

우라늄(IV) 나노입자와 흡산의 상호작용에 관한 연구

김선태*, 차완식, 조혜륜, 정의창

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*stkim@kaeri.re.kr

1. 서론

고준위 방사성 폐기물의 심지층 처분은 오랜 기간 동안 방사성 물질을 생태계로부터 완벽하게 고립시키는 것을 목표로 한다. 따라서 처분된 방사성 물질의 유출 가능 통로로 여겨지는 지하수에서 방사성 물질의 물리·화학적 거동에 대한 이해는 처분 안전성 평가를 위한 필수 요소이다. 그러므로 수용액에서 방사성 원소와 천연 유/무기물 또는 콜로이드의 상호작용에 관한 메커니즘을 규명하는 연구가 필요하다 [1, 2].

흡산(Humic acid, HA)은 대표적인 자연유기물질로서 분자량이 크고 음전하를 띠는 다가전해질로서 자연수에서 직경이 2에서 10 nm의 크기로 존재하며, 금속산화물에 잘 흡착된다. 또한 분자 내 함유하고 있는 카르복실기(-COOH)와 하이드록실기(-OH)를 통하여 금속이온과 안정한 착물을 형성하여 지하수 흐름을 따라 금속이온의 이동성을 증가시킨다 [3].

이 연구에서는 환원조건에서 주된 우라늄 화학종인 U(IV)와 HA의 상호작용에 관한 연구를 수행하였다. 지하수에 존재하는 나노 콜로이드의 모델로서 polyvinylpyrrolidone(PVP)이 코팅된 우라늄(IV) 나노입자를 제조하였고, 지하수 모사조건인 1 mM NaHCO₃에서 다양한 농도의 HA와 상호작용 및 장기 안정성에 관하여 연구하였다.

2. 본론

2.1 PVP-U(IV) 나노입자 및 HA-PVP-U(IV) 나노입자의 제조

PVP-U(IV) 나노입자는 고온제조법을 이용하여 제조하였다. 3 mM의 U(IV), 0.1 M NaClO₄와 0.5% PVP를 첨가한 용액을 제조 후, 90°C에서 7 시간 동안 반응을 유지하였다. 제조된 나노입자는 초미세여과(10,000 MWCO, Millipore Corp. MA, USA)를 이용하여 1 mM NaHCO₃ 용액에 재분산하였다. HA는 60 ppm의 농도로 1 mM NaHCO₃ 용액에 pH 8.1로 제조하였다. HA가 흡착된 PVP-U(IV) 나노입자는 2, 4, 6, 8 ppm의 HA를 PVP-U(IV) 나노

입자에 첨가하여 24 시간 동안 불활성기체(Ar)로 채워진 글로브박스에 보관하였다.

2.2 실험

이 연구에서 사용된 장-흐름 분획법(FFF)은 wyatt사의 Eclipse AF4를 사용하였고, 펌프는 HPLC pump(Shimadzu LC-20AD, Japan)를 사용하였다. 용리된 입자는 UV-vis detector(SPD-20A, Shimadzu)를 이용하여 254 nm 파장에서 검출하였다. 검출 결과를 Labview 프로그램을 이용하여 처리하였다.

PVP-U(IV) 나노입자의 크기 및 ζ-potential을 측정하기 위해 석영 셀과 ζ-potential 측정 전용 셀에 담은 후 Dynamic Light Scattering(DLS)(Zetasizer Nano ZS90, Malvern instrument, Worcestershire, UK)을 이용하여 측정하였고, U(IV) 나노입자의 이미지 분석을 위해 투과전자현미경(JEM 2100F Field Emission, JEOL)을 이용하였다.

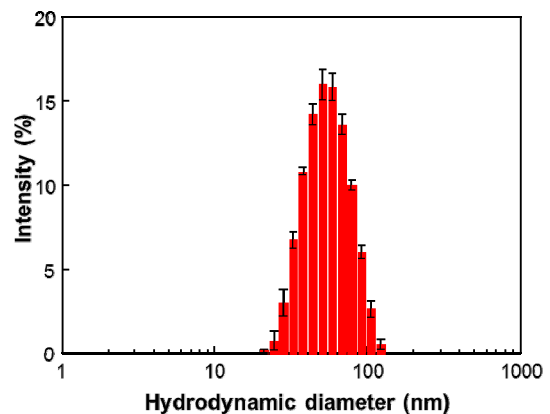


Fig. 1. Size distribution of PVP-U(IV) nanoparticles determined by DLS.

2.3 PVP-U(IV) 나노입자의 크기분포결정

Fig. 1은 제조된 PVP-U(IV) 나노입자의 DLS 측정 결과를 나타내었다. 5번 반복측정 결과 PVP-U(IV)의 크기는 47.2 ± 0.3 nm로 결정되었다. Fig. 2는 PVP-U(IV) 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸다. DLS의 결과와는 다르게 10 nm보다 작은 크기부터 크게는 70 nm의 PVP-U(IV) 나노입자가 존재한다는 것을 확인하였다.

