

2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Neptunium의 추출거동에 미치는 추출제 Tri-n-Octyl Amine의
방사선 분해생성물, 희석제 및 산화-환원제의 영향

Effect of Radiolysis Product of Tri-n-Octyl Amine, Diluent and Redox
Agent on the Extraction Behavior of Neptunium

양한범, 이일희

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Tri-n-Octyl Amine (TOA)을 한국 원자력연구소의 방사선 조사시설에서 ^{60}Co (95,000 Ci) 방사선 조사선원으로 방사선흡수선량이 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ rad 되도록 조사하여, TOA농도와 TOA에 함유되어 있는 방사선 분해생성물인 DOA(Di-Octyl Amine), MOA (Mono-Octyl Amine)의 농도를 액체 크로마토 그래피/질량분석기로 분석하였다. 질산수용액에서 방사성동위원소인 ^{237}Np 를 사용하여 TOA 및 방사선 분해생성물이 Np 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 질산수용액에서 Np 추출에 미치는 TOA 및 방사선 분해생성물 (DOA, MOA) 영향, 질산농도의 영향, 산화제($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 및 환원제($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$)의 영향 그리고 몇 가지 희석제 영향에 대해 고찰하였다.

Abstract

In the present study, tri-n-octyl amine (TOA) was exposed to gamma rays from a ^{60}Co source (95,000 Ci) in the range of $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ rad and the concentration of TOA and the yields of the degradation products (DOA, MOA) were determined by the liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) method. Another study was carried out to evaluate the effects of tri-n-octyl amine (TOA), the radiolysis products (DOA, MOA), nitric acid concentration, oxidant($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), reductant ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), and several diluents on the solvent extraction of neptunium in the nitric acid solution.

1. 서론

Tri-n-Octyl Amine(TOA)와 같은 삼차아민은 추출공정의 질산매질에서 Plutonium 또는 Technetium과 같은 특정 원소에 대한 선택성을 나타내므로 관심을 끌고 있다. 아민 추출제는 이온의 운반을 의미하는 음이온 교환반응 또는 중성화학종의 운반을 의미하는 첨가생성물 형성반응을 하는 것으로 표시할 수 있다. 대부분의 아민 추출계에서 평형 반응 시간은 수용상에서 간섭 화학종과 재분배를 일으키는 일부 추출계를 제외하고는 비교적 빠른 편으로 알려져 있다. 긴 사슬을 가진 삼차아민 염은 수용액과 상호 섞이지 않는 여러

까지 다양한 유기용매에 대하여 용해되는 성질을 가지고 있다. 이와 같은 성질의 긴 사슬을 가진 삼차아민은 산성용액에서 산뿐만 아니라 금속원소들을 추출할 수 있다. 예를 들면, Methyl dioctylamine을 사염화탄소에 용해시킨 추출제로 수용액에 용해되어 있는 다양한 약산과 강산들을 추출하였으며, tri-iso-octyl amine으로 염산수용액에 함유되어 있는 plutonium(VI)을 추출하기도 하였다. 그러나 고분자량의 아민이 가장 중요한 하게 활용된 경우는 황산과 염산용액 매질로부터 uranium 추출에 적용한 경우를 들 수 있다. 고분자량의 사차 아민으로 질산용액에 존재하는 uranium, plutonium(IV)을 추출하였다 [1]. 본 연구팀에서는 고준위 방사성폐기물이 자연환경과 인간에 미치는 영향을 최소화하고 재활용하기 위한 장반감기 핵종 (long lived radionuclide)의 분리 및 회수 연구를 수행하고 있으며, 분리방법으로는 이온교환법, 용매추출법에 대한 연구를 진행하고 있다. 용매추출방법에서는 유기인산 계열의 추출제인 TBP (tributyl phosphate), DEHPA (di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid)를 사용하여 actinide 원소와 lanthanide 원소의 상호 분리연구를 수행하고 있다 [2-3]. 연구중인 추출공정중 하나로 30% TBP를 사용하여 방사성폐액으로부터 Tc, Np, U만을 선택적으로 공추출 시키는 연구를 수행하고 있다. 그러나 Tc를 효과적으로 추출하기 위해서는 30% TBP와 TOA(tri-n-octyl amine)를 혼합한 추출제를 사용하는 경우 가장 효과적임을 발표한 바 있다[4]. 그리고 장반감기 핵종 분리공정에서 취급하는 방사성폐액은 일반적으로 방사능준위가 매우 높기 때문에 공정에 사용되는 유기추출제의 방사선 분해(radiolysis)가 일어나게 되고 이로부터 생성된 여러 가지 분해생성물은 분리공정의 효율을 저하시키는 작용을 한다. 예를 들면 TBP의 방사 분해로 생성되는 DBP는 U 및 Zr 과 착화합물을 형성하여 TBP와 희석제 용액 중에 안정한 화합물 형태로 존재하게 되며 따라서 U과 Zr이 완전하게 분리되지 않는다. 방사선 분해는 유기추출제 뿐만 아니라 함께 사용되는 희석제에 관하여서도 일어나게 된다. 따라서 실제 공정에서는 일정 주기로 용매추출제를 세척하여 일정 순도를 유지토록 하고 있다. 용매추출 공정에 사용되는 추출제 TBP에 대한 방사선 분해생성물이 Np(V)의 용매추출에 미치는 영향에 대해서는 이미 발표한바 있다 [5]. 따라서 TOA와 DOA를 중심으로 질산매질에서 neptunium 추출 거동에 미치는 방사선분해 생성물의 영향, 희석제의 영향, 산화 및 환원제의 영향에 연구가 추가로 필요하다.

