

Study on the Solubility of U(VI) Hydrolysis Products by Using a Laser-Induced Breakdown Detection Technique

레이저유도파열검출 기술을 이용한 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도 측정

Hye-Ryun Cho, Kyoung Kyun Park, Euo Chang Jung and Kwang Yong Jee
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

hrcho@kaeri.re.kr

조혜륜, 박경균, 정의창, 지광용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received May 25, 2007/Approved July 11, 2007)

Abstract

The solubility of U(VI) hydrolysis products was determined by using a laser-induced breakdown detection (LIBD) technique. The experiments were carried out at uranium concentrations in range from 2×10^{-4} M to 4×10^{-6} M, pH values between 3.8 and 7.0, the constant ionic strength of 0.1 M NaClO₄ and the temperature of $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The solubility product of U(VI) hydrolysis products was calculated from LIBD results by using the hydrolysis constants selected in NEA-TDB. The solubility product extrapolated to zero ionic strength, $\log K_{sp}^\circ = -22.85 \pm 0.23$ was calculated by using a specific ion interaction theory (SIT). The spectral features of ionic species in uranium solutions were investigated by using a conventional UV-visible absorption spectrophotometer and a fluorophotometer, respectively. $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ and $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ were dominant species at uranium concentration of 2×10^{-4} M.

Keywords : Uranium(VI), Solubility, LIBD, Hydrolysis, Speciation, Spectroscopy

요 약

레이저유도파열검출 기술을 이용하여 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도를 측정하였다. 측정 용액의 우라늄 농도 범위는 $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-6}$ M, pH 범위는 3.8~7.0, 그리고 이온 강도는 0.1 M NaClO₄이며, 온도는 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 문헌에 제시된 가수분해 상수와 specific ion interaction theory(SIT)를 이용하여 이온 강도 I=0 일 때의 용해도 곱(solubility product) 상수 $\log K_{sp}^\circ = -22.85 \pm 0.23$ 를 구하였다. 동일한 시료에 대해 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정하여 가수

분해 화학종의 존재를 확인하였다. 2×10^{-4} M 우라늄 농도에서 용액 중에 존재하는 주요 가수분해 화학종은 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 와 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 임을 보였다.

중심단어 : 우라늄(VI), 용해도, 레이저유도파열검출, 가수분해, 화학종 규명, 분광법

I. 서 론

악티나이드 원소를 함유한 방사성폐기물을 지하에 처분할 수 있는 과학적 근거는 방사성 원소들이 이동하는 지하수와 접촉하더라도 이동성이 매우 낮다는 점이다. 낮은 이동성은 악티나이드 원소들이 중성 내지 약알칼리성인 지하수 내에서 용해도가 낮은 침전을 생성하며, 지하수와 접하는 지각 광물질 계면에 안정적으로 흡착할 수 있기 때문이다. 한편 지하수는, 농도가 낮기는 하지만, 다양한 용존 유기 및 무기 이온 또는 콜로이드를 함유하고 있다. 따라서 악티나이드 이온들은 이들과 화학 반응하여 수용성 착물을 생성하거나 지하수 콜로이드 계면에 흡착하여 지하수의 흐름을 타고 이동할 수 있다. 이러한 이유 때문에 방사성폐기물 처분의 안전성을 지하화학적으로 접근할 때, 지하수 내에서, 지하수-콜로이드 계면에서, 또는 지하수-지각물질 계면에서 일어나는 화학거동을 나노 단위 영역에서 밝혀야 한다고 강조되고 있다 [1].

처분된 악티나이드가 지하수 내에 존재하게 되는 첫 과정은 용해반응이며, 그 양을 결정하는 것은 용해도이다. 지하수가 중성 내지 약알칼리성이므로 악티나이드 가수분해물의 생성거동과 용해도가 매우 중요한 의미를 가진다. 그러나 악티나이드의 가수분해 화학종 및 용해도와 관련하여 발표된 열역학 자료가 연구자에 따라 차이가 크다. 이러한 차이는 악티나이드 중에서 가장 많이 연구된 우라늄의 경우에도 나타나고 있다. 이것은 가수분해물 용해반응의 평형 상태 도달 여부, 용해도를 지배하는 고체상의 결정화 정도, 산화-환원 반응에 의한 원소의 산화수 변화, 반감기가 짧은 악티나이드 핵종이 방출하는 방사능에 의한 방사분해 등 때문이다 [2]. 특히 악티나이드 가수분해물의 용해도는 산화상태에 따라 차이를 보여 일반적으로 5가 > 6가 > 3가 > 4가의 순서

로 용해도가 크다. 환원 분위기가 지배적일 것이라 예상되는 처분환경에서도 다양한 산화 상태가 혼재되어 있고, 이 때 용해되어 나오는 악티나이드의 양은 이들의 혼재된 결정에 의해 복잡한 양상을 보일 것이다. 따라서 처분 시 지하학적 거동을 이해하기 위해서는 존재 가능한 각 결정의 용해도를 정확하게 측정해야 한다.

