

## 흡수분광법 및 용매추출법을 이용한 플루토늄의 산화상태 측정

### Determination of Aqueous Plutonium Oxidation States by Spectrophotometry and Solvent Extraction

박영재, 박경균, 서무열, 연제원, 지광용, 김원호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요약

질산 수용액에서 산화제 또는 환원제를 사용하여 Pu의 산화상태를 조절한 후 400부터 1200 nm의 파장 영역에서 흡수스펙트럼을 측정하여 각각의 산화 상태(3, 4, 6가)를 결정하였다. 1 M 질산 매질에서 Pu(IV) 모용액과 hydroxylamine의 산화환원반응으로부터 Pu(III)를 얻었으며, 반응시간의 경과에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 관찰한 결과, 반응 후 4시간 이내에 Pu(IV)가 완전히 Pu(III)로 환원이 되었으며, 밀봉 상태로 유지했을 경우에는 적어도 30일 동안은 Pu(III)의 산화상태가 변하지 않았으며 개봉 상태에서도 적어도 10일 동안은 안정하였다. 1 M 질산 매질에서 Pu(III)에  $\text{NaNO}_2$ 를 가하면 수 시간 이내에 Pu(IV)로 완전히 산화가 되었으며 밀봉상태에서 적어도 30일 동안, 개봉상태에서는 10일 동안 Pu(IV)의 산화상태가 그대로 유지되었다. 1 M 질산 매질에서 Pu(IV)수용액에 용액이 튀지 않도록 가능한 낮은 속도로 오존가스를 유입시키면 Pu(IV)가 Pu(VI)로 매우 느리게 산화되었으며, 완전히 산화시키는데 약 12시간이 걸렸다. 이와 같이 하여 얻은 Pu(VI)는 밀봉상태에서 적어도 30일 동안, 개봉상태에서는 10일 동안 안정하였다. 8 M 질산 매질에서 Pu(VI)에 과량의 과산화수소를 가하면 수분 이내에 Pu(IV)로 환원되었다가 수 시간내에 Pu(III)까지 환원이 되었으며, 그 이후 Pu(III)는 서서히 Pu(IV)로 산화가 일어났으며 약 2주일 경과 후 완전히 Pu(IV)로 산화되었다. 이 때 물중탕으로 90 °C에서 약 30분간 열을 가해주면 과량으로 존재 하던 과산화수소가 빠르게 분해되면서 Pu(III)에서 Pu(IV)로의 산화 반응이 30분 이내에 종결되었다. 0.5 M 질산 수용액에서  $\text{Pu}^{239}$  추적자를 사용하여 상기 실험과 동일한 방법으로 반응시킨 후 TTA추출법을 이용하여 Pu의 산화상태를 측정하였다.

#### Abstract

The oxidation states (III, IV, and VI) of aqueous plutonium ions were controlled in nitric acid media using oxidants or reductants and determined from the measurements of absorption spectra ranging from 400 to 1200 nm. Pu(III) was obtained from the oxidation-reduction reaction of Pu(IV) stock solution and hydroxylamine in 1 M nitric

acid media. The observation of spectral changes with reaction time showed that Pu(IV) was completely reduced to Pu(III) within 4 hours and the oxidation state of Pu(III) remained unchanged at least for 30 days under the closed condition, and for 10 days under the open condition. The Pu(III) was completely oxidized to Pu(IV) within a few hours by an addition of NaNO<sub>2</sub> in 1 M nitric acid media, and the Pu(IV) was stable all the way for 30 and 10 days under the closed and open conditions, respectively. Pu(IV) was oxidized very slowly to Pu(VI) by ozone gas in 1 M nitric acid media. When the flow rate of ozone gas was kept as low as possible in order to prevent the Pu solution from bubbling over, it took 12 hours to oxidize Pu(IV) to Pu(VI) completely. The resulting Pu(VI) was stable at least for 30 and 10 days under the closed and open conditions, respectively. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to the Pu(VI) in 8 M nitric acid media caused a complete reduction to Pu(IV) within a few minutes, and successively to Pu(III) in an hour. The Pu(III) was oxidized very slowly to Pu(IV) for 2 weeks. In this case, the heating of Pu(III) solution containing an excess of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 90°C for 30 minutes led to a rapid oxidation of Pu(III) to Pu(IV). The oxidation states of <sup>239</sup>Pu tracer were controlled in 0.5 M nitric acid media in essentially the same manner as before and determined by thenoyltrifluoroacetone(TTA) extraction.

