

이온크로마토그래피를 이용한 산화수별 플루토늄의 분리

김 승 수* · 전 관 식 · 강 철 형

한국원자력연구소
(2000. 12. 28 접수)

Separation of Plutonium Oxidation States by Ion Chromatography

Seung Soo Kim, Kwan Sik Jun and Chul Hyung Kang

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong, Taejeon, Korea

(Received December 28, 2000)

요 약: 자연수에 존재할 가능성이 있는 Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} 상태의 플루토늄을 이온크로마토그래피로 분리하는 방법을 연구하였다. 각각 SiO^- , SiO-SO_3^- 작용기를 가진 이온교환체를 충전한 두 컬럼을 이용하는 방법과, Dionex사 AG11 컬럼에 oxalate/ HNO_3 용리액을 사용하여 IC로 분리하는 두 가지 방법을 시도하였다. 예비실험으로서 플루토늄과 화학적 성질이 유사하며 산화수가 안정한 Eu^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ , UO_2^{2+} 을 사용하여 분리조건을 얻었다. 이 분리조건을 플루토늄에 적용시켰을 때, SiO^- , SiO-SO_3^- 이온교환체를 이용한 방법은 산화수별 플루토늄을 성공적으로 분리할 수 있었다. 그러나 IC를 사용한 방법은 oxalate 용액에서 Pu^{3+} 가 쉽게 Pu^{4+} 로 산화되며, PuO_2^{2+} 도 PuO_2^+ 로 환원되어 분리가 곤란하였다.

Abstract: The ion chromatography for the separation of plutonium species which are suggested to be Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ and PuO_2^{2+} in natural water was studied. Two separation methods were performed; 1) two-column method containing each of SiO^- and SiO-SO_3^- cation exchanger, 2) IC with an AG11 column and the eluent of oxalate/nitric acid. Separation conditions for Eu^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ and UO_2^{2+} in place of plutonium species were acquired from preliminary tests. When these conditions were applied to separate the plutonium species, two-column method was separated them successfully. However, the IC method with oxalate eluent was difficult in the separation of plutonium species due to the change of Pu^{3+} and PuO_2^{2+} to Pu^{4+} and PuO_2^+ , respectively.

Key words: plutonium, separation, chromatography, ion exchanger, oxalate

1. 서 론

사용후핵연료 혹은 방사성폐기물을 안전하게 처분하기 위해서는 지하처분환경에서 각종 핵분열생성물 및 악티늄족 원소의 거동이 규명되어야 한다. 현재까지

세슘, 요오드와 같이 수용액 중에 쉽게 용해되거나 비 방사성원소로 대치하여 실험할 수 있는 핵분열생성물에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나, 우라늄을 제외한 악티늄족 원소의 거동에 대해서는 아직도 명확히 규명되지 않고 있다. 특히, 우라늄핵연료를 조사시켰을 때 악티늄족 원소중 가장 많이 생성되며 반감기가 긴 원소중의 하나인 플루토늄에 대한 연구는 많이 진행되지 않았는데, 그 이유는 플루토늄의 강한 독성과 용액의 매트릭스에 따라 그 성질이 다르기 때문이다. 또

* Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-8524 Fax : +82-(0)42-868-8584
E-mail : nsskim@kaeri.re.kr

한, 자연상태에서 용해도가 매우 낮아 검출하기가 어려운 점도 있다.¹

지하수의 pH와 산화환원 조건에 따라 자연중에 존재할 수 있는 플루토늄의 산화수는 3, 4, 5, 6가로서, 흡착성이 큰 3, 4가로 존재할 경우 5, 6가인 경우보다 처분매질에서 이동속도가 매우 느릴 수도 있다.² 따라서 플루토늄의 이동속도를 예측하기 위해서는 산화수별 정량이 선행되어야 한다.