전형적인 용해도 측정법은 고체상을 용액에 가하고 평형이 이루어진 이후에 콜로이드를 포함한 고체상을 여과법 또는 원심분리법으로 제거하고 용액의 pH와 잔류하는 악티나이드의 농도를 측정하는 방법이다. 이 방법은 분리를 위해 사용한 여과막(membrane filter)의 기공크기(pore size) 또는 원심력에 따라서 작은 크기의 콜로이드가 분리되지 않고 용존 화학종으로 측정될 가능성이 있다. 또 다른 방법으로는 악티나이드 이온의 농도 또는 pH를 단계적으로 변화시키면서 고체상이 생성되기 시작하는 농도와 pH를 측정하는 방법이 있다. 이 방법은 고체상을 분리할 필요가 없으며, 검출할 수 있는 고체상의 크기가 작고 농도가 낮을수록 측정 결과의 정확도는 높아진다.

본 연구에서는 레이저유도파열검출(LIBD, Laser-Induced Breakdown Detection) 기술을 이용하여 다양한 악티나이드 가수분해물 중 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도를 측정하였다. 또한 동일한 시료의 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정하여 우라늄(VI) 콜로이드와 평형을 이루고 있는 용존 우라늄(VI)의 화학종을 결정하였다.

II. 실험

가. 실험 재료

모든 용액은 Milli-Q 장치(Millipore)를 통과한 무이

은수(18 M Ω)를 사용하여 제조하였으며, 우라늄(VI) 및 NaClO₄ 정제를 제외한 모든 실험은 Ar 기체로 채워진 glove-box 내에서 수행하였다. 천연우라늄의 산화물(UO₂) 분말을 H₂O₂를 함유한 6 M HClO₄ (analytical grade, Merck) 최소량으로 용해하였다. 진한 NH₄OH를 가하여 pH 2를 유지한 조건에서 30%의 H₂O₂를 방울방울 가하여 uranyl peroxide 침전을 얻었다 [3]. 우라늄 침전물을 여과하고, 몇 방울의 H₂O₂를 가한 0.01 M HClO₄와 증류수로 세척하였다. 침전물을 6 M HClO₄에 녹인 후 가열하여 과산화수소를 날려 보내고 증류수로 회석하여 정제된 UO₂(ClO₄)₂ 용액을 얻었다. NaClO₄ 용액과 진한 NaOH 용액을 가하여 우라늄(VI) 모용액([UO₂(ClO₄)₂]=0.94±0.03 mM, pH 3.8, 그리고 0.1 M [NaClO₄])을 준비하였다. 이 때 사용한 NaClO₄ 용액은 NaClO₄·H₂O(analytical grade, Merck)를 증류수 중에서 재결정법으로 정제하여 제조하였고, NaOH 용액은 NaOH(99.99%, semiconductor grade, Aldrich)를 사용하여 제조하였다. 우라늄의 농도는 Kinetic Phosphorescence Analyzer(Chemchek Instrument)를 이용하여 정량하였다.

일정량의 우라늄(VI) 모용액에 pH가 서로 다른 0.1 M NaClO₄ 용액(pH 3.8, 9, 10 및 11)을 가하여 일정한 이온 강도(0.1 M NaClO₄)에서 우라늄(VI) 농도와 pH가 서로 다른 용액을 제조하였다. 만약 이 과정에서 진한 염기성 용액을 가하면 염기성 용액과 시료가 접하는 부위에서 국부적으로 급격히 pH가 증가되고, 이로 인하여 가수분해 중합체와 콜로이드가 생성될 수 있다. 용액을 교반하는 과정에서 국부적으로 pH가 높은 현상은 빠르게 사라지지만, 생성된 우라늄(VI) 가수분해 중합체와 콜로이드는 평형상태에 도달하는 속도가 느리기 때문에 용해도 측정 결과에 오차를 유발할 수 있다. 따라서 회석 및 pH 조절을 위해 염기성 0.1 M NaClO₄ 용액을 가할 때는 격렬하게 교반하는 상태에서 적정기를 이용하여 60 μ /min의 속도를 유지하였다. 생성된 우라늄(VI) 콜로이드가 용기 내벽에 흡착하는 것을 방지하기 위하여 용액은 teflon FEP 재질의 시험관에 보관하였다. 일정한 온도 (25.0±0.1 $^{\circ}$ C) 유지를 위하

여 glove-box내에 설치된 항온함에 용액을 보관하였다.

Glass combination pH electrode(Orion, Ross)를 사용하여 pH를 측정(Mettler Delta 350)하였으며, pH 전극은 4가지 pH 완충용액(Mettler Toledo, pH 2.0~9.2)을 이용하여 보정하였다. 각 시료 중의 총 우라늄 농도는 모용액의 농도와 회석률을 바탕으로 계산하였다. 회석률은 적정 전후에 측정된 용액의 무게와 비중으로부터 계산하였다. UV-visible 흡수 분광광도계(Cary 3E, Varian)와 형광 분광광도계(FL900CD, Edinburgh Anal. Inst.)를 이용하여 각 시료의 용존 화학종 변화 특성을 조사하였다. 그리고 LIBD 장치를 이용하여 고체상 생성 특성을 조사하였다. LIBD 장치의 성능을 평가하기 위하여 증류수로 회석한 폴리스티렌 나노입자(Duke Scientific, 직경/농도=21 nm/100~200 ppt, 240 nm/30~300 ppb와 800 nm/200 ppb)를 표준물질로 사용하였다. CCD (Charge-Coupled Device) 카메라를 이용하여 레이저 유도 플라즈마의 형성을 측정할 경우, 표준물질의 파열 확률(파열 횟수/입사된 레이저 펄스 수×100, BDP, breakdown probability)은 20~40%였다.

