

## 질산용액에서 넵투늄 산화상태 분포에 관한 연구

# A study on the Distribution of Oxidation States of Neptunium in Nitric Acid Solutions

서무열, 이창현, 송병철, 박영재, 박경균, 김원호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요약

질산 농도에 따른 넵투늄의 산화상태 분포 변화를 흡수분광분석기를 이용해서 조사하였다. 낮은 질산 농도에서는 주로 Np(V)로 존재하였으나 질산 농도가 증가함에 따라 Np(V)가 Np(IV)와 Np(VI)로 전환되었다. 아질산 존재 하에서  $\text{Np(VI)} \rightarrow \text{Np(V)}$  및  $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)}$  환원반응이 관찰되는 것으로 보아 아질산이 없는 질산에서 Np(V)가 Np(IV)와 Np(VI)로 전환되는 것은 Np(V)의 불균등화반응과 질산에 의한 Np(V) 산화반응의 결과임을 알 수 있었다. 또한, 질산에서 Np(VI)의 장기간 안정성을 조사하였다. 8 M 이하 질산에서는 약간의 Np(VI)가 Np(V)로 환원되고 질산 농도가 감소할수록 Np(VI)가 더 많이 환원되지만, Np(IV)로는 환원되지 않았다. 질산에서 Np(VI)는 질산 농도에 따라  $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 로 존재하는 것을 확인하였다. 질산 농도의 변화에 따른 넵투늄의 산화상태 분포는 초기 넵투늄 용액의 특성에 따라 달라지는 것을 확인하였다.

### Abstract

A study on the oxidation state distribution of neptunium in nitric acid solutions was carried out using absorption spectrophotometry. Neptunium was found to exist mainly as Np(V) in the nitric acid solutions at lower acidity. The conversion from Np(V) to Np(IV) and Np(VI) was found to be favoured when increasing the concentration of nitric acid. This conversion is

results of the disproportionation of Np(V) and the oxidation of Np(V) by nitric acid in the absence of nitrous acid, since the reduction reactions of Np(VI)  $\rightarrow$  Np(V) and Np(V)  $\rightarrow$  Np(IV) were observed in the presence of nitrous acid. The long-term stability of Np(VI) in nitric acid was also investigated. When the nitric concentration was lower than 8 M, some of Np(VI) was reduced to Np(V), however, none to Np(IV). Np(VI) was identified to form the complexes such as  $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3^-$  in nitric acid solutions. It can be concluded that the characteristics of the initial neptunium solution plays important role in the distribution of oxidation states of neptunium in nitric acid solutions.

## 1. 서 론

연구 또는 산업적 이용에 필요한 넵투늄을 확보하기 위해서 우라늄과 플루토늄으로부터 넵투늄을 분리 생산하기 위한 연구가 1950년대부터 수행되었으며, 최근에는 장수명 핵종의 분리 및 소멸처리 연구 목적으로 넵투늄 분리 공정을 개발 또는 개선하기 위해서 넵투늄 산화상태 조절에 대한 연구들이 진행되고 있다[1-4]. 또한, 넵투늄 분리공정 관리, 방사성폐기물 관리, 환경관리 등의 목적으로 넵투늄을 화학분석하기 위해서 다른 악티늄족 원소들과 핵분열생성물로부터 넵투늄을 분리 농축시키는 방법을 개선하기 위한 연구도 수행되고 있다.

우라늄, 플루토늄, 아메리슘, 퀴륨 등의 악티늄족 원소들과 핵분열생성물로부터 넵투늄을 분리 정제하는 방법으로 용매추출법, 이온교환법 또는 침전법이 이용되고 있다. 착화제가 들어있지 않은 산 용액에서 넵투늄이 공기와 접하고 있으면 보통 Np(IV), Np(V) 및 Np(VI) 산화상태로 공존한다. Purex 공정의 초기 질산 용액 중에는 넵투늄이 주로 Np(V)로 존재한다는 보고가 있는가 하면 넵투늄의 30~35%는 Np(IV)로 그리고 나머지는 Np(V) 산화상태로 존재한다는 보고도 있다 [3]. 일반적인 분리 대상 넵투늄 용액 중에는 같은 산화상태의 우라늄, 플루토늄과 넵투늄이 공존하기 때문에 그대로는 이들 원소들의 상호분리가 거의 불가능하다. 따라서, 분리 목적과 분리방법에 따라 적절한 산화제나 환원제를 사용하여 이들 원소의 산화상태를 조절함으로써 이들을 분리할 수 있다.

넵투늄의 용매추출에서는 사용하는 추출제에 따라 Np(IV) 또는 Np(VI)로 조절하며[5], 황산바륨 공침법으로 넵투늄을 분리할 때는 Np(IV) 산화상태로 조절한다[6]. 음이온교환수지를 이용한 넵투늄 분리에서는 질산 용액에서 형성되는 Np(IV)의 나이트레이트 착물이 수지에 강하게 흡착되는

성질을 흔히 이용한다[7]. 넵투늄의 산화상태 조절에는 전기화학적 방법이나 여러 가지 산화·환원제를 이용할 수 있다[8]. 넵투늄을 특정한 산화상태로 조절할 때 대상 넵투늄 용액의 넵투늄 산화상태 분포를 미리 알고 있어야 산화상태 조절방법을 선정하고 공정이나 실험 조건을 조절하기 용이하다.

