

A Sensitive Detection of Actinide Species in Solutions Using a Capillary Cell

모세관 셀을 이용한 수용액 내 악티나이드 화학종의 고감도 검출

Hye-Ryun Cho¹⁾, Kyuong Kyun Park, Euo Chang Jung and Kyuseok Song
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon

조혜륜¹⁾, 박경균, 정의창, 송규석
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

(Received December 11, 2008 / Revised March 04, 2009 / Approved March 10, 2009)

Abstract

Absorption spectra for a quantitative analysis of actinide elements such as U(VI) and Pu(V) were measured by using a liquid waveguide capillary cell (LWCC) which has an optical path length of 1.0 meter. In order to investigate radioactive elements, a LWCC is installed in a glove box and is coupled to a spectrophotometer with optical fibers. Limits of detection (LOD) for the system were determined as 0.74 and 0.35 μM with molar absorption coefficients of 8.14 ± 0.07 (414 nm) and 17.00 ± 0.16 (569 nm) $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ for U(VI) and Pu(V) ions, respectively. The measured LOD values are about 30 times more sensitive when compared to those achievable by using a conventional quartz cell with an optical path length of 1.0 cm. As an application with an enhanced sensitivity, a quantitative analysis for micromolar concentrations of Pu(V) has been performed to decrease the uncertainty in the formation constant of the Pu(VI)-OH complex.

Key words : Uranium(VI), Plutonium(V), Capillary Cell, Absorption Spectroscopy, Speciation.

요약

1.0 m 길이의 광 경로를 가진 액체 광도파 모세관 셀(LWCC, Liquid Waveguide Capillary Cell)을 이용하여 악티나이드 원소 중 몰흡광계수가 작은 우라늄 6가 (U(VI)) 및 플루토늄 5가 (Pu(V)) 이온의 흡수스펙트럼을 측정하고, 검출한계를 조사하였다. 방사성 동위원소인 플루토늄을 분석하기 위하여 LWCC를 글로브 박스 내부에 설치하였고, 광섬유를 이용하여 상용의 분광광도계에 연결하였다. 이 분광장치를 이용하여 측정된 U(VI), Pu(V)의 몰흡광계수는 각각 8.14 ± 0.07 (414 nm), 17.00 ± 0.16 (569 nm) $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이고, 검출한계는 각각 0.74, 0.35 μM 이다. 측정된 검출한계는 분광광도계에 일반적으로 장착할 수 있는 1.0 cm 광 경로의 석영 셀을 이용하는 경우와 비교하여 30 배 이상 개선된 값이다. 이 분광장치를 Pu(VI)의 가수분해 반응 측정에 적용하여 Pu(VI)의 환원에 의해 생성되는 미량의 Pu(V)을 검출할 수 있었고, 미량으로 존재하는 Pu(V) 화학종이 Pu(VI) 가수분해 화학종의 형성상수를 측정할 때 오차의 원인으로 작용할 수 있음을 확인하였다.

중심단어 : 우라늄(VI), 플루토늄(V), 모세관 셀, 흡수분광법, 화학종 규명.

1) Corresponding Author. E-mail : hrcho@kaeri.re.kr

I. 서론

악티나이드 원소가 포함된 고준위 방사성 폐기물의 심지층 처분 안전성을 평가하기 위해서는 이들이 지하수 내에서 보이는 화학적 거동을 이해하는 것이 중요하다. 지하수에 용해된 악티나이드 원소는 수용성 가수분해 화학종을 형성하거나 지하수에 존재하는 다양한 유기 및 무기 이온과 반응하여 수용성 착물을 형성한다. 이들 화학종은 지하수에 존재하는 미세한 콜로이드 입자에 흡착되어 그 이동성이 증가하거나 혹은 지하 광물질 계면에 흡착됨으로써 그 이동성이 감소할 수 있다. 이러한 악티나이드 원소의 수용액 내 화학적 거동을 규명하기 위해서는 수용액 내에 존재할 수 있는 미량의 악티나이드 화학종을 구분하고 각 화학종의 형성상수(formation constant)와 같은 열역학적 자료를 조사해야 한다[1].