나. 레이저유도파열검출(LIBD) 기술

LIBD 기술은 용액 중에 존재하는 나노미터 크기의 미량 콜로이드를 검출하는데 유용한 기술이다. 레이저 유도 파열 현상을 유발시키는 레이저빔의 에너지는 플라즈마가 형성되는 물질의 상태에 따라 다르다. 고체상 < 액체상 < 기체상의 순서로 레이저 유도 플라즈마를 형성시키는데 필요한 레이저빔 에너지가 증가한다. 따라서 콜로이드가 존재하는 용액 중에 적절한 에너지의 레이저빔을 입사시키면 빛의 초점 영역에서 고체상의 콜로이드는 레이저 펄스에 의해 플라즈마를 형성하지만 용액상의 매질은 플라즈마를 형성하지 않는다. 이러한 특성을 이용하여 용액 중에 존재하는 콜로이드 입자를 검출할 수 있다. 광 산란 세기를 이용하는 상용화된 광 상관 분광계(PCS, Photon Correlation Spectrometer)는 직경이 100 nm 이상 크기의 비교적 큰 콜로이드 입자를 검출하는데

유용하다. 그러나 작은 크기의 콜로이드 입자를 대상으로 한 경우 측정감도가 좋지 않다. 반면에 LIBD 기술을 이용하면 50 nm 이하 크기의 콜로이드를 수십 ppt 정도의 미량 농도까지 검출할 수 있다 [4]. 악티나이드 이온을 함유하고 있는 용액의 pH, 농도 등을 변화시키면 해당 이온의 용해도 한계보다 과량에 해당하는 콜로이드가 형성된다. LIBD 기술을 이용하여 나노미터 크기의 악티나이드 콜로이드 입자가 생성되는 용해도 한계조건을 직접 측정함으로써 악티나이드 원소의 용해도를 결정할 수 있다. 이는 여과법이나 원심분리법을 이용하여 고체상을 제거하는 과정을 거쳐야만 하는 기존의 측정 방법과 다르게 콜로이드 제거 과정을 거치지 않고 시료 용액을 직접 측정할 수 있다는 이점이 있다. 또한 크기가 작고 농도가 낮은 나노입자를 측정하기에 적절한 LIBD 기술을 이용함으로써 용해도 측정 결과의 정확도를 높일 수 있다.

그림 1에 용해도를 측정하기 위해 구성한 LIBD 장치[5]와 CCD 카메라를 이용하여 측정된 플라즈마의 영상을 나타내었다. 플라즈마를 발생시키기 위해 Nd:YAG 레이저(Continuum Surelite II)의 제 2 고조파(파장 532 nm, 반복률 20 Hz)를 시료가 담겨 있는 석영 셀에 입사시켰다. 에너지를 조절하기 위해 두 개의 선형 편광판을 이용하였고, 초점 렌즈(초점 거리 40 mm) 앞에서 레이저빔의 에너지를 측정하였다. 시료 내에서 형성되는 플라즈마를 CCD 카메라를 사용하여 검출하였고, 일정 시간 동안 형성된 플라즈마의 횡수를 입사된 레이저 펄스 수로 나누어 파열 확률을 기록하였다.

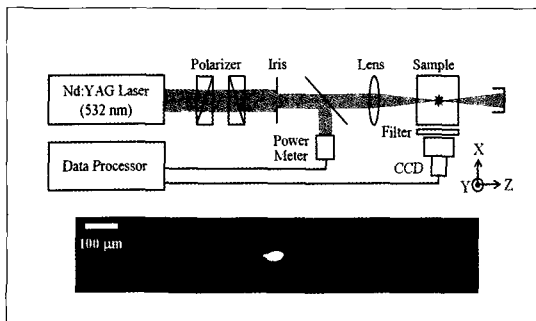


Fig. 1. Experimental setup of LIBD (top) [5] and a plasma image detected by using a CCD camera (bottom).