본 논문에서는 actinide 원소중의 하나인 neptunium의 질산용액에서 TOA 추출제로 추출할 때 나타나는 추출거동에 대하여 서술하였다. 실험 내용은 추출제 TOA의 고방사선 분위기에서의 방사선 분해에 의해 생성된 분해생성물의 HPLC/MS에 의한 정량분석, TOA 분해생성물인 DOA, MOA가 Np의 추출에 미치는 영향, 질산수용액에서 TOA 및 DOA의 제 3상 형성에 결정적인 영향을 미치는 희석제의 영향, 그리고 Np의 산화 및 환원이 추출에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

TOA (>98%), DOA (>98%), MOA (>99%), 1,2,4-trimethylbenzene (TMB), octanol은 Aldrich, K₂Cr₂O₇, Xylene, Tri-n-butyl phosphate, dodecane, HNO₃는 Merck, benzen, Toluene, K₂S₂O₅는 Junsei, n-Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphin oxide (CMPO)는 Elchrom 사, Cocktail solvent (Ultima Gold AB)는 Packard 시약, 방사성동위원소 ⁹⁹Tc, ²³⁷Np는 영국의 AEA

Technology 제품을 사용하였다.

2.3 Np(V) 용액제조 [5]

^{237}Np (영국의 AEA Technology Co.)을 0.2M CMPO와 0.5M TBP 혼합용매를 추출제로 사용하여 추출이 잘되는 Np(IV)와 Np(VI)를 제거하고 수용상에 남아있는 Np(V)을 취하여 다시 0.5M CMPO와 0.5M TBP 혼합용매를 추출제로 추출하였다. 그리고 Np(V)의 수용액에 남아 있을 미량의 0.5M CMPO와 0.5M TBP를 제거하기 위하여 순수한 dodecane 용매를 사용하여 Np(V)의 수용액을 세척하였다. 이와 같은 방법으로 만든 Np(V) 용액의 산화상태를 분석한 결과 Np(V) 순도는 99% 이었다.

2.3 기기

본 추출실험에 사용한 진탕기는 온도 및 시간 조절이 가능한 Jeio Tech사의 모델 SI-900R을 사용하였다. Liquid chromatography/mass spectrometer (Hewlett-Packard 1100 series), 방사성 동위원소는 Liquid Scintillation analyzer (Packard, 모델 2500 A/B), TOA의 방사선 분해생성물은 Liquid chromatography/mass spectrometer는 Hewlett-Packard의 1100 series로 분석하였다.

2.4 TOA의 ^{60}Co γ -선 조사

TOA는 시약급 시약을 60ml 씩 취한 다음 동일한 조건에서 조사선량이 1×10^4 rad, 1×10^5 rad, 1×10^6 rad, 1×10^7 rad, 1×10^8 rad 조사하였다. 방사선 조사선원은 ^{60}Co (95,000 Ci)을 사용하였으며, 조사선량은 일반적인 조사 대상인 추출제들의 피로화 되는 값 (threshold level)이 약 1×10^8 rad 이상인 점을 고려하여 이를 기준으로 최대 1×10^8 rad 까지 상온의 공기분위기 상태에서 조사하였다.

2.5 추출제의 전처리

TOA, DOA 및 MOA 추출제는 추출실험에서 사용하기 전에 실험조건과 동일한 농도의 질산용액 및 산화-환원제와 1:1의 부피비로 전처리(pre-equilibrium) 한 후 사용하여 TOA, DOA 및 MOA의 질산추출로 인한 영향을 배제시켰다.

2.6 실험방법

실험조건에 의거하여 전처리 시킨 추출제 1.5mL과 질산용액 또는 질산용액에 산화제 또는 환원제가 함유된 질산용액을 1.5mL를 8mL 용량의 유리용기에 취한 다음 온도 및 시간조절이 가능한 진탕기로 평형이 될 때까지 30분간 진탕시킨 후 완전히 수용상과 유기상의 상분리가 일어나도록 1시간정도 방치하였다. 상 분리된 유기상과 수용상에서 0.5mL 씩을 LSC 분석용 플라스틱 바이알에 취하고 cocktail 용매 (Ultima Gold)를 넣고 10분간 진탕시킨 후 Liquid Scintillation analyzer (Packard, 모델 2500 A/B)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TOA 및 분해생성물 분석

(1) TOA- LC/MS 분석조건

분석기와 액체크로마토그래피의 기본적인 측정조건은 Table 1과 같으며, 사용한 용리액은 Methanol : H₂O(50 mmol CH₃COONH₄) = 85 : 15 비율의 혼합용액을 사용하였다. 그리고 분리관은 Phenomenex LUNA-C₁₈ (4.6 mm x 25 cm)를 사용하여 분리된 성분은 ESI로 측정하여 분자량을 확인하였다.

Table 1. Liquid chromatography/mass spectrometer condition of the determination of DOA in γ -irradiated TOA solvent

System	Hewlett-Packard 1100 series
Analytical column	Phenomenex LUNA-C ₁₈ (4.6 mm x 25 cm)
Eluent	Methanol : H ₂ O(50 mmol CH ₃ COONH ₄) = 85:15
Flow rate	0.7 ml/min
Ionization mode	ESI positive
Fragmentor voltage	100 V
Drying gas flow	10 L/min
Drying gas Temp.	350 °C
Drying gas pressure	40 psi

(2) TOA, DOA 및 MOA의 액체 크로마토그램

TOA, DOA 및 MOA 모의시료에 대한 머무름 거동과 상호분리 및 정성분석은 앞에서 기술한 LG-MS 분석방법으로 Phenomenex LUNA-C₁₈ 컬럼에서 MeOH/H₂O(50 mmol CH₃COONH₄)를 이동상으로 하여 측정한 크로마토그램은 Fig. 1과 같다. 80/15 용리액에서 이들의 분리가 가장 효율적이었으며, 분리펄크가 나타나는 시간은 TOA는 16.6분 DOA는 4.3분, 그리고 MOA는 2.7분이었다. Fig. 1의 TOA, DOA 및 MOA에 대한 각각의 화합물에 대한 확인은 API-ES 질량분석 스펙트럼에서 ion cluster(m/z)을 측정하여 확인하였다(Table 2).

(3) TOA 분해생성물 정량분석

TOA 시료를 감마방사선의 흡수선량이 1×10^4 , 1×10^5 , 1×10^6 , 1×10^7 , 1×10^8 rad 가 되도록 조사한 다음 LG-MS 분석방법으로 Phenomenex LUNA-C₁₈ 컬럼에서 MeOH/H₂O (50 mmol CH₃COONH₄)를 이동상으로 하여 TOA, DOA 및 MOA의 머무름 거동은 측정한 결과 중 대표적인 액체 크로마토그램은 Fig. 2와 같다. TOA, DOA 및 MOA에 대한 각각의 화합물에 대한 확인은 API-ES 질량분석 스펙트럼에서 ion cluster(m/z)을 측정하여 확인하였다.

