

레이저 분광을 이용한 탄산염 내 우라늄(VI) 착물 화학종 규명 연구

조혜륜, 정의창, 차완식, 정동용, 김광욱
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 대덕대로 1045
hrcho@kaeri.re.kr

1. 서론

후행 핵연료주기와 관련된 연구를 수행함에 있어 수용액에 존재하는 악티나이드 원소의 화학적 거동을 조사하는 것이 매우 중요하다. 특히 악티나이드 원소가 포함된 고준위 방사성 폐기물 처분의 안전성을 예측하기 위하여 극미량 악티나이드 화학종 규명 (chemical speciation) 연구가 필수적이다 [1]. 극미량 악티나이드 화학종을 규명하기 위한 효과적인 방법으로 레이저 분광기술을 꼽을 수 있다. 다양한 분광기술 중에서도 시간분해 레이저 형광 분광학 (TRLFS, Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy) 기술을 이용할 경우, 수용액 내 존재하는 수십 나노 몰 (10^{-8} - 10^{-9} M)의 우라늄 화학종을 구분할 수 있다 [2].

자연계에 안정하게 존재하는 우라늄 화학종으로는 U(VI)-CO₃이 대표적이다. 특히 알칼리금속 및 알칼리토금속이 관여된 3성분 우라늄 탄산염 착물(complex)은 환경 중의 우라늄 화학 거동을 설명할 수 있는 중요한 화학종이다. 일반적으로 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 화학종은 상온에서 형광 특성이 관찰되지 않는 반면, 알칼리토금속이 결합된 3성분 M(II)-U-CO₃ 화학종은 형광 세기가 증가되어 TRLFS를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다 [3]. 그러나 현재까지 알칼리금속이 관여된 3성분 M(I)-U-CO₃ 화학종에 대한 연구는 극히 드물다.

U(VI)-CO₃ 화학종은 사용후핵연료의 위해도 저감화를 위하여 연구 개발 중인 COL (Carbonate-based Oxidative Leaching) 공정에서도 중요한 요소로 고려되고 있다 [4]. 고농도의 Na₂CO₃ 용액 조건에서 초우라늄원소 및 대부분의 핵분열생성물은 침전시키고, 우라늄만 선택적으로 용해시키는 COL 공정에는 안정한 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 화학종의 생성이 중요하다. 이러한 우라늄 용해과정에서 COL 공정 시료 내 과량으로 존재하는 Na⁺ 이온이 3성분 Na-U-CO₃ 화학종 형성을 통해 용해 화학종의 안정도에 영향을

미칠 것으로 예상된다.

이 연구에서는 TRLFS를 이용하여 대표적인 알칼리금속인 Na⁺ 이온과 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 화학종의 결합반응에 의해 생성되는 3성분 우라늄 화학종의 형광 특성을 조사하였다. 그 결과를 이미 보고된 알칼리토금속이 관여된 3성분 우라늄 탄산염 착물의 형광 특성과 비교한다.

2. 본론

2.1 실험

우라늄 산화물(UO₂ powder)을 용해하여 U(VI)의 농도가 10 mM인 모용액을 준비하였다. 이때 바탕 매질은 0.01 M HClO₄이다. Na₂CO₃ 및 NaHCO₃를 적절한 비율로 혼합하여 (Na/H)CO₃ 모용액을 준비하였다. 위 두 모용액을 적절한 비율로 혼합하여 우라늄 탄산염 화학종이 존재하는 시료를 제조하였다. 시료의 pH는 HClO₄ 및 NaOH 용액을 이용하여 조절하였고, Na⁺ 이온농도는 NaClO₄를 첨가하여 조절하였다.

2.2. 탄산염계 우라늄 화학종의 분광특성

그림 1에 탄산염계에 존재하는 우라늄(VI) 화학종의 흡수 스펙트럼(점선)을 바탕 매질이 0.1 M HClO₄인 용액에 존재하는 UO₂²⁺ 이온의 흡수 스펙트럼(실선, 414 nm 파장에서 물 흡광계수가 약 8 M⁻¹cm⁻¹)과 비교하였다. 탄산염계에서 생성된 우라늄 화학종은 UO₂²⁺ 이온과 마찬가지로 단파장 영역에서 흡광도가 급격하게 증가하는 특성을 나타내었다. 또한 350-500 nm 파장 영역에서 보이는 UO₂²⁺ 이온 고유의 흡수 특성이 크게 변하고 흡광도도 증가하였다. 관찰된 흡수 스펙트럼은 이미 보고된 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 화학종의 흡수 스펙트럼(붕우리: 435, 448 및 462 nm)과 일치한다.

