

## 대전지역 토양흡산과 Am(III) 및 Eu(III) 이온과의 착물반응 연구

양한범

한국원자력연구소

### 요 약

대전지역 토양에서 추출한 흡산(TJHA)과 Am(III), Eu(III)의 착물형성에 대한 안정도상수를 추출용매 di-2-ethylhexyl phosphoric acid와 회석제 toluene을 사용하여 용매추출법으로 구하였다. 이온강도가 0.1M NaClO<sub>4</sub>에서 TJHA의 총 carboxylate capacity를 직접 전위차적정법으로 분석한 결과 3.757 meq/g이고, apparent pK<sub>a</sub>는 5.15 이었다. TJHA와 Am(III) 및 Eu(III)의 조건부 안정도상수의 log β<sub>1</sub> 값과 log β<sub>2</sub> 값을 흡산의 이온화도 함수로 구한 결과, Eu-TJHA는 0.1M NaClO<sub>4</sub> 일때 log β<sub>1</sub> = 5.948 α + (6.83 ± 0.3) 및 log β<sub>2</sub> = 5.687 α + (10.44 ± 0.4)이며, Am-TJHA는 log β<sub>1</sub> = 4.004 α + (6.96 ± 0.2) 및 log β<sub>2</sub> = 3.719 α + (11.71 ± 0.2)이었다.

### 1. 서 론

방사성폐기물 중 란탄족 원소 및 악티늄족 원소들은 화학적 독성이 있을 뿐만 아니라 대부분 반감기가 매우 길기 때문에 장기간 방사선을 방출하는 인간과 자연환경에 유해한 원소들로서 인간환경으로부터 영원히 격리되어야 한다. 방사성폐기물의 처리과정에서 고의적이든 사고에 의해서든 방사성물질이 인간의 자연환경으로 유출될 가능성을 피할 수 없는 것이다.

그리고 자연환경중에 존재하는 천연유기물의 한 성분인 흙물질은 인간에 유해한 방사성핵종과의 착물형성 및 이동(migration) 과정에서 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀지고 있으며 자연중에 존재하는 흙물질의 농도조절 또한 불가능하다는 점에서 방사성핵종이 자연환경으로 유출된 사고가 발생한 경우에 방사성핵종과 착물을 이루는 흙물질의 중요성에 대한 인식이 날로 증대되고 있다. 그리고 원자력 산업시설 관리의 안전성확보 측면에서도 이들 시설 주변의 환경조건내에서 방사성핵종 이동 및 화학적 거동에 관한 신뢰성 있는 기초자료를 구하기 위해서는 인간에 유해한 방사성핵종이 유출될 가능성이 있는 지역의 흙물질과 이들 방사성핵종과의 착물반응에 대한 보다 정량적인 연구가 요구된다. 지금까지 Eu 및 Am과 흡산과의 착물반응은 용매추출법 [1-5] 이온교환법, 흡수분광법, 겔 투과 크로마토그래피법, 한외여과법, 투석법 등 여러가지 방법으로 연구되고 있다.

본 논문에서는 대전지역의 옥천계 토양에서 추출한 흡산과 란탄족 및 악티늄족 원소인 Eu(III)과 Am(III) 이온에 대한 흡산(TJHA)과의 조건부 안정도상수를 용매추출법으로 구하였다.

### 2. 실험

흡산의 추출 및 특성분석. 흡산은 옥천계의 대전지역 토양시료에서 0.1M NaOH로 추출한 다음

NaOH와 HCl을 사용하여 반복하여 이미 발표한 방법[6]와 같이 정제하였다. 흙산의 특성분석방법으로 물리화학적방법으로 흙산의 유기원소 성분분석, 무기불순물 함량분석, 분자크기분포 분석, 총 수소이온교환용량 및 카르복실기 함량분석을 하였고, 분광학적방법[6]으로 자외-가시선 스펙트럼, 적외선 스펙트럼,  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼,  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼을 측정하였다.