98% TOA를 γ -방사선(선원: ⁶⁰Co)으로 방사선 흡수선량이 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ rad 되도록 조사시킨 후 TOA, DOA 및 MOA를 앞에서 기술한 LC-MS 분석법으로 정량분석한 결

과를 Table 3에 수록하였다. 정량분석한 결과를 보면 1×10^4 rad에서 TOA의 0.5%가 분해되었으며, 1×10^8 rad 에서는 TOA의 9.4%가 분해되었다. 이와같은 분해율은 유기인산 용매인 TBP 분해율과는 비슷하고 DEHPA 분해율 보다는 높았다.

Table 2. Assignment of detected MOA, DOA and TOA in the API-ES mass spectra

Analyte	Retention time(min)	Ion cluster(m/z)	Assignment
MOA	2.7	130	$M^+ + H$
DOA	4.3	242	$M^+ + H$
TOA	16.6	354	$M^+ + H$

Table 3. Determination of TOA, DOA and MOA in γ -irradiated TOA

Compound \ rad	rad				
	1×10^4	1×10^5	1×10^6	1×10^7	1×10^8
TOA, (%)	97.5	97.2	93.1	89.5	88.6
DOA, (%)	0.32	0.34	0.35	0.66	2.69
MOA, (%)	0.16	0.18	0.14	0.15	0.17

* TOA: 98%, Irradiation source: ^{60}Co , Absorbed dose unit: rad

3.2 HNO₃ 농도 영향

Fig. 3은 방사선 조사를 시키지 않은 0.01M TOA/(dodecane+10% octanol), 0.01M DOA/(dodecane+10% octanol) 및 0.01M MOA / (dodecane+10% octanol) 추출제로 0.1M ~ 3M HNO₃ 용액에서 산화제로 0.001M K₂Cr₂O₇를 사용하여 Np과 Tc의 추출율을 도시한 그림이다. 실험에 사용한 TOA, DOA 및 MOA는 실험조건과 동일한 농도의 질산용액 및 0.001M K₂Cr₂O₇를 사용하여, Org/Aq = 1/1 부피비로 선평형(pre-equilibrium) 시킨 다음 실험하였다. 산화제 K₂Cr₂O₇는 표준환원 전위가 1.33(SHE)로 Np(V)을 빠르게 Np(VI)으로 산화시키며[4], 아민에 대한 추출율은 Np(V) < Np(VI)로 알려져 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Np의 경우 TOA, DOA 및 MOA 추출제에 대하여 수용상의 질산농도가 증가할수록 Np의 추출율도 증가하였으며, 0.1M HNO₃ 일 때 0.07%, 0.5M HNO₃ 일 때 0.08%, 1M HNO₃ 일 때 0.9%, 2M HNO₃ 일 때 6.0%, 3M HNO₃ 일 때 15.2%의 Np이 추출되었다. 그러나 Tc의 경우는 TOA, DOA 및 MOA 추출제에 대하여 수용상의 질산농도가 증가할수록 Tc의 추출율은 감소하였으며[6], 0.1M HNO₃ 일 때 72.0%, 0.5M HNO₃ 일 때 35.6%, 1M HNO₃ 일 때 20.0%, 2M HNO₃ 일 때 8.3%, 3M HNO₃ 일 때 4.0%의 Tc가 추출되었다. TOA 추출제에 대하여 Np와 Tc의 상호분리계수(S.C=Separation Factor)를 $S.C = D_1/D_2$ 식을 이용하여 계산하여 보면, 질산농도 0.1M에서 $SC_{Tc/Np} = 2.58/0.0007 = 3685$, 질산농도 0.5M에서 $SC_{Tc/Np} = 0.55/0.0008 = 687$ 을 얻었다.

3.3 TOA의 방사선 조사의 영향

Fig. 4는 방사선 미조사 TOA와 ^{60}Co γ -선으로 조사시켜 얻은 TOA로 만든 0.01M TOA/ C_6H_6 를 동일한 농도의 질산용액 및 0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 를 사용하여, Org/Aq = 1/1 부피비로 선평형(pre-equilibrium) 시킨 다음 Np 추출실험 결과를 도시한 그림이다. Fig. 4에서 보는바와 같이 동일한 실험조건에서 미조사한 0.01M TOA/ C_6H_6 이 3M HNO_3 일 때 Np 추출율이 42.1%인데 반하여 ^{60}Co γ -선으로 조사시킨 TOA의 흡수선량 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ rad 일때는 Np 추출율의 변화가 미미하였으나, 1×10^7 rad 조사 TOA 부터 Np 추출율이 증가하면서 1×10^8 rad에서는 Np 추출율이 37.4%까지 감소하는 현상을 나타내었다. 따라서 본 실험조건에서는 3.0M HNO_3 에서 방사선 흡수선량이 1×10^8 rad 일 경우에 미조사 TOA의 경우보다 Np 추출율이 약 4.7% 감소하였다. 이와같은 현상을 조사하기 위하여 TOA와 DOA의 Np 추출율에 대한 실험으로부터 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. Fig. 5는 0.1M - 3M 질산수용액에서 Np의 산화제로 0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 를 사용하여 Np를 방사선 미조사한 0.01M TOA/TMB와 0.01M DOA/TMB 추출제로 추출한 결과를 도시한 그림이다. 이와 같은 실험결과로부터 TOA의 방사선 분해 TOA의 농도는 감소하고 TOA의 방사선분해로 생성된 DOA가 Np 추출율이 본 실험조건에서 0.7% 미만으로 TOA 비하여 현저히 떨어진다는 사실을 알 수 있다. 그리고 MOA 추출제의 Np 추출율은 DOA 추출제보다 더 작았으며, 또한 MOA를 0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 가 함유되어 있는 질산용액으로 선평형(pre-equilibrium) 시킬때 침전물 형성과 같은 현상이 육안관찰되는 것으로 보아 MOA와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 가 침전물형태의 화합물을 형성한다고 판단되어진다. EK라서 DOA와 MOA의 Np 추출 거동에 대한 실험결과를 고려하여 불때 방사선분해로 인한 TOA 농도 감소가 Np 추출율 감소의 원인으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

3.4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 영향

Fig. 6은 0.1M - 3M 질산수용액에서 Np의 산화제로 0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 를 사용하여 Np(V)을 Np(VI)로 산화시켜 0.01M TOA/TMB 추출제로 추출한 결과를 도시한 그림이다. Np(V)의 추출율은 1% 미만이었으나 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 를 사용하여 Np(V)을 Np(VI)로 산화시켜 추출할 경우 Np(VI) 추출율은 약 60%까지 증가하였다. Np의 산화상태에 따라 TOA에 의한 Np 추출율의 순서는 Np(V) < Np(IV) << Np(VI)의 순서로 나타났다.