이를 위해 레이저 유도 형광 분광법(Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy), 레이저 유도 광음향 분광법(Laser-induced Photo-Acoustic Spectroscopy)과 같은 고감도의 레이저 분광기술을 이용하여 미량 농도(μM 이하)의 악티나이드 화학종을 규명하는 연구가 진행되고 있다[2-4]. 그러나 이러한 레이저 분광장치는 상용화되어 있지 않으므로 쉽게 이용되지 않고 있는 실정이며, 상용화된 자외선-가시광선 파장 영역의 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer)를 일반적으로 이용하고 있다[5-7]. 상용의 분광광도계를 이용하는 분광기술은 레이저를 광원으로 이용하는 분광법에 비해 검출감도(detection sensitivity)가 낮다. 따라서 대개 mM 농도 이상의 화학종에만 적용할 수 있다는 한계를 단점으로 지적할 수 있다. 이 점을 보완하기 위해서는 광 경로(optical path length)가 긴 흡수 셀을 사용하는 것이 일반적이며, 최근 들어 상용의 분광광도계와 특수하게 제작한 모세관셀(capillary cell)을 결합하여 검출한계를 개선한 결과가 보고되고 있다[6, 8].

이 연구에서는 1.0 m의 길이를 가진 액체 광도파 모세관 셀(LWCC, Liquid Waveguide Capillary Cell)을 상용의 분광광도계에 연결하여 악티나이드 원소 중에서 몰흡광계수가 작은 우라늄 6가(U(VI)) 및 플루토늄 5가(Pu(V)) 이온의 흡수 스펙트럼을 측정하고, 각 이온의 검출한계(LOD, Limit Of Detection)를 조사하였다. 악티나이드 원소를 다루기 위해 글로브 박스 내부에 LWCC를 설치하였고, 글로브 박스 외부에 위치한 분광광도계와 LWCC를 연결하기 위해 광섬유(optical fiber)를 이용하는 장치를 구성하였다. 측정된 검출한계를 분광광도계에 일반적으로 이용되고 있는 1.0 cm 길이의 석영 셀을 사용한 경우의 검출한계와 비교하였다. 구성된 분광장치를 Pu(VI)의 가수분해 화학종 측정에 적용하여 Pu(VI)의 환원반응으로 생성되는 미량

의 Pu(V)를 정량하였고, 미량으로 존재하는 Pu(V) 화학종이 Pu(VI) 가수분해 화학종의 형성상수를 결정할 때 미치는 영향을 예측하였다.

II. 재료와 방법

가. 실험 재료

정제된 우라늄 모용액($[\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2]=0.1 \text{ M}$, 0.1 M HClO_4)은 참고문헌[9]에 설명한 방법으로 제조하였다. 적정법을 이용하여 U(VI) 모용액의 농도를 정량하였다. 일정량의 모용액을 0.1 M HClO_4 용액으로 희석하여 다양한 농도의 U(VI) 표준 시료를 제조하였다. 우라늄의 농도는 Kinetic Phosphorescence Analyzer(Chemchek Instrument, USA)를 이용하여 정량하였다.

방사성 동위원소인 플루토늄 시료 제조 및 LWCC를 이용한 흡수스펙트럼 측정은 글로브 박스 내에서 수행하였다. 플루토늄 산화물(PuO_2 , $^{242}\text{Pu} = 99.932\%$, ORNL, USA)을 진한 HNO_3 와 소량의 HF를 이용하여 용해시켰다. 위의 HNO_3 매질 용액에 진한 HClO_4 를 가하고 증발 건조하는 과정을 수차례 반복하여 플루토늄을 Pu(VI)로 산화시키고, 용액의 매질을 HClO_4 로 변환하였다. 충분히 증발시킨 플루토늄 침전물에 최종적으로 약 0.5 M HClO_4 를 가하고 약하게 가열하여 플루토늄 침전물을 녹여 Pu(VI) 모용액을 준비하였다. 알파-분광계(α -spectrometer, EG&G/ORTEC, USA)와 액체섬광계수기(LSC, Liquid Scintillation Counter, TRICARB 2500 TR/AB, Packard, USA)를 이용하여 모용액의 플루토늄 농도를 정량하였다. Pu(V) 표준용액은 Pu(VI) 용액을 이용하여 전기분해법으로 얻었다[10]. 이 때 플루토늄의 농도는 $100 \mu\text{M}$ 이고, 바탕 매질은 pH 3인 0.01 M NaClO_4 용액이다. 이렇게 얻은 Pu(V) 표준용액을 pH 3인 0.01 M NaClO_4 (Analytical Grade, Merck) 용액으로 희석하여 농도가 다른 Pu(V) 표준시료를 준비하였다. LSC를 이용하여 Pu(V) 표준 시료의 농도를 결정하였다.