원자력산업에서는 보통 질산 공정이 많으므로 넵투늄 화학분석에서도 질산 매질로부터 넵투늄을 분리하는 것이 유리한 경우가 많다. 따라서, 질산 용액에서 넵투늄의 산화상태 분포를 측정하고 그 분포와 질산 농도와의 관계를 이해하는 일이 넵투늄을 특정 산화상태로 조절하는 데에 중요하다. 본 연구에서는 넵투늄 산화상태 조절 기술 확보의 일환으로 질산 용액에서 질산 농도가 넵투늄의 산화상태 분포에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정기기

넵투늄 용액의 흡수스펙트럼은 흡수분광분석기(Varian CARY-5) 본체와 경로길이가 1.0 cm이고 부피가 1.3 mL인 석영 셀(Hellma)을 12 m 길이의 광섬유(Cary Fibre Optic Multiplexer)로 연결시킨 측정시스템으로 측정하였다.  $^{237}\text{Np}$ 의 알파 방사능 측정에는 저준위 전 알파 베타 계측기(Oxford사 LB-4100W)를 사용하였다.

### 2.2. 시약

철 분말과 질산은 Aldrich사의 A.C.R 급을 사용하였으며, sulfamic acid와 hydrazine은 일본에서 제조된 시약급을 사용하였다. 증류수는 탈염수를 순수제조장치(Millipore Milli-Q plus system)에 통과시켜 제조하였다.  $^{237}\text{Np}$ 의 질산용액(Nuclear Science, Harwell, UK)을 문헌의 방법[1]에 따라 ferrous sulfamate-hydrazine 용액을 가해서 Np(IV)로 조절한 다음 음이온교환수지 분리관(AG MP-1, 200-400 mesh, 0.7 cm I.D.×4.0 cm height)을 이용해서 정제하였으며, 이 정제 용액을 가열 농축시킨 다음 묽은 질산으로 희석시켜 넵투늄 모용액을 제조하였다. 넵투늄 모용액의 넵투늄 농도는 전 알파 계측법으로 측정하였고, 질산 농도는 알칼리 적정에 의한 자유산도 측정법[9,10]으로 측정하였으며, 넵투늄 농도와 질산 농도는 각각 0.015 M과 2.63 M이었다.

### 2.3. 넵투늄 흡수스펙트럼 측정

진한 질산과 증류수를 사용해서 넵투늄 모용액으로부터 5.0 mM Np의 1.0~8.0 M 질산 용액을 제조한 다음 용액의 흡수스펙트럼을 측정하였다. 5.0 mM Np의 1.0~8.0 M 질산 용액에 100~700 mM의  $\text{NaNO}_2$ 를 가하고 용액의 흡수스펙트럼을 측정하였다. 5.0 mM Np의 2.0~10 M 질산 용액에 50 mM의  $\text{NaBrO}_3$ 를 가한 다음 용액의 흡수스펙트럼을 측정하였다. 적외선 등을 이용해서 넵투늄 모용액을 건조시킨 후 잔유물을 15.5 M 질산으로 용해시킨 다음 묽은 질산을 가해서 질산 농도를 2.0~15.5 M로 조절하고 용액의 흡수스펙트럼을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 질산 농도에 따른 넵투늄의 산화상태 분포

공기와 접촉하고 있는 산성 용액에서 넵투늄은 Np(IV), Np(V)와 Np(VI)의 산화상태에 해당되는  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$  및  $\text{NpO}_2^{2+}$ 로 각각 존재할 수 있으며, 이들의 분포는 용액의 질산 농도에 따라 변하는 것으로 알려져 있다[11]. 따라서, 본 연구에서 사용한 넵투늄 모용액의 넵투늄 산화상태와 그 분포를 확인하기 위해서 용액의 흡수스펙트럼을 측정하여 계산하였으며, 80% Np(V)와 20% Np(VI)의 산화상태 분포를 보였다. Np(V) 농도와 Np(VI) 농도 계산에 사용한 파장과 몰흡광계수(molar absorption coefficient,  $\epsilon$ )는 각각 617 nm Np(V),  $\epsilon = 23 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 과 1223 nm Np(VI),  $\epsilon = 40 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었다[12].

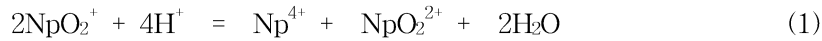
Fig. 1은 넵투늄 모용액에 증류수와 진한 질산을 가해서 2.0~8.0 M 질산으로 조절한 다음 측정된 넵투늄 용액의 흡수스펙트럼이다. 질산 농도를 변화시키면 Np(IV), Np(V)와 Np(VI)의 분포비 변화가 일어났으며 매우 빠르게 평형에 도달하였다. 2.0 M 질산에서는 617 nm와 980 nm의 Np(V) 피크 및 1223 nm의 Np(VI) 피크를 확인할 수 있었다. 질산 농도가 4.0 M과 6.0 M로 증가할수록 Np(V) 피크는 감소하고 Np(VI) 피크가 증가하는 것을 볼 수 있다. 6.0 M 질산에서 650~960 nm 파장영역에 새로이 나타나는 흡수띠는 문헌[8]에 보고된 Np(IV)의 흡수스펙트럼과 매우 비슷함을 알았다. 8.0 M 질산에서는 980 nm Np(V) 피크가 거의 소멸되며, 650~960 nm 파장영역의 Np(IV) 흡수스펙트럼이 명확하고, 1223 nm Np(VI) 피크는 6.0 M 질산의 경우보다 감소한 대신 1120 nm에 새로운 흡수피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 넵투늄 산화상태에 대응되는 특성 피크의 흡광도와 몰흡광계수를 이용해서 산화상태 분포를 계산하여 Table 1에 수록하였다. 넵투늄 모용액 및 2 M 이하 질산에서 넵투늄 산화상태 분포가 동일하였으며, 이것으로부터 3 M 이하 질산에서는 질산 농도가 Np(V)의 불균등화반응이나 질산에 의한 Np(V)의 산화반응에 영향을 주지

않음을 알 수 있었다.