III. 결과 및 고찰

가. 파열 확률과 레이저 유도 플라즈마의 공간 분포 특성

그림 2에 증류수에 포함된 폴리스티렌 나노입자(21 nm 100 ppt와 240 nm 300 ppb)를 대상으로 측정된 LIBD 신호의 레이저 입사 에너지에 대한 의존성을 나타내었다. 파열 확률은 레이저빔 에너지에 따라 달라지며 콜로이드를 함유하지 않은 증류수의 경우 0.6 mJ 이상에서 파열 확률의 증가를 보인 반면에 나노입자를 함유한 용액의 경우에는 더 낮은 레이저빔 에너지에서 파열이 시작됨을 알 수 있다. 파열 현상이 발생되기 시작하는 최소 에너지, 즉 문턱 에너지(threshold energy)는 나노 입자의 크기가 클수록 낮다. 입자의 크기에 따라 문턱에너지가 달라지는 특성으로 인해 플라즈마가 발생하는 공간 분포는 입자의 크기와 서로 상관관계를 가진다 [5]. 석영 셀의 중앙에 위치한 레이저빔의 초점 영역에서는 에너지 밀도가 높기 때문에 작은 크기의 입자가 파열될 수 있다. 크기가 큰 입자의 경우는 낮은 에너지 밀도에서도 파열 현상을 일으킬 수 있기 때문에 초점에서 벗어난 주변 영역에서도 파열 현상이 검출된다. 그림 3은 증류수 문턱 에너지의 90%가 되는 레이저빔 에너지를 사용하였을 때 CCD 카메라를 이용하여 측정된 플라즈마의 공간 분포를 레이저 빔의 진행 방향에 따라 도시한 그림이다. 그림 3에서 한 개의 점은 CCD 카메라로 측정

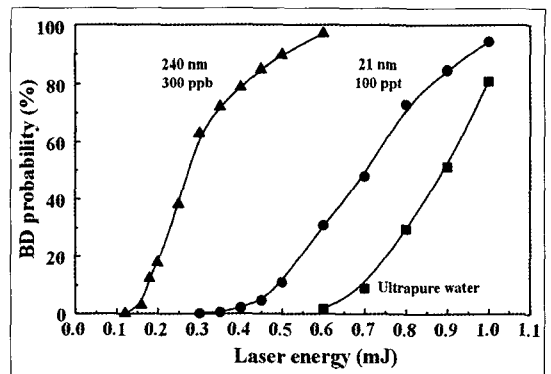


Fig. 2. Breakdown probability as a function of laser pulse energy (mJ) for polystyrene monodispersed nanoparticles, 240 nm of 300ppb (\blacktriangle) and 21 nm of 100 ppt (\bullet) in comparison with ultrapure water (18 M Ω , Millipore, \blacksquare).

된 한 개의 플라즈마를 의미한다. 입자의 크기가 클수록 Z-축을 따라 플라즈마의 분포 길이가 증가함을 확인할 수 있다. 각 입자에 대해 세 번 반복 측정을 통해 얻어진 파열의 Z-축 상의 총 길이(관찰된 총 파열 수의 95%가 분포하는 영역의 길이)는 각각 $208 \pm 6 \mu\text{m}$ (21 nm, 200 ppt), $400 \pm 6 \mu\text{m}$ (240nm, 30 ppb) 그리고 $736 \pm 13 \mu\text{m}$ (800 nm, 200 ppb)였다.

나. LIBD를 이용한 우라늄(VI) 가수분해물 용해도 측정 및 콜로이드 특성 조사

우라늄 가수분해물의 용해도를 정확하게 측정하기 위해서는 사용하는 모용액 중에 나노입자가 존재하지 않는 것이 중요하다. 이는 모용액에 존재하는 콜로이드가 NaOH 적정 과정 중에 우라늄 가수분해 나노입자 형성 반응의 유발 종자로 작용하여 정확한 용해도 측정을 방해할 수 있기 때문이다. 따라서 LIBD를 이용하여 우라늄(VI) 모용액 속에 존재하는 콜로이드를 측정하였다. 증류수의 문턱 에너지보다 낮은 에너지의 레이저빔을 입사시킨 경우 파열 확률은 1% 미만이었다. 플라즈마의 공간 분포를 측정하기 위하여 증류수의 파열 확률이 16% 정도 되는 에너지의 레이저빔을 사용하였다. 이 때 증류수의 플라즈마 분포 길이는 $82 \mu\text{m}$ 이었고, 같은 조건에서 측정된 폴리스티렌 나노입자(21 nm, 100 ppt)의 분포 길이는 $175 \mu\text{m}$ 로 증류수의 경우보다

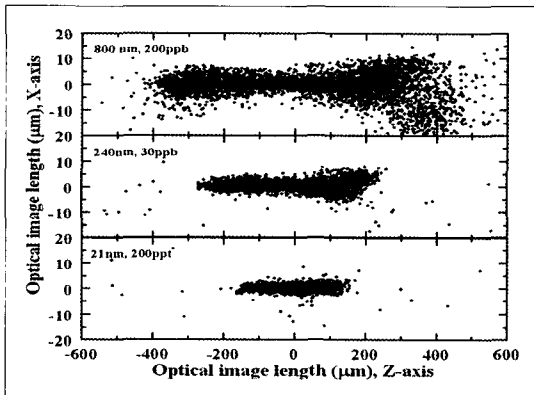


Fig. 3. The spatial distribution of breakdown events measured by using a CCD camera, where 6000 breakdown events are recorded for polystyrene nanoparticles, 800 nm of 200 ppb, 240 nm of 30 ppb and 21 nm of 200 ppt.