3.5 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 의 영향

0.1M ~ 3M 질산수용액에서 Technetium을 Tc^{4+} 로 환원시키기 위한 환원제로 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 를 사용한 조건에서[7], 추출제 0.01M TOA/TMB로 Np 추출한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Np(IV) 추출율이 적게 나타나는 원인으로는 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 이 Np(V) \rightarrow Np(IV)으로 환원시키는 역할을 못하고 있다고 판단된다. 따라서 Tc^{4+} 로 환원시킬 목적이 아니라 Np만을 환원시킬 목적이라면 ferrous sulphamate와 같은 보다 강력한 환원제를 사용하는 방법을 고려해 볼 수 있다.

3.6 희석제의 영향

Fig. 7은 0.01M TOA 추출제에 지방족 화합물 희석제인 dodecane과 10% octanol 혼합 희석제, 그리고 방향족 화합물 희석제인 benzene (C_6H_6) 희석제와 benzene 고리에 methyl 기가 1개 2개 및 3개 달린 toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), xylene

($C_6H_4(CH_3)_2$) 및 1,2,4-trimethylbenzene (TMB, $C_6H_3(CH_3)_3$)를 사용하여 0.1M - 3M HNO_3 용액에서 Np 산화제로 0.001M $K_2Cr_2O_7$ 를 사용하여 TOA로 추출할 때, Np 추출거동에 미치는 희석제 영향에 대한 실험결과를 도시한 그림이다. Np 추출율에 미치는 희석제의 영향을 살펴보면 지방족 화합물의 희석제 보다는 방향족 화합물의 희석제를 사용하였을 경우 Np 추출율이 크게 나타났으며, 방향족 화합물의 희석제중에서는 benzene < toluene < $C_6H_4(CH_3)_2$ < TMB의 순서로 Np 의 추출율이 높게 나타났다. Fig. 8은 0.1M - 3M HNO_3 용액에서 Np 환원제로 0.001M $K_2S_2O_5$ 를 사용하여 TOA로 추출할 때, Np 추출거동에 미치는 희석제 영향에 대한 실험결과를 도시한 그림이다. Np 산화제로 0.001M $K_2Cr_2O_7$ 를 사용하여 TOA로 추출한 실험결과에서 나타난 희석제의 일정한 경향이 나타나지 않았다. 이와같은 실험결과는 Np 환원제로 사용한 0.001M $K_2S_2O_5$ 에 의한 $Np(IV)$ 환원 효과가 제대로 나타나지 않은 결과로 생각된다. 질산 수용액에서 TOA는 지방족 화합물의 희석제인 dodecane에 대하여 제 3상을 형성하므로 0.01M TOA에 대하여 10% 1-octanol을 modifier로 dodecane 희석제에 첨가하여 혼합하여 사용할 경우 본 실험 조건에서는 제 3상이 형성되지 않았다. 그리고 방향족 희석제인 경우에는 TOA 아민 추출제와 질산매질에서 제 3상이 형성되지 않았다. 실험에 사용한 희석제에 대한 dielectric constant(ϵ), dipole moment(μ), solubility parameter(δ) 등 몇가지 물리-화학적 성질은 Table 4와 같다[8]. 희석제가 동일한 추출능을 나타낸다면 비등점이 클수록 장점이 될 수 있다.

Table 4. Some physico-chemical properties of diluents

Diluent	Boiling poin, °C	ϵ	μ	δ
1. Benzene	80.0	2.28	0	9.1
2. Toluene	110.6	2.38	0.39	8.9
3. m-Xylene	139	2.37	0.39	8.8
4. 1,2,4-trimethyl benzene	169	2.37	0	-
5. n-dodecane	369	2.01	0	-

3. 7 TOA 농도 영향

Fig 9는 7M HNO_3 수용액에서 TOA/TMB의 농도를 0.1M ~ 0.5M까지 변화시켜 추출 실험한 결과를 Np 의 분배계수(D) 대 [TOA]에 대하여 도시한 그림이다. 7M HNO_3 수용액에서 실험한 이유는 질산농도가 높을수록 Np 은 $Np(VI)$ 존재비율이 증가하여 7M HNO_3 수용액에서 Np 의 산화상태는 90% 이상 $Np(VI)$ 로 존재한다고 보고되어 있다 [9]. TOA 농도가 증가할수록 $Np(VI)$ 의 분배계수도 증가하면서, [TOA]에 대한 Np 의 분배계수(D)는 직선 형태를 나타냈으며 이때 직선의 기울기는 약 0.93으로서 1에 가까운 값을 얻었다. 질산 매질에서 TOA에 의한 $Np(VI)$ 의 추출 반응식을 간단히 표시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이때 Np(VI)의 평형상수 K와 분배비(D)는 다음식으로 표시된다.

$$K = \frac{[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{TOA}]_{\text{org.}}}{[\text{NpO}_2^{2+}] [\text{NO}_3^-]^4 [\text{TOA}]^n}$$

$$D = \frac{[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{TOA}]_{\text{org.}}}{[\text{NpO}_2^{2+}]_{\text{aq.}}}$$

평형상수 K 식에 분배비, D를 대입하면

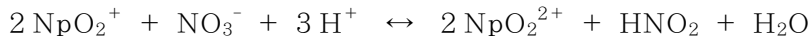
$$K = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]^4 [\text{TOA}]^n}$$