## 1. 서론

방사성 폐기물의 지하처분과 관련하여 처분 용기로부터 방사성 물질이 유출될 개연성은 인공 및 자연 방벽에 의하여 상당히 낮아졌다고는 하지만, 안전성 평가에서는 처분장에서 자연 환경으로 방사성 핵종의 이동에 대한 주요 메카니즘으로서 오염된 지하수의 이동을 고려하고 있다. 지하수의 오염 정도는 방사성 핵종이 가지고 있는 용해도, 지하수내 존재하는 여러 가지의 무기 및 유기 물질과의 착물형성 정도, 그리고 지하수와 접하고 있는 암석과의 흡착 정도에 따라서 결정이 된다고 볼 수 있다. 방사성 핵종의 이러한 물리 화학적 성질은 화학종이 어떠한 산화 상태로 존재하느냐에 따라 크게 달라진다. 따라서 방사성 핵종의 산화 상태를 측정하므로써 지하수내에서 일어나는 물리 화학적 거동을 보다 잘 이해할 수 있고, 나아가 방사성 핵종의 이동을 예측하는데 기여할 수 있다.

방사성 핵종 중 Pu는 수용액에서 Pu(III), Pu(IV), Pu(V) 및 Pu(VI)의 산화 상태로 공존하고 있다. Pu의 산화 상태를 측정하는 방법으로 분광법과 용매 추출법이 널리 사용되고 있는데, 분광법을 사용하기 위해서는 대체로 Pu의 흡수광계수가 작기 때문에 Pu의 농도가 비교적 높아야 하는 단점이 있지만, 산화 상태에 따라 특징적인 흡수스펙트럼이 관찰되므로 분석하기가 용이하다. Pu의 산화상태에 따른 흡수스펙트럼은 문헌에 많이 보고되어 있다[1]. 용매 추출법은 측정 가능한 농도의 Pu를 함유하고 있는 모든 용액에 대하여 산화 상태를 측정할 수 있다[2-4]. 다만, 이 방법을 사용할 경우에는 추출 도중에 산화 상태가 변하지 않아야 한다는 제한이 따른다. Pu의 용매 추출법으로 널리 사용되는 것으로 Bertrand-Choppin 방법[2]과 Rai 방법[3]이 있다. Pu의 산화 상태를 조절하기 위해서 산화-환원 반응을 이용하는데 이 때 사용되는 산화제 또는 환원제는 문헌에 많이 보고되어 있다[5-12].

본 연구에서는 PuO<sub>2</sub> 분말을 질한 질산에 녹여서 불순물을 정제하여 준비한 비교적 높은 농도의 Pu 모용액에 NH<sub>2</sub>OH, NaNO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등을 사용하여 Pu의 산화 상태를 조절하

였으며, 반응 시간에 따른 Pu의 흡수스펙트럼을 측정하여 각 산화 상태의 안정도를 측정하였다. 또 낮은 농도의  $^{239}\text{Pu}$  추적자를 같은 방법으로 산화 상태를 조절한 후 반응 시간에 따른 각 산화 상태의 안정도를 Bertrand-Choppin 용매 추출법으로 측정하였다. 본 연구를 통하여 Pu의 산화상태를 조절하는 기술을 습득하므로써 사용후 핵연료 용해용액 중에 존재하는 미량의 Pu를 분석하기 위한 분리 및 정제에 활용할 수 있다.

## 2. 실험 및 결과

### 2.1. 시약 및 기기

$\text{PuO}_2$  표준물(CRM 122, NBL) 0.4753 g을 진한 질산에 용해하고, Pu 핵변환에 의하여 생성된 불순물을 음이온교환수지를 이용하여 정제한 후, 전위차 적정법으로 표정하여 2.45 M 질산 매질에서 농도가 0.0139 M인 Pu 모용액을 준비하였다. 이 때 Pu 모용액은 비교적 높은 농도이므로 Pu 산화상태를 결정하기 위한 흡수스펙트럼을 측정하는데 사용되었으며, Pu 모용액 자체의 흡수스펙트럼을 측정한 결과, Pu(IV)의 산화상태로 존재하였다. 또한  $^{239}\text{Pu}$  추적자를 이용하여 용매추출법에 의한 Pu 산화상태를 결정하였다. Pu(IV)를 Pu(III)로 환원시키기 위한 환원제로서 고순도(99.5 % 이상)의 hydroxylamine( $\text{NH}_2\text{OH}$ , Aldrich)을 사용하였으며, Pu(III)를 Pu(IV)로 산화시키기 위해서  $\text{NaNO}_2$  (Aldrich)를 사용하였으며, Pu(IV)를 Pu(VI)로 산화시키기 위해서 오존발생기로부터 오존을 발생시켜 사용하였다. 그 밖의 산화·환원제로  $\text{H}_2\text{O}_2$ (Aldrich)를 사용하였다. Pu의 용매 추출을 위하여 theonyltrifluoroacetone (TTA)를 승화시켜 정제한 후 고순도의 xylene에 용해하여 사용하였다.

