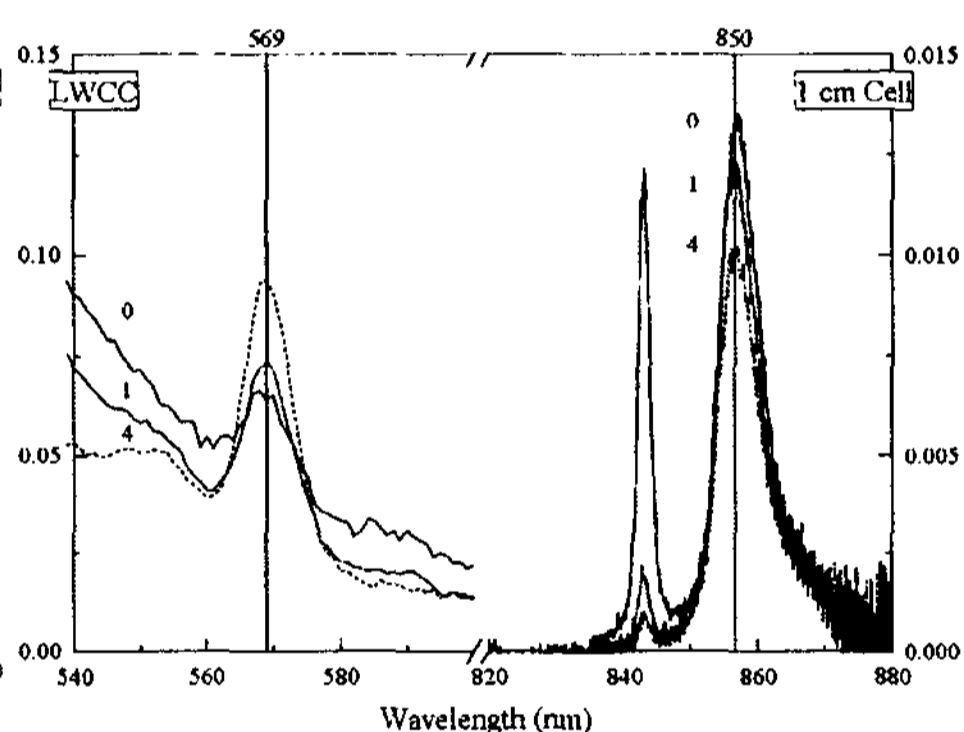


그림 2. 시간경과(0 내지 4 개월)에 따른 Pu(V) 및 Pu(VI)의 흡수스펙트럼 변화