산화수가 다른 플루토늄을 분리하는 방법으로는 TTA (thenoyltrifluoroacetone) 또는 DBM (dibenzoylmethane)을 이용한 용매추출법이 가장 많이 알려져 있다.^{3,5} 그러나 이 방법은 절차가 복잡하며 냉각시키거나 산(acid)을 가하는 중간과정에서 산화수가 변할 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 Gehmecker 등⁶이 사용한 양이온교환수지 방법으로 산화수별 플루토늄을 분리하는 방법을 검토하였으며, 보다 간편한 방법으로 oxalate를 용리액으로 사용하여 상용화된 음이온 컬럼으로 분리하는 크로마토그래피법을 개발하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용한 각종 시약은 Merck사 proanalysis 혹은 ultrapure 급을 사용하였으며, 증류수는 Milli-Q 초순수를 사용하였다. 양이온교환체 Si60 (SiO⁻ 작용기, LiChrosphere Si60, 15-25 μ m, Merck)과 SCX(SiO-SO₃⁻ 작용기, ISOLute™ SCX, 40-70 μ m, IST)는 이들 중에 포함된 불순물을 제거하기 위해서 0.1 M NaOH/15% H₂O₂, 증류수, 6.0 M HCl (Si60교환체) 혹은 0.5 M HCl (SCX교환체), 증류수, acetone, 증류수, 0.5 M HClO₄, 증류수 순으로 각각 세척한 후 0.01 M HClO₄ 용액에 넣어 차광된 곳에 보관하였다.

10⁻³-10⁻⁴ M 농도범위에서 조절된 플루토늄의 산화수를 확인하기 위하여 Cary 5E의 UV-Visible spectrometer를 사용하였다. 낮은 농도의 산화수별 플루토늄의 분리 및 분리된 플루토늄을 측정하기 위해서 사용한 기기는 Dionex사 ion-exchnage chromatograp (IC), Packard사 liquid scintillation counter (LSC), PE SCEX Elan 6000의 inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) 등이다.

2.2. 산화수별 플루토늄 용액의 조제

산화제 혹은 환원제를 플루토늄 용액에 가하거나 전기화학적 방법으로 산화수가 다른 플루토늄 용액을 조제하였다. 아르곤 분위기에서 1.0 M HClO₄ 매질에 녹아있는 Pu⁴⁺에 환원제로 과량의 ferrous sulfamate를 첨가하여 Pu³⁺ 용액을 조제하였으며, Pu⁴⁺는 NaNO₂를 첨가하여 안정화시켰다. PuO₂²⁺와 PuO₂⁺ 용액을 Fig. 1과 같은 W-형태의 전기화학셀에서 조제하였다. 0.1 M HClO₄ 매질에서 Pu³⁺ 용액을 전기셀에 넣은 후 작업전극과 상대전극사이에 2.0 V를 걸어줌으로서 PuO₂²⁺을 조제하였다.⁷ 이렇게 얻은 PuO₂²⁺ 용액의 일부를 취하여 NaOH로 pH를 3으로 조절한 후 두 전극사이에 -978 mV를 걸어주어 PuO₂⁺를 조제하였는데, 이 반응은 5분 이내에 진행되었다. 각 과정에서 얻은 산화수별 플루토늄의 생성물은 Cohen⁸이 얻은 UV-Visible 스펙트럼과 비교하여 확인하였다.

2.3. 예비분리실험

플루토늄은 독성이 강하며 산화수가 쉽게 변하여 실험하기가 어려우므로, 화학적 성질이 비슷하고 산화수가 안정한 원소로 대체하여 예비실험을 시도하였다. 즉, 플루토늄의 3, 4, 5, 6가를 각각 Eu³⁺, Th⁴⁺, NpO₂⁺, UO₂²⁺로 대체하여 실험하였다.⁹

위 원소들의 분리를 위하여 두 가지 방법을 시도하였는데, 첫째 방법은 양이온교환체를 충전한 두 개의 컬럼을 이용하는 방법으로 전체적인 흐름도를 Fig. 2

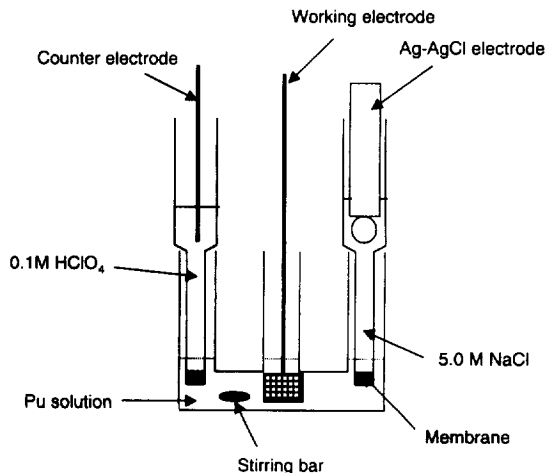


Fig. 1. Electrochemical cell for the preparation of PuO₂²⁺ and PuO₂⁺.