시약. 4-pyridineethane sulfonic acid와 2-morpholneethane sulfonic acid는 Aldrich제, Acetate, toluene, di-2-ethylhexyl phosphoric acid(HDEHP)는 Merck제 특급시약을 사용하였다. 그리고 방사성동위원소 Eu-152와 Am-241은 미국의 IPL사로부터 구하여 사용하였다.

실험방법. 흙산의 proton exchange capacity와 apparent pKa는  $\text{NaClO}_4$ 로 이온강도를 조절한 조건에서 pH 적정법으로 분석하였다. 추출실험은 추출제는 0.001M HDEHP/toluene을, 수용상의 이온강도는 0.1M ( $\text{Na}^+ + \text{H}^+$ ) $\text{ClO}_4$ 인 조건에서  $^{152}\text{Eu}$  또는  $^{241}\text{Am}$  추적자를 사용하여 진탕기로 실온에서 12시간 추출하였다.

분석. 동위원소 분석은 액체섬광 계수기 (Packard사의 모델: 2500 TR/AB)로, 시료의 pH는 Orion 960 pH기로 측정하였다.

### 3. 결과 및 논의

1. 흙산농도. Eu(III) 및 Am(III)과 흙산의 안정도상수 계산에 필요한 흙산의 농도는 흙산이 가지고 있는 작용기중 금속이온과의 결합에 있어서 가장 중요한 역할을 하는 카르복실기의 농도를 분석하여 흙산농도를 표시하는 기준으로 사용하였다. Fig. 1은 대전 토양흙산이 가지고 있는 총 카르복실기 함량을 분석을 분석하기 위해 흙산을 0.1M NaOH 표준용액으로 적정한 적정곡선과 그의 1차 미분곡선을 나타낸것이다. 이때 대전 토양흙산의 총 카르복실기 함량은 3.575 meq/g이며, 금속양이온과 흙산의 안정도상수 측정실험에서 자유 흙산 (free humate) 농도는 다음과 같이 계산하여 사용하였다. 자유 흙산농도 (eq/L) = 흙산농도(g/L) x 총 카르복실기 함량 (eq/g) x 이온화도 ( $\alpha$ )이며, 여기서  $\alpha$ 는 실험한 pH에서의 흙산 이온화도를 나타낸다. 대전 토양흙산의 이온화도( $\alpha$ ) 변화에 대한  $\text{pK}_{\text{app}}$ 를 도시하여 보면 흙산은 이온화가 증가됨에 따라  $\text{pK}_{\text{app}}$  값이 증가되는 전형적인 여러자리 전해질(polyelectrolyte)의 특성을 나타내고 있으며, 전위차적정법으로 구한 대전 토양흙산의  $\text{pK}_{\text{app}}$ 는 5.15로 나타났다. Fig. 2는 TJHA의 적정결과를  $\log(\alpha/(1-\alpha))$  대 pH에 대해 도시한 그림이다. 규칙적인 여러자리전해질에 대해 Henderson-Hasselbach 식을 변형하여 적정곡선을 나타내면,  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{app}} + n \log(\alpha/(1-\alpha))$  ( $n$ 은 상수)와 같으며 이때  $\text{pK}_{\text{app}}$  대  $\log(\alpha/(1-\alpha))$ 를 도시하면 대개 직선이다. 본 실험은 Fig. 2에서 나타난 바와같이 흙산의 이온화도와 pH의 관계에서  $\log(\alpha/(1-\alpha))$ 에 대한 pH 변화가 직선관계를 이루는 영역인 pH가 4-6 에서 Am, Eu와의 착물형성반응에 대해 실험하였다.