약 2배 길게 분포하였다. 우라늄(VI) 모용액(0.94 mM, pH 3.8)의 경우, 파열 확률 14%, 분포 길이 $62 \mu\text{m}$ 로 증류수와 유사함을 보였다. 이러한 실험을 통해 우라늄(VI) 모용액 내에 LIBD를 이용하여 측정 가능한 크기의 콜로이드는 존재하지 않음을 확인하였다.

모용액을 묽은 NaOH 용액으로 희석하여 네 가지 서로 다른 우라늄 농도의 시료를 pH 3.8~pH 7.0으로 조절하였다 (표 1). 이 때 우라늄 농도를 μM 범위로 고정하여 본 실험 조건에서 형성된 우라늄(VI) 가수분해물이 나트륨을 포함하는 우라늄(VI) 가수분해물과 공존하지 않도록 실험 조건을 한정하였다 [6]. 시료의 우라늄 농도가 일정할 때, 낮은 pH 조건에서 용액은 우라늄 가수분해물의 용해도 이하이므로 용액 내에 고체상이 존재하지 않는다. 따라서 LIBD 측정 결과는 증류수의 파열 확률과 유사할 것이다. 그러나 pH가 증가함에 따라 우라늄(VI) 이온은 가수분해가 진행되고, 용해도 한계를 넘어서는 순간, 용액 내에 우라늄(VI) 가수분해물 입자가 형성된다. 이 때 형성되는 콜로이드는 그 크기가 작고 양도 적으리라 예상된다. 크기가 작은 콜로이드 검출에 유용한 LIBD 기술을 이용하여 용해도 한계를 넘어서는 순간을 직접 측정할 수 있다. 이 때 증류수의 문턱 에너지의 90%인 레이저빔 에너지를 사용하여 용해도 한계를 초과하였을 때 형성된 나노 입자를 민감하게 검출할 수 있도록 하였다. 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도 한계를 초과한 시료는 pH가 증가하거나 우라늄 농도가 증가하면서 용액의 포화도가 커지고 형성되는 고체상의

Table 1. Breakdown probability (BDP) of uranium samples in various uranium(VI) concentrations as a function of pH.

[U(VI)] = 2.0×10^{-4} M		[U(VI)] = 4.0×10^{-5} M		[U(VI)] = 9.5×10^{-6} M		[U(VI)] = 4.1×10^{-6} M	
pH	BDP(%)	pH	BDP(%)	pH	BDP(%)	pH	BDP(%)
3.75	0	3.76	0.1	3.73	0	3.73	0.1
3.97	0.1	4.66	0.5	4.86	0.6	5.63	1.4
4.45	0.6	4.96	0.5	5.40	3.1	6.35	44.7
4.59	0.3	5.40	0.4	5.64	31.6	6.75	12.7
4.89	1.9	5.66	1.3	5.92	10.4	6.96	49.3
5.24	1.6	5.87	8.4	6.14	25.2	6.95	46.2
6.12	31.8	6.42	18.3	6.47	19.7		

크기와 양도 증가되리라 예상된다.

그림 4는 LIBD를 이용하여 시료 내에 형성된 우라늄 콜로이드를 측정된 결과이다. 그림 3의 폴리스티렌 표준 입자 측정과 동일한 조건에서 2000번의 입자 파열 현상을 CCD 카메라를 이용하여 측정하였다. 용액의 우라늄 농도에 따라 크기가 다른 우라늄 콜로이드가 형성되었음을 확인하였다. 즉, 유사한 pH에서 우라늄 농도가 약 20 배 큰 시료(그림 4(a), 2.0×10^{-4} M, pH 6.12)의 플라즈마 분포가 묽은 시료(그림 4(b), 9.5×10^{-6} M, pH 6.14)의 경우보다 Z-축을 따라 약 2.4 배 길었다. 이는 농도가 진한 용액에서 보다 큰 크기의 우라늄 콜로이드가 형성되었음을 뜻한다.

표 1에 우라늄 농도가 서로 다른 네 가지 시료에 대하여 pH 변화에 따른 파열 확률을 측정된 결과를 나타내었다. 바탕 매질에 포함되어 있는 콜로이드성 오염에 의한 파열 확률은 1%를 넘지 않기 때문에 그 이상의 파열 현상이 일어나는 경우는 우라늄 콜로이드가 형성되었다고 판단할 수 있다. 따라서 파열 확률이 1%를 넘어서는 pH를 용해도 한계를 초과하는 pH 값으로 간주하여 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도를 결정하였다. 본 연구에서는 우라늄(VI) 가수분해물, $UO_3 \cdot 2H_2O(cr)$ 를 용해도 결정 고체로 고려하여 용해도 곱 (solubility product) 상수를 구하고자 하였다. $UO_3 \cdot 2H_2O(cr)$ 의 반응은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 용해도 곱 상수는 식 (2)와 같이 계산할 수 있다.