Pu의 산화상태를 결정하기 위하여 광섬유(optical fiber) 흡수분광기기(Varian, Cary 5)를 사용하여 400 nm에서 1200 nm의 파장 영역에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 용매추출법에 의한 Pu 산화상태를 결정하기 위하여 Bertrand-Choppin의 추출조건에서 Pu를 추출하여 원심분리(4000 rpm, 20 분)한 후, 유기층 및 수층에서의 Pu의 농도를 액체섬광계수기로 측정하였다.

### 2.2. Pu 흡수스펙트럼 측정

Pu 모용액에 산화제 또는 환원제를 가하여 한가지의 산화상태를 갖는 Pu로 조절한 후 흡수스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Pu(III)의 주요 특성피크는 567 및 602 nm에서 나타났으며, Pu(IV)는 476 nm에서, Pu(VI)는 830 nm에서 나타났다. 본 실험 결과 측정된 Pu의 흡수스펙트럼은 문헌에 보고된 것과 동일하였다[1]. Pu(V)는 상대적으로 낮은 몰흡광계수를 가지므로 Pu(IV)와 Pu(VI) 간에 일어나는 산화-환원 반응 도중에는 관찰되지 않았다.

### 2.3. Pu 산화상태 조절 및 안정도 측정

#### 2.3.1. Pu(III)

본 실험에서는 Pu(IV) 모용액으로부터 Pu(III)로 환원시키는 방법으로서 세가지 방법을 사용하였다. 1M 질산 매질에 녹아있는 Pu(IV) 모용액에 1) 과량의  $\text{NH}_2\text{OH}$  용액을 가하는 방법, 2) U(IV) 용액을 가하는 방법, 3) U(VI) 용액을 가하고 광환원 반응을 시키는 방법 등을 이용하여 반응시간의 경과에 따라 흡수스펙트럼의 변화를 측정하여 Pu의 산화상태를

결정하였으며, 또한 산화환원 반응으로 한 가지의 산화상태로 조절된 후 그 산화상태가 얼마 동안 안정하게 유지되는지를 밀봉상태 및 개봉상태에서 장기간에 걸쳐 관찰하여 안정도를 측정하였다.

### 1) $\text{NH}_2\text{OH}$ 에 의한 Pu(III)의 생성

질산 농도가 1 M인 조건에서 0.0139 M Pu 모용액 0.8 mL에 1 M  $\text{NH}_2\text{OH}$ 를 0.1 mL 가하고 이온강도가 1 M이 되도록 유지하면서 전체부피가 1 mL 되도록 한 후 반응시간에 따라 흡수스펙트럼의 변화를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 시간이 경과함에 따라서 476 nm에서 나타나는 Pu(IV)의 특성피크의 크기가 점점 줄어들면서 Pu(III)의 전형적인 흡수스펙트럼이 관찰되었다. 반응 후 4시간이 경과했을 때 Pu(IV)가 대부분 Pu(III)로 환원되었으며 그 후 30일 동안 밀봉상태에서 흡수스펙트럼을 관찰한 결과 그 모양이나 피크 크기가 변하지 않았다. Fig. 3은 Pu(III)의 특성피크 중의 하나인 602 nm에서의 흡광도를 반응 시간에 따라서 나타낸 것으로서, 30일 동안의 평균 흡광도로부터 계산된 Pu(III)의 몰흡광계수는  $36.4 \pm 0.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었다. 한편, Pu(III)의 개봉상태에서의 스펙트럼 변화를 관찰하였는데 적어도 10일 동안은 Pu(III)의 산화상태를 그대로 유지하였다.

### 2) U(IV)에 의한 Pu(III)의 생성

질산 농도가 1 M인 조건에서 U(VI)를 광환원시켜 준비한 U(IV)에 Pu(IV)를 가하고 반응 시간에 따라 흡수스펙트럼을 측정한 결과, 567 및 602 nm에서 Pu(III)의 특성피크가 관찰되었다. 이 반응은 비교적 빠른 반응이었으며, 반응시간이 80분 정도면 Pu(IV)가 전량 Pu(III)로 환원되었다. 그러나 별도의 환원제를 가하지 않았으므로 Pu(III)의 산화상태는 20 시간 경과 후에는 원래의 Pu(IV) 산화상태로 되돌아갔으며, U(IV)도 보다 안정한 U(VI) 산화상태로 변화되었다.