Table 1. Distribution of the oxidation states of neptunium at various concentrations of nitric acid

Conc. of HNO <sub>3</sub> , M	% Np(IV)	% Np(V)	% Np(VI)
1.0	-	80	20
2.0	-	80	20
4.0	-	60	40
6.0	26	17	57
8.0	15.6	2.4	82

질산 농도 변화에 따른 산화상태 분포 변화는 Np(V)의 불균등화반응 (1)과 질산에 의한 산화반응 (2)에 의해 결정될 것이다. 질산 용액에서 (1)반응과 (2)반응이 동시에 일어날 것이다. 문헌[13]



에 의하면 불균등화반응 (1)의 평형상수는 매우 작기 때문에 농도가 낮은 질산에서 (1)반응에 의해 생성되는 Np(IV)는 (2)반응에 의해 생성되는 Np(VI)에 비해 미미한 정도이다. 그러나, 질산 농도가 증가하면 (2)반응이 잘 일어날 뿐 아니라 (1)반응에 의해 생성되는 Np(IV)이 나이트레이트 착물을 잘 형성하게 되어 불균등화반응 (1)의 평형상수도 커지므로 대부분의 넵투늄이 Np(IV)와 Np(VI)로 존재하게 될 것이다.

### 3.2. 넵투늄 산화상태에 미치는 아질산의 영향

질산 농도에 따른 넵투늄 산화상태 분포의 변화가 질산에 들어있을 수 있는 아질산 때문인지를 밝히기 위해서 아질산 나트륨을 첨가시킨 질산에서 넵투늄의 산화·환원 거동을 조사하였다. Fig. 1의 2.0 M, 4.0 M과 8.0 M 질산에 해당되는 넵투늄 용액에 아질산 나트륨 용액을 가한 다음 측정

한 넵투늄 용액의 흡수스펙트럼들을 Fig. 2에 나타냈다. 2.0 M 질산의 경우 넵투늄 몰수의 20 배의 아질산 나트륨을 가하고 5 분 후에 측정된 흡수스펙트럼에서 보듯이 1223 nm Np(VI) 피크가 소멸되었다. 이것은 Np(VI)가 즉시 Np(V)로 환원되는 것을 의미하며, 14 일이 경과하여도 Np(V)가 안정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 4.0 M과 8.0 M 질산에서는 아질산 나트륨이 쉽게 분해되는 것을 고려하여 넵투늄 몰수의 140 배의 아질산 나트륨을 가하였으며, 아질산에 의해서 Np(VI)는 즉시 Np(V)로 환원되었다. 이어서 Np(V)는 천천히 Np(IV)로 환원되었으며, 질산 농도가 증가됨에 따라 환원속도가 빨라지는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 4.0 M 질산에서 아질산 나트륨이 첨가되고 2 일 후부터 Np(IV)가 관찰되지만 그 농도는 35 일 후에도 미미한 정도였다. 반면에 8.0 M 질산에서는 10 분 후부터 Np(IV)가 관찰되기 시작하여 2 일이 경과되면 반응이 거의 완결되어 모든 넵투늄이 Np(IV)로 존재하는 것으로 나타났다. 아질산의 촉매 역할과 질산에 의해서 Np(V) → Np(VI) 및 Np(IV) → Np(V) 산화반응은 잘 알려져 있다[11]. 이들의 역반응도 알려져 있지만 충분한 연구가 이루어지지 못하였다. 아질산이 실험 조건에 따라 산화제 또는 환원제 역할을 함으로써 Np(IV)를 Np(V)로 그리고 Np(V)를 Np(VI)로 산화시킬 수 있을 뿐 아니라 Np(VI)를 Np(V)로 그리고 Np(V)를 Np(IV)로 환원시킬 수도 있다[1,3,5]. 그런데, 이들 산화반응의 경우는 아질산이  $10^{-6} \sim 10^{-2}$  M 정도로 낮은 농도로 존재하는 경우로서 일종의 아질산이 촉매 역할을 하는 질산에 의한 넵투늄의 산화반응에 해당된다. 반면에, 본 연구에서는 0.1~0.7 M의 아질산을 사용함으로써 질산에 의한 반응이라기보다는 아질산이 직접 넵투늄과 반응하는 경우에 해당된다고 할 수 있다. 질산 매질에서 아질산이 관여하는 반응은 매우 복잡하며 Np(VI)/Np(V) 쌍의 전극전위(+1.138 V), Np(V)/Np(IV) 쌍의 전극전위(+0.739 V)와 NO,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HNO<sub>2</sub> 쌍의 전극전위(+0.517 V)를 고려할 경우 넵투늄에 대한 이들 2 가지 환원반응이 진행되는 것이 열역학적으로 가능하다는 것을 알 수 있다.

질산에서 넵투늄과 아질산의 이와 같은 반응 결과와 앞에서 기술한 아질산이 들어있지 않은 넵투늄 용액에서의 산화상태 분포를 비교해 볼 때 후자의 경우 (1)반응과 (2)반응에 의해서 넵투늄의 산화상태가 결정된다는 것을 알 수 있다. 즉, 아질산이 없는 질산에서 Np(V)가 Np(IV)와 Np(VI)로 전환되는 것은 Np(V)의 불균등화반응과 질산에 의한 Np(V) 산화반응의 결과라고 할 수 있다.