2. 금속착물의 안정도상수. Eu(III) 및 Am(III)이온과 흙산(TJHA) 착물의 조건부 안정도상수를 용매추출법으로 구한 대표적인 측정결과는 Table 1 및 Fig. 3과 같다. Table 1에서  $D_1$  값은 흙산이 없는 실험조건에서 구한 실험값이다. 실험결과는 전산 프로그램을 이용하여 식 (4)로부터 자유 흙산농도를  $1/D_2 - 1/D_1$ 에 대하여 도시하여 최소자승법으로 다항식 계수인 1차 항(linear term)과 2차 항(square term) 값을 구한 것이다. 그리고  $D_{(o)} = [M]_{(o)}/[M]_{(a)}$  값은 Torres등 [1]이 실험하여 구한 수식  $\log D_{(o)}^{\text{Eu}} = 2.93 \text{ pH} + 2.90 \log[(\text{HDEHP})_2] + (0.05 \pm 0.02)$ 과  $\log D_{(o)}^{\text{Am}} = 2.72 \text{ pH} + 2.94 \log[(\text{HDEHP})_2] + (-0.86 \pm 0.03)$ 을 이용하여 본 실험조건인 0.001 M  $[(\text{HDEHP})_2]$  값을 대입하

여 pH 변화에 대하여 계산한 값을 사용하였다. 금속양이온과 흡산간에 두가지 착물이 형성한다고 볼때 제1 착물의 안정도상수를  $\beta_1$ , 제2 착물의 안정도상수를  $\beta_2$ 라고 정의하였다.  $\beta_1$  및  $\beta_2$ 값은 1차항 및 2차항 계수와  $D_{(o)}$  값의 다음과 같은 관계식, 즉, 1차항  $=1/D_{(o)} \times \beta_1$ , 2차항  $=1/D_{(o)} \times \beta_2$ 을 이용하여 계산하였다. 이와같이 구한 실험값을 흡산의 이온화도 ( $\alpha$ ) 대  $\log \beta_1$ 과 이온화도 ( $\alpha$ ) 대  $\log \beta_2$  각각에 대하여 도시하여 선형회귀법 프로그램으로 처리하여 상관관계식을 구한  $\log \beta_i$ 를 흡산의 이온화도( $\alpha$ )에 대하여 도시하면 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다.

3. 흡산과 Eu(III) 및 Am(III)이온의 착물형태. 실험에서 얻은 흡산(TJHA)과 Eu(III) 및 Am(III)이온의 추출 실험결과를  $1/D_2-1/D_1$  대 자유 흡산농도를 도시하면 Fig. 3과 같다. 모든 실험결과는 직선이 아닌 곡선모양을 나타낸다. 이것은 흡산의 실험농도 범위에서는 적어도 하나 이상의 제2 착물 (second complex)이 형성되고 있다는 것을 의미한다. 본 실험에서 추출 분배계수 측정결과에 의하면 두 가지 종류의 착물 즉, MA 및 MA<sub>2</sub>가 형성된다고 볼 수 있다. 지금까지 Eu(III) 이온과 흡산의 착물형태에 관한 연구결과를 보면 몇가지 형태가 제시되고 있다. 금속과 배위자가 1:1인 착물만 생성 [7-9], 금속과 배위자가 1:1 및 1:2인 두가지 착물생성 [1, 10], 금속과 배위자가 1:1인 착물형성에서 흡산의 배위하는 자리가 다른 착물이 두 가지 생성되는 경우 [11]가 보고 되고 있다. 충북 괴산지역에서 추출한 토양흡산과 Eu(III)의 반응에 대한 Eu(III)의 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 전이에 의한 전자여기 스펙트럼 연구로부터 MA 및 MA<sub>2</sub> 착물을 형성한다는 사실을 알았다 [12]. 이상과 같은 연구결과를 볼때, 흡산과 금속이온과의 결합에 대해 거시적인 측면에서 흡산의 결합자리는 강한 결합자리의 그룹과 약한 결합자리의 그룹으로 구분될 수 있다. 이와같은 설명은 흡산이 갖는 다작용기성, 여러자리전해질성 및 입체구조적 특성을 고려해 볼때 가능하다.