즉, $\log D = n \log \{\text{TOA}\}_{\text{org.}} + \text{const.}$

Fig. 9에서 $\log D$ 대 $\log [\text{TOA}]$ 의 기울기가 0.93으로서 1에 가까우므로 Np(VI)에 용매화 되는 TOA의 수, $n = 1$ 이라 판단되므로 위에서 언급한 TOA에 의한 Np(VI)의 추출 반응식을 다시 쓰면 Np(VI) 추출 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이상과 같은 실험결과는 본 실험조건과는 상이하지만 Keder[10] 등이 발표한 본 실험결과와 비교하여 보면 Np(IV), Np(V) 및 Np(VI)에 대한 금속착물과 결합하는 TOA의 분자수는 각각 2와 1, 그리고 1 ~ 2라고 발표하였다. 따라서 본 실험에서 Np(VI)과 결합하는 TOA 수가 1이라는 측면에서는 일치하고 있다. 여기서 고려해야할 사항을 고찰하여 보면 질산농도 변화에 따른 Np의 산화상태 변화, 질산농도 변화에 대한 TOA의 질산 추출 및 자유 TOA 농도변화 그리고 Np 산화상태에 다른 TOA에 대한 추출을 변화 등을 생각할 수 있다. Np이 질산농도에 따라서 추출율이 증가하는 현상은 질산용액에서의 Np은 산화상태가 변화되는 특이한 거동을 나타내며, 또한 산화상태에 따라서 TOA 추출체에 의한 Np의 추출율이 크게 달라지는 현상으로 해석할 수 있다. 질산용액중의 Np의 가장 중요한 반응으로는 첫째, 질산과 아질산의 농도가 Np의 산화상태에 큰 영향을 미치는 아질산에 의한 산화환원 반응과 불균등화 반응이다. 아질산에 의한 NpO_2^+ 의 산화반응은 다음과 같이 진행된다. 아질산에 의한 Np(V) \leftrightarrow Np(VI)의 산화환원 반응에서 아질산의 농도는 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 정도만 되어도 산화환원 반응을 무시할 수 없을 정도로 반응이 잘 일어난다[11].



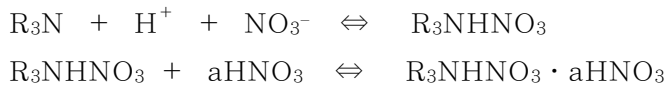
두 번째로 Np(IV), Np(V), Np(VI) 사이에는 다음과 같은 불균등화 반응(disproportionation reaction)이 일어난다.



Np^{4+} 는 환원제로 존재하거나 다른 원자의 Np과 평형을 이룰때만 안정하며,

NpO_2^+ 는 질산농도에 따라서 산화상태가 변하게 되는데, 즉 0.1~2M의 HNO_3 용액에서 가장 안정한 5가 상태를 유지하며, $\text{HNO}_3 > 2\text{M}$ 에서는 불균등화 반응이 진행되어 Np^{4+} 와 NpO_2^{2+} 를 생성하고 6~8M의 HNO_3 용액에서는 NpO_2^+ 가 완전히 소멸된다. Np은 앞에서 설명한 바와 같이 Np(IV), Np(V), Np(VI)의 산화상태가 다른 화학종으로 존재한다.

질산농도 변화에 대한 TOA의 질산 추출 및 자유 TOA 농도를 살펴보면, 질산농도가 증가하면 아민은 약염기로서 질산을 amine mononitrate(R_3NHNO_3) 형태로 추출하며, 유기상으로 질산이 과도하게 추출이 되면 $\text{R}_3\text{NHNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ 형태의 부가생성물을 만들면서 HNO_3 을 추출된다. 따라서 질산농도가 증가하게 되면 TOA가 질산을 과도하게 추출하게 되므로 Np을 추출할 수 있는 자유(free) TOA 농도는 점차 감소하게 된다. 즉, 아민의 질산추출을 위한 중성화 반응과 질산의 회합반응은 다음과 같이 나타낸다.



Np 산화상태에 다른 TOA에 대한 추출을 변화를 살펴보면, Np(V)는 TOA에 의해 추출이 거의 되지 않는 반면에 Np(IV)과 Np(VI)는 추출이 잘된다고 보고되어 있다. 그리고 질산농도가 클 경우 metal nitrate와 상호반응을 하지 않는 amine dinitrate가 형성되어 Np의 분배계수가 감소하는 원인인 된다고 분석하였다.

4. 결론

^{60}Co γ -선의 흡수선량이 $1 \times 10^4 \text{ rad} \sim 1 \times 10^8 \text{ rad}$ 조사한 TOA에 대한 방사선 분해생성물인 DOA와 MOA의 분해 생성율을 액체크로마토그래피법으로 정량분석하였다. 흡수선량이 $1 \times 10^6 \text{ rad}$ 에서 DOA 생성율은 0.35%, MOA 생성율은 0.14%이며, $1 \times 10^8 \text{ rad}$ 일때 DOA 생성율은 2.69%, MOA 생성율은 0.17%로 분석되었다. TOA의 방사선 분해생성물인 DOA와 MOA가 Np 추출에 미치는 영향에 대한 실험결과, 미조사 0.01M TOA/ C_6H_6 인 경우 3M HNO_3 와 0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액에서 Np 추출율이 42.1%에서 $1 \times 10^8 \text{ rad}$ 조사 시킨 경우에는 Np 추출율이 37.4% 까지 감소하였다. 그러나 DOA와 MOA의 Np 추출율은 1% 미만이었다. 따라서 방사선 분해에 의한 TOA의 농도 감소가 Np 추출율 감소의 원인으로 판명되었다. 그리고 Np의 산화 환원제의 영향에 의한 Np 추출율은 $\text{Np(V)} < \text{Np(IV)} \ll \text{Np(VI)}$ 순서로 나타났다. Np-0.01MTOA/diluent- HNO_3 -0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 추출계에서 Np 추출율에 미치는 희석제의 영향을 살펴보면 NDD의 지방족화합물의 희석제 보다는 방향족화합물의 희석제를 사용하였을 경우 Np 추출율이 크게 나타났으며, 방향족화합물의 희석제중에서는 benzene < toluene < xylene < TMB의 순서로 Np의 추출율이 높게 나타났다. 7M HNO_3 에서 TOA로 Np을 추출결과를 $\log D_{\text{Np}}$ 대 $\log [\text{TOA}]$ 로 도시하여 구한 직선의 기울기로부터 Np(VI)에 용매화 되는 TOA의 수를 구하였다.