대기 중에 존재하는 이산화탄소의 영향을 배제한 분위기에서 Pu(VI) 가수분해 화학종 생성반응을 조사하기 위하여 Ar 가스로 채워진 글로브 박스 내에서 실험을 수행하였다. Pu(VI) 모용액에 적절량의 NaOH 용액과 0.01 M NaClO_4 용액을 가하여 플루토늄 총 농도가 $105 \mu\text{M}$ 이고, pH 5.7인 시료를 제조하였다. 재결정법을 통해 NaClO_4 에 포함된 불순물을 제거한 후 사용하였다. 글로브 박스 내에서 순도 99.99%의 NaOH(Semiconductor Grade, Aldrich)를 탄산이 제거된 묽은 HClO_4 용액(pH 4)에 녹여 CO_3^{2-} 이온 함유량을 최소화

한 NaOH 용액을 제조하여 플루토늄 시료의 pH를 조절하는데 사용하였다. 모든 시료 제조에는 무이온수(18 M Ω , Academic, Milli-Q System, Millipore)가 사용되었다. Glass combination pH 전극(Orion, USA)을 사용하여 시료의 pH를 측정(Mettler Delta 350, Mettler Toledo, Swiss)하였다. 네 가지 완충용액(pH 2.0~9.2, Mettler Toledo)을 이용하여 pH 전극을 보정하였다.

나. 실험 방법

그림 1에 실험에 사용된 장치의 구성을 나타내었다. 분광광도계(Cary 5, Varian, USA)에 설치된 셀 홀더(10×10 mm)에는 시료 셀 대신에 광섬유 결합기(fiber optic coupler, Hellma GmbH, Germany)를 설치하였다. 한쪽 끝은 시준 렌즈(collimating lens)가 부착되어 광섬유 결합기와 연결할 수 있고, 다른 끝은 LWCC와 연결할 수 있도록 제작된 내경 0.6 mm의 광섬유를 이용하여 LWCC와 분광광도계를 연결하였다. 분광광도계의 최대 분해능은 0.2 nm 이고, 1.0 cm 길이의 석영 셀을 사용할 때 바탕 잡음(3 σ)은 2×10^{-4} 이다. LWCC는 테플론으로 외벽이 코팅된 내경 0.55 mm인 석영 재질의 모세관 형태이며, 액체 시료가 채워진 모세관의 내벽에서 빛의 전반사가 이루어지고, 시료 내에서 광 경로는 1.0 m이다. LWCC를 이용해 흡수스펙트럼을 측정할 경우에 필요한 시료의 최소량은 250 μ L로, 방사성 독성으로 인해 사용량에 제한이 있는 악티나이드 시료에 적용할 경우 큰 장점으로 작용한다. 모세관 셀에 시료와 광이 동시에 입사할 수 있도록 T자형의 연결 접합부(그림 1에서 점선으로 표시)가 장착되었다[11]. 시료 주입 및 교체를 위하여 연동식 펌프(IP4, Ismatec, Swiss)를 사용하였고, 산염기에 대한 내구성이 강한 Viton tubing(내경 1.65 mm, Ismatec, Swiss)과 테플론 관을 사용하였다. 1 M HClO₄ 용액을 이용하여 모세관을 세척하였고, 측정 시료를 주입하기 전에 시료와 조성이 같은 바탕시료를 이용하여 모세관을 충분히 세척하였다. 시료 주입 후, 시료의 흐

