

Study on the Chemical Speciation of Hydrolysis Compounds of U(VI) by Using Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy

시간분해 레이저 유도 형광 분광학을 이용한 우라늄(VI) 가수분해 화학종 규명 연구

Euo Chang Jung¹⁾, Hye-Ryun Cho and Kyoung Kyun Park

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero Yuseong-gu, Daejeon

정의창¹⁾, 조혜륜, 박경균

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

(Received March 16, 2009 / Revised June 25, 2009 / Approved June 30, 2009)

Abstract

Study on the chemical speciation of uranium(VI) species, UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, has been performed by using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. Speciation sensitivity which depends on the excitation wavelength was investigated. We obtained the speciation sensitivity in the order of 10^{-9} M concentration of U(VI) compounds at the excitation wavelength of 266 nm. The fluorescence spectrum and lifetime of UO_2^{2+} were carefully measured at pH 1 and ion strength of 0.1 M. The spectrum showed the four characteristic peaks located around 488, 509, 533, 559 nm and the fluorescence lifetime of $1.92 \pm 0.17 \mu\text{s}$. The wavelength shifts of fluorescence peaks and the change of lifetimes for uranium hydrolysis compounds were compared with those of UO_2^{2+} . We report on the characteristic features, the shifts of peaks to the longer wavelength direction and the prolonged lifetimes, in the fluorescence of the U(VI) hydrolysis compounds.

Key words : Uranium(VI), Fluorescence, Chemical Speciation, Laser Spectroscopy

요약

시간분해 레이저 유도 형광 분광학을 이용하여 UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 와 같은 우라늄(VI) 화학종 규명 연구를 수행하였다. 들뜸 파장의 변화에 따른 화학종 규명 감도를 조사하였다. 266 nm의 들뜸 파장을 이용할 경우, 나노 몰 농도의 U(VI) 화합물을 구분할 수 있는 화학종 규명 감도를 얻었다. 이온 세기가 0.1 M, pH가 1인 조건에서 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼과 형광 수명을 측정하였다. 488, 509, 533, 559 nm 파장의 특징적인 형광 봉우리를 관측하였고, 측정된 형광 수명은 $1.92 \pm 0.17 \mu\text{s}$ 이었다. U(VI) 가수분해 화합물의 형광 스펙트럼과 형광 수명의 변화를 이 값을 기준으로 비교하였다. 장파장 방향으로 이동한 형광 봉우리과 길어진 형광 수명을 가진 가수분해 화합물의 특징적인 양상을 보고한다.

중심단어 : 우라늄(VI), 형광, 화학종 규명, 레이저 분광

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

I. 서론

사용후핵연료 관리 및 폐기물 처분을 포함한 후행 핵주기 관련 연구를 수행함에 있어 수용액에 존재하는 악티나이드 화학종의 거동을 조사하는 것이 매우 중요하다. 특히, 폐기물을 심지층에 처분할 경우에 처분 안전성을 예측하기 위해서는 지하수 조건에서 극미량으로 존재하는 악티나이드 화학종 규명(chemical speciation of actinides) 연구가 필수적이다[1, 2]. 악티나이드 이온은 여러 산화 상태로 존재하므로 무기, 유기 리간드가 존재하고 있는 지하수 조건에서 가수분해 및 착물화(complexation) 반응을 통해 다양한 종류의 화합물이 형성되기 때문이다.

1999년에 일본에서 개최된 국제 워크숍에서는 악티나이드 화학종 규명에 관한 여러 기술들이 발표되었고, 그 중에서도 마이크로 물(10^{-6} M) 농도 이하의 극미량으로 존재하는 악티나이드 화학종을 규명하기 위해서는 레이저 분광기술을 이용하는 것이 효과적이라고 보고하였다[3]. 주요 악티나이드 원소로는 우라늄(U), 넵투늄(Np), 플루토늄(Pu), 아메리슘(Am), 큐륨(Cm)을 꼽을 수 있으며, 대표적인 레이저 분광기술로는 시간분해 레이저 유도 형광 분광학(TRLFS, Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy) 및 레이저 유도 광음향 분광학(LPAS, Laser-induced Photo-Acoustic Spectroscopy) 등을 꼽을 수 있다. 화학종의 종류에 따라 차이가 있지만 레이저 분광기술을 이용하여 악티나이드 화학종을 구분할 수 있는 화학종 규명 감도(speciation sensitivity)는 약 10^{-7} - 10^{-9} M인 것으로 알려져 있다[4]. 분광학적으로 화학종을 규명한다는 것은 흡수 또는 형광 스펙트럼의 봉우리(peak)를 구분할 수 있을 정도의 분광 분해능(spectral resolution)을 전제로 하기 때문에 정량적 분석 관점에서 일반적으로 통용되는 검출한계(limit of detection, 약 10^{-9} - 10^{-12} M) 보다는 좋지 않다.

고전적인 분광기술로서 레이저 광원이 아닌 텅스텐-할로겐 또는 제논 램프 등의 일반 광원이 장착된 분광광도계(spectrophotometer)나 형광광도계(fluorophotometer)를 이용하여 화학종을 규명할 수도 있다. 이러한 고전적인 분광기술을 이용할 경우에는 밀리 몰(10^{-3} M) 농도 미만의 화학종 규명이 대단히 어렵지만 상용으로 판매되고 있는 완제품의 장비를 사용할 수 있으므로 작동 및 유지보수가 편리하다는 장점이 있다. 지금까지 우리나라에서 수행되어 온 악티나이드 화학종 규명 연구는 대부분 고전적인 분광기술을 이용해 비교적 높은 농도의 악티나이드를 다룬 측면이 있다.

본 논문에서는 마이크로 물 농도 이하의 극미량 U(VI) 이

온이 탄산염 또는 흡산과 반응할 때 형성되는 삼성분 착물(ternary complex)을 규명하기 위한 선행 연구로서 UO_2^{2+} 이온의 가수분해 화합물인 이성분 착물(binary complex)을 규명한 결과를 보고한다. 우리가 구성한 TRLFS 장치의 특성을 정리하고, pH 변화에 따른 U(VI) 가수분해 화합물의 형광 스펙트럼 및 형광 수명(fluorescence lifetime)의 특징적인 양상을 지금까지 발표된 관련 논문[5-19] 결과와 비교하여 보고한다.

