

U(VI)-탄산염 착물 화학종의 분광학적 특성 조사

정의창, 조혜륜, 차완식, 백민훈

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

ecjung@kaeri.re.kr

1. 서론

U(VI)-탄산염(carbonate) 착물(complex)은 용해도가 높기 때문에 지하수 등의 수용액 매질에서 우라늄의 이동에 중요한 역할을 한다. 지화학 조건에서 존재하는 U(VI) 화학종은 크게 U(VI)-가수분해 착물과 U(VI)-탄산염 착물로 구분할 수 있다. 대부분의 U(VI)-가수분해 착물은 형광 특성이 우수하기 때문에 시간분해 레이저 형광 분광학(Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS) 방법을 이용한 화학종 규명(chemical speciation) 연구가 용이하다. 반면에 U(VI)-탄산염 착물은 형광 특성을 측정하는 것이 어려우므로 자외선-가시광선(UV-visible) 파장 영역의 분광광도계(spectrophotometer)를 이용한 흡수 분광학 또는 라만 분광학 방법을 이용하여 화학종 규명 연구를 수행하고 있다. 그러나 후자의 두 방법은 TRLFS 방법에 비해 화학종 규명 감도가 매우 낮기 때문에 낮은 농도의 U(VI)-탄산염 착물 화학종 규명 연구에 적용하기에는 한계가 있다.

지금까지의 연구 결과는 지화학 조건에서 형성되는 대표적인 U(VI)-탄산염 착물로서 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq), $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 화학종을 꼽고 있다. 이 화학종들은 지하수 내에 존재하는 Ca^{2+} 이온이 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종과 결합함으로써 형성되며, 이들의 형광 특성이 보고되었다 [1-3]. 그러나 최근 들어 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종 자체도 형광 특성을 보인다는 것이 밝혀졌으며, 따라서 Ca^{2+} 이온이 개입된 U(VI)-탄산염 착물과 그렇지 않은 착물을 보다 정확하게 구별해야 할 필요성이 제기되었다 [4]. 이제 화학종이 보이는 형광 스펙트라의 봉우리(peak) 파장 위치에 차이가 없으므로 형광 스펙트라를 비교하는 것만으로는 화학종 규명이 힘들기 때문이다.

이 논문에서는 형광, 흡수, 라만 분광학 방법을 모두 이용하여 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종 및 Ca^{2+} 이온이 개입된 경우에 형성되는 U(VI)-탄산염 착물 화학종의 분광 특성을 조사한 결과를 보고한다.

2. 본론

2.1 실험

흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 자외선-가시광선 파장 영역의 분광광도계(Varian, model Cary 3E)를 이용하였다. 형광 스펙트럼과 라만 스펙트럼을 측정하기 위해 구성된 TRLFS 장치와 라만 분광 장치의 구성은 참고문헌 [5], [6]에 상세하게 설명하였다.

U(VI)-탄산염 착물 형광 신호의 짧은 형광수명을 측정하기 위해 1 GHz의 대역폭과 5 GS/s의 샘플링 속도를 가진 디지털 오실로스코프(Tektronix, model DPO 4102B)를 이용하였다.

실험실에서 제조한 U(VI)-탄산염 착물 시료와 U(VI)를 함유하고 있는 지하수 시료를 실험에 이용하였고 각각의 분광 특성을 비교하였다.

2.2 결과 및 논의

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 모용액과 Na_2CO_3 , NaOH 용액을 이용하여 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종이 100% 가까이 존재하는 시료(U(VI) 농도 42 mM, Na_2CO_3 농도 500 mM, pH 11.4)를 제조하여 측정된 흡수, 라만, 형광 스펙트라를 그림 1-3에 보였다.

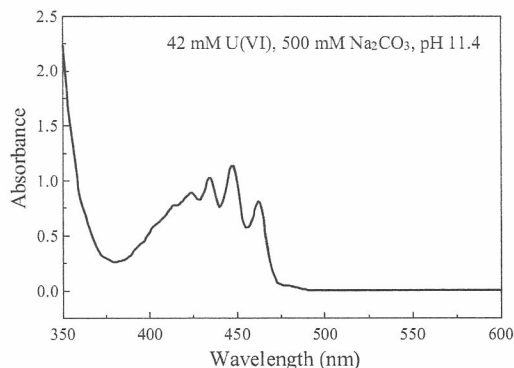


Fig. 1. Absorption spectrum of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

그림 1에서는 잘 알려진 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종의 흡수 봉우리를 확인할 수 있다.