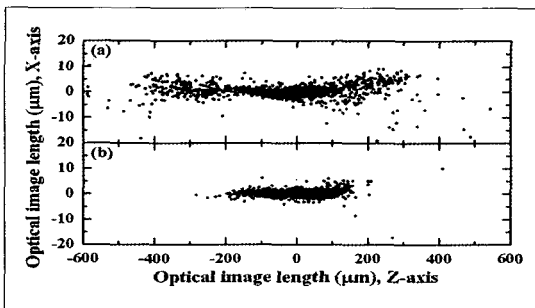
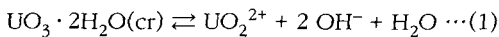
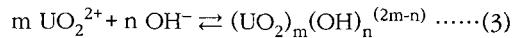


Fig. 4. The spatial distribution of breakdown events measured by using a CCD camera, where 2000 breakdown events are recorded for two different uranium samples, $[U(VI)]=2.0 \times 10^{-4}$ M at pH 6.12 (a) and $[U(VI)]=9.5 \times 10^{-6}$ M at pH 6.14 (b).

$$\log K'_{sp} = \log[UO_2^{2+}] + 2 \log[OH^-] \dots\dots\dots(2)$$

pH가 증가함에 따라 우라늄 시료 내에는 가수분해 반응이 진행된다. 따라서 우라늄 화학종은 UO_2^{2+} 뿐만 아니라 반응식 (3)과 같이 나타낼 수 있는 다양한 가수분해 화학종으로 존재한다. 지난 수십 년 동안의 연구 결과는 형성 가능한 우라늄 가수분해 화학종으로 10 가지 정도를 보고하였고, 이들의 평가 작업을 통해 식 (4)와 같이 나타낸 신뢰할 수 있는 가수분해 형성상수 값이 NEA-TDB에 수록되었다 [2].



$$\log \beta'_{mn} = \log[(UO_2)_m(OH)_n^{(2m-n)}] - m \log[UO_2^{2+}] - n \log[OH^-] \dots\dots\dots(4)$$

발표된 가수분해 형성상수를 이용하여 측정된 시료 용액 중에 존재하는 우라늄(VI)의 농도로부터 용액 중에 존재하는 UO_2^{2+} 이온의 농도를 다음 식 (5)를 통해 계산할 수 있다.

$$[U(VI)] = [UO_2^{2+}] + \sum [(UO_2)_m(OH)_n^{(2m-n)}] = [UO_2^{2+}] + \sum \beta'_{mn} [UO_2^{2+}]_m [OH^-]_n \dots\dots\dots(5)$$

위와 같이 결정된 UO_2^{2+} 농도와 pH 측정값으로부터 계산한 OH^- 농도를 식 (2)에 대입하여 $\log K'_{sp}$ 값을 결정하였다. 우라늄(VI) 농도가 서로 다른 네 가지 시료에 대한 실험값에서 계산한 결과의 평균 값은 -22.25(표준 오차= ± 0.23)이다. 이 값은 0.1 M $NaClO_4$ 이온 강도에서 측정된 값으로 문헌 값과 비교하기 위하여 specific ion interaction theory(SIT)를 이용하여 무한히 묽은 매질에서의 용해도 곱 상수, $\log K'_{sp} = -22.85 \pm 0.23$ 를 얻었다. 이 값은 NEA-TDB의 $UO_3 \cdot 2H_2O(cr, metaschoepite)$ 의 용해도 곱 상수 $\log K'_{sp} = -23.19 \pm 0.428$ 과 거의 유사하다 [2].

다. 우라늄(VI) 가수분해 화학종의 분광 스펙트라

우라늄(VI) 모용액(농도 0.94 mM, pH 3.8)과 UO_2^{2+} 이온(농도 1 mM, pH 1)의 흡수 및 형광 스

펙트럼을 각각 그림 5(a) 및 그림 5(b)에 실선과 점선으로 나타내었다. 우라늄(VI) 이온의 가수분해 형성상수에 의하면, 우라늄 농도가 1 mM 일 때, pH 3.8에서 90% 이상의 우라늄(VI)이 가수분해 반응이 진행되지 않은 UO_2^{2+} 이온으로 존재한다 [2]. UO_2^{2+} 의 흡광도는 가수분해 화학종을 형성하면 증가하는 것으로 보고되고 있다 [7, 8]. 그러나 그림 5(a)에 보인 것과 같이 모용액의 흡수 스펙트럼에서는 우라늄(VI) 가수분해 화학종 형성에 따른 스펙트럼의 변화가 관찰되지 않았다.

반면, 흡수 스펙트럼에서는 확인할 수 없는 가수분해 화학종의 존재가 형광 스펙트럼(그림 5(b))에서는 관찰되었다. 가수분해 화학종의 순수한 스펙트럼을 얻기 위하여 우라늄 용액(pH 3.8)의 형광 스펙트럼에서 순수한 UO_2^{2+} 의 형광 스펙트럼을 제거하여 얻은 스펙트럼을 대시선으로 함께 나타내었다. 우라늄 가수분해 화학종의 형광 스펙트럼(대시선)은 순수한 UO_2^{2+} 의 형광 스펙트럼(점선)과 비교할 때, 피크의 위치가 10 nm 정도 장파장 방향으로 이동하였으며, 형광 세기도 크게 증가되었음을 나

타내고 있다. 이것은 흡수 스펙트럼에서는 확인할 수 없을 정도의 적은 비율로 존재하는 우라늄(VI) 가수분해 화학종을 형광 스펙트럼에서는 피크 위치의 이동과 형광 세기의 증가를 이용해 확인할 수 있음을 나타낸다.