### 3.3. 질산에서 Np(VI) 산화상태의 안정성

앞에서 기술한 바와 같이 질산 농도가 6 M 이상이 되면 1223 nm Np(VI) 피크는 감소하는 대신 1120 nm에 새로운 피크가 나타났다(Fig. 1). 지금까지 질산에서 1223 nm Np(VI) 피크에 대해서는 잘 알려져 있지만[8] 1120 nm Np(VI) 피크에 대해서는 단지 Vasil'ev 등[14]에 의해서 보고된 바 있다. 이러한 현상으로부터 Np(VI)이 질산에서 한 가지 화학종만을 형성하는 것이 아니고 질산 농도에 따라 2 가지 이상의 화학종을 형성한다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 질산 농도에 따른 Np(VI)의 화학종들의 변화를 규명하기 위해서 Np(VI) 용액의 질산 농도를 변화시키면서 흡수스펙트럼을 측정하였다.

Fig. 3(1)~(4)는 넵투늄 모용액에 진한 질산을 가해서 질산 농도를 조절하고 NaBrO<sub>3</sub>를 가해서 넵투늄을 Np(VI)로 산화시킨 다음 30 분 이내에 측정된 용액의 흡수스펙트럼이다. Fig. 3(6)과 (5)는 각각 넵투늄 모용액을 가열 건조시킨 다음 15.5 M 질산에 용해시켜서 제조한 Np(VI) 용액과 이 용액에 묽은 질산을 가해서 12 M 질산 농도로 조절하고 30 분 이내에 측정된 흡수스펙트럼이다. 4.0 M 질산에서는 1223 nm 피크만 나타나지만 질산 농도가 증가함에 따라 1223 nm 피크 세기는 감소되고 6.0 M부터 1120 nm 피크가 나타나기 시작하여 12 M 이상에서는 1223 nm 피크는 소멸되고 1120 nm 피크만을 보인다. 1120 nm 피크 세기는 질산 농도 증가에 따라 점점 증가하여 12 M 질산에서 최대가 되고 질산 농도가 그 이상 증가하면 오히려 감소하면서 피크가 1112 nm로 이동되는 것으로 나타났다. 흡수스펙트럼 이러한 변화는 다른 연구자들에 의해서도 관찰된 바 있다.[14-16]

그리고, Fig. 4에서 보듯이 400~700 nm 파장 영역의 Np(VI) 흡수스펙트럼이 12 M 질산 농도를 경계로 다른 모습을 나타냈다. 다른 연구자들도 15.7 M 또는 23 M 질산에서 비슷한 실험 결과를 보고한 바 있다[14,15,17]. 이와 같은 Np(VI) 흡수스펙트럼의 변화는 NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온이 질산이온과 나이트레이트 착물을 형성하기 때문에 일어나는 것으로 여러 연구자들에 의해서 밝혀졌다 [14-17]. 이들의 제안과 본 연구에서의 결과를 고려하면 Np(VI)는 6 M 이하의 질산에서는 주로 NpO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 이온으로 존재하며, 그 이상 농도의 질산에는 NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 존재하고 12 M 이상의 질산에서는 NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>로 형성되는 것으로 생각된다. 따라서, 질산에서 1223, 1120 및 1112 nm의 Np(VI) 피크는 각각 Np(VI)가 형성하는 착물, 즉 NpO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>에 의한 빛의 흡수 때문에 나타나는 것임을 알 수 있다. 여러 가지 Np(VI) 농도에서 측정된 흡광도에 최소자승법을 적용하여 Np(VI) 화학종들의 1223, 1120, 및 1112 nm에서 몰흡광계수를 계산하여 Table 2에 수록하였다.

Table 2. Molar absorption coefficients( $\epsilon$ ) of characteristic absorption band of the species of Np(VI) in nitric acid solutions

Species of Np(VI)	Conc. of HNO <sub>3</sub> , M	Wavelength, nm	$\epsilon$ , L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	
			Bibliog.[12]	This work
NpO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	1.0	1223	40	40
	4.0	1223	41	40
NpO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12	1120		8.4
NpO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.5	1112		5.6

또한, 질산에서 Np(VI) 산화상태의 장기간 안정성을 조사하기 위해서 Np(VI)의 12 M 질산 용액에 묽은 질산을 가해서 질산 농도를 저감시키고 21 일 지나서 용액의 흡수스펙트럼을 측정하여 보았다(Fig. 5). Fig. 5에서 보듯이 10 M 질산 용액의 흡수스펙트럼에서는 Np(IV) 또는 Np(V)의 흡수피크를 거의 관찰할 수 없었다. 이것은 10 M 이상의 질산에서는 Np(VI)의 산화상태가 매우 안정하여 용액을 제조하고 21 일이 경과하여도 Np(VI)가 질산에 의해서 낮은 산화상태로 환원되지 않는다는 것을 의미한다. 10 M 이상의 질산에서는 질산 농도에 의해 Np(VI)의 화학종들, 즉 NpO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 및 NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>의 분포가 결정되고, 이로 인해 1120 nm 피크와 1223 nm 피크의 세기가 변하는 것이 Fig. 5에서도 확인된다. 질산 농도가 8.0 M로 감소되면 일부 Np(VI)이 천천히 환원되어 7 일 후에는 대략 1%의 Np(VI)이 Np(V)로 환원되지만 21 일이 지나도 더 이상 환원반응이 진행되지 않고 평형상태가 유지되었다. 6.0 M과 4.0 M 질산에서는 7 일 경과되면 각각 5.6%와 12.5%의 Np(VI)가 Np(V)로 환원되어 평형상태에 이르는 것이 확인되었다. 그렇지만, 어느 경우에도 Np(IV)는 관찰되지 않았으며, 이것은 Np(VI)가 불균등화반응을 잘 일으키지 않음을 의미한다.