4. 흡산의 이온화도와 안정도상수. 흡산의 용액화학에서 pH가 증가되면 안정도상수가 증가되는 현상은 pH가 증가되면 리간드로 작용하는 흡산의 금속이온과의 결합능력이 증대되기 때문이다. 그리고 금속과 흡산간에 두 가지 착물이 형성된다고 볼때 제1 착물의 안정도상수를  $\beta_1$ , 제2 착물의 안정도상수를  $\beta_2$ 라고 하면, Eu(III)-흡산 및 Am(III)-흡산 착물형성에 있어서 pH가 증가함에 따라서 제1 안정도상수( $\beta_1$ )가 제2 안정도상수( $\beta_2$ ) 보다 흡산의 이온화도에 따라 더 크게 영향을 받게 된다. 이와같은 결과는 여러자리 전해질에서 폴리머가 이온화됨에 따라 폴리머의 전하가 증가되므로 흡산과 금속이온의 결합에서 더 강한 착물형성이 예상되며, 이온화증가에 비례하여 착물의 안정도가 증가되는 현상도 설명하고 있다.

5. 흡산과 Eu(III) 및 Am(III)이온 착물의 안정도상수 비교. 본 실험에서 측정한 대전 토양 흡산(TJHA)과 Am(III)이온의 안정도상수 측정실험 결과와 미국 플로리다주의 Bradford 호수에서 채취한 흡산(LBHA)을 가지고 Torres [1]가 용매추출법으로 구한 결과를 상호비교해 보면 Fig. 6과 같다. 이온모델에서 동일한 리간드 및 금속이온 전하에 대해서 안정도상수는 두 이온간의 거리의 역수와 반비례관계가 있다. 란탄족원소와 악티늄족원소의 이온반경을 비교하면 Eu(III) 및 Am(III)과 흡산착물간의 안정도상수 뿐만 아니라 전체 란탄족원소와 악티늄족원소와 흡산착물간의 안정도상수에 대한 차이를 예측할 수 있을 것이다. 이와같은 예상은 Eu(III) 및 Am(III)과 흡산착물간의 안정도상수를 pH에 대해 도시한 결과 [13]에서 Eu(III) 및 Am(III)과 흡산착물간의 안정도상수가 거의 유사하지만 Eu(III)의 경우가 Am(III)의 경우보다 약간 크다는 점과 일치한다.

Am(III)과 Eu(III)의 이온반경이 0.975Å과 0.950Å으로 Am(III)이 약간 크므로 Am(III)- humic 착물의 안정도가 Eu(III)- humic 착물 보다 안정도가 낮을 것이다. 이온화도( $\alpha$ )가 0.5일때,  $\log \beta_1^{Eu} > \log \beta_1^{Am}$ ,  $\log \beta_2^{Eu} > \log \beta_2^{Am}$ 이다. 따라서 정성적으로 이온모델을 humic에 적용하는데 무리가 없다고 본다면 용매추출법으로 구한 Eu(III)- humic 및 Am(III)- humic 착물의 안정도상수로부터 3+가 란탄족 및 3+가 악티늄족 원소와 humic간의 화학적거동을 예측하는데 이용할 수 있다고 본다.