### 3) U(VI)의 광환원에 의한 Pu(III)의 생성

질산 농도가 1 M인 조건에서 U(VI)의 농도가 Pu(IV)의 농도보다 약 25배 정도 높은 U/Pu 혼합용액을 준비한 후 여기에 최소량의 에탄올을 가하고 가시광선을 조사하여 광환원 반응을 유도하였다. 가시광선을 10분 간격으로 최대 70분 동안 조사하여 광조사 시간에 따라 흡수스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 광환원 초기에는 U(VI), U(IV), Pu(IV) 및 Pu(III)의 흡수피크들이 관찰되다가 70분 조사시키면 Pu(IV) 피크가 사라지고 Pu(III) 피크만 U(VI)와 U(IV) 피크와 함께 관찰되었다. 이것은 U(VI)의 광환원에 의하여 생성된 U(IV)가 Pu(IV)와 반응하여 모두 Pu(III)로 환원시켰음을 나타내 준다. 70분간 조사시킨 후에 그대로 용액을 방치하여 96 시간이 경과했을 때 광환원시키기 전의 U(VI)와 Pu(IV) 만이 존재하는 흡수스펙트럼이 관찰되었다. Fig. 5는 70분까지의 조사시간과 그 후의 방치 시간에 따라 측정된 흡수스펙트럼으로부터 계산된 각 화학종의 % 물분율을 나타낸 것으로서, 광환원 반응에 의하여 U(IV)는 최대 40%까지 증가하다가 방치한 상태에서는 서서히 U(VI)로 되돌아감을 알 수 있으며, U(VI)는 광환원에 의하여 감소하다가 방치 후에는 원래의 상태로 된다. 초기 Pu(IV)는 U(IV)에 의하여 빠르게 Pu(III)로 환원되었다가 약 60 시간 방치 후에 다시 Pu(IV)로 되돌아감을 알 수 있다. 이 실험 결과를 이용하여 U(VI)와 Pu(IV)의 혼합용액으로부터 Fe(II) 등 별도의 첨가제를 가하지 않고도 광환원을 이용하여 Pu(IV)를 Pu(III)로 환원시켜 U(VI)로부터 Pu(IV)를 분리할 수 있다.

### 2.3.2. Pu(IV)

Pu(IV)의 산화 상태로 조절하는 방법으로서 본 실험에서는 두 가지 방법, 즉 질산 농도 1 M에서 Pu 모용액 또는 Pu(III) 용액에 과량의  $\text{NaNO}_2$ 를 가하는 방법과, 질산 농도 8 M에서 과량의 과산화수소수를 가하는 방법을 사용하였다.

#### 1) $\text{NaNO}_2$ 에 의한 Pu(IV) 조절

Pu 모용액에 과량의  $\text{NaNO}_2$ 를 가하고 반응시간에 따라 흡수스펙트럼을 관찰한 결과, 변화가 관찰되지 않았으며, 모용액 자체의 흡수스펙트럼과 동일하였다. 따라서 Pu 모용액은 거의 전부가 Pu(IV)로 존재한다고 볼 수 있다. Pu(III)의 용액에  $\text{NaNO}_2$ 를 가하여 반응시간에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 반응 시간이 경과함에 따라서 567 및 602 nm에서 나타나는 Pu(III)의 특성피크가 줄어드는 대신에 476 nm에서 나타나는 Pu(IV)의 특성피크의 크기가 점점 증가하면서 Pu(IV)의 전형적인 흡수스펙트럼이 관찰되었다. 반응 후 수 시간이 경과했을 때 Pu(III)가 대부분 Pu(IV)로 산화되었으며 그 후 30일 동안 밀봉상태에서 흡수스펙트럼을 관찰한 결과 그 모양이나 피크 크기가 변하지 않았다. Fig. 7은 Pu(IV)의 특성피크 중의 하나인 476 nm에서의 흡광도를 반응시간에 따라서 나타낸 것으로서, 30일 동안의 평균 흡광도로부터 계산된 Pu(III)의 몰흡광계수는  $73.3 \pm 0.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었다. 한편, Pu(IV)의 개봉상태에서의 스펙트럼 변화를 관찰하였는데 적어도 10일 동안은 Pu(IV)의 산화상태를 그대로 유지하였다.

#### 2) $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한 Pu(IV) 조절

질산 농도가 8 M인 조건에서 Pu(IV) 모용액에 과량의 과산화수소수를 가하고 반응시간에 따라 흡수스펙트럼을 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, Pu 화학종의 반응 시간에 따른 % 물분율을 Fig. 9에 나타내었다. 반응 후 1시간 이내에 Pu(IV)는 과산화수소수에 의하여 전부 Pu(III)로 환원이 되었으며, 24 시간 경과 후부터 약 2 주일에 걸쳐서 서서히 Pu(IV)로 다시 산화가 되었다. 이 경우 Pu(III)에서 Pu(IV)로의 느린 반응은 과량의 과산화수소 때문이므로 이를 제거해 주면 빠른 반응으로 유도할 수 있다. 본 실험에서는 90 °C에서 30분 정도 물중탕으로 가열했더니 30분 이내에 Pu(III)가 모두 Pu(IV)로 산화가 되었다. 높은 질산농도(약 8 M)의 사용후 핵연료 용해 용액 중에 존재하는 Pu의 정제 및 분석에 본 실험 결과를 활용할 수 있다.