II. 실험

Nd:YAG 레이저(Continuum, Surelite II)를 광원으로 사용하였다. Nd:YAG 레이저의 기본 파장은 1064 nm로서 적외선 영역이다. 적외선 파장의 레이저빔이 비선형 결정(nonlinear crystal)을 통과하면 결정의 종류에 따라 조화파(harmonic wave) 파장으로 바뀐다. 제 2-4 조화파의 파장을 이용할 수 있고, 각 조화파 파장은 532, 355, 266 nm이다. 이 실험에서는 355와 266 nm 파장의 레이저빔을 각각 광원으로 이용했을 때 UO_2^{2+} 이온에서 발생하는 형광 세기(fluorescence intensity)를 비교하였다. 레이저빔의 펄스폭은 약 6 ns이고 레이저빔은 1초에 20번 시료에 입사되었다.

레이저빔이 시료를 통과하면 그림 1에서 보인 것과 같이 시료에서 형광이 발생한다. 수용액 시료를 담은 셀(Hellma, QS 111)은 석영 재질이며, 레이저빔이 시료를 통과하는 광로(optical path)는 1 cm이다. 그림 1에서 보인 시료 셀 (a), (b) 및 (c)에는 각각 4×10^{-6} , 5×10^{-4} 및 1×10^{-1} M의 UO_2^{2+} 이온이 담겨있다. 사진의 왼쪽에서 오른쪽 방향으로 266 nm 파장

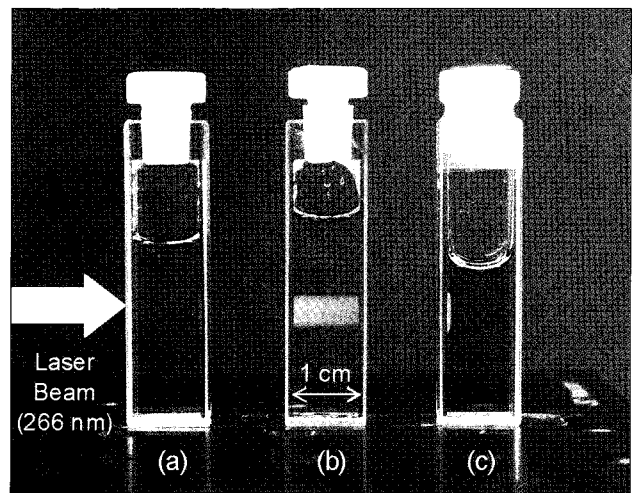


Fig. 1. Laser-induced fluorescence for UO_2^{2+} in 0.1 M $HClO_4$ at pH 1 (Excitation wavelength = 266 nm), [UO_2^{2+}]: (a) 4×10^{-6} M, (b) 5×10^{-4} M and (c) 1×10^{-1} M.

의 레이저빔이 진행하고 있으며 자외선 파장이므로 눈에는 보이지 않는다. 시료 (a)에서는 아주 약한 형광 흔적을 관측할 수 있으며, 시료 (b)에서는 녹색 계통의 뚜렷한 형광을 관측할 수 있다. 시료 (c)에서는 레이저빔이 입사되는 입구에서만 형광을 관측할 수 있는데 이는 시료 (c)의 농도가 진하기 때문에 레이저빔이 입구에서 모두 흡수되고 더 이상 진행하지 않기 때문이다.

TRLFS 시스템의 구성은 형광을 측정하는 검출기(detector)의 종류에 따라 달라진다. 광증배관(Photo-Multiplier Tube, PMT) 또는 강화된 전하 결합 장치(Intensified Charge Coupled Device, ICCD)를 이용하는 시스템을 각각 구성하였다.

가. TRLFS 시스템 구성

그림 2(a)에 광증배관을 이용한 경우의 TRLFS 시스템의 구성을 나타내었다. 레이저빔에 의해 발생된 1 cm 길이의 형광을 그림 2(b)에 보인 광섬유 다발을 통해 Czerny-Turner 구조의 단색화 장치(monochromator, Jobin Yvon, model HR-250)에 입사시켰다. 초점길이가 250 mm인 단색화 장치에 1200 g/mm의 회절발(grating)을 설치하였다. 단색화 장치의 입구 및 출구 슬릿은 최대 2 mm(폭)×8 mm(높이)이며, 광섬유 다발의 단면은 입구 슬릿 단면적에 맞도록 제작하였다. 형광을 모으는 별도의 렌즈를 사용하지 않았으며 광섬유 다발의 단면이 단색화 장치의 입구 슬릿에 최대한 가까이 위치하

도록 조정하였다. 단색화 장치의 출구 슬릿에는 광증배관(Hamamatsu, model R928)을 장착하였다. 광증배관은 185-900 nm 파장 범위에서 동작하며, 최대 -1250 V의 전압을 가해줄 수 있다. 광증배관에서 검출한 형광 신호의 전류 과정을 측정하기 위해 디지털 오실로스코프(Lecroy, model 9450A)를 사용하였다. 극미량 UO_2^{2+} 이온의 형광 세기를 추가로 증폭시키기 위해 반응시간이 빠른 전치 증폭기(pre-amplifier, SRS, model SR240)를 이용하였고, 형광 스펙트럼을 기록하기 위해 게이트 적분기(gated integrator, SRS, model SR225)를 이용하였다.