감 사

본 연구에 대한 과학기술부의 원자력연구 개발사업 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. F. Coleman, "Amines as extractants", Nucl. Sci. & Eng. 17, 274-286 (1963)
2. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. H. Yoo and H. S. Park, J of Korean Ind & Eng. Chem., 7(1), 153 (1996).
3. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J. G. Kim, J. S. Kim and J. H. Yoo, J of Korean Ind & Eng. Chem., 8(6), 1006 (1997).
4. I. H. Lee et al "Tc 추출 증진계 개발 및 Tc, Np, U의 순차분리 연구", KAERI/TR-2139/2002 (2002).
5. H. B. Yang, S. H. Han, I. H. Lee and H. S. Moon, J of Korean Ind & Eng. Chem., 14(2), 213 (2003).
6. A. M. EL-KOT, "Solvent extraction of heptavalent technetium", J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, Vol. 163(2), 363-373 (1992)
7. Chen Qing-Jang, et al., "Determination of technetium-99 in environmental samples by solvent extraction at controlled valence" J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, Vol. 131(!), 171-187 (1989)
8. J. A. Dean, " Lange's handbook of chemistry", (15th Ed.), McGRAW-HILL, (1999)
9. I. H. Lee et al "고준위폐기물 처리전환 기술 개발", KAERI/RR-2116/2000 (2000)
10. W. E. Keder, J. C. Sheppard and A. S. Wilson, "The extraction of actinide elements from nitric acid solutions by tri-n-octylamine", J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 327 (1960)
11. J. J. Katz, G. T. Seaborg and L.R. Morss (eds), Neptunium, in The chemistry of the Actinide Elements, Vol. I, Chap. 6 (p 443), Chapman and Hall, (1986).

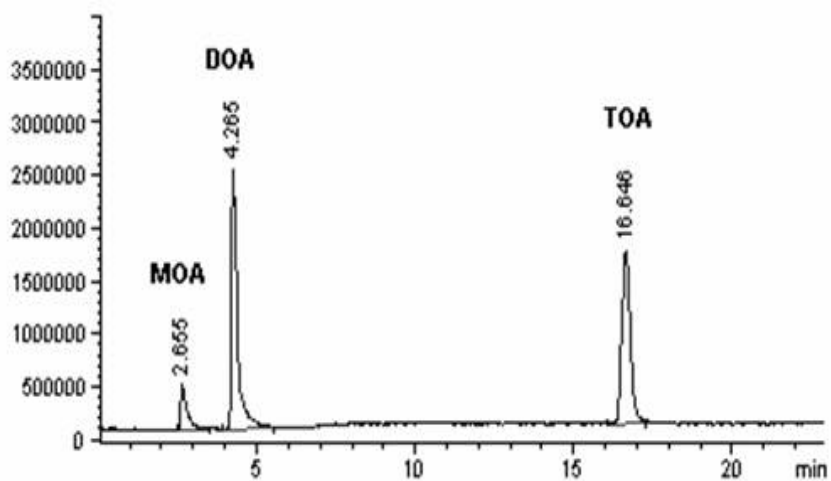


Fig. 1. Total Liquid Chromatogram for TOA, DOA and MOA in synthetic solution.

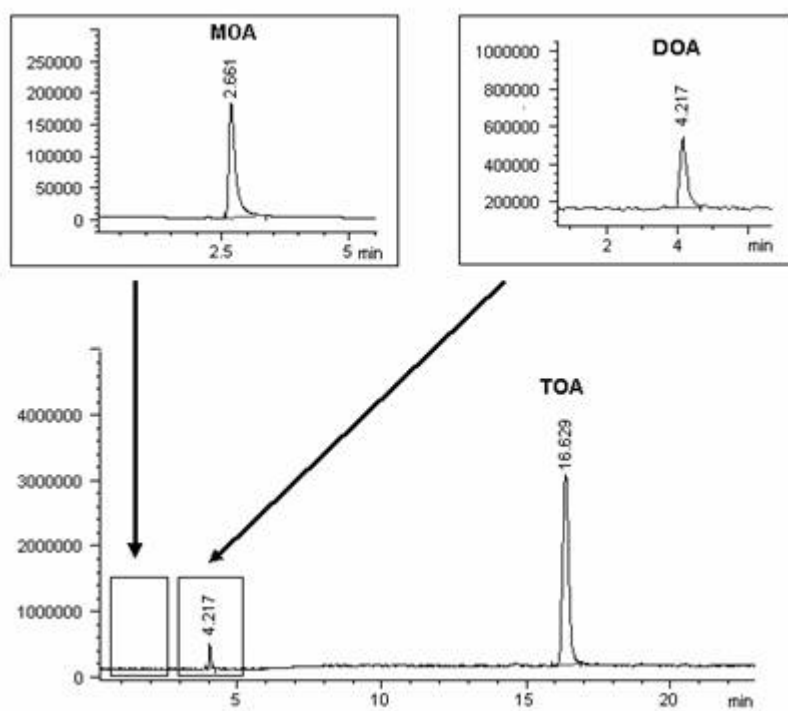


Fig. 2. Total Liquid Chromatogram for TOA, DOA and MOA in γ -irradiated TOA.