### 2.3.3. Pu(VI)

Pu(IV)로부터 Pu(VI)로 산화시키는 방법에는 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 별도의 무기물을 가하지 않고 오존 기체를 사용하여 Pu(VI)를 얻었다. 이 때 오존의 유입속도를 최소한으로 하여 반응용액이 튀지 않도록 하였다. Fig. 10은 Pu(IV)용액에 오존을 가하고 반응 시간에 따른 흡수스펙트럼을 측정된 결과를 보여주는데, 12 시간 동안 오존을 유입시킨 후 오존 유입을 차단하고 밀봉 상태로 방치시켜 Pu(VI)의 안정도를 측정하였다. 오존에 의하여 Pu(VI)의 생성은 830 nm의 특성피크와 951 및 982 nm의 두 피크의 출현으로 확인되었다. Fig. 11은 Pu(VI)의 특성피크 중의 하나인 830 nm에서의 흡광도를 반응시간에 따라서 나타낸 것으로서, 30일 동안의 평균 흡광도로부터 계산된 Pu(VI)의 몰흡광계수는  $106.2 \pm 1.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었다. 한편, Pu(VI)의 개봉상태에서의 스펙트럼 변화를 관찰하였는데 적어도 10일 동안은 Pu(VI)의 산화상태를 그대로 유지하였다. Pu(VI)의 환원성을 조사한 결과, 8

M 질산 매질에서 Pu(VI)는 과산화수소에 의하여 수 분 이내 Pu(IV)로 환원이 되었으나, NaNO<sub>2</sub>에 의해서는 전혀 환원이 일어나지 않았으며 질산 농도를 3 M 및 1 M로 낮추어도 환원이 일어나지 않았다.

#### 2.4. 용매추출에 의한 Pu 산화상태 확인

질산 농도 0.5 M 조건에서 <sup>239</sup>Pu 추적자(약 10<sup>-6</sup> M)에 NH<sub>2</sub>OH, NaNO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>를 각각 가하여 생성되는 Pu(III), Pu(IV) 및 Pu(VI)를 반응시간에 따라 일정량을 취하여 이온 강도가 0.5 M NaNO<sub>3</sub>, pH 0.6의 조건이 되도록 Pu 수용액을 준비한 후, 같은 부피비로 0.5 M TTA/xylene을 가하여 각 산화상태의 Pu를 추출하였다. 혼합용액의 유기층과 수용액층을 4000 rpm에서 20분간 원심분리한 후 각 층에 존재하는 Pu의 양을 액체섬광계수기로 측정하였다. Table 1은 반응시간에 따른 각 Pu 화학종의 분배계수 및 %추출율을 보여주고 있다. Fig. 12는 Pu의 %추출율을 반응시간에 따라 나타낸 것으로 Pu(IV)는 TTA에 의해서 약 90 ~ 92 % 정도 추출되었으며 시간이 경과하더라도 %추출율이 변하지 않음을 보아 상당기간 동안 Pu(IV)의 산화상태를 유지하고 있음을 나타내고 있다. Pu(III)는 TTA에 의해서 추출이 잘 되지 않고(약 20 ~ 28 %), 대부분 수용액층에 존재하고 있으며 반응시간의 경과에도 추출율의 변화가 거의 일정하므로 Pu(III)의 산화상태가 상당히 안정함을 보여주고 있다. Pu(VI)는 TTA에 의하여 거의 추출되지 않고(약 2 ~ 4%) 전부가 수용액층에 존재하며 상당기간 동안 산화상태를 유지하고 있음을 알 수 있다.

### 3. 결론

Pu 산화상태를 조절하기 위하여 사용하는 산화제 또는 환원제는 Pu 분석을 위하여 Pu를 분리할 때 가능한 한 복잡성을 최소화하도록 간단한 무기물질로 선택하였다. 질산 1 M 조건에서 Pu 모용액에 NH<sub>2</sub>OH를 가하여 일단 Pu(III)로 환원시킨 후 NaNO<sub>2</sub>를 가하면 전량 Pu(IV)로 빠르게 산화되는데 이를 음이온교환수지로 분리할 수 있으므로 이 방법은 Pu의 분리 및 정제에 활용될 수 있다. 질산 농도가 8 M인 조건에서 Pu 용액에 과량의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 가하면 수 시간내에 모두 Pu(III)로 환원되었으며 이 때 90 °C에서 약 30분 정도 가열해 주면 30분 이내에 Pu(IV)로 산화되었다. 이 결과는 높은 질산 농도의 핵연료 용해용액 중에 존재하는 Pu의 분리 및 정제에 적용될 수 있다. 산화제 또는 환원제를 사용하여 Pu의 산화상태를 한 가지로 조절했을 때 밀봉상태에서는 적어도 30일, 개봉상태에서는 적어도 10일 동안은 안정하게 그 산화 상태를 유지하였다. U(VI)의 광환원에 의하여 생성되는 U(IV)는 Pu(IV)와 반응하여 Pu(III)로 환원시켰다. 이를 이용하여 별도의 환원제를 가하지 않고 U/Pu의 혼합용액으로부터 Pu를 분리할 수 있다. Pu(IV)에 O<sub>3</sub>를 가하면 느리게 Pu(VI)가 생성되었으며 밀봉 상태에서 적어도 30일 동안 안정한 상태를 유지하였다. 높은 농도의 Pu 모용액 대신에 매우 낮은 농도의 Pu<sup>239</sup> 추적자를 사용하여 동일한 실험 방법으로 Pu의 산화상태를 조절한 후 TTA/xylene으로 추출하여 반응 시간에 따른 분배계수 및 %Pu 추출율을 측정한 결과 분광법으로 측정된 Pu 산화상태의 안정도에 관한 실험 결과와 동일하였다.