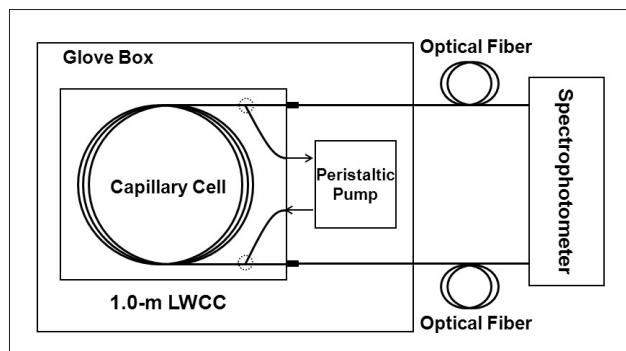


Fig. 1. Experimental setup.

름을 멈춘 상태에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 검출한계는 바탕시료의 경우 측정된 신호의 표준편차의 세 배(3 σ)에 해당하는 값으로 계산하였다.

LWCC를 이용하여 U(VI)와 Pu(V) 표준 시료의 흡수스펙트럼을 370-700 nm 파장 영역에서 1 nm 간격으로 측정하였다. 이 때 분광기의 파장별 띠 너비(spectral bandwidth)는 3 nm로 고정시켰다. Pu(VI)의 가수분해 화학종을 규명하고 시료 내에 존재하는 플루토늄의 산화상태를 조사하기 위하여 400-900 nm 파장 영역에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 831 nm 파장에서 강한 흡수를 보이는 Pu(VI) 이온과 그 가수분해 화학종의 흡수 특성을 조사하기 위하여 근적외선 파장 영역(800-900 nm)에서 1.0 cm 광 경로를 가진 석영 셀을 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이 때 반폭이 3 nm 이하로 좁은 PuO₂²⁺ 이온의 흡수 밴드를 측정하기 위하여 측정 간격을 0.1 nm로 고정하였고, 분광기의 파장별 띠 너비를 0.5 nm로 고정하였다. 이와 동시에 미량으로 존재하는 Pu(V)를 검출하기 위하여 LWCC를 이용하여 같은 시료의 흡수스펙트럼을 Pu(V) 표준 시료 측정과 동일한 조건으로 400-700 nm 파장 영역에서 측정하였다.

III. 결과 및 논의

가. LWCC를 이용한 U(VI)와 Pu(V) 표준시료의 흡수스펙트럼

LWCC(광 경로 1.0 m)를 이용하여 측정한 U(VI) 및 Pu(V) 표준시료의 흡수스펙트럼을 표준 석영 셀(광 경로 1.0 cm)을 이용하여 측정한 흡수스펙트럼과 비교하여 그림 2에 나타내었다. 414 nm 파장에서 최대 흡수를 보이는 U(VI)의 흡수스펙트럼은 370-500 nm 파장 영역에서 측정

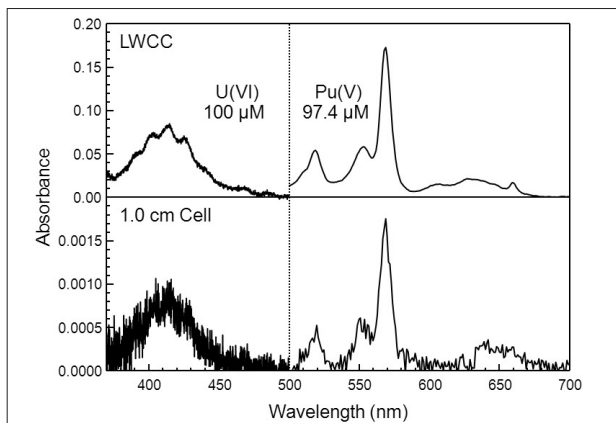


Fig. 2. Representative absorption spectra of U(VI) ion in 0.1 M HClO₄ and Pu(V) ion in 0.01 M NaClO₄ containing 1 mM HClO₄ by using a 1.0 meter LWCC (top) and a conventional 1.0 cm quartz cell (bottom).