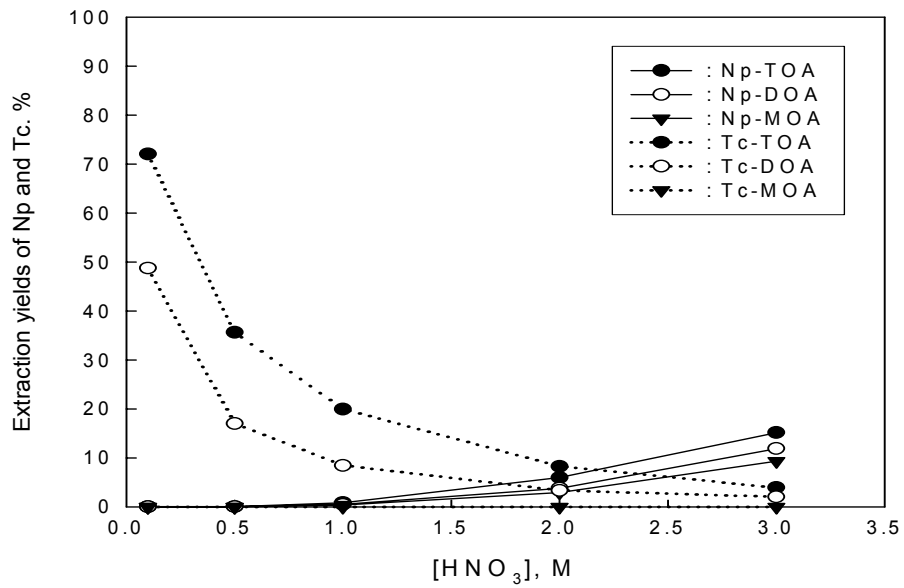


Fig. 3. Extraction yields of Np and Tc between 0.01M TOA/ (dodecane + 10% octanol) solution and aqueous HNO₃ solution containing the 0.001M K₂Cr₂O₇

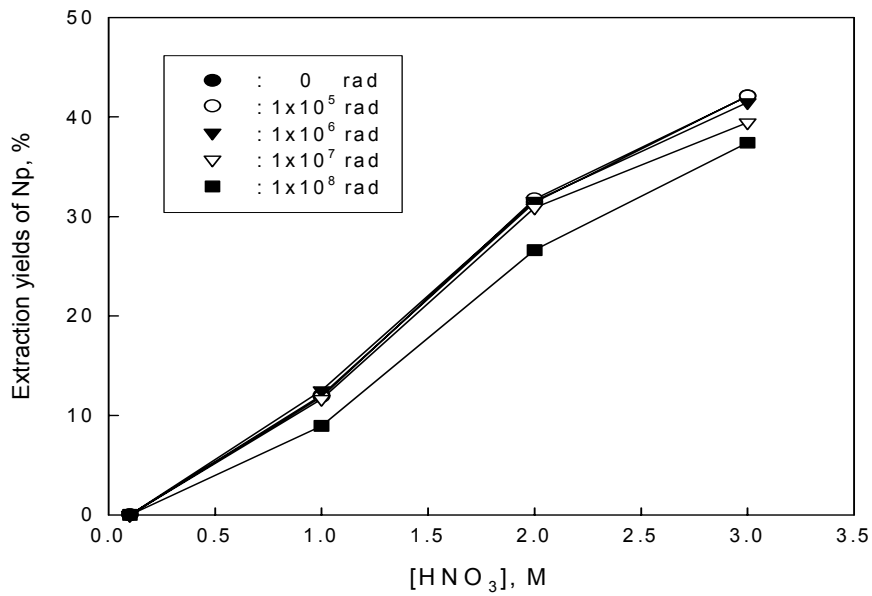


Fig. 4. Radiation effect in the Np by irradiated 0.01M TOA/C₆H₆ from HNO₃ and 0.001M K₂Cr₂O₇ aqueous solution

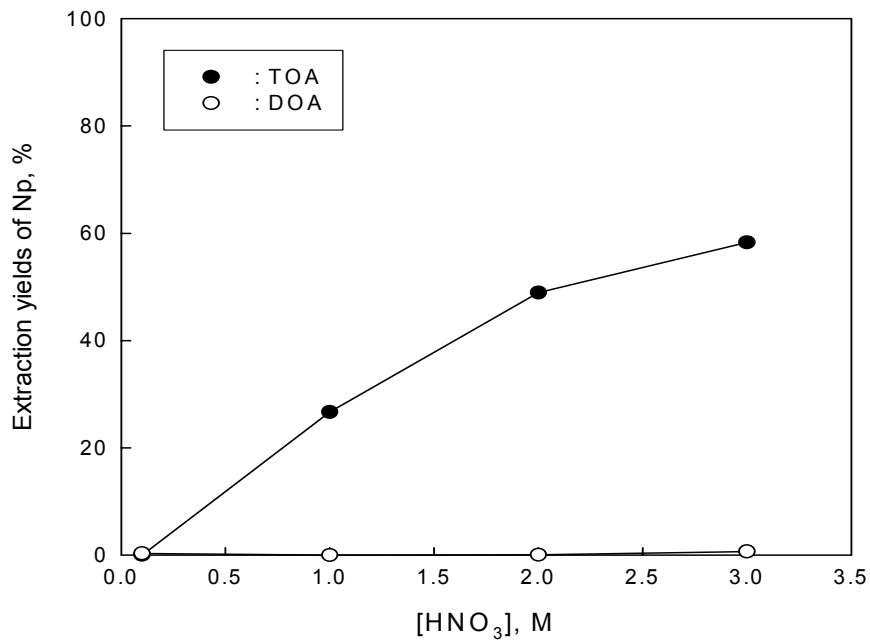


Fig. 5. Extraction yields of Np with 0.01M TOA/TMB and 0.01M DOA/TMB from HNO₃ and 0.001M K₂Cr₂O₇ aqueous solution