## 참 고 문 헌

1. Torres, R.A. and Choppin, G.R., "Europium (III) and Americium (III) Stability Constants with Humic Acid", *Radiochimica Acta* **35**, 143 (1984).
2. G.R. Mahajan, V.K. Rao, P.R. Natarajan, "Interaction of Humic Acid with Plutonium (III)", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters* **137**, 219 (1989).
3. Y. Takahashi, Y. Minai, Y. Meguro, S. Toyoda, and T. Tominaga "Ionic Strength and pH Dependence of Binding Constants of Am(III) - and Eu(III) - Humates", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters* **186**, 129 (1994).
4. Y. Minai, and G.R. Choppin, "Humic Material in well Water from the Nevada Test Site", *Radiochimica Acta* **56**, 195 (1992).
5. G.R. Choppin and B. Allard, "Complexes of Actinides with Naturally Occurring Organic Compounds", Chapter 11, in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 3, "The Actinides", A.J. Freeman and C. Keller(Eds), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1985).
6. H.S. Shin, H.C. Moon, H.B. Yang, and S.S. Yun, "Spectroscopic Investigation of Soil Humic and Fulvic Acids from Okchon Basin", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15** 777 (1994)
7. L. Carlsen, "Radionuclide-Soil Organic Matter Interactions (Part I)", *European Appl. Res. Rept-Nucl. Sci. Technol.* **6**, 1419 (1985)
8. U. Olofsson and B. Allard, "Complexation of Actinides with Naturally Occuring Organic Substance : Literature Survey", SKBF-KBS-TR-83-09 (1983).
9. B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall (Eds), "Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).
10. Bertha, E. and Choppin, G.R., "Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(III) and Am(III)" *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 655 (1978).
11. M.S. Cacesi, "The Interaction of Humic Acid With Europium (III). Complexation Strength as a Function of Load and pH", *Radiochimica Acta* **39**, 51 (1985).
12. T.H. Yoon, et al, "Investigation of metal binding sites on soil fulvic acid using Eu(III) Luminescence Spectroscopy", *Envir. Sci. and Technol.* **28**, 2139 (1994).
13. M. Saeki, et. al, "Department of Chemistry Progress Report", JAERI-M-92-036 (1992).

Table 1. Distribution coefficients of Am(III) with TaeJon-HA at pCH 4.0  
 pCH=4.0 (0.004 M total acetate), ( $\alpha=0.230$ ),  
 $I=0.1M$  NaCl<sub>4</sub>, [HDEHP]<sub>2</sub>= $1.0 \times 10^{-3}M$ , Temp.=20°C,  $D_0=1.58 \times 10^4$

pH	$\alpha$	HA( $\mu\ell$ )(eq/1 $\times 10^5$ )			Activity (cpm)		D2	1/D2	1/D2-1/D1
		HA( $\mu\ell$ )	initial	final	Org. phase	Aq. phase			
4.0	0.229	0	0.000	0	14958	4777	3.131	0.319	0
4.0	0.229	10	3.616	0.832	349	3624	0.096	10.384	10.064
4.0	0.229	20	7.232	1.663	214	5792	0.037	27.065	26.746
4.0	0.229	25	9.040	2.079	133	6535	0.029	49.135	48.815
4.0	0.229	30	10.842	2.495	113	9122	0.012	80.726	80.406
4.0	0.229	35	12.656	2.911	104	10963	0.009	105.41	105.094

Results	Coefficient	$\beta$	$\log \beta$
linear term	$8.65 \times 10^5$	$1.37 \times 10^7$	7.14
square term	$9.44 \times 10^{10}$	$1.49 \times 10^{12}$	12.17