하였다(그림 2의 왼편). 우라늄의 농도가 100 μM 이고 바탕 매질이 0.1 M HClO_4 인 조건에서 측정된 흡수스펙트럼은 순수한 UO_2^{2+} 이온의 흡수스펙트럼과 일치하였다[12]. 표준 석영 셀을 이용하여 얻은 흡수스펙트럼(그림 2의 아래)은 측정감도가 떨어지므로 UO_2^{2+} 이온 고유의 흡수스펙트럼 특성이 분명하게 관측되지 않고 있다. 그러나 LWCC를 이용한 경우에는 100 배 증가된 광 경로 때문에 Beer-Lambert 법($A = \epsilon \cdot c \cdot l$)에 따라 흡광도(absorbance)가 100 배 증강되었고, 그 결과로 전형적인 UO_2^{2+} 이온의 흡수스펙트럼(그림 2의 위)이 관측되었다[12].

Pu(V) 이온은 수용액 상에서 존재하는 플루토늄의 네 가지 서로 다른 산화상태 중 몰흡광계수가 가장 작기 때문에 시료 내에 다양한 산화상태가 공존할 때 상대적으로 검출이 어렵다[12]. 그림 2의 우측에 500-700 nm 파장 영역에서 측정된 Pu(V)의 흡수스펙트럼을 나타내었다. 일반적으로 약산성 조건에서 Pu(V)의 산화상태가 안정하게 유지되기 때문에 표준시료는 pH가 3인 0.01 M NaClO_4 바탕 매질을 이용하여 준비하였다. 흡광도 측정 실험이 진행되는 동안 Pu(V)를 제외한 다른 산화상태의 플루토늄에 의한 흡수는 관측되지 않았다. Pu(V)의 농도가 97.4 μM 이고, 바탕 매질이 1 mM 농도의 HClO_4 을 포함한 0.01 M NaClO_4 인 조건에서 측정된 흡수스펙트럼은 569 nm 파장에서 최대 흡광도를 보이는 순수한 PuO_2^+ 이온의 흡수스펙트럼[12]과 일치하였다. U(VI)의 경우와 마찬가지로 LWCC를 이용할 경우(그림 2의 위)에 표준 셀을 이용하는 것(그림 2의 아래)에 비해 100 배 증강된 흡광도를 관측할 수 있다.

흡수스펙트럼을 이용하여 이온 농도를 정량분석하기 위해 농도가 다른 표준시료를 제조하였다. 414 nm 및 569 nm 파장에서의 흡광도를 측정하여 U(VI) 및 Pu(V) 이온의 농도 검정곡선(calibration curve)을 구한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 사각형 부호는 농도가 1-1000 μM 범위인 표준시료 21 개에서 측정된 U(VI)의 흡광도(414 nm)이며, 원 부호는 농도가 0.5-100 μM 범위인 표준시료 8 개에서 측정된 Pu(V)의 흡광도(569 nm)이다. 최소 제곱법(least square method)으로 구한 직선은 검정곡선을 의미하며, 여러 직선의 상관계수(R^2)는 0.99 이상으로서 선형성이 매우 우수하다. 검정곡선의 기울기에서 구한 U(VI)의 몰흡광계수는 LWCC를 이용한 경우와 표준 셀을 이용한 경우에 각각 8.14 ± 0.07 , $8.09 \pm 0.10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이다. Pu(V) 경우, LWCC를 이용해 구한 몰 흡광계수는 $17.00 \pm 0.16 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이다.

표 1에 측정된 각 이온의 몰 흡광계수와 검출한계를 정리

하였다. LWCC를 이용함으로써 표준 셀에 비해 약 30 배 이상 향상된 검출한계를 구했고, 그 결과로 μM 이하 농도의 화학종 검출이 가능하다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Wilson 등[8]이 LWCC를 이용하여 구한 Pu(V)의 검출한계(16 μM)에 비해 약 40 배 이상 향상된 값이며, 실험에 사용한 분광광도계의 성능과 광섬유 연결 등 주변 장치를 개선한 것에 기인한다. 100 배 증가된 광 경로의 모세관 셀을 이용했음에도 불구하고, 검출한계가 약 30 배 증가한 이유는 광 경로가 증가함에 따라 바탕 잡음도 동시에 증가하기 때문이다.