Fig. 5를 Fig. 1과 비교하여 보면 질산 농도가 같다고 하여도 넵투늄 산화상태와 이들의 분포는 초기 넵투늄 용액의 화학적 특성에 따라 달라진다는 것을 알 수 있다. 넵투늄 용액의 제조, 처리, 저장 등의 이력에 따라 넵투늄 산화상태의 분포, 불순물로 존재하는 아질산 농도, Np(IV) 및 Np(VI)과 착물을 형성하는 질산 이온 농도 등 용액의 초기조건이 다르고, 이로 인해서 질산 농도를 변화시킬 때 일어나는 넵투늄의 불균등화반응이나 질산에 의한 산화반응의 경향성이 결정되고,



결과적으로 질산 농도에 따라 넵투늄의 산화상태 분포가 변하는 것으로 생각된다.

## 결론

질산 농도에 따른 넵투늄의 산화상태 분포 변화를 흡수분광분석기를 이용해서 조사하였다. 낮은 질산 농도에서는 주로 Np(V)로 존재하였으나 질산 농도가 증가함에 따라 Np(V)가 Np(IV)와 Np(VI)로 전환되었다. 아질산에 의해서 Np(VI)가 Np(V)로 즉시 환원되고, 질산 농도가 증가할수록 Np(V)가 Np(IV)로 빠르게 환원됨을 실험적으로 증명함으로써 아질산이 없는 질산에서 Np(V)가 Np(IV)와 Np(VI)로 전환되는 것은 Np(V)의 불균등화반응과 질산에 의한 Np(V) 산화반응의 결과임을 알았다.

또한, 질산에서 Np(VI)의 장기간 안정성을 조사하였다. 10 M 이상의 질산에서는 Np(VI)가 매우 안정하였으며, 8 M 이하 질산에서는 일부의 Np(VI)가 Np(V)로 환원되고 질산 농도가 낮을수록 Np(V)로 많이 전환되지만 평형에 이르렀으며, Np(IV)는 거의 관찰되지 않았다. 질산에서 Np(VI)는 6 M 이하 질산에서  $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , 12 M에서는  $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$  그리고 15.5 M에서는  $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3^-$  나이트레이토 착물로 존재하는 것을 확인하였으며, 이들의 몰흡광계수는 각각 40, 8.4 및 5.6  $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 측정되었다.

초기 넵투늄 용액의 특성이 넵투늄의 불균등화반응이나 질산에 의한 넵투늄의 산화반응에 영향을 미치게 됨으로써 질산 농도를 변화시킬 때 넵투늄의 산화상태 분포가 변하는 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. J. L. Ryan, "Concentration and Final Purification of Neptunium by Anion Exchange", HW-59193Rev, 1959.
2. F. L. Moore, "Separation and Determination of Neptunium by Liquid-Liquid Extraction", *Anal. Chem.*, **29**, 941(1957).
3. N. Srinivasan et al., "Process Chemistry of Neptunium, Part-II", BARC-736, 1974.
4. Z. Kolarik, "Separation of Actinides and Long-Lived Fission Products from High-Level Radioactive Wastes", KfK-4945, 1991.
5. P. M. Lantz, W. J. Martin, and G. W. Parker, "Preparation of High Purity Neptunium on Multi-Gram Scale", ORNL-2642, 1959.

6. T. Kimura, Y. Kobayashi, and J. Akatsu, "Separation and Determination of Neptunium, Plutonium, and Americium using Coprecipitation with Barium Sulfate", *Radiochim. Acta*, **39**, 179-183(1986).
7. J. L. Ryan, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1375(1960).
8. C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements", Verlag Chemie GmbH, 1971.
9. M. Y. Suh, C. H. Lee, S. C. Sohn, J. S. Kim, W. H. Kim, and T. Y. Eom, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 59(1999).
10. M. Y. Suh, C. H. Lee, S. C. Sohn, J. S. Kim, W. H. Kim, and T. Y. Eom, *Korean Anal. Sci. & Technol.*, **12**, 177(1999).
11. J. P. Moulin, "Cinetiques des reactions d'oxydo-reduction du neptunium en solution nitrique; oxydation du Np(IV) en Np(V), oxydation du Np(V) en Np(VI) par l'acide nitrique, catalyees l'acide nitreux" CEA-R-4912, 1978.
12. H. A. Friedman and L. M. Toth, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1347(1980).
13. H. Escure, D. Gourisse and J. Lucas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1871(1971).
14. V. Ya. Vasil'ev, N. N. Andreichuk, and A. G. Rykov, *Sov. Radiochemistry*(English translation), **17**, 19(1975).
15. W. E. Keder, J. L. Ryan, and A. S. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 131(1961).
16. S. K. Patil et al., "Aqueous coordination complexes of neptunium", BARC-907, 1976.
17. J. L. Ryan, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1099(1961).