에 나타내었다. 세척한 Si60, SCX를 약 0.2 g씩 충전한 컬럼을 각각 1차, 2차 컬럼으로 하여 서로 연결한 후, 0.01 M HClO₄ 용액에 Eu³⁺, Th⁴⁺, NpO₂⁺, UO₂²⁺을 각각 100 ng/ml씩 혼합한 용액 0.5 ml를 1차 컬럼에 주입하였다. 그 후 두 컬럼을 분리하여 1차 컬럼을 5.0 M HCl로 세척하였으며, 2차 컬럼에는 적절한 농도의 산용액을 순서대로 흘려주어 흡착된 이온들을 탈착시켰다. 이때 탈착액들의 부피는 5 ml씩 사용하였으며, 분리된 이온의 정량은 LSC 또는 ICP-MS를 이용하였다.

둘째 방법으로는 기존의 상품화된 음이온컬럼 (AG11, Dionex Co.)을 이용하여 분리된 원소를 바로 ICP-MS로 검출하는 방법으로서 그 구성도를 Fig. 3

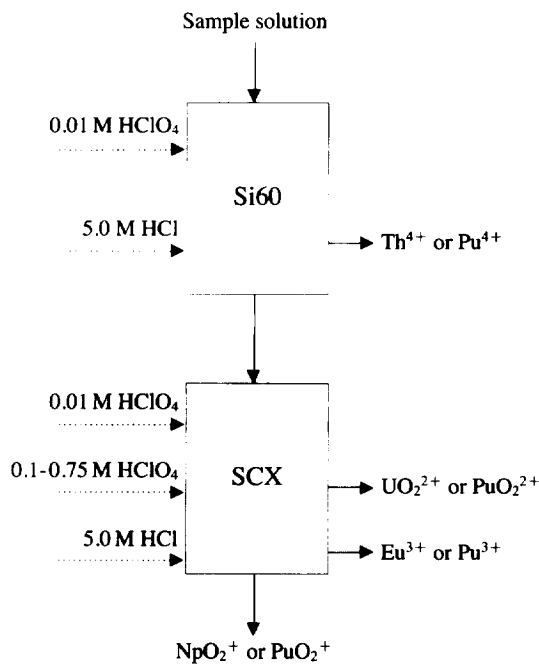


Fig. 2. Flow scheme in a two-column procedure.

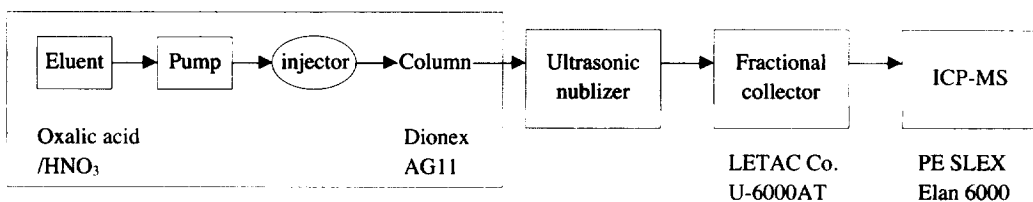


Fig. 3. Schematic diagram of IC/ICP-MS for the analysis of plutonium species.

에 나타내었다. 이 방법을 사용하면 10⁻⁸ M 정도의 플루토늄도 측정할 수 있는데, 기존의 UV-Visible spectroscopy를 이용한 방법보다 검출한계가 약 1/1,000 이하로 낮다. 용리액으로는 0.25 M oxalic acid에 질산의 농도를 변화시키면서 가하여 각 원소의 최적분리 조건을 구하였다.

2.4. 플루토늄 분리실험

Eu³⁺, Th⁴⁺, NpO₂⁺, UO₂²⁺을 이용한 예비실험에서 얻어진 두 종류의 분리조건을 이용하여 산화수가 각각 다른 플루토늄 시료에 적용하였다. 이 때 Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺, PuO₂²⁺의 완전한 분리를 위하여 탈착액의 농도 및 부피를 조절하였다. 특히, AG11 컬럼을 이용한 분리방법의 문제점을 확인하고자 용리액 oxalic acid에서 플루토늄 거동을 조사하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 양이온 컬럼을 이용한 분리

Si60과 SCX의 두 컬럼을 이용한 방법은 Eu³⁺, Th⁴⁺, NpO₂⁺, UO₂²⁺를 함유한 혼합용액 중 1차 Si60 컬럼에 전하수가 큰 Th⁴⁺만이 흡착되고 나머지 이온들은 용리되었다. 용리된 이온들중 Eu³⁺과 UO₂²⁺가 흡착력이 강한 2차 SCX 컬럼에서 흡착되며, NpO₂⁺은 두 컬럼 모두에 흡착되지 않고 곧바로 용리되었다. 그 후 흡착된 이온들을 적절한 산으로 탈착시킨 다음 탈착액을 분석하여 이온들의 분리를 확인하였다. 실제 처분장 지하수에서 플루토늄의 농도가 ICP-MS 검출한계 이하로 존재할 가능성도 있는데, 이 방법을 이용하면 교환체에 의하여 플루토늄을 측정가능한 농도로 농축시키는 효과도 얻을 수 있다.