#### 후기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

1. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, pp. 13-19, American Nuclear Society, 1979.
2. P. A. Bertrand, G. A. Choppin, *Radiochimica Acta*, **31**, 135 (1982).
3. Dhanpat Rai, *Radiochimica Acta*, **35**, 97 (1984).
4. S. C. Foti, E. C. Freiling, *Talanta*, **11**, 385 (1964).
5. R. E. Connick, in G. T. Seaborg and J. J. Katz(Eds.), *The Actinide Elements*, National Nuclear Energy Series, IV, 14A, pp. 221-300, McGraw-Hill Book Co., New York, 1954.
6. J. J. Katz and G. T. Seaborg, *The Chemistry of the Actinide Elements*, pp. 328-329, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
7. P. V. Balakrishnan and A. S. Ghosh Mazumdar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 759 (1964).
8. C. A. Colvin, USAEC Report CONF-680608-1, May 31, 1968.
9. F. W. Tober and E. R. Russell, USAEC Report DP-349, February 1959.
10. D. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 207 (1961).
11. T. W. Newton, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1493 (1959).
12. L. M. Toth, H. A. Friedman, and J. T. Bell, ORNL Report CONF-770506-1, 1977.

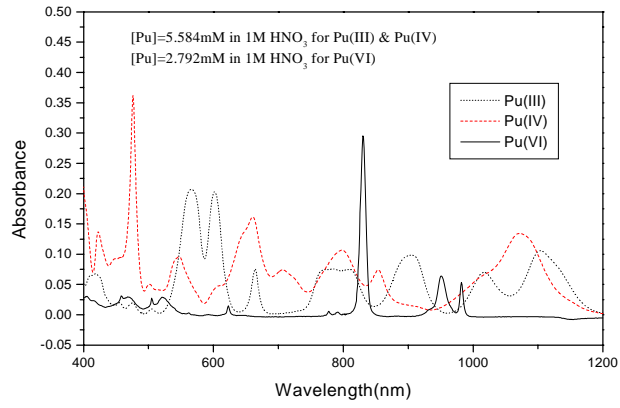


Fig. 1. Absorption Spectra of Pu(III), Pu(IV), and Pu(VI) in 1 M HNO<sub>3</sub>.

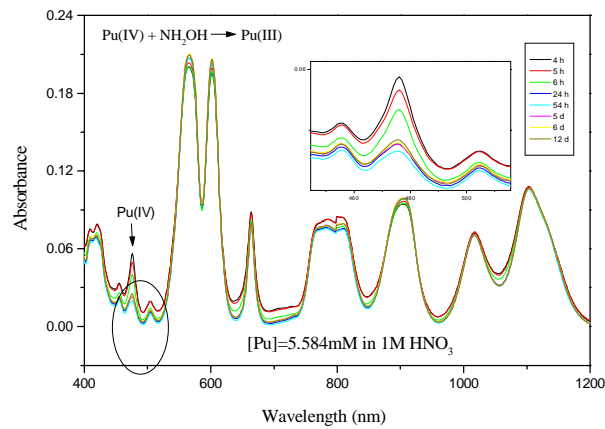


Fig. 2. The Spectral Changes of Pu(IV) and Pu(III) with Reaction Time.

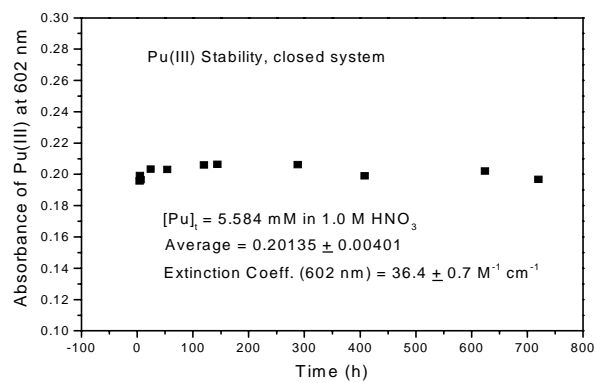


Fig. 3. The Changes of Absorbances for Pu(III) with Reaction Time.