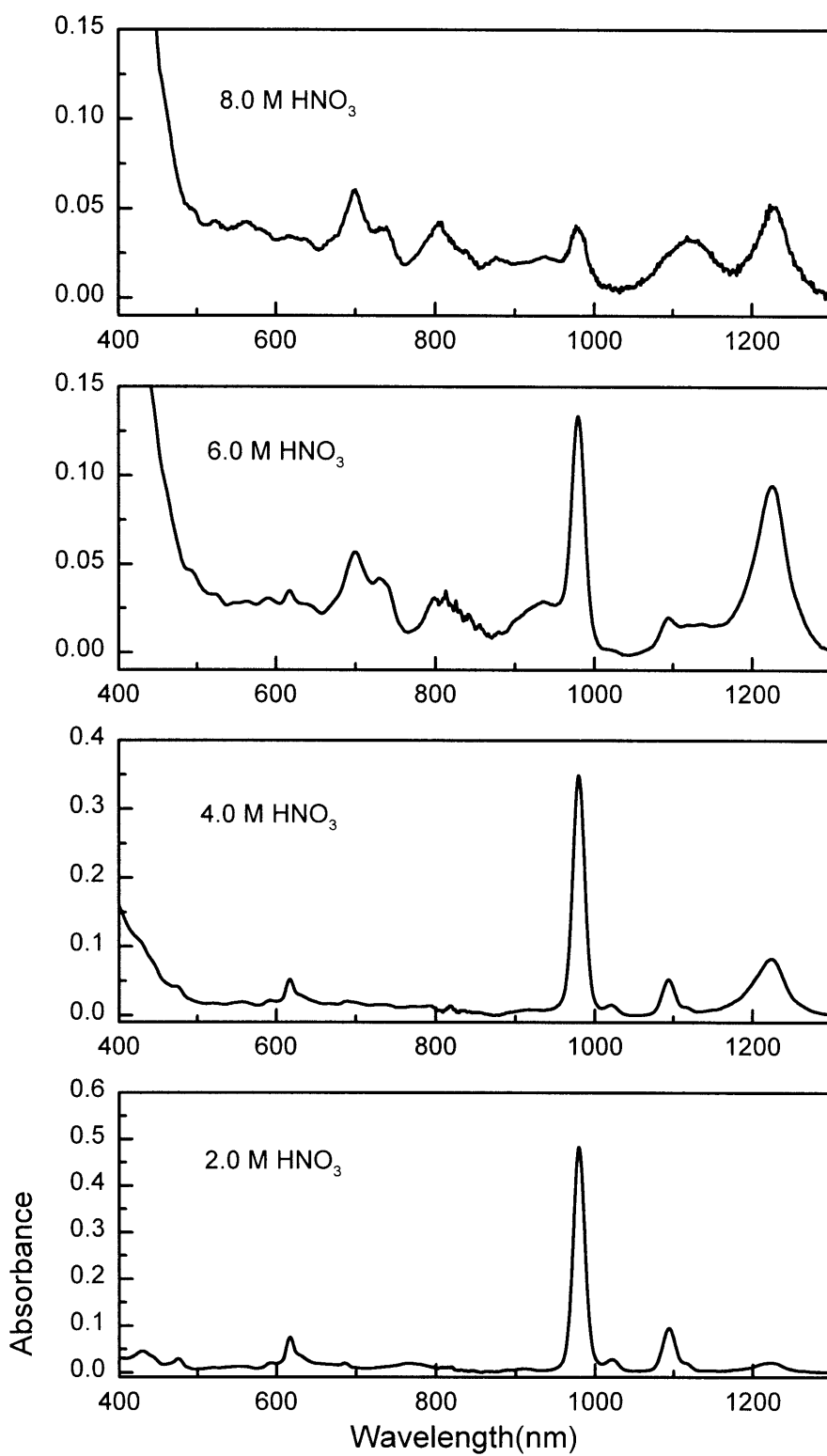


Fig. 1. Absorption spectra of neptunium solutions of various nitric acid concentrations; [Np] = 5.0 mM.