나. 응용

수용액 내에 존재하는 악티나이드 원소는 물 분자와 반응하여 쉽게 가수분해 화학종을 형성하기 때문에 악티나이드 원소의 가수분해 화학종 형성상수를 측정하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. Pu(VI)의 경우 중합체(polymeric species) 형성반응, 복잡한 산화환원평형 등의 여러 요인으로 인해 가수분해 화학종 형성상수 측정값의 오차가 크다[13]. 오차를 유발하는 요인 중에서 Pu(VI)의 환원반응에 의해 생성되는 Pu(V)의 영향을 대표적으로 꼽을 수 있다. 가수분해 반응은 반응속도가 비교적 빨라 짧은 시간 내에 평형에 도달하므로 이보다 느린 반응인

Table 1. Comparison of calculated molar absorption coefficients and limits of detection for a 1.0 meter LWCC and a 1.0 cm cell.

Ion	Wavelength (nm)	Molar Absorption Coefficient ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Limit of Detection (3σ) (μM)	
		1.0 m LWCC	1.0 cm Cell	1.0 m LWCC	1.0 cm Cell
Pu(V)	569	17.00 ± 0.16	17.1 [12]	0.35	11
U(VI)	414	8.14 ± 0.07	8.09 ± 0.10	0.74	23

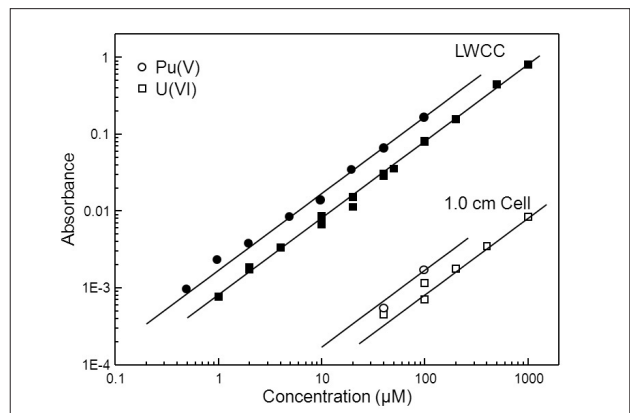


Fig. 3. Linear regression analysis for the concentration measurement of PuO_2^+ ion (circle) in 0.01 M NaClO_4 (pH 3) and UO_2^{2+} ion (rectangle) in 0.1 M HClO_4 by using a 1.0 meter LWCC (closed symbols) comparing with 1.0 cm cell (open symbols).

Pu(VI)의 환원반응에 의해 형성되는 Pu(V) 이온의 존재는 일반적으로 무시되고 있다. 흡수분광법을 이용한 최근의 논문[14]에서는 시간이 경과함에 따라 Pu(VI)의 양이 점차 줄어들고, 수 일이 지난 후 검출한계 이상의 Pu(V)가 생성된다는 것을 보고하였다. 따라서 이들은 시료 내에 Pu(V)가 생성되기 전에 Pu(VI) 가수분해 화학종 형성상수를 결정하는 것의 중요성을 인지하고 가급적 빠른 시간 내에 실험을 수행하기 위해 노력하였다. 그러나 Pu(VI) 가수분해 중합체의 형성을 배제할 수 있는 낮은 농도([Pu(VI)] ≤ 100 μM)에서는 표준 셀을 이용한 흡수분광법의 검출한계(11 μM) 이하인 Pu(V)도 Pu(VI) 가수분해 형성상수 결정에 영향을 줄 것으로 판단된다. 따라서 Pu(VI) 가수분해 형성상수를 정확하게 결정하기 위해 Pu(VI)의 환원 반응에 의해 생성되는 미량의 Pu(V) 농도를 측정해야 하고, 이를 위해 LWCC를 이용하였다.