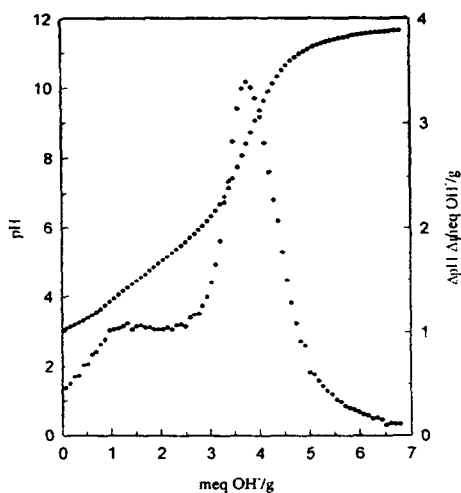


Fig. 1. Titration Curve and its Derivative for Taejon Humic Acid

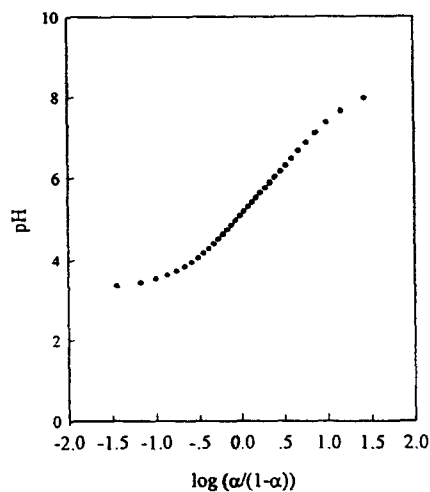


Figure 2. Henderson-Hasselbalch plot for Taejon humic acid titration

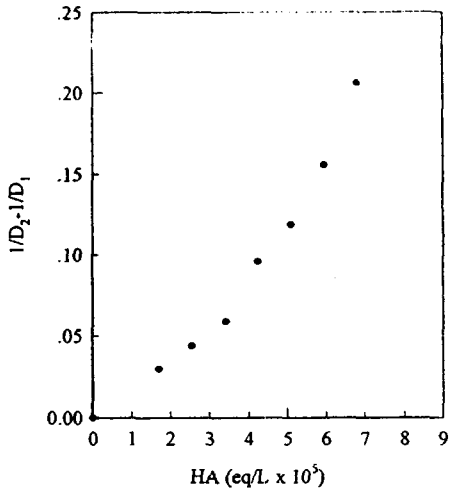


Figure 3. Eu-Taejon humic acid binding.

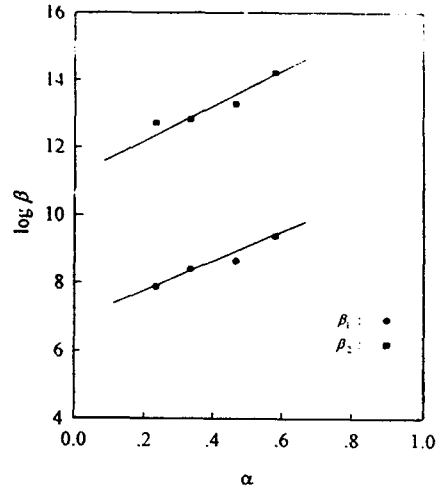


Figure 4. Variation of Am-Taejon humic acid stability constants with the degree of humic acid ionization.

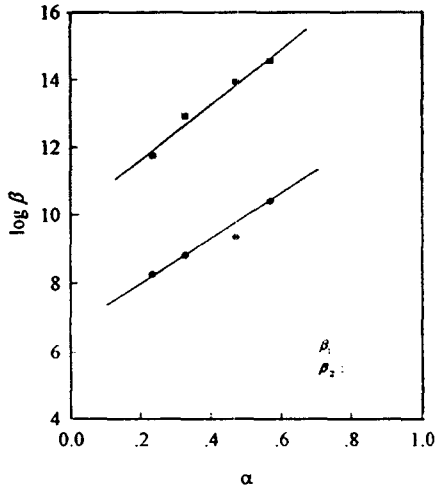


Figure 5. Variation of Eu-Taejon humic acid stability constants with the degree of humic acid ionization.

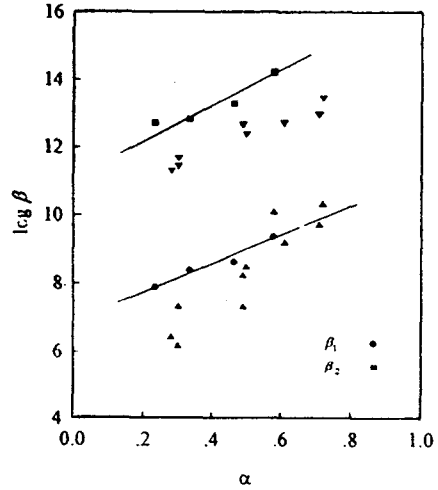


Fig. 6. Comparison of stability constants between Am-Taejon humic acid and Am-Bradford humic acid with the degree of humic acid ionization