

## Effect of Salicylic and Picolinic Acids on the Adsorption of U(VI) onto Oxides

### 산화물 표면의 U(VI) 흡착에 미치는 살리실산과 피콜린산의 영향

Kyoung Kyun Park<sup>1)</sup>, Euo Chang Jung, Hye-Ryun Cho, Kyuseok Song  
Korea Atomic Energy Research Institute, Daedokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

박경균<sup>1)</sup>, 정의창, 조혜륜, 송규석  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received September 18, 2009 / Revised December 23, 2009 / Approved December 28, 2009)

#### Abstract

The effect of organic acids on the adsorption of U(VI) onto oxide surfaces ( $\text{TiO}_2$ (anatase),  $\text{SiO}_2$ (amorphous) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (amorphous)) has been investigated. Two different organic acids, salicylic and picolinic acids, were used. Changes of adsorption ratio of U(VI), which depend on the existence of organic acids in a sample, were measured as a function of pH. Quantities of adsorbed organic acids, which depend on the existence of U(VI) in a sample, were also measured as a function of pH. It is confirmed that the soluble complex formation of U(VI) with organic acids can deteriorate the adsorption of U(VI) onto  $\text{TiO}_2$  surface. It is noteworthy that salicylic acid does not affect the adsorption of U(VI) onto  $\text{SiO}_2$  surface, however, picolinic acid enhances the adsorption of U(VI) onto  $\text{SiO}_2$  surface. The latter effect can be understood by considering the formation of a ternary surface complex on  $\text{SiO}_2$  surface, which was confirmed by the co-adsorption of picolinic acid with U(VI) and the change in a fluorescence spectra of U(VI) on surface. In the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , organic acids themselves were largely adsorbed onto a surface without deteriorating the adsorption of U(VI). This would support the possibility of a ternary surface complex formation on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface, and an additional spectroscopic study is required.

**Key words** : Adsorption, Oxide, Uranium(VI), Salicylic acid, Picolinic acid, Ternary surface complex

#### 요약

세 종류의 산화물( $\text{TiO}_2$ (아나타제),  $\text{SiO}_2$ (비결정성) 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (비결정성)) 표면에 U(VI)이 흡착될 때 유기산이 미치는 영향을 연구하였다. 유기산으로는 살리실산과 피콜린산을 사용하였다. 유기산의 존재 여부에 따라 달라지는 U(VI)의 흡착률 변화를 pH 함수로 측정하였다. 또한 U(VI)의 존재 여부에 따라 달라지는 유기산의 흡착량을 pH 함수로 측정하였다.  $\text{TiO}_2$ 의 경우, 살리실산과 피콜린산이 U(VI)과 수용성 착물을 형성함으로써 U(VI)의 흡착률을 저하시킨다.  $\text{SiO}_2$ 의 경우, 살리실산은 U(VI) 흡착에 영향을 주지 않지만, 피콜린산은 오히려 U(VI) 흡착을 증가시킨다. 이 현상을 삼성분 표면착물(ternary surface complex) 생성으로 해석하

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

였으며 U(VI) 흡착에 의존하는 피콜린산의 흡착량 변화, 그리고 흡착된 U(VI)의 형광 특성 변화로 이를 확인하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, 살리실산과 피콜린산 모두 U(VI) 흡착과 무관하게 높은