단색화 장치의 출구 슬릿에 광증배관 대신 ICCD(Andor, model DH734-18F-03)를 장착한 시스템을 별도로 구성하였다. 이 시스템에서는 증폭기와 게이트 적분기를 사용하지 않고 ICCD에서 검출한 형광 신호가 바로 컴퓨터에 전달된다. 광섬유 다발을 통해 Czerny-Turner 구조의 단색화 장치(Andor, model Shamrock SR-303i, 초점길이 303 mm)에 형광을 입사시키는 것은 앞에서 설명한 것과 동일하다. 단색화 장치에는 세 개의 회절발(1200, 600 및 300 g/mm)을 설치하였고, 측정하고자 하는 형광 스펙트럼의 파장 범위와 분해능에 따라 적절한 회절발을 선택하여 사용하였다. ICCD는 1024×1024 개의 화소(pixel)를 가진 CCD 앞에 광음극(photo-cathode), MCP(Micro-Channel Plate), 인광 스크린이 순차적으로 배열된 구조를 가지고 있다. ICCD에 광자(photon)가 입사되면 광음극에서 발생한 전자가 MCP에서 증폭되고, 전자를 받은 인광 스크린에서 발생한 광자가 CCD에 입사된다. CCD의 화소 위치를 파장으로 환산함으로써 회절발을 회전시키지 않고 스펙트럼을 측정할 수 있으므로 매우 편리하게 형광 스펙트럼을 기록할 수 있다. MCP 양단에 고전압을 가해 전자를 가속시키는 정도에 따라 ICCD의 이득(gain)을 250 단계로 조절할 수 있다. ICCD를 이용할 때의 장점 중 가장 특징적인 점은 광음극과 MCP 사이에 음(-)전압을 가해줌으로써 광전자가 MCP에 도달하는 것을 막을 수 있다는 것이다. 따라서 게이트 적분기를 별도로 이용하지 않아도 원하는 시간에만 신호를 획득할 수 있는 게이트 기능을 설정할 수 있다. 이 시스템에 장착된 ICCD의 사용가능한 파장 범위는 180-850 nm이다.

나. 시료 제조

모든 용액은 탈이온수(deionized water, 18 M Ω , Academic, Milli-Q System, Millipore)를 사용하여 제조하였고, 참고문헌 [20]에 설명한 것과 동일한 과정으로 우라늄 시료를 제조하였다.

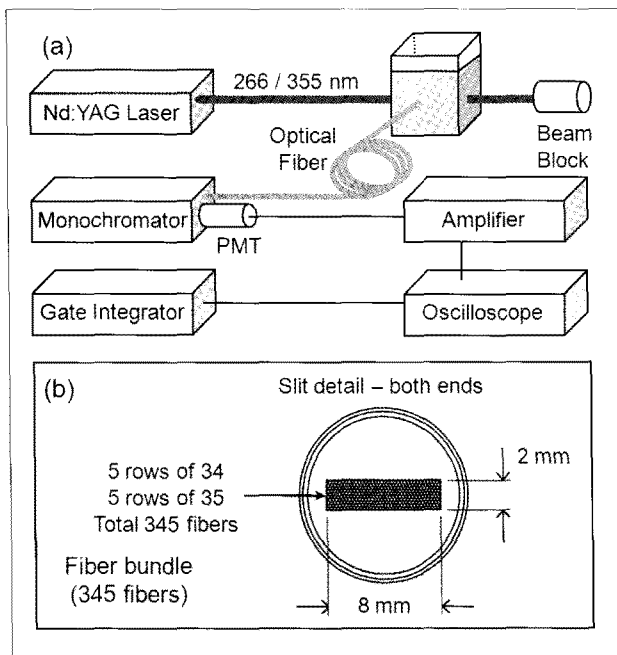


Fig. 2. (a) Experimental setup for TRLFS system, (b) cross section of fiber bundle for fluorescence light delivery from the cell to monochromator.

III. 결과 및 논의

가. 화학종 규명 감도

수용액의 pH가 1인 조건에서는 U(VI)의 가수분해 반응이 진행되지 않으므로 안정한 상태의 UO_2^{2+} 이온만 존재한다. 약산성 조건에서는 가수분해 반응이 진행됨에 따라 흡광도(absorbance)와 형광 세기가 변하기 때문에 강산성 조건(pH 1)에서 측정된 형광 세기가 TRLFS 시스템의 성능을 비교, 평가하는데 유용하다.

그림 3에 pH 1인 조건에서 측정된 1 mM 농도의 UO_2^{2+} 이온의 흡수 스펙트럼을 보였다. 350-500 nm 파장 영역의 스펙트럼을 확대하여 삽입 그림으로 나타내었다. 확대한 스펙트럼에서 볼 수 있는 것과 같이 UO_2^{2+} 이온의 흡수 봉우리는 413 nm이다. 이 파장의 빛은 색소(dye) 레이저를 사용하여 쉽게 발전시킬 수 있지만, 형광 스펙트럼을 측정할 때 들뜸(excitation) 파장으로 이용하면 불리한 점이 있다. 물(H_2O)의 라만(Raman) 산란이 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼과 중첩되기 때문이다.

그림 4에 413 nm의 들뜸 파장을 이용해 측정된 물의 라만 산란과 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼을 함께 나타내었다. 그림 4에서 보인 모든 스펙트럼은 들뜸 파장을 쉽게 선택할 수 있는 상용의 형광광도계(Spectronic, model SLM-AMINCO Series 2)를 이용하여 측정된 것이다. 그림 4에서 (a)로 표시한 스펙트럼은 순수한 0.1 M $HClO_4$ 를 시료로 사용했을 때 측정되는 물의 라만 산란 스펙트럼이다. UO_2^{2+} 이온의 흡수 봉우리 위치인 413 nm의 들뜸 파장을 입사시켰을 때 물의 라만 산란 봉우리는 480 nm 위치에서 나타난다. 그림 4에서 (b)로

표시한 스펙트럼은 0.1 M $HClO_4$ 에 5×10^{-4} M 농도의 우라늄을 첨가한 후에 동일한 조건에서 측정된 형광 스펙트럼이다. UO_2^{2+} 이온의 형광 봉우리들(509, 533 및 559 nm)을 관측할 수 있으나 488 nm 파장에 위치한 형광 봉우리는 라만 산란 스펙트럼과 중첩되었으므로 구분이 되지 않는다. 측정된 스펙트럼 (b)에서 (a)를 빼주면 UO_2^{2+} 이온 고유의 형광 스펙트럼을 얻을 수 있고, 그 결과를 스펙트럼 (c)로 나타내었다. 물의 라만 산란 세기는 약 1 mM 농도의 UO_2^{2+} 이온 형광 세기와 비슷하다. 그러므로 10^{-6} M 농도 이하의 미량 UO_2^{2+} 이온의 형광을 측정할 경우에는 UO_2^{2+} 이온의 형광 봉우리들이 라만 산란 봉우리 가장자리 부분에 묻히기 때문에 거의 구분할 수가 없다.