그림 2에 U(VI)의 농도가 다른 두 시료에서 측정된 라만 스펙트라를 나타내었다. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종의 라만 봉우리가 811 cm^{-1} 에서 관측되었고, 모용액에 포함된 ClO_4^- 이온과 CO_3^{2-} 이온의 봉우리가 $934, 1066\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 관측되었다. 그림 1, 2에서 보인 결과는 이 시료 내에 존재하는 주 화학종이 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 임을 시사하고 있다.

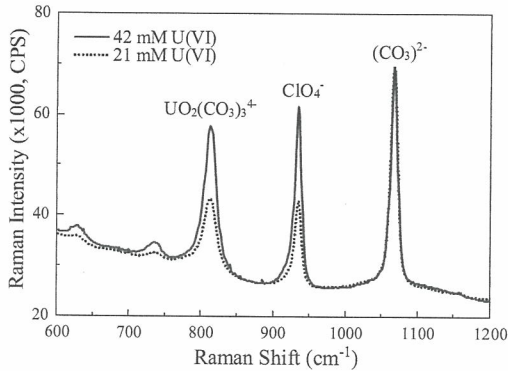


Fig. 2. Raman spectra of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

참고문헌 [1]과 [4]의 저자들은 연구 초기에는 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종은 형광 특성을 보이지 않는다고 발표했으나 2011년에 발표한 참고문헌 [4]에서 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종도 상온 조건에서 약하지만 형광 특성을 보인다고 수정 발표하였다.

그림 3에서 실선으로 나타낸 스펙트라는 그림 1, 2에서 사용한 것과 동일한 시료에 5 mJ의 펄스 에너지, 파장 355 nm인 레이저빔을 입사시킬 때 측정된 형광 스펙트라이다. 그림에서 점선으로 보인 UO_2^{2+} 이온의 형광 봉우리 위치(470, 488, 509, 533 nm)에 비해 단파장 방향으로 이동한 파장 위치(468, 486, 505, 527 nm)에서 형광 봉우리가 관측되었다.

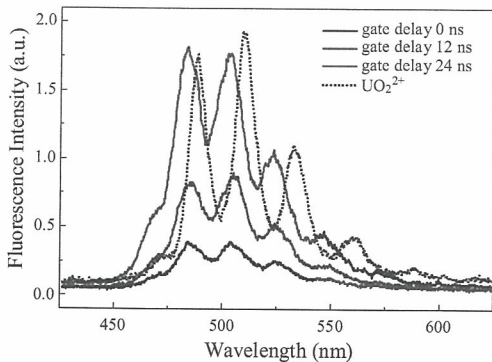


Fig. 3. Fluorescence spectra of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

그림에서 실선으로 나타낸 스펙트라에서 확인할 수 있듯이 스펙트럼을 측정할 때의 boxcar gate 지연시간(delay time)을 변화시키면 형광 세기가 급격히 변화함을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 측정된 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종의 형광수명은 약 15 ns이다. 동일한 방법으로 측정된 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq.) 화학종의 형광수명은 약 35 ns임을 확인하였고, 따라서 형광수명을 비교함으로써 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq.) 화학종의 구분이 가능하다는 것을 확인하였다. 그러나 이러한 형광 특성을 이용해 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종과 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 화학종을 구분할 수 있을지에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

3. 결론

자외선-가시광선 파장 영역의 흡수 분광학, 라만 및 형광 분광학을 이용하여 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 화학종의 분광 특성을 조사하였다. 조사한 특성을 바탕으로 탄산염 매질과 금속 이온, 유기물이 공존하는 지화학 조건에서의 U(VI)-탄산염 착물 화학종을 규명한 연구 결과를 보고한다. 지하수에 존재하는 유기물이 형광 측정에 미치는 영향 때문에 주의해야 할 사항을 함께 논의할 것이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였습니다.

5. 참고문헌

- [1] G. Bernhard, G. Geipel, T. Reich, V. Brendler, S. Amayri, H. Nitsche, Radiochi. Acta, Vol 89, pp. 511, 2001W. Dong, S.C. Brooks.
- [2] W. Dong, S.C. Brooks, Environ. Sci. Technol. Vol. 40, pp. 4689, 2006.
- [3] O. Prat, T. Vercouter, E. Ansoberlo, P. Fichet, P. Perret, P. Kurttio, L. Salonen, Environ. Sci. Technol. Vol. 430, pp. 3941, 2009.
- [4] C. Gotz, G. Geipel, G. Bernhard, J. Radioanal. Nucl. Chem. Vol. 287, pp. 961, 2011.
- [5] 정의창, 조혜륜, 박경균, 방사성폐기물학회지, Vol. 7(3), pp. 133, 2009.
- [6] 정의창, 김광욱, 이근영, 조혜륜, 차완식, 정동용, 한국방사성폐기물학회 추계학술대회 논문요약집, pp. 61, 2012.