그림 2에 탄산염계에 존재하는 우라늄(VI) 화학종의 형광 스펙트럼(점선)을 바탕 매질이 0.1 M HClO₄인 용액에 존재하는 UO₂²⁺ 이온의 형광 스펙트럼(실선, 붕우리: 488, 509, 533, 558 nm)과

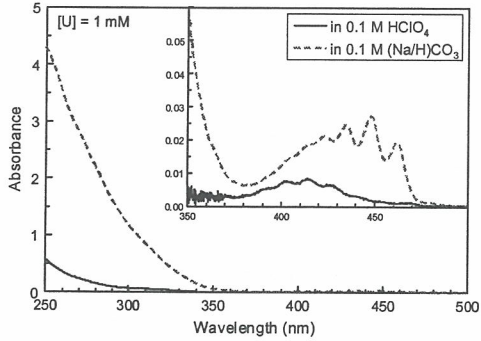


Fig. 1. Absorption spectra of different uranium species are compared. Solid and dashed lines indicate spectra of free uranyl ion (UO_2^{2+}) and uranium carbonate complex ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$), respectively.

비교하였다. 탄산염계에서 측정된 형광 세기는 순수한 UO_2^{2+} 화학종의 형광세기에 비해 약 800 배 감소하였고, 단파장 영역으로 이동된 형광 봉우리(화살표로 표시)가 관찰되었다. 이러한 단파장 이동 현상은 pH 8에서 관찰된 Ca-U-CO₃ 복합체의 형광 특성(봉우리: 466, 485, 504, 527 nm [3])과 일치한다. 그러나 관찰된 형광 스펙트럼은 Ca-U-CO₃ 복합체 고유의 형광 스펙트럼과 비교하여 첫 번째 봉우리 파장 위치를 제외한 전체 스펙트럼 모양에는 차이가 있다. 이는 시료의 pH가 높을 때 생성될 수 있는 $UO_2(OH)_3^-$ 화학종과 같은 우라늄 가수분해 화학종의 영향 때문이다. 장파장 이동 특성을 보이는 우라늄 가수분해 화학종 및 순수한 우라늄 탄산염 화학종의 형광 특성을 조사하고, 용액 중에 존재하는 대표적인 알칼리금속 원소인 Na^+ 이온이 우라늄 탄산염 화학종의 형광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 바탕으로 COL 공정 시료 내 존재할 수 있는 우라늄 화학종에 대해 논의한다.

3. 결론

탄산염계에 존재하는 우라늄 화학종의 흡수 및 형광 특성을 조사하였다. 순수한 UO_2^{2+} 이온과 비교하여 흡수가 크게 증가했음에도 불구하고 형광 세기는 크게 줄어들었다. 자연계에 흔히 존재하는 알칼리금속이온(Na)이 이러한 우라늄 탄산염 화학종의 형광 특성에 미치는 영향을 보고한다.

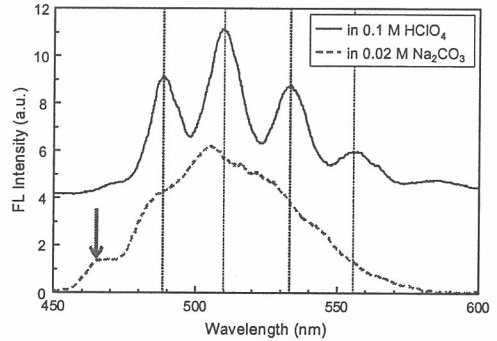


Fig. 2. Normalized emission spectra of different uranium species are compared. It seems that at least two different uranium species coexist in a uranium-carbonate solution (dashed line).

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

5. 참고문헌

- [1] J.-I. Kim, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 38, No. 6, pp. 459-482, 2006.
- [2] 정의창, 조혜륜, 박경균, 방사성폐기물학회지, Vol. 7, No. 3, pp. 133-141, 2009.
- [3] G. Geipel, S. Amayri, G. Bernhard, Spectrochimica Acta A, Vol. 71, pp. 53-58, 2008.
- [4] 연구보고서 KAERI/RR-3108/2009, 한국원자력연구원.