이러한 불리한 점을 해소함과 동시에 형광을 유발시키는 양자 수율(quantum yield)을 증가시키기 위해서는 266 nm 파장의 레이저빔을 들뜸 광원으로 이용하는 것이 유리하다. Nd:YAG 레이저는 다른 종류의 레이저에 비해 유지, 보수에 비교적 신경을 덜 쓰고 이용할 수 있는 완성도가 검증된 레이저로서 355 nm 파장과 266 nm 파장을 들뜸 광원으로 선택할 수 있다. 그림 3의 흡수 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 자외선 파장 영역에서 단파장 방향으로 갈수록 UO_2^{2+} 이온의 흡광도가 증가하기 때문에 양자 수율이 증가하며, 특히 355 nm 파장의 레이저빔 보다 266 nm 파장의 레이저빔을 들뜸 광원으로 이용할 때 매우 선 형광 스펙트럼을 측정할 수 있다.

그림 5에 266 nm 파장의 레이저빔을 이용해 측정된 레이저 유도 형광 스펙트럼의 한 예를 보였다. 그림 2에서 설명한 분광장치를 이용해 측정된 형광 스펙트럼이며, 게이트 적분기의 지연 시간(gate delay time)을 1 μs 에 맞추고 PMT에

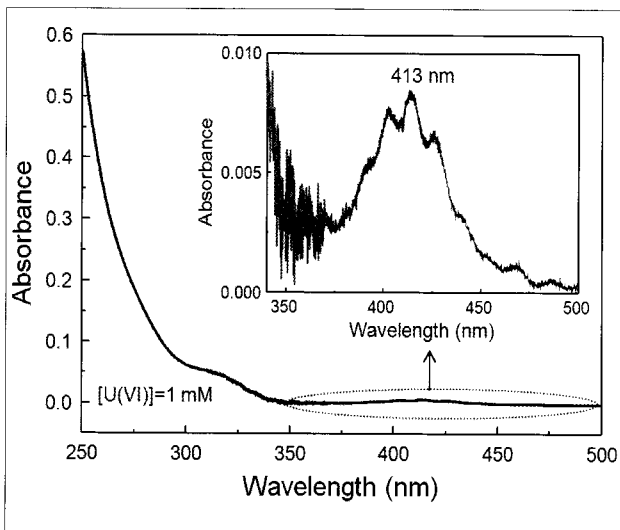


Fig.3. Absorption Spectrum for UO_2^{2+} in 0.1 M $HClO_4$ at pH 1. The inset shows enlarged part indicated with ellipse.

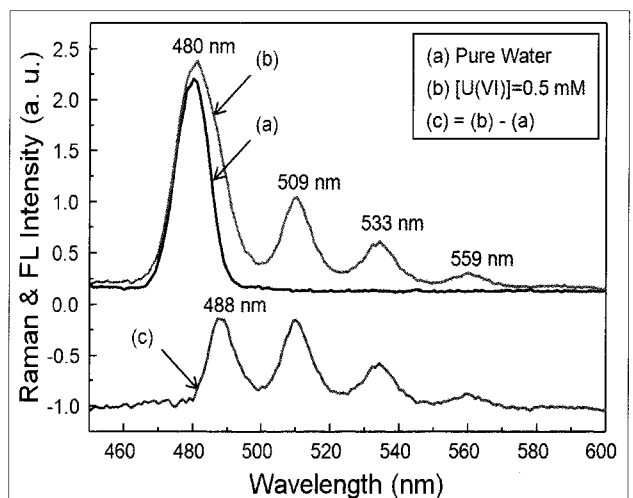


Fig. 4. Raman and fluorescence spectra showing peak position for (a) H_2O , (b) UO_2^{2+} in 0.1 M $HClO_4$ at pH 1, (c) = (b) - (a). The commercial fluorometer was used to measure these spectra (excitation wavelength = 413 nm).

-1.0 kV를 가했을 때 1×10^{-8} M 농도의 극미량 시료에 대해서도 UO_2^{2+} 이온의 형광 봉우리를 분명하게 구분할 수 있다. 그림 5의 스펙트럼에서는 600 nm 보다 장파장 영역에서 또 다른 형광 신호가 관측되고 있다. 이 형광 신호는 봉우리 파장이 650 nm로서 석영 시료 셀에서 발생하는 형광 신호임을 확인하였다. 그림 1에서 보인 시료 셀 (a)의 오른쪽 벽 부분에서 미약하게 보이는 빨간색이 이 형광 신호에 해당한다. 그러나 이 내용은 U(VI) 화학종 규명과는 연관이 없으므로 이 논문에서는 더 이상 다루지 않는다.

그림 6에 355와 266 nm 파장의 레이저빔을 광원으로 각각 사용하여 측정된 형광 스펙트럼의 세기를 이용해 UO_2^{2+} 이온의 농도 검정 곡선(calibration curve)을 그린 결과를 비교하

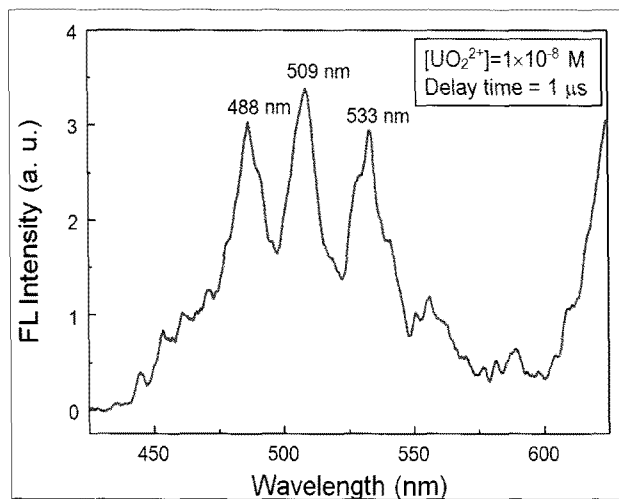


Fig. 5. Laser-induced fluorescence spectrum showing peak position for UO_2^{2+} in 0.1 M HClO_4 at pH 1 (excitation wavelength = 266 nm).

