

SIT 계산을 활용한 토륨-아르세나조 III 착물형성반응의 형성상수 연구

최승규, 윤종일*

한국과학기술원, 대전광역시 유성구 대학로 291

*jiyun@kaist.ac.kr

1. 서론

고준위방사성폐기물 처분시설의 안전성 및 신뢰도 증진을 위하여 해결해야할 가장 중요한 기술적 과제는 심지층 지하수 조건에서 우라늄, 플루토늄, 아메리슘과 같은 주요 악티나이드 핵종들의 화학적 거동에 대한 정확한 열역학 자료를 도출하는 것이다. 악티나이드 핵종들은 수용액의 산화환원전위에 따라 다양한 산화상태로서 존재할 수 있으나 일반적으로 심지층 지하수는 환원조건을 제공하므로 대부분의 악티나이드 핵종들은 심지층 지하수 내에서 4가 이온으로 존재할 것으로 예상된다. 토륨은 수용액의 산화환원전위에 관계없이 안정한 4가 이온으로 존재하고 이온 반경 또한 다른 악티나이드 핵종들과 비슷하기 때문에 악티나이드 4가 이온의 화학적 동족체로 활용되고 있다. 따라서 토륨의 수착반응, 착물형성반응과 같은 다양한 화학적 거동을 이해함으로써 심지층 지하수 내 악티나이드 핵종들의 화학적 거동을 계산 및 예측할 수 있다. 토륨의 정량분석방법으로 질량분석법이 많이 사용되고 있으나 실험실 단계에서는 비용과 분석시간 측면에서 장점을 가지는 아르세나조 III 화합물을 이용한 분광광도법적 분석을 많이 이용한다. 아르세나조 III는 S.B. Savin[1]에 의해 그 활용성이 보고된 후 다양한 금속 이온의 분광광도법적 분석에 널리 사용되고 있으나 아직 토륨-아르세나조 III 착물형성반응의 열역학 데이터와 반응 용매의 산도 같은 수화학적 특성들이 반응에 어떤 영향을 주는지에 대한 이해가 부족한 상황이다. 이에 본 연구에서는 다양한 산도의 염산수용액에 대한 토륨-아르세나조 III 반응의 형성상수를 SQUAD 코드를 활용하여 계산하였고 SIT(Specific Ion Interaction Theory)계산을 통해 상관관계를 도출하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

실험에 사용된 모든 시약은 분석용 등급이었으며 저장 용액(stock solution) 제조와 착물형성반응을

포함한 모든 실험은 상온의 일반적인 대기조건 하에서 수행되었다. 아르세나조 III 저장 용액은 고체 아르세나조 III를 염산 수용액에 바로 용해시켜 제조하였으며 토륨 저장 용액의 경우에는 고체 pentahydrate thorium nitrate ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 시료를 1 M 질산 용액에 용해시켜 고농도의 저장 용액을 제조한 후 다시 염산 용액에 희석하여 원하는 농도로 조절하여 실험에 활용하였다. 제조된 아르세나조 III와 토륨 저장 용액의 농도는 ICP 분석을 통해 결정하였으며 실험에 사용된 질산, 염산 수용액과 고체 시료의 순도 또한 ICP 분석을 통해 확인한 결과, 불순물(우라늄, 지르코늄, 토륨)의 양이 반응에 영향을 주지 않을 것으로 확인하였다.

2.2 형성상수 계산

일반적으로 토륨과 아르세나조 III는 강산 수용액 조건에서 1:1 착물과 1:2 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서도 1 M-6 M 염산 수용액 조건에서 토륨-아르세나조 III 착물의 화학양론(stoichiometry)을 Job's plot(Fig. 1)을 통해 확인한 결과 해당 조건에서 1:1 착물과 1:2 착물이 모두 형성되는 것을 확인하였다. Fig. 1에서 선그래프는 각 파장에 대한 SQUAD 코드로부터 계산된 착물형성상수와 몰흡광계수를 활용하여 재계산한 각 수용액의 흡광도를 의미한다.

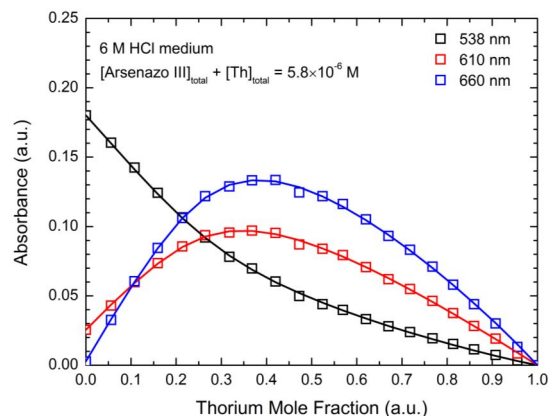
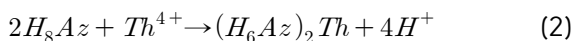
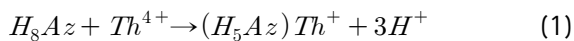


Fig. 1. Stoichiometries of thorium-arsenazo III complexation.