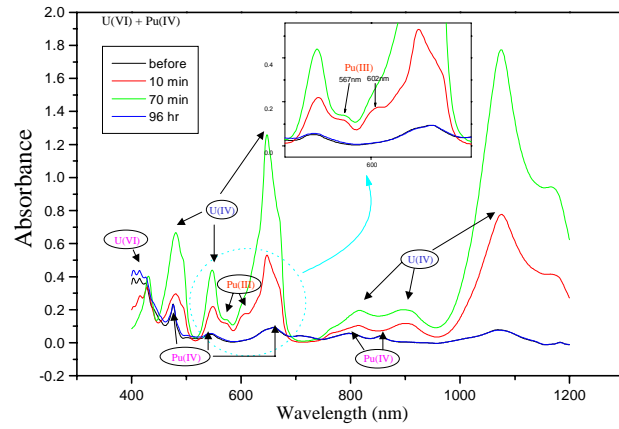


Fig. 4. The Spectral Changes of Pu(IV, III) and U(VI, IV) During the Photoreduction.

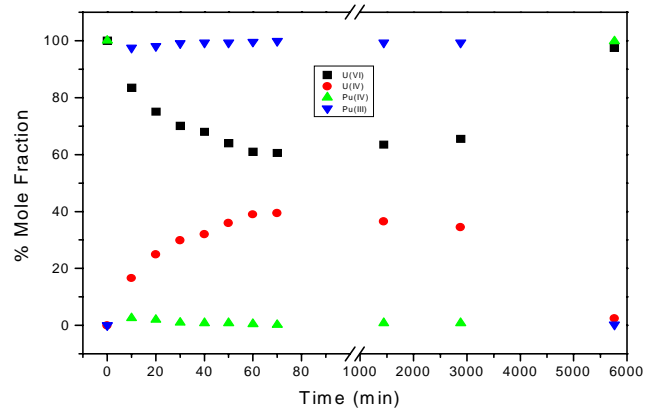


Fig. 5. Percentage of Mole Fraction for Pu(IV, III) and U(VI, IV) During the Photoreduction.

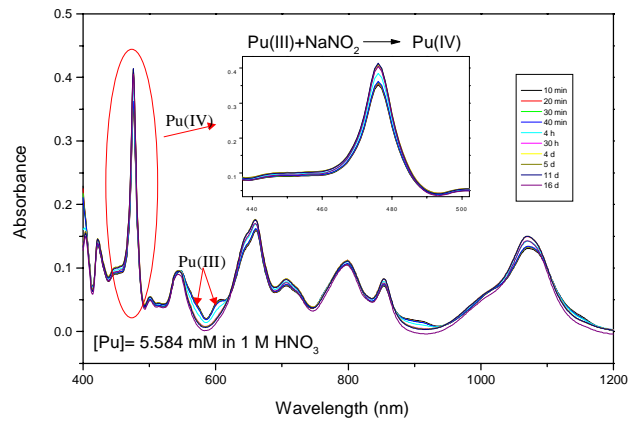


Fig. 6. The Spectral Changes for Pu(III)  $\rightarrow$  Pu(IV) Reaction with Time.

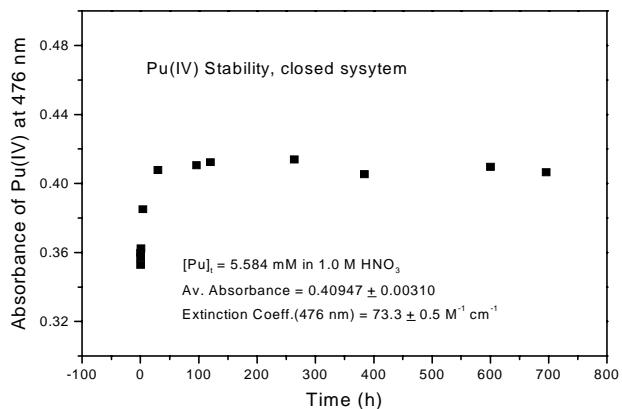


Fig. 7. The Changes of Absorbances for Pu(IV) with Reaction Time.

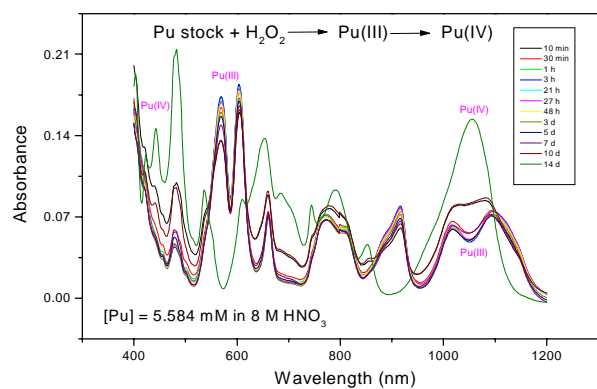


Fig. 8. The Spectral Changes of Pu(IV) Stock Solution by an Addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Reaction Time.