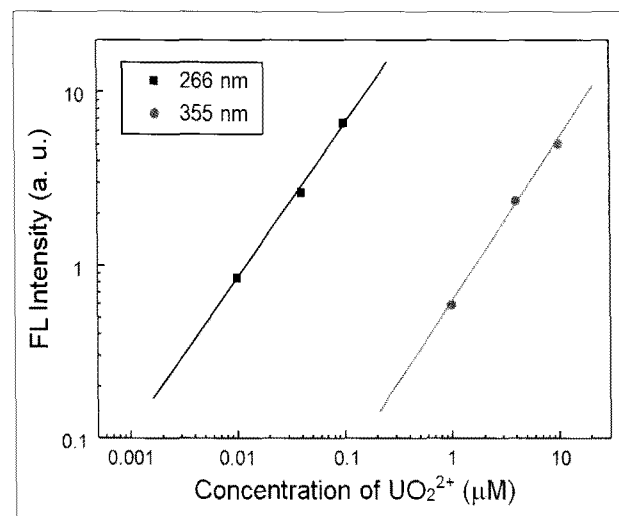


Fig. 6. Calibration curves for the determination of UO_2^{2+} concentration. Fluorescence intensities were taken from the peak values at 509 nm in the fluorescence spectra.

였다. 그림 6에서 Y-축 값은 형광 스펙트럼의 509 nm 파장에서의 봉우리 값을 나타낸 것이다. UO_2^{2+} 이온 농도가 증가함에 따라 형광 세기가 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 355 nm 파장을 이용한 경우에 비해 266 nm 파장을 이용했을 때 약 100 배 증가된 형광 세기를 얻었고, 따라서 화학종 규명 감도 또한 100 배 우수하다. 이는 그림 3의 흡수 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 355 nm 파장에 비해 266 nm 파장에서 흡광도가 월등히 크므로 양자 수율 또한 그만큼 높기 때문이다. ICCD를 장착한 분광 장치를 이용해도 그림 5, 6에서 보인 것처럼 10^{-8} - 10^{-9} M 농도의 화학종을 규명할 수 있다는 것을 확인하였다.

나. 형광 수명 측정

TRLFS 시스템을 이용할 경우에는 형광 수명의 변화를 측정하여 화학종을 규명할 수 있다는 것이 장점이다. 그러나 형광 수명의 측정값은 동일한 조건(농도, pH, 이온 세기 등)의 시료에 대해서도 보고된 논문에 따라 그 차이가 크기 때문에 세심한 주의를 기울여 형광 수명을 조사할 필요가 있다.

그림 7에 PMT에서 검출한 형광 파형을 디지털 오실로스코프로 측정하여 형광 수명을 구한 예를 나타내었다. 그림에서 부호는 측정값을 의미하고, 실선은 측정값을 지수함수로 곡선맞춤(curve fitting)한 결과이다. 그림에서 원 부호와 사각형 부호는 각각 pH 1과 3.8인 시료에서 측정된 파형이다. 두 시료의 이온 세기는 똑같이 0.1 M인 조건이다. pH 1인 시료의 형광 수명은 $1.92 \pm 0.17 \mu\text{s}$ 이다. 이 값은 그림 8에서 보인 것과 같이 UO_2^{2+} 이온 농도가 1×10^{-3} M에서 1×10^{-8} M 범위의 여러 시료를 대상으로 2년에 걸쳐 30회 이상 측정한

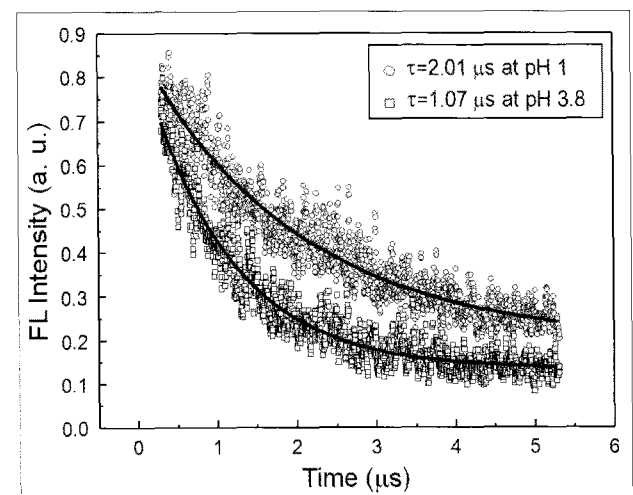


Fig. 7. Fluorescence decay curves for UO_2^{2+} ($[\text{UO}_2^{2+}] = 4 \times 10^{-8}$ M, PMT voltage = -1.0 kV, emission wavelength = 509 nm). Solid lines were obtained from curve fit with single exponential function.

결과의 평균값 및 표준 편차를 나타낸 것이다. 그림 8에서 표시한 실선은 평균값을, 점선은 표준편차의 상한치 및 하한치를 의미한다. 형광 수명은 시료의 온도에 민감하게 반응한다[17, 19]. 본 연구가 진행된 실험실은 계절에 따라 온도가 약 22 ± 2 °C 범위에서 변하므로 그림 8에서 보인 데이터의 표준 편차는 측정 장치가 아닌 온도에 의한 것으로 볼 수 있으며, 따라서 형광 수명의 측정 방법 및 결과에 신뢰성을 부여할 수 있다.

이온 세기와 pH를 조절하기 위해 NaClO_4 와 HClO_4 용액을 이용할 경우, 이들 용액 속의 화학종들은 UO_2^{2+} 이온과 착물을 형성하지 않지만 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명에 영향을 준다. 일반적으로 H^+ 이온의 양이 증가할수록 형광 수명이 길어지고, Na^+ 이온의 양이 증가할수록 형광 수명은 짧아진다고 알려져 있다[14-16]. 즉, pH와 이온 세기를 조절하기 위해 NaClO_4 농도를 증가시키면 형광 수명이 짧아진다는 것이다. 그림 9에는 H^+ 이온의 양에 따른 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명의 변화를 보였다. 2003년에 프랑스를 비롯한 여러 나라 13개 기관의 실험실에서 동일한 시료를 측정된 결과(round-robin

test)에 의하면 HClO_4 의 양이 1 M, UO_2^{2+} 이온의 양이 5×10^{-6} M인 경우, 형광 수명은 7.9 ± 0.7 μs 이다[18]. 그림 9에서 점선으로 표시한 데이터는 HClO_4 의 양이 1 M, UO_2^{2+} 이온의 양이 4×10^{-6} M인 시료에서 측정된 결과이다. 형광 수명이 7.30 ± 0.30 μs 로서 13개 기관에서 측정된 평균값과 실험 오차 범위 내에서 서로 일치하고 있다.