Pu(VI) 이온만 함유하고 있는 일정량의 모용액에 증류수, NaClO₄, NaOH를 가하여 총 농도가 105 μM, pH가 5.71인 플루토늄 시료를 제조하여 그 흡수스펙트럼을 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. 500-700 nm 파장 영역에서의 흡수스펙트럼은 LWCC를 이용해 측정된 결과이고, 800-880 nm 파장 영역의 흡수스펙트럼은 표준 셀을 이용해 측정된 결과이다. 622 nm 파장에서와 831 nm 파장에서 최대 흡수를 보이는 화학종은 56.3 μM 농도의 PuO₂²⁺ 이온이고, 이보다 장파장 영역에서 최대 흡수를 보이는 화학종은 물 분자와 반응하여 생성된 Pu(VI) 가수분해 화학종이다. LWCC를 이용한 결과로서 569 nm 파장에서 최대 흡광도를 보이는 Pu(V)가 존재하고 있음을 확인할 수 있

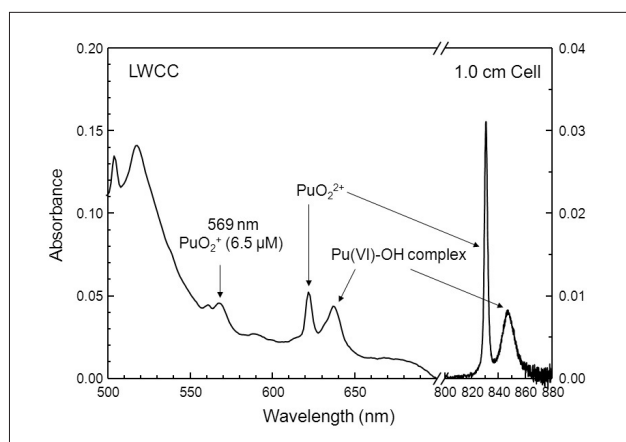


Fig. 4. Absorption spectrum of a sample for investigation of Pu(VI) hydrolysis. The total concentration of plutonium is 105 μM in 0.01 M NaClO₄ at pH 5.71. The main species in the sample are PuO₂²⁺ ion and Pu(VI)-OH complexes whereas PuO₂⁺ ion below the limit of detection for a 1.0 cm quartz cell is contained as a minor species.

고, 그 농도는 6.5 μM이다. 이는 표 1에 정리한 것과 같이 표준 셀을 이용할 경우에는 그 존재를 확인할 수 없는 양에 해당한다. 플루토늄 총 농도가 100 μM 인 경우, 표준 셀을 이용하여 측정할 수 있는 Pu(V)의 농도는 플루토늄 총 농도의 11%임에 비해 LWCC로 측정할 수 있는 Pu(V)의 농도는 플루토늄 총 농도의 0.35%이다. 따라서 표준 셀을 이용하는 경우 검출한계 이하의 Pu(V)로 인하여 Pu(VI) 가수분해물의 정량분석에 최대 11%의 오차가 포함될 수 있고, 이에 따라 Pu(VI) 가수분해 형성상수 측정값에도 오차가 포함된다. 그림 4에서 보인 결과는 LWCC를 이용해 미량의 Pu(V)를 정량하고, 이를 Pu(VI) 가수분해 화학종 형성상수 결정에 적용함으로써 Pu(VI)의 환원 반응으로부터 야기되는 측정오차를 크게 줄일 수 있다는 것을 의미한다.

IV. 결론

본 연구에서는 LWCC를 글로브 박스 내부에 설치하고, 광섬유를 이용하여 글로브 박스 외부에 위치한 분광광도계와 연결하여 미량의 악티나이드 원소를 분석하였다. 구성된 분광시스템의 성능을 평가하기 위해 악티나이드 원소 중에서 흡수분광법으로 미량 검출이 어려운 U(VI), Pu(V) 화학종에 대해 농도 검정곡선과 검출한계를 조사하였다. LWCC를 이용하여 측정된 물 흡광계수는 1.0 cm 광 경로의 표준 셀을 이용하여 측정된 물 흡광계수와 일치하였고, 검출한계는 약 30 배 향상되었다. 이 결과는 가시광선 파장 영역에서 흡수를 보이는 악티나이드 원소에 대해 상용의 분광광도계를 이용하여 μM 농도 이하의 정량분석이 가능하다는 것을 의미한다. 뿐만 아니라 LWCC를 이용할 경우에는 시료의 양을 적게 사용해도 흡수스펙트럼 측정이 가능하기 때문에 고방사성 시료나 고가의 악티나이드 시료에 적용할 수 있는 큰 장점이 있다. Pu(VI) 가수분해 화학종을 규명하는 경우 LWCC를 이용하여 미량의 Pu(V)을 간편하게 정량할 수 있다는 것을 보였고, 그 결과를 Pu(VI) 가수분해 화학종 형성상수 결정에 적용함으로써 Pu(VI)의 환원반응으로부터 야기되는 형성상수 측정오차를 크게 줄일 수 있다는 것을 보였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였습니다. (과제번호 : M20703010002-08M0301-00210).