1 M-6 M 염산 수용액 조건에서 토륨-아르세나조 III 착물형성반응의 화학평형모델은 보고된 토륨-아르세나조 III 결합 메커니즘, 아르세나조 III의 이온화상수와 토륨염화이온의 열역학 데이터를 고려하여 아래 식 (1), (2), (3)과 같이 결정하였다[2,3,4].



각 산도 조건에서 1:1 착물과 1:2 착물의 형성상수와 몰흡광계수는 반응 수용액들의 흡광도를 입력값으로 하는 GAUSSIAN NEWTON 알고리즘 기반 SQUAD 코드를 활용하여 계산되었으며 Fig. 1에서 확인할 수 있는 것과 같이 각 수용액의 계산된 흡광도와 측정된 흡광도가 큰 오차 없이 일치하였다. Table 1에 각 산도 조건에서 계산된 형성상수와 오차범위를 나타내었다.

Table 1. Stability constants determined using SQUAD

Acidity (HCl)	This Work					Ref.[5]
	1 M	2 M	3 M	4 M	6 M	6 M
$\log\beta_{11}$	6.16 (0.30)	7.17 (0.14)	7.47 (0.35)	7.77 (0.07)	9.15 (0.27)	8.15 (0.03)
$\log\beta_{12}$	12.18 (0.21)	13.51 (0.19)	14.14 (0.19)	14.65 (0.12)	15.94 (0.24)	14.53 (0.14)

비교값으로 제시된 H. Rohwer가 제시한 형성상수는 토륨염화이온의 형성이 고려되지 않은 화학평형모델로부터 계산된 값이고 따라서 토륨-아르세나조 III 착물형성이 저평가되었기 때문에 본 연구에서 계산한 형성상수보다 작은 것으로 판단된다.

2.3 SIT 계산을 활용한 이온세기 보정

반응 수용액의 이온세기(산도)와 형성상수 사이의 상관관계는 SIT 계산을 통해 결정되었다. SIT 계산법에 의하면, 수용액 내 이온 i 의 활동도계수는 25°C에서 아래 식 (4), (5)와 같이 표현된다.

$$\log\gamma_i = -z_i^2 D + \sum \epsilon(i, j) m_j \quad (4)$$

$$D = 0.509 \sqrt{I} / (1 + 1.5 \sqrt{I}) \quad (5)$$

식 (4), (5)를 기반으로 선형회귀분석을 통해 다음과 같은 형성상수와 이온세기 사이의 상관관계를 도출하였다(Fig. 2). $\log\beta_{11}^\circ = 8.65 \pm 0.20$, $\Delta\epsilon_{11} = -0.52 \pm 0.05 \text{ kg mol}^{-1}$, $\log\beta_{12}^\circ = 14.44 \pm 0.19$, $\Delta\epsilon_{12} = -0.74 \pm 0.05 \text{ kg mol}^{-1}$.

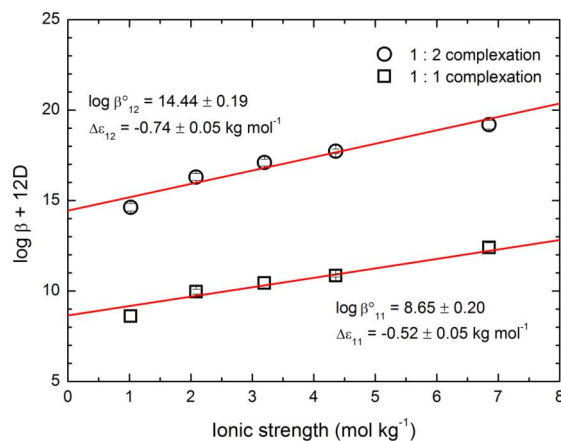


Fig. 2. SIT parameters of thorium-arsenazo III complexation.

3. 결론

본 연구에서는 강산 조건에서 토륨-아르세나조 III 착물형성반응의 화학평형모델을 결정하였고 계산된 형성상수와 이온세기 사이의 상관관계를 SIT 계산을 통해 도출하였다. 본 연구결과는 향후 아르세나조 III를 이용한 분광광도법적 정량분석에 응용될 것으로 기대된다.

4. 감사의 글

본 연구는 원자력안전위원회의 재원으로 한국원자력안전재단의 지원을 받아 수행한 원자력안전연구사업의 연구결과입니다 (No. 1305032).

5. 참고문헌

- [1] S.B. Sawin, Talanta, 8, 673 (1961).
- [2] S.B. Sawin, Talanta, 11, 7 (1964).
- [3] B. Buděšínský, Talanta, 16, 1277 (1969).
- [4] M. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, and D. Rai, OECD NEA Data Bank, OECD Publications, Paris, 2008.
- [5] H. Rohwer, N. Rheeder, and E. Hosten, Anal. Chim. Acta, 341, 263 (1997).