그림 7에서 사각형 부호로 보인 것과 같이 본 실험의 경우, pH 3.8인 시료의 형광수명은 1.10 ± 0.10 μs 로 측정되었다. 이 값은 2년에 걸쳐 10회 이상 측정된 결과의 평균값 및 표준 편차를 나타낸 것이다. 이 시료의 형광 스펙트럼은 그림 5에서 보인 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼과 비교할 때, 형광 세기만 줄어들 뿐 여러 봉우리들의 위치는 동일한 파장에서 나타난다. 이 현상은 pH가 3.8인 시료 내에 UO_2^{2+} 이온만 존재함을 의미하고, H^+ 이온 농도 감소 및 Na^+ 이온 농도 증가에 따라 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명이 짧아졌음을 의미한다. 표 1에 시료의 pH와 이온 세기의 변화에 따른 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명과 형광 스펙트럼의 봉우리 파장 측정 결과를 정리하였다.

Table 1. Fluorescence Lifetime and Peak Wavelength for Various UO_2^{2+} Samples.

Species	Medium	Ionic Strength (M)	pH	Lifetime (μs)		Wavelength (nm)
				(a)	(b)	
UO_2^{2+}	0.1 M HClO_4	0.1	1.0	$1.92 \pm 0.17^{(a)}$	$2.0 \pm 0.1^{(b)}$	488.5, 510.0, 533.3, 559.7
	1.0 M HClO_4	1.0	0	$7.30 \pm 0.30^{(a)}$	$7.9 \pm 0.7^{(c)}$	
	0.1 M NaClO_4	0.1	3.8	$1.10 \pm 0.10^{(a)}$	-	

(a)in this work, (b)reference [13] (c)reference [18]

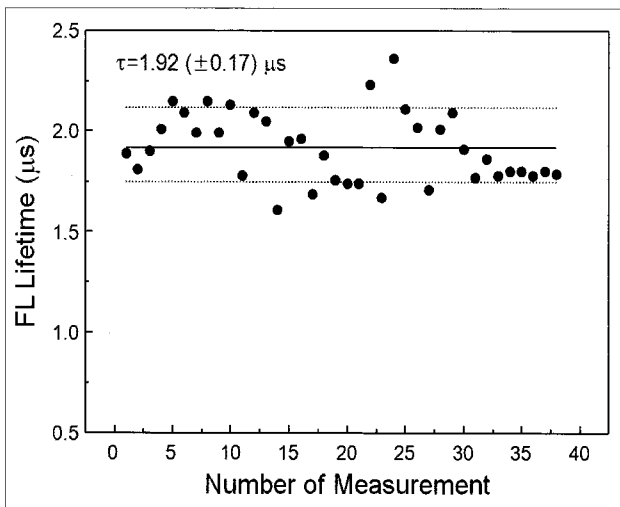


Fig. 8. Determination of fluorescence lifetime of UO_2^{2+} in 0.1 M HClO_4 at pH 1 (temperature = 22 ± 2 °C). The solid line and dotted lines mean the average value and the standard deviation, respectively, obtained from 38 measurements.

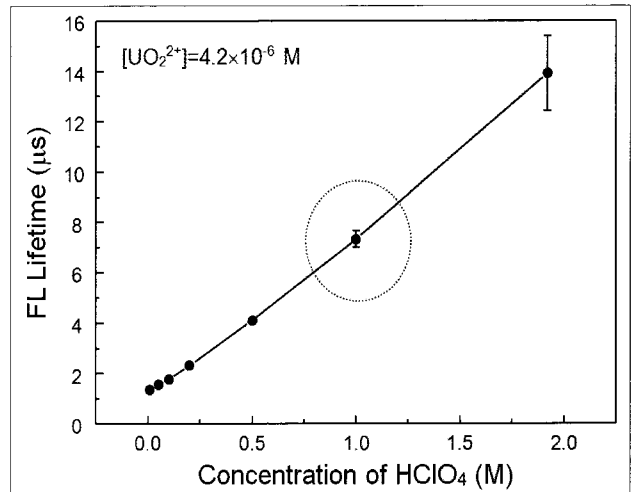


Fig. 9. Lifetime variation of UO_2^{2+} as a function of HClO_4 concentration. The result obtained in this work, designated as dotted circle, shows the lifetime of 7.30 ± 0.30 μs . This value agrees well with the result (7.9 ± 0.7 μs) obtained from a round-robin test in Ref. [18].

다. U(VI) 가수분해 화합물의 형광 스펙트럼과 형광 수명

수용액의 pH가 증가한 조건에서 생성되는 U(VI) 가수분해 화합물은 UO_2^{2+} 이온과 함께 수용액에 존재하므로 이들의 형광 스펙트럼을 조사하기 위해서는 앞에서 설명한 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼을 비롯하여 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 등의 화학종 스펙트럼을 순차적으로 풀어내는 과정(spectrum deconvolution)이 필요하다.

높은 농도의 시료에는 낮은 pH 조건에서도 여러 가수분해 화합물이 동시에 존재하므로 첫 번째 가수분해 화합종인 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 이온을 직접적으로 구분하는 것이 쉽지 않다. 지금까지 발표된 논문의 데이터를 분석해 보면 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 이온의 형광 스펙트럼은 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 보이고 있으며 봉우리 파장은 장파장 쪽으로 약 5-10 nm 이동한다[9, 10, 13]. 그림 10에서 보인 스펙트럼 (a)는 pH 2.4 인 조건에서 측정된 형광 스펙트럼으로서 그림 5에서 보인 pH 1에서의 형광 스펙트럼과 비교하여도 봉우리 파장의 차이가 관측되지 않는다. 반면에 pH 4.0에서 측정된 스펙트럼 (b)는 스펙트럼 (a)와 비교할 때, 전체 모양은 거의 유사하지만 장파장 방향으로 약 7 nm 이동한 봉우리 파장 위치와 약 5 nm 정도 넓어진 봉우리 반폭을 보이고 있다. 따라서 스펙트럼 (a)와 스펙트럼 (b)는 각각 순수한 UO_2^{2+} 이온과 첫 번째 가수분해 화합물인 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 이온의 형광 스펙트럼으로 간주할 수 있다.