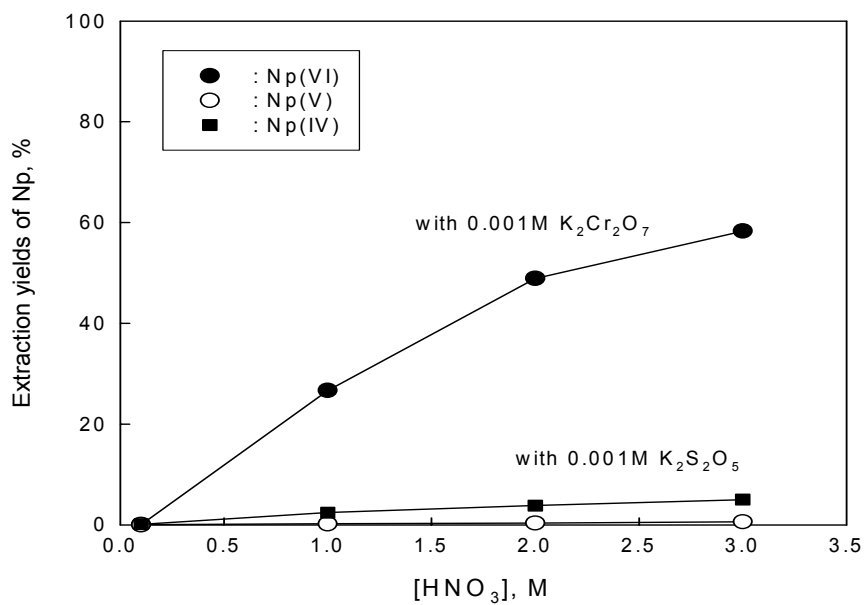


Fig. 6. Extraction yields of Np with 0.01M TOA/TMB from HNO₃ solution

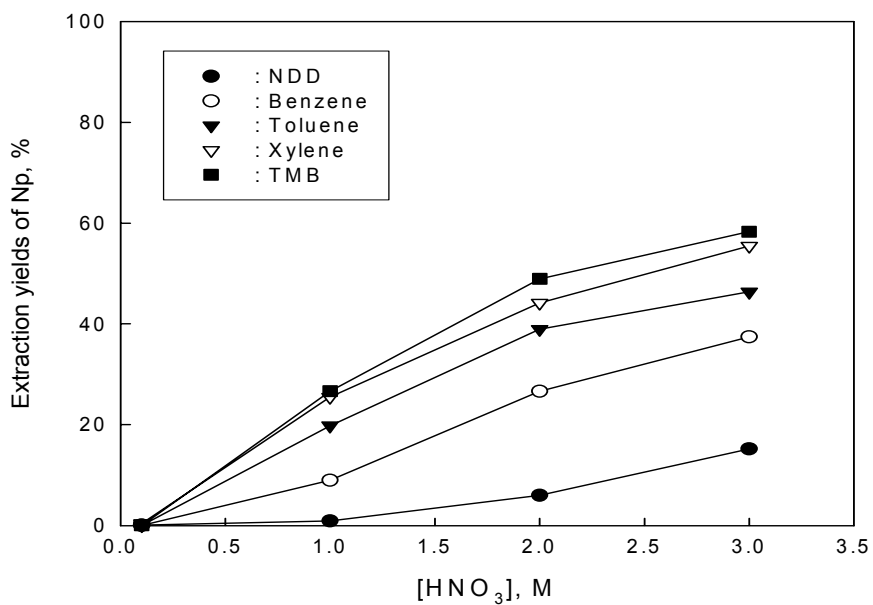


Fig. 7. Diluent effects on Np extraction with TOA from HNO_3 and 0.001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution

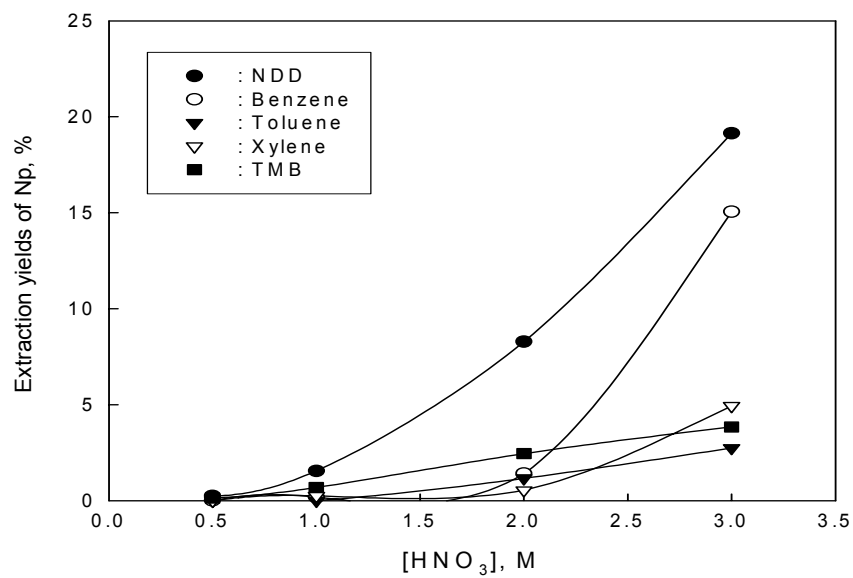


Fig. 8. Diluent effects on Np extraction with TOA from HNO_3 and 0.001M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solution

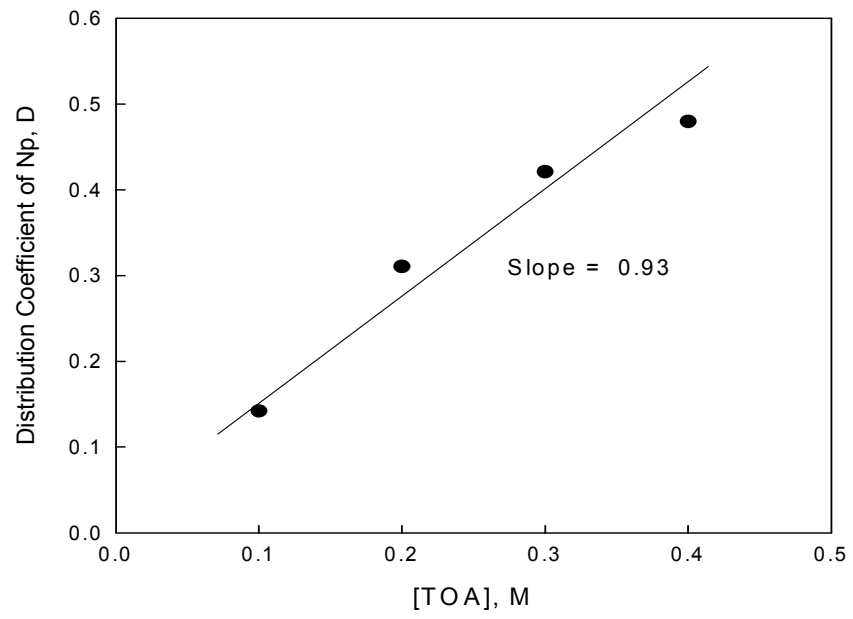


Fig. 9. Distribution coefficient of Np with concentration of TOA/TMB at 7M HNO₃