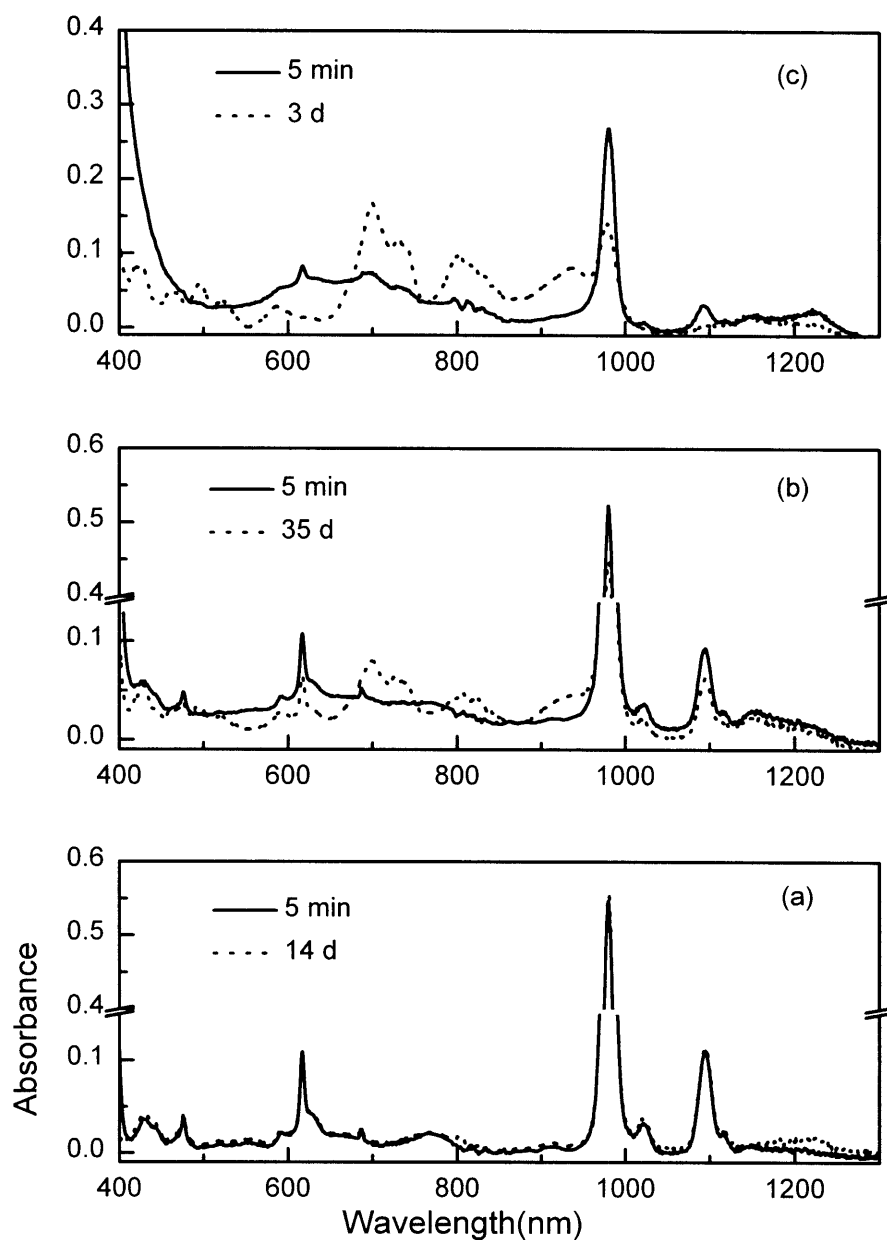


Fig. 2. Variation of absorption spectra of neptunium solutions of various nitric acid concentrations after addition of sodium nitrite;  $[Np] = 5.0 \text{ mM}$  for all, concentrations of  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  : (a) 100 mM, 2.0 M, (b) 700 mM, 4.0 M, (c) 700 mM, 8.0 M.

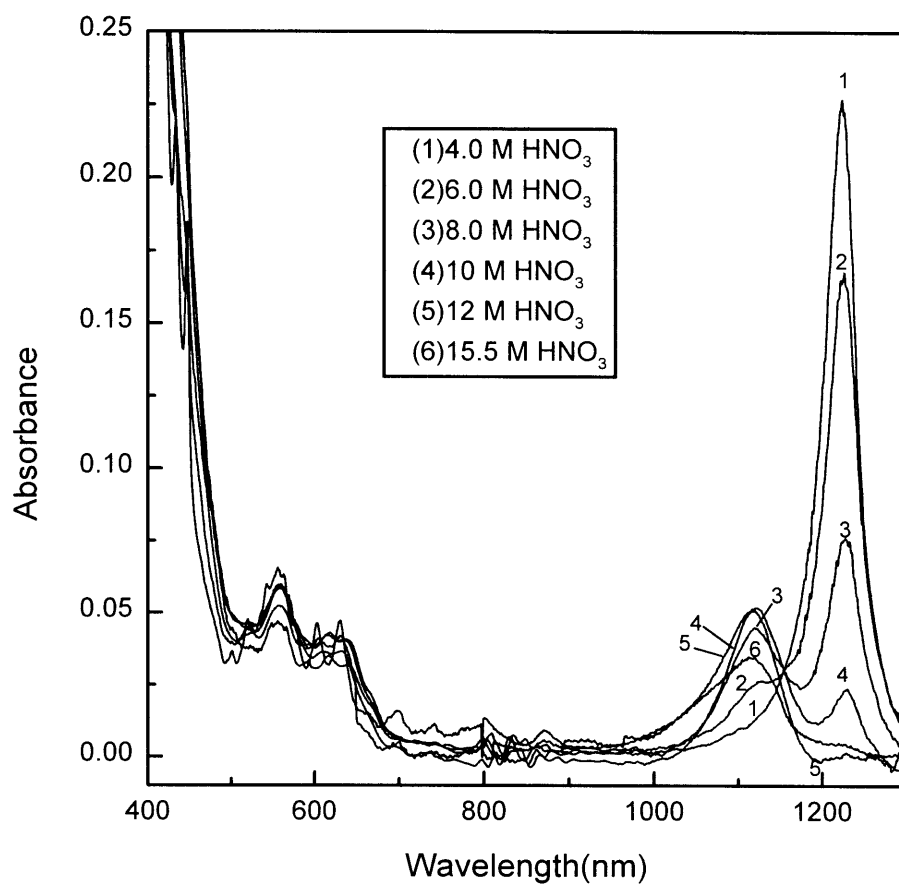


Fig. 3. Variation in the spectrum of Np(VI) vs. the concentration of nitric acid ; [Np] = 5.0 mM.