그림 6에 전체 우라늄(VI) 농도가 2×10^{-4} M이고 pH 범위가 3.75~6.12인 시료의 흡수 스펙트럼(a) 및 형광 스펙트럼(b)을 비교하여 나타내었다. pH 4 이하의 시료에서는 414 nm에서 최대 흡수를 보이는 UO_2^{2+} 이온에 대한 전형적인 흡수 스펙트럼이 얻어졌다. 그러나 pH가 증가할수록 흡수 세기가 증가되고 장파장으로 이동된 흡수 스펙트럼이 관찰되었다. 이는 용액 내에 OH⁻ 농도가 증가함에 따라 생성된 우라늄 가수분해물의 증가에 기인한다. 시료의 pH가 4에서 5까지 증가하면 최대 흡수피크의 위치가 414 nm에서 420 nm로 이동됨이 관찰되었고, pH가 5 이상으로 증가하면 420 nm에서의 흡수보다 430 nm에서 흡수가 더욱 증가됨을 보였다. 이는 Meinrath와 Schweinberger가 보고한 10^{-4} M 이상의 우라늄 농도에서 형성되는 주된 우라늄 가수

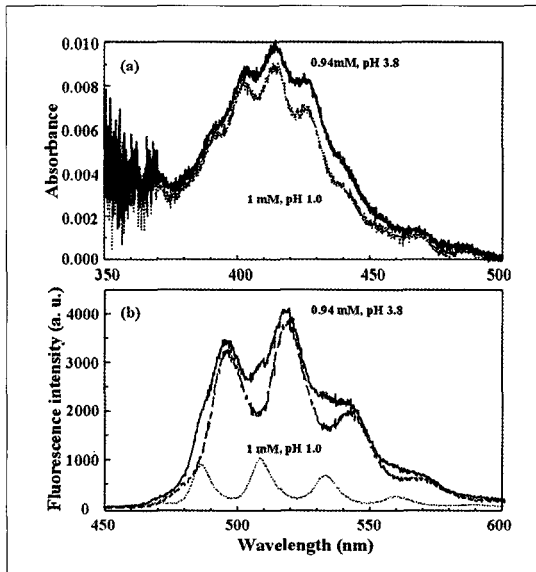


Fig. 5. A UV-visible absorption spectrum (a) and emission spectrum (b) of a uranium(VI) stock solution (0.94 mM, pH 3.8, solid line) in comparison with the spectra of UO_2^{2+} (1 mM, pH 1, dotted line). The dashed line indicates the emission spectrum of hydrolyzed uranyl ions obtained by eliminating the spectrum of UO_2^{2+} from the measured spectrum of a stock solution.

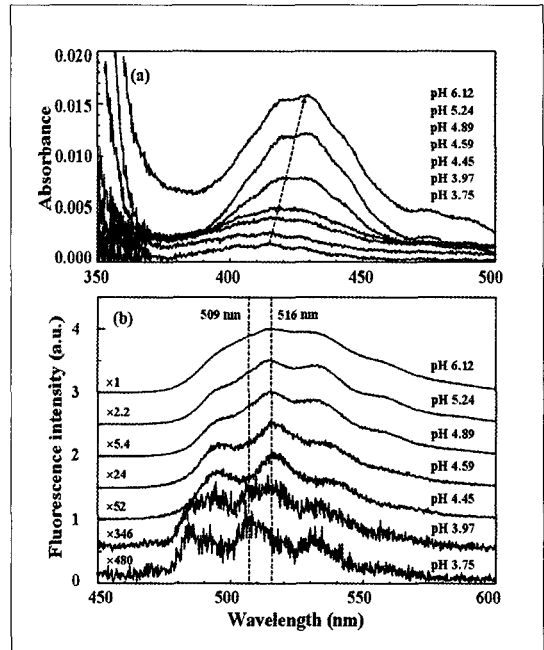


Fig. 6. UV-visible absorption spectra (a) and emission spectra (b) of uranium(VI) samples at concentration of 2×10^{-4} M as a function of pH.