참고문헌

- [1] J.I. Kim, "Significance of Actinide Chemistry for the Long-term Safety of Waste Disposal," Nucl. Eng. Tech., 38(6), pp 459-482 (2006).
- [2] G. Geipel, "Some Aspects of Actinide Speciation by Laser-induced Spectroscopy," Coordin. Chem. Rev., 250, pp 844-854 (2006).
- [3] C. Walther, C. Bitea, J.I. Yun, J.I. Kim, Th. Fanghanel, C.M. Marquardt, V. Neck and A. Seibert, "Nanoscope Approaches to the Aquatic Plutonium Chemistry," Actinide Research Quarterly, 3rd/4th quarter, pp 12-16 (2003).
- [4] S. Okajima and D.T. Reed, "Initial Hydrolysis of Plutonium(VI)," Radiochim. Acta, 60, pp. 173-184 (1993).
- [5] V. Neck, J. I. Kim, B. S. Seidel, C. M. Marquardt, K. Dardenne, M. P. Jensen and W. Hauser, "A Spectroscopic Study of the Hydrolysis, Colloid Formation and Solubility of Np(IV)," Radiochim. Acta, 89, pp 439-446 (2001).
- [6] C. Walther, H. R. Cho, C.M. Marquardt, V. Neck, A. Seibert, J. I. Kim, J. I. Yun and Th. Fanghanel, "Hydrolysis of Plutonium(IV) in Acidic Solutions: No Effect of Hydrolysis on Absorption-spectra of Mononuclear Hydroxide Complexes," Radiochim. Acta, 94, pp 1-10 (2006).
- [7] 이명호, 김종윤, 김원호, 정의창, 지광용, "산 및 알칼리 매질에서 Pu 산화수에 대한 분광학적 특성 조사," 방사성폐기물학회지, 5(2), pp. 103-108 (2007).
- [8] R. E. Wilson, Y. J. Hu and H. Nitsche, "Detection and Quantification of Pu(III, IV, V and VI) using a 1.0-meter Liquid Core Waveguide," Radiochim. Acta, 93, pp 203-206 (2005).
- [9] 조혜륜, 박경균, 정의창, 지광용, "레이저유도파열검출 기술을 이용한 우라늄(VI) 가수분해불의 용해도 측정," 방사성폐기물학회지, 5(3), pp. 189-197 (2007).
- [10] D. Cohen, "Electrochemical Studies of Plutonium Ions in Perchloric Acid Solution," J. Inorg. Nucl. Chem., 18, pp 207-210 (1961).
- [11] R. D. Waterbury, W. Yao and R. H. Byrne, "Long Pathlength Absorbance Spectroscopy: Trace Analysis of Fe(II) using a 4.5 m Liquid Core Waveguide," Anal. Chim. Acta, 357, pp 99-102 (1997).
- [12] J. J. Kazt, G. T. Seaborg, L. R. Morss, Chemistry of the Actinide Elements, 2nd ed., Vol. 1., p. 787 (Chapman and Hall, 1986).
- [13] R. J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M. H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J.C. Sullivan, W. J. Ullman, P. Vitorge and H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. pp. 317-321 (Elsevier, 2001).
- [14] S.D. Reilly and M.P. Neu, "Pu(VI) Hydrolysis: Further Evidence for a Dimeric Plutonyl Hydroxide and Contrasts with U(VI) Chemistry," Inorg. Chem., 45, pp. 1839-1846 (2006).