수용액의 pH가 더욱 증가하면 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 와 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 화합물이 생성된다. 그림 10에서 보인 스펙트럼 (c)와 스펙트럼 (d)는 스펙트럼 (a) 및 (b)와 비교할 때 전체 모양이 다르다. 스펙트럼 (a)에서 화살표로 표시한 470 nm 파장의 봉우리가 거의 구분되지 않는다. 스펙트럼 (c)의 봉우리 파장 위치는 스펙트럼 (a)에 비해 장파장 방향으로 약 9 nm 이동했으며, 스펙트럼의 반폭은 스펙트럼 (a)보다 더욱 넓어져 스펙트럼 (d)의 경우에는 497, 518 및 541 nm 파장의 봉우리 조차 구분이 명확하지 않다. 참고문헌 [13]에서는 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 이온의 형광 스펙트럼이 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 이온의 형광 스펙트럼과 유사하다고 보고했으나 그 외의 여러 문헌[6, 7, 8, 11, 12, 19]에서는 그림 10에서 보인 형광 스펙트럼 (c)와 (d)의 모양을 각각 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 와 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 이온의 형광 스펙트럼으로 간주하고 있다. 특히, 참고문헌 [6]에서는 우라늄 농도가 0.01 M 일 때, pH가 3 이상인 수용액 조건에서 형광 수명이 두 개의 지수함수 꼴로 나타나는 것을 UO_2^{2+} 이온과 함께 존재하는 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 이온의 영향으로 설명했으며, 수용액의 pH가 증가함에 따라 그림 10에서 보인 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 이온 형광 스펙트럼 (c)의 모양이 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$

이온 형광 스펙트럼 (d)의 모양으로 변화하는 데이터를 보고 하였다. 이와 같은 자료 분석을 토대로 그림 10에서 보인 것과 같이 봉우리가 분명하게 구분되지 않는 스펙트럼 (d)는 전형적인 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 이온의 형광 스펙트럼이라고 판단한다.

그림 10에서 보인 모든 스펙트럼은 게이트 지연 시간을 1 μs 로 맞춘 조건에서 측정했으며 비교하기 쉽게 형광 봉우리의 최대값을 1로 규격화 시킨 결과이다. 스펙트럼 (d)의 경우, 실제 형광 세기는 스펙트럼 (a)에 비해 약 12 배 크다. 또한 스펙트럼 (c)와 (d)의 경우에는 게이트 지연 시간을 15 μs 로 맞춘 조건에서 스펙트럼을 측정하여도 형광 세기만 줄어들 뿐 스펙트럼의 전체 모양은 거의 변하지 않는다. 이는 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 와 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 화합물의 형광 수명이 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명보다 10-30 배 길기 때문이다[13, 17].

본 논문에서는 이들 가수분해 화합물의 형광 수명을 제시하지 않았다. 형광 수명이 UO_2^{2+} 이온에 비해 길어진 것은 확인했지만 정확한 측정값으로 제시할 수 있을 정도로 일관성 있는 값을 얻지 못했기 때문이다. 그림 10에서 보인 가수분해 화합물의 형광 스펙트럼은 반복 실험을 통해서도 일관성 있는 모양을 보이고 있으나 측정된 형광 수명은 편차가 심하다. 표 1에서 제시한 결과의 정밀도로 알 수 있는 것과 같이 이러한 편차는 형광 수명의 측정 방법에 문제가 있는 것이 아니라 시료 내에서 발생하는 미묘한 변화 때문인 것으로 판단한다. $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 이온의 형광 수명은 특히 편차가 심하다. 참고문헌에서 제시한 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 이온의 형광 수명도 2.9-80 μs 까지 다양한 분포를 보이고 있으며, 이러한 차이가 발생하는 원인을 현재까지도 분명하게 설명하지 못하고 있다[13, 17].

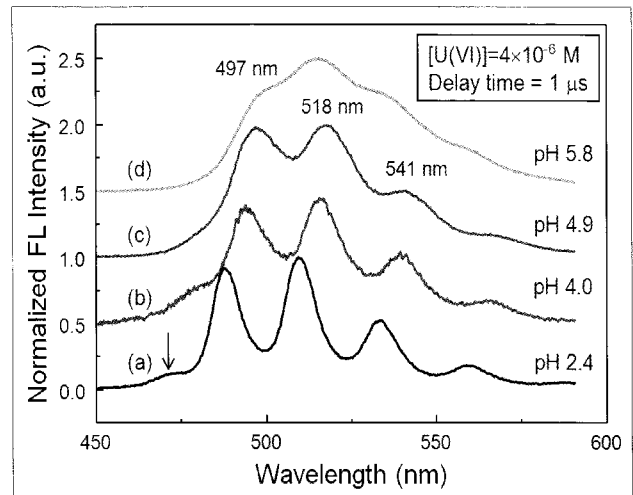


Fig. 10. Spectrum showing peak position and normalized fluorescence intensity for U(VI) in 0.1 M HClO₄. Curves (b)-(d) correspond to the U(VI) hydrolysis compounds, $\text{O}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, respectively.

이렇게 해결해야 할 문제점을 내포하고 있음에도 불구하고, 본 논문에서 보고한 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명 측정값과 그림 10에서 제시한 $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 및 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화합물의 형광 스펙트럼은 U(VI) 가수분해 화합물에 유기 또는 무기 리간드가 결합해서 형성한 삼성분 착물 화학종을 규명하기 위해 반드시 확보되어야 할 필수 자료이다.