2차 컬럼에 흡착된 UO₂²⁺와 Eu³⁺을 분리하기 위하여 Gehmecker가 사용한 탈착액 0.75 M HClO₄를 사용하였을 때 두 이온이 같이 탈착되었다. 따라서 두

원소의 분리를 위하여 HClO₄의 농도를 변화시키면서 실험한 결과 0.2-0.5 M 영역에서 좋은 분리능을 얻을 수 있었으며, 1.0 M의 H₃PO₄로는 Eu³⁺가 모두 탈착되지 않아 5.0 M HCl로 대체하였다. 또한, SCX 충전제를 정제없이 사용했을 경우 상당량의 NpO₂⁺이 0.01 M HClO₄ 용액으로 용리되지 않고 컬럼에 흡착되었다. 따라서 정제한 Si60, SCX 컬럼에 NpO₂⁺, UO₂²⁺, Eu³⁺, Th⁴⁺를 흡착시킨 후 각각 0.01 M HClO₄, 0.5 M HClO₄, 5.0 M HCl, 5.0 M HCl으로 탈착하였을 때 Table 1과 같이 좋은 결과를 얻을 수 있었다. Table 1에 나타낸 수치는 각각의 탈착액 중에 포함된 이온들의 백분율을 나타낸 값이다.

위에서 얻어진 조건으로 플루토늄 분리도 시도하였는데, SCX 컬럼에 흡착된 Pu³⁺과 PuO₂²⁺을 용리시키는 용액은 Eu³⁺과 UO₂²⁺의 경우와 달리 0.50 M HClO₄의 양을 15 ml로 증가시켰다. 왜냐하면 5 ml의 용리액으로 PuO₂²⁺가 모두 용리되지 않았으나, 0.60 M 이상의 농도에서는 Pu³⁺도 함께 용리되기 때문에

농도를 높이지 못하고 용리액의 부피를 증가시켰다 (Table 2).

3.2. 음이온컬럼을 이용한 분리

0.25 M oxalic acid에 질산의 농도를 변화시킨 용액을 용리액으로 사용하여 IC/ICP-MS 방법으로 얻어진 Eu³⁺, Th⁴⁺, NpO₂⁺, UO₂²⁺의 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다. 용리액 중의 oxalic acid는 금속이온과 화합물을 형성하고 질산의 농도가 용리속도를 조절한다. NpO₂⁺와 Eu³⁺을 순수한 oxalic acid 혹은 oxalic acid에 0.005 M 이하의 질산을 첨가한 용액을 용리액으로하여 일차적으로 분리한 후, 용리액을 0.25 M oxalic acid+0.17 M HNO₃으로 변환하여 나머지 Th⁴⁺과 UO₂²⁺을 분리하였다. 또한, 회수율을 측정하기 위하여 컬럼을 제거한 상태에서 얻어진 피크의 면적과 크로마토그램의 얻어진 면적을 비교한 결과 90% 이상의 회수율을 나타내었다.

Eu³⁺, Th⁴⁺, NpO₂⁺, UO₂²⁺을 갖고 얻어진 분리조건에 플루토늄을 적용시켰을 때 예상했던 것과 달리 Pu³⁺과 Pu⁴⁺의 분리된 피크가 나타나지 않았다. 이를 규명하기 위하여 10⁻⁴M의 Pu³⁺를 용리액에 녹여 UV-Visible spectrometer로 측정된 결과, 0.1 M HClO₄ 용액에서 550-630 nm 부근에 doublet으로 나타나는 Pu³⁺의 특성피크와 달리 Pu⁴⁺에 해당하는 480 nm에서 singlet 피크를 얻었다. Pu³⁺이 산화되는 원인을 알기 위하여 oxalic acid 용액 중에 Pu³⁺을 첨가하여 15 시간 대기중에 방치한 후 측정된 결과 Pu⁴⁺ 피크만이 나타났다. 또한, Pu³⁺ 산화를 막기 위하여 수 mg/L 이하의 산소농도를 갖는 아르곤분위기 glove box에서