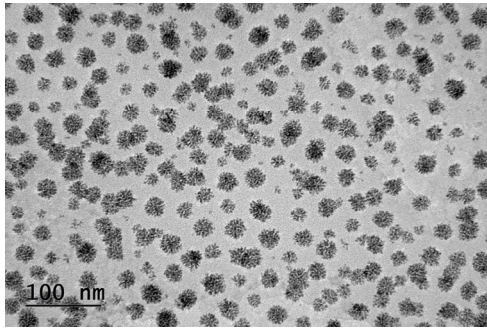


Fig. 2. TEM image of PVP-U(IV) nanoparticles.

2.4 HA와 U(IV) 나노입자의 상호작용

Fig. 3는 HA, PVP-U(IV) 나노입자, 그리고 HA-PVP-U(IV) 나노입자를 AF4로 분리한 결과를 나타내었다. 분리를 위하여 0.51 mL/min의 교차흐름속도와 1.0 mL/min의 채널속도를 이용하였고, 이 동상으로 1 mM NaHCO₃의 용액을 사용하였다. 검은색 선에서 보는 바와 같이 HA은 약 0.5 분에서 2.5 분 사이에 용리되며, 크기는 약 1 nm에서 10 nm의 크기분포도를 보여주며 평균크기는 약 4 nm로 결정되었다. 파란색 선에서 나타낸 PVP-U(IV) 나노입자는 1에서 2.5 분 사이와 2.5에서 7.5 분 사이의 두 봉우리로 용리되어졌으며 크기는 2~20 nm와 25에서 65 nm의 크기분포도를 가진다는 것을 확인하였다. 빨간색 선은 HA-PVP-U(IV) 나노입자를 분리한 결과를 보여주며, 검출신호세기가 PVP-U(IV)의 검출신호세기 보다 증가함을 확인할 수 있다. 이는 0.5에서 2.5 분 사이에 용리되어진 HA가 PVP-U(IV) 나노입자의 표면에 흡착된다는 것을 보여주는 결과이다.

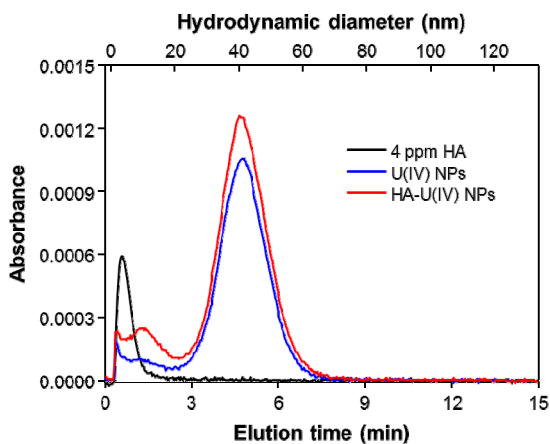


Fig. 3. AF4 fractograms and size distributions of HA, PVP-U(IV) nanoparticles and HA adsorbed-PVP-U(IV) nanoparticles.

또한, ζ-potential을 측정한 결과 HA의 농도를 0에서 8 ppm으로 증가함에 따라 ζ-potential이 -3.3 ± 0.9 mV에서 -10.7 ± 2.1 mV로 음의 값으로 증가함을 확인하였다. 이 결과로써 HA의 증가가 나노입자를 더욱 안정한 상태로 유지한다는 것을 확인하였다.

3. 결론

이 연구에서는 KURT 지하수 모사조건인 1 mM NaHCO₃ 수용액에서 PVP-U(IV) 나노입자와 HA의 상호작용에 관하여 연구하였다. HA가 PVP-U(IV) 나노입자와 상호작용을 함으로써 나노입자에 흡착된 HA가 UV-vis 검출에서 신호세기가 일정한 비율로 증가한다는 것을 확인하였다. 이 연구의 결과로 HA의 존재가 나노입자의 장기거동에 영향을 끼칠 수 있다는 것을 확인하였다. 또한, 장기간 안정성에 관한 U(IV) 나노입자와 HA의 상호작용에 관한 결과들을 토론할 것이다.

4. 감사의 글

이 연구는 미래창조과학부 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였다(2012M2A8A-5025924).

5. 참고문헌

- [1] J. I. Kim, *Radiochimica acta*, Vol. 52-53, pp. 71-82, 1991.
- [2] J. I. Kim, P. Zeh, B. Delakowiz, *Radiochimica acta*, Vol. 58-59, pp. 147-154, 1992.
- [3] G. R. Choppin, *Radiochimica acta*, Vol. 44-45, pp. 23-28, 1988.