IV. 결 론

시간분해 레이저 유도 형광 분광학을 이용하여 우라늄(VI) 가수분해 화합물($UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$) 생성 연구를 수행하였다. 실험실에서 자체적으로 구성한 분광장치의 성능을 파악하기 위해 들뜸 파장의 변화에 따른 UO_2^{2+} 화학종 규명 감도를 조사하였다. UO_2^{2+} 이온의 흡광도가 높은 413 nm 파장을 형광 들뜸 파장으로 이용할 경우 물의 라만 산란 신호가 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼과 중첩된다는 것을 보였다. Nd:YAG 레이저의 제 3 조화파인 355 nm 파장에 비해 제 4 조화파인 266 nm 파장을 이용할 때 양자 수율이 약 100 배 증가한다는 사실을 밝혔다. 결과적으로 266 nm의 들뜸 파장을 이용할 경우, 나노 몰 농도의 U(VI) 가수분해 화합물을 구분할 수 있는 화학종 규명 감도를 얻었다. 이온 세기가 0.1 M, pH가 1인 조건에서 UO_2^{2+} 이온의 형광 스펙트럼의 봉우리는 488.5, 510.0, 533.3, 559.7 nm 파장에서 관측되었고, 이는 여러 문헌에서 제시한 값 488, 509, 533, 559 nm 파장과 거의 일치한다. 총 2년에 걸쳐 30회 이상 측정된 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명 평균값 및 표준 편차는 $1.92 \pm 0.17 \mu s$ 이다. H^+ 이온의 양이 증가할수록 형광 수명이 길어졌고, 특히 H^+ 이온의 양이 1 M인 경우에 측정된 UO_2^{2+} 이온의 형광 수명은 $7.3 \pm 0.3 \mu s$ 로서 13개 기관에서 측정된 평균값($7.9 \pm 0.7 \mu s$)과 거의 같은 값을 보이고 있다. 가수분해 화합물의 경우, 형광 봉우리가 장파장 방향으로 5-10 nm 이동했으며 형광 수명 또한 10 배 이상 길어진다. 현재까지의 작업만으로는 가수분해 화합물의 형광 수명을 정확하게 제시하지 못했지만 그림 10에 보인 것과 같이 각 화학종에 해당하는 형광 스펙트럼의 특징적인 모양을 확인하였다. 다양한 종류의 리간드가 존재할 때 형성되는 삼성분 착물 화학종 규명 및 열역학 자료 생산에 본 논문에서 설명한 자료를 활용할 것이다.

감사의 글

본 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학

재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다. (연구과제 관리코드: M20703010002-08M0301-00210)

참고문헌

- [1] W. Runde, "The Chemical Interactions of Actinides in the Environment", Los Alamos Science, Number 26, pp. 392-411 (2000).
- [2] J-I. Kim, "Significance of Actinide Chemistry for the Long-Term Safety of Waste Disposal", Nucl. Eng. Technol., 38(6), pp. 459-482 (2006).
- [3] "Evaluation of Speciation Technology", Workshop Proceedings Tokai-mura, Ibaraki, Japan, 26-28 October (1999).
- [4] W. Runde, "Spectroscopies for Environmental Studies of Actinide Species", Los Alamos Science, Number 26, pp. 412-415 (2000).
- [5] M.E.D.G. Azenha, H.D. Burrows, S.J. Formosinho, M.G.M. Miguel, A.P. Daramanyan, I.V. Khudyakov, "On the uranyl ion luminescence in aqueous solutions", J. Luminescence, 48/49, pp. 522-526 (1991).
- [6] W-S. Jung, "Emission Spectra of the Uranyl Ion in Aqueous Solutions at 77 K", Bull. Korean Chem. Soc. 12(6), pp. 711-712 (1991).
- [7] Y. Kato, G. Meinrath, T. Kimura, Z. Yoshida, "A Study of U(VI) Hydrolysis and Carbonate Complexation by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLIF)", Radiochim. Acta, 64, pp. 107-111 (1994).
- [8] G. Meinrath, Y. Kato, Z. Yoshida, "Spectroscopic Study of the Uranyl Hydrolysis Species $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ", J. Radioanal. Nucl. Chem, 174(2), pp. 299-314 (1993).
- [9] C. Moulin, P. Decambox, V. Moulin, J.G. Decaillon, "Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence", Anal. Chem, 67(2), pp. 348-353 (1995).
- [10] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, H. Nitsche, "Speciation of Uranium in Seepage Waters of a Mine Tailing Pile Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLIFS)",

- Radiochim. Acta, 74, pp. 87–91 (1996).
- [11] G. Geipel, A. Brachmann, V. Brendler, G. Bernhard, H. Nitsche, "Uranium(VI) Sulfate Complexation Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS)", Radiochim. Acta, 75, pp. 199–204 (1996).
- [12] M. Lopez, D.J.S. Birch, "Characterisation of the dimer formed by hydrolysis of uranyl in aqueous solution and its role in the biexponential luminescence decay", Chem. Phys. Lett. 268, pp. 125–132 (1997).
- [13] C. Moulin, I. Laszak, V. Moulin, C. Tondre, "Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence as a Unique Tool for Low-Level Uranium Speciation", Appl. Spectrosc. 52(4), pp. 528–535 (1998).
- [14] M. Bouby, I. Billard, A. Bonnenfant, G. Klein, "Are the changes in the lifetime of the excited uranyl ion of chemical or physical nature?", Chem. Phys. 240, pp. 353–370 (1999).
- [15] G. Meinrath, S. Lis, Z. Stryla, C. Noubactep, "Lifetime and fluorescence quantum yield of uranium(VI) species in hydrolyzed solutions", J. Alloys Comp. 300–301, pp. 107–112 (2000).
- [16] I. Billard, A. Rustenholtz, L. Semon, K. Lutzenkirchen, "Fluorescence of UO_2^{2+} in a non-complexing medium: $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ up to 10 M", Chem. Phys. 270, pp. 345–354 (2001).
- [17] V. Eliet, I. Grenthe, G. Bidoglio, "Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence of Uranium(VI) Hydroxo-Complexes at Different Temperatures, Appl. Spectrosc. 54(1), pp. 99–105 (2000).
- [18] I. Billard, E. Ansoborlo, K. Apperson, S. Arpigny, M.E. Azenha, D. Birch, P. Bros, H.D. Burrows, G. Choppin, L. Couston, V. Dubois, T. Fanghanel, G. Geipel, S. Hubert, J.I. Kim, T. Kimura, R. Klenze, A. Kronenberg, M. Kumke, G. Lagarde, G. Lamarque, S. Lis, C. Madic, G. Meinrath, C. Moulin, R. Nagashi, D. Parker, G. Plancque, F. Scherbaum, E. Simoni, S. Sinkov, C. Viallesoubranne, "Aqueous Solutions of Uranium(VI) as Studied by Time-Resolved Emission Spectroscopy: A Round-Robin Test", Appl. Spectrosc. 57(8), pp. 1027–1038 (2003).
- [19] A. Kirishima, T. Kimura, O. Tochiyama, Z. Yoshida, "Speciation study on uranium(VI) hydrolysis at high temperature and pressures", J. Alloys Comp. 374, pp. 277–282 (2004).
- [20] 조혜륜, 박경균, 정의창, 지광용, "레이저유도파열검출 기술을 이용한 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도 측정", 방사성폐기물학회지, 5(3), pp. 189–197 (2007).