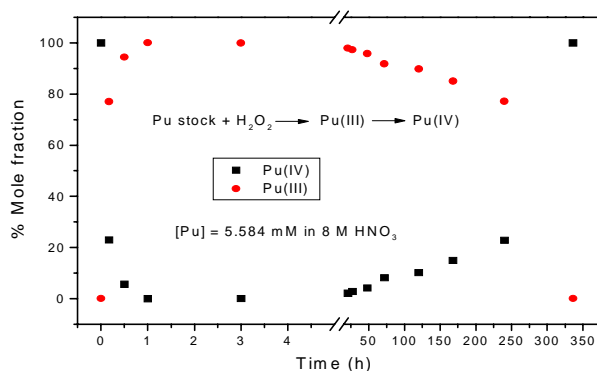


Fig. 9. Percentage of Mole Fraction for Pu(III) and Pu(IV) with Time after the Addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to Pu Stock Solution.

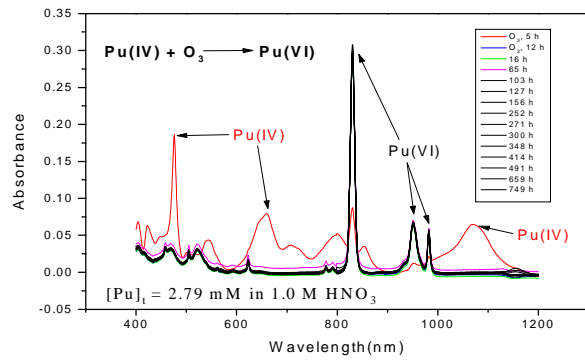


Fig. 10. The Spectral Changes for the Oxidation Reaction of Pu(IV) to Pu(VI) by  $O_3$ .

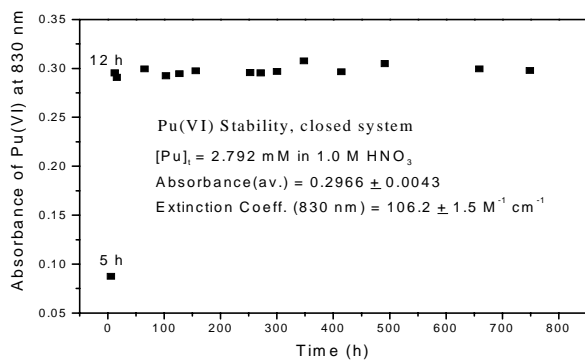


Fig. 11. The Changes of Absorbances for Pu(VI) with Reaction Time

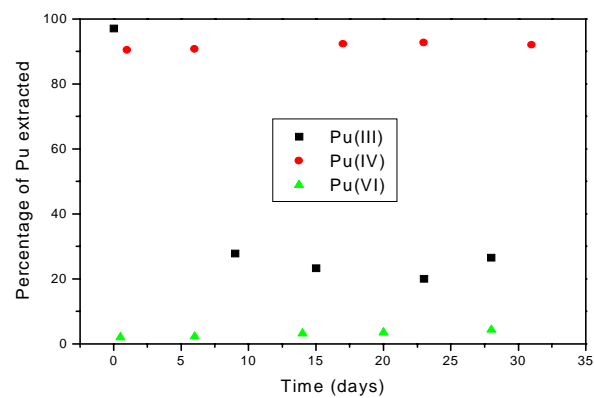


Fig. 12. Percentage of Pu Extracted by TTA/xylene at pH 0.6.

Table 1. Distribution coefficients and percentage of Pu extracted of Pu(III), Pu(IV), and Pu(VI) obtained from extraction with 0.5 M TTA/xylene at pH 0.6 and 0.5 M NaNO<sub>3</sub>.

Pu(III)			Pu(IV)			Pu(VI)		
Time (days)	Kd	% Pu extr.	Time (days)	Kd	% Pu extr.	Time (days)	Kd	% Pu extr.
0	31.9 ±2.70	97.0 ±5.79	1	9.39 ±0.30	90.4 ±2.04	0.5	0.02 ±0.00	1.96 ±0.14
9	0.38 ±0.02	27.8 ±0.78	6	9.80 ±0.52	90.7 ±3.43	6	0.02 ±0.00	2.20 ±0.15
15	0.30 ±0.01	23.3 ±0.77	17	11.9 ±0.55	92.3 ±3.00	14	0.03 ±0.00	3.18 ±0.08
23	0.25 ±0.01	19.9 ±0.52	23	12.7 ±1.01	92.7 ±5.23	20	0.04 ±0.00	3.44 ±0.07
28	0.36 ±0.01	26.5 ±0.74	31	11.5 ±0.61	92.0 ±3.47	28	0.05 ±0.00	4.37 ±0.08