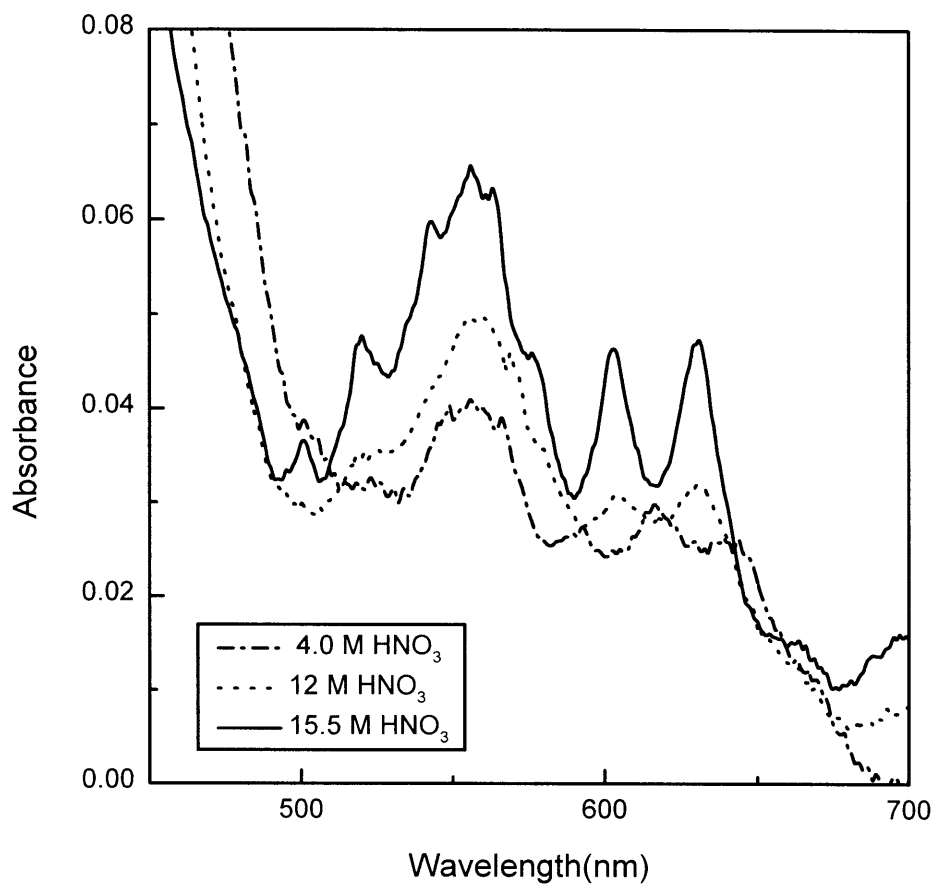


Fig. 4. Absorption spectra of Np(VI) in visible region in the nitric acid solutions ; [Np(VI)] = 5.0 mM.

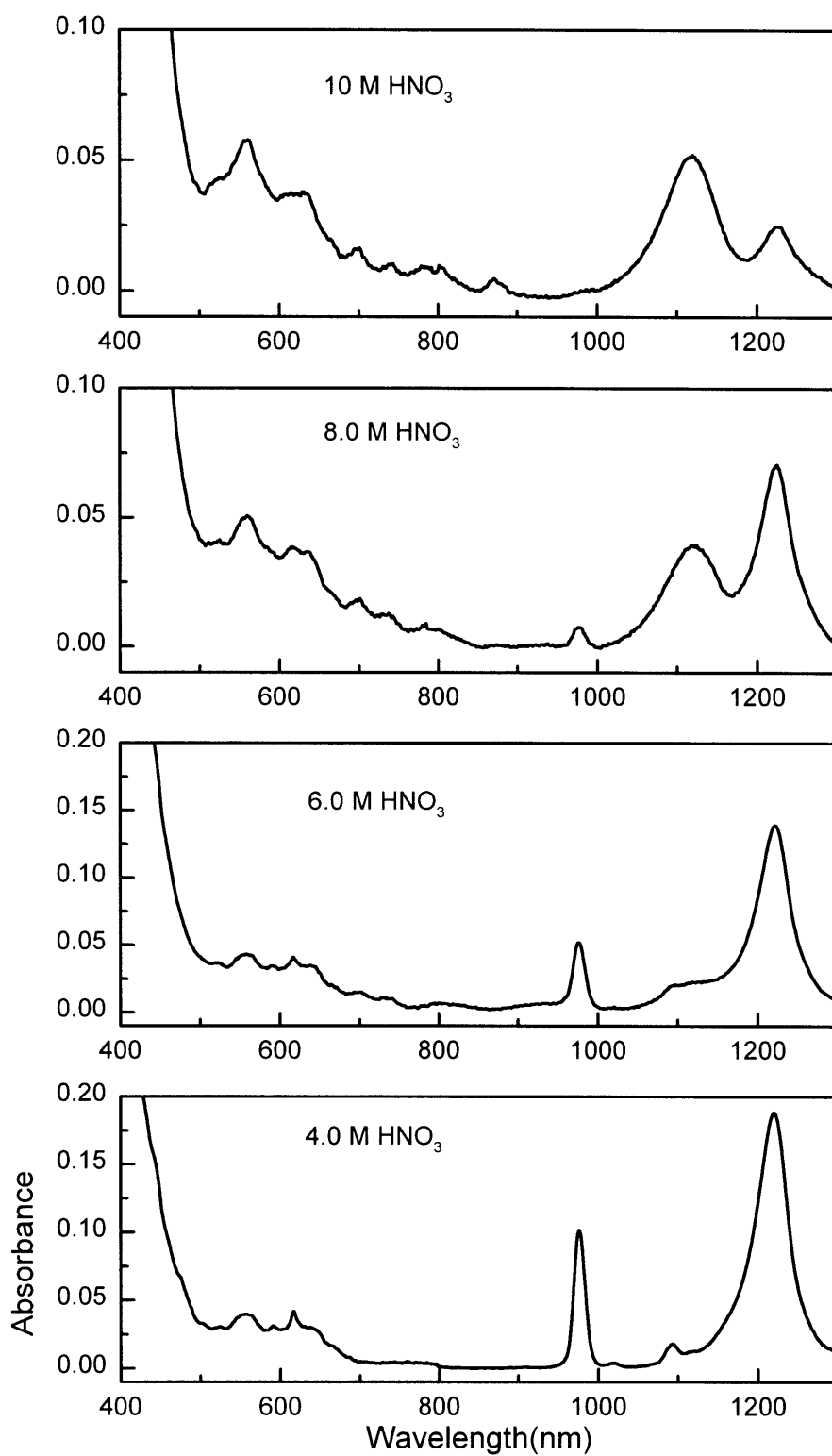


Fig. 5. Variation in spectrum of Np(VI) vs. the concentration of nitric acid 21 days after adjustment of the acidity ; [Np] = 5.0 mM.