분해 화학종, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 와 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 에 의한 흡수 스펙트럼의 변화와 일치한다 [7, 8]. 같은 우라늄 농도에서 pH가 증가함에 따라 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 의 형성 비율이 점점 증가하게 되어 결국 높은 pH에서 430 nm에서의 흡수가 증가한 스펙트럼이 측정된 것이다.

pH 3.75인 용액의 형광 스펙트럼이 509 nm에서 최대값을 보이는 것은 전형적인 UO_2^{2+} 이온의 형광과 일치하였다 [9]. pH 4.0 이상의 시료에서는 우라늄 가수분해 화학종에 의한 형광 스펙트럼의 변화가 관찰되었다. 수용액 내에서 형성될 수 있는 다양한 우라늄 가수분해 화학종의 형광 스펙트럼은 대개 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼보다 약 10 nm 정도 장파장으로 이동되고 형광 수명(lifetime)이 길어진다고 보고되었다 [9]. 우라늄(VI) 가수분해 화학종별 정확한 형광 특성은 현재까지 논의 중에 있다. 형광 분광광도계를 이용하여 측정된 스펙트럼의 변화로부터 가수분해 화학종의 존재를 확인할 수 있었고, 형광 스펙트럼의 여러 가지 피크의 상대적인 세기가 pH에 따라 변하는 현상으로부터 가수분해 화학종의 존재 비율이 변하고 있음을 알았다.

IV. 결론

세 가지 서로 다른 광학기술(LIBD, 흡수, 형광)을 이용하여 우라늄(VI) 이온의 가수분해에 따른 화학종 변화와 가수분해물의 용해도를 측정하였다. 용액 내에 형성된 우라늄(VI) 콜로이드를 LIBD 기술을 이용하여 측정함으로써 용액상으로부터 고체상을 제거하는 상분리 과정 없이 실시간으로 용해도를 결정할 수 있다. 이 방법으로 측정된 용해도 값 상수 ($\log K_{sp}^\circ = -22.85 \pm 0.23$)는 문헌 값 ($\log K_{sp}^\circ = -23.19 \pm 0.428$)과 비교하여 거의 유사하였다. 또한 LIBD를 이용하여 용액의 우라늄 농도가 진할수록 생성된 우라늄(VI) 콜로이드의 크기가 증가한다는 것을 관측하였다. 이와 같이 LIBD를 이용하면 간편하게 용해도 상수를 결정하는 동시에 형성된 우라늄(VI) 콜로이드의 크기와 농도 등도 함께 측정할 수 있다는 장점이 있다.

흡수 및 형광 스펙트럼 결과로부터 pH 증가에 따라 우라늄(VI)의 가수분해가 진행되었음을 확인하였다. 우라늄 농도가 10^{-4} M 이상인 경우 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 와 같은 다중합체 가수분해 화학종이 주로 존재한다는 것을 알았다. 흡수분광법의 경우 UO_2^{2+} 고유의 흡광계수가 작아 10^{-4} M 이하 농도에서는 스펙트럼을 측정할 수 없었다. 그러나 형광분광법을 이용하여 흡수 스펙트럼으로는 측정되지 않는 적은 양의 가수분해 화학종의 존재를 확인할 수 있다는 것을 보였다. pH 변화에 따라 형성된 가수분해 화학종에 의한 형광 스펙트럼 변화가 흡수 스펙트럼에 비해 더 확연함을 보였다. 정확한 가수분해 화학종 규명을 위해서 시간 분해가 가능한 레이저 유도형광분광을 이용하여 동시에 존재하는 여러 가수분해 화학종들의 스펙트럼을 분리하여 측정할 필요가 있다.

참고문헌

- [1] J.I. Kim, "Significance of Actinide Chemistry for the Long-term Safety of Waste Disposal", Nuclear Engineering and Technology, 38(6), pp 459-482(2006).
- [2] R. Guillaumont, Th. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer and M.H. Rand, Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Elsevier, Amsterdam(2003).
- [3] L.G.M. Baas Becking, I.R. Kaplan, and D. Moore, "Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-reduction Potentials", J. Geol., 68, pp 243-284(1960).
- [4] T. Bundschuh, R. Knopp, and J.I. Kim, "Laser-induced Breakdown Detection (LIBD) of Aquatic Colloids with Different Laser Systems", Colloid Surface A, 177(1), pp 47-55(2001).
- [5] E.C. Jung, J.-I. Yun, J.I. Kim, Y.J. Park,

- K.K. Park, T. Fanghänel and W.H. Kim, "Size Measurement of Nanoparticles Using the Emission Intensity Distribution of Laser-Induced Plasma", *Appl. Phys. B*, 85(4), pp 625-629(2006).
- [6] Th. Fanghänel and V. Neck, "Aquatic Chemistry and Solubility Phenomena of Actinide Oxides/Hydroxides", *Pure Appl. Chem.*, 74(10), pp 1895-1907(2002).
- [7] G. Meinrath and M. Schweinberger, "Hydrolysis of the Uranyl(VI) Ion-A Chemometric Approach", *Radiochim. Acta*, 75, pp 205-210(1996).
- [8] G. Meinrath, "Chemometric and Statistical Analysis of Uranium(VI) Hydrolysis at Elevated U(VI) Concentrations", *Radiochim. Acta*, 77, pp 221-234(1997).
- [9] Ch. Moulin, I. Laszak, V. Moulin and Ch. Tondre, "Time-resolved Laser-induced Fluorescence as a Unique Tool for Low-level Uranium Speciation," *Appl. Spectrosc.*, 52(4), pp 528-535(1998).