Table 1. Results of separation for NpO₂⁺, UO₂²⁺, Eu³⁺ and Th⁴⁺ by a two-column method Unit: %

| Sample | Ion exchanger Eluent | Si60 and SCX | | SCX | | Si60 |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------|---------|------|
| | | 0.01 M HClO ₄ | 0.5 M HClO ₄ | 5 M HCl | 5 M HCl | |
| NpO ₂ ⁺ | | 95.9 | 3.1 | 0.8 | | 0.1 |
| UO ₂ ²⁺ | | 0.0 | 99.4 | 0.6 | | 0.0 |
| Eu ³⁺ | | 0.0 | 0.3 | 99.2 | | 0.5 |
| Th ⁴⁺ | | 0.0 | 0.0 | 2.4 | | 97.6 |

Table 2. Results of separation for plutonium species by a two-column method Unit: %

| Sample | Ion exchanger Eluent | Si60 and SCX | | SCX | | | Si60 | |
|--|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------|---------|
| | | 0.01 M HClO ₄ | 0.3 M HClO ₄ | 0.5 M HClO ₄ | 0.6 M HClO ₄ | 0.7 M HClO ₄ | 5 M HCl | 5 M HCl |
| Pu ⁴⁺ | | 1.4 | | 1.7 | | | 6.2 | 90.8 |
| Pu ³⁺ | | <0.1 | | 1.4 | | | 95.9 | 2.8 |
| | | <0.1 | 4.5 | 27.1 | <0.1 | 26.6 | 37.7 | 35.7 |
| PuO ₂ ²⁺ | | 0.1 | | 70.8 | | | 26.6 | 2.4 |
| | | 0 | | ^a 87.6 | | | 10.7 | 1.6 |
| ^b PuO ₂ ⁺ | | 80.5 | | 19.5 | | | | <0.1 |

^a 15 ml of eluent was used, contrary to 5 ml in other case.

^b PuO₂⁺ sample solution contains about 20% PuO₂²⁺.

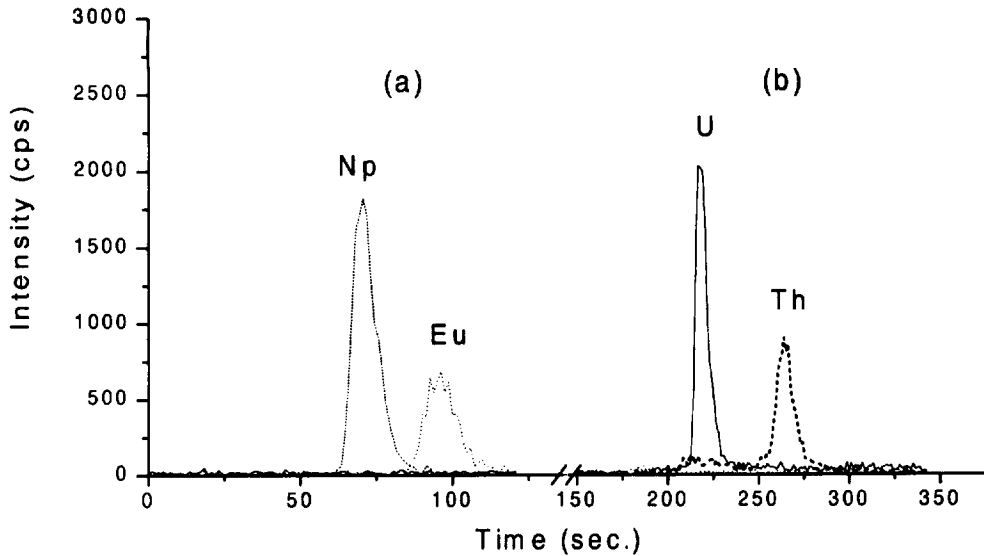


Fig. 4. Chromatogram of Eu^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^{2+} and UO_2^{2+} .

Sample : 1-5 ng/ml of Eu^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^{2+} and UO_2^{2+} in 0.005 M HNO_3 ; Eluents : (a) 0.25 M oxalic acid, (b) 0.25 M oxalic acid + 0.17 M HNO_3 ; Flow rate : 1 ml/min.; Column : Dionex AG11; Injection volume : 93 μl

시료를 준비하고 용리액도 아르곤으로 퍼징시킨 조건에서도 Pu^{4+} 의 피크가 검출되었다. 이러한 결과는 용액중 수 $\mu\text{g/L}$ 의 Pu^{3+} 이 소량의 산소에 의해서도 Pu^{4+} 로 산화되는 것으로 생각된다. Gel'man¹⁰는 Pu^{3+} -oxalate 화합물이 대기에 의해 매우 빨리 산화되므로 $\text{Pu}(\text{HC}_2\text{O}_4)_4^-$, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 와 같은 Pu^{3+} -oxalate 이온이 산소가 없거나 hydrazine 혹은 sodium formaldehyde sulfoxylate와 같은 강환원제가 첨가된 용액에서만 존재할 수 있다고 주장하였다. 보충실험으로서 사용한 용리액과 같은 pH 1 이하인 조건에서 질산의 영향은 없는 것으로 판명되었다. 다만, Pu^{3+} 용액에 환원제로서 ferrous sulfamate를 첨가한 경우에는 순수한 Pu^{3+} 의 피크를 얻을 수 있었으나, 이러한 환원제는 궁극적으로 산화수별 플루토늄의 정량을 위하여 적용할 실제 시료에 첨가하기가 곤란하다.

PuO_2^{2+} 의 경우도 oxalic acid와 반응하여 $\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 화합물을 형성하여 순수한 oxalic acid로 용리되지 않을 것으로 예상하였으나, PuO_2^{2+} 와 같이 순수한 oxalic acid로 용리되었다. 이러한 현상은 PuO_2^{2+} 가 oxalic acid와 반응하여 산화수가 변화함을 의미한다. 따라서 플루토늄의 산화수에 따른 분리를 위하여 oxalic acid를 사용하는 방법은 Pu^{3+} 와 Pu^{4+} , PuO_2^-

와 PuO_2^{2+} 의 두 그룹으로 분리하는 가능하나 모든 산화수의 플루토늄 분리에 적용하기 어려울 것으로 생각된다.

4. 결 론

정제한 Si60과 SCX 양이온교환체를 각각 충전한 컬럼을 1차, 2차 컬럼으로 사용하여 플루토늄을 산화수별로 분리할 수 있었다. 0.01 M HClO_4 에 용해한 Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} 중 Pu^{4+} 는 1차 컬럼에, PuO_2^{2+} 와 Pu^{3+} 는 2차 컬럼에 흡착되었으며, PuO_2^+ 는 두 컬럼에 흡착되지 않고 바로 용리되었다. 흡착후 2차 컬럼에 0.5 M HClO_4 , 5 M HCl 순으로 흘려주었을 때 PuO_2^{2+} 와 Pu^{3+} 이 순서대로 탈착되었으며, 1차 컬럼의 Pu^{4+} 을 5 M HCl 로 탈착시켰다. 그러나 AG11 음이온 컬럼을 이용한 방법은 0.25 M oxalic acid를 용리액으로 할 경우 Pu^{3+} 와 Pu^{4+} , PuO_2^+ 와 PuO_2^{2+} 두 그룹으로 밖에 분리할 수 없었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 과학기술부의 원자력연구개발

사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. Kudo, *Radichim. Acta*, **82**, 159 (1998).
2. B. Allard and J. Rydberg, "Behavior of plutonium in natural waters" in: *Plutonium chemistry*, American Chemical Society Symposium Series 216, Washington, U.S.A. p 275, 1983.
3. G. R. Choppin, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **147**(1), 109 (1991).
4. B. Grambow, A. Loida, L. Kahl and W. Lutze, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **353**, 39 (1995).
5. M. P. Neu and D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 251 (1994).
6. H. Gehmecker, N. Trautmann and G. Herrmann, *Radiochim. Acta*, **40**, 81 (1986).
7. D. A. Bennett, "Stability Constants Important to the Understanding of Plutonium in Environmental Waters-Hydroxy and Carbonate Complexation of PuO_2^+ ", LBL-28963, Ph. D. Thesis, Department of Chemistry University of California, Berkeley, U.S.A., 1990.
8. D. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 211 (1961).
9. G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, **85**, 89 (1999).
10. A. D. Gel'man, N. N. Matorina and A. I. Moskvin, in *Soviet Research on lanthanide and actinide elements, 1949-1957. Part I, Basic Chemistry*, 83-86, Consultants Bureau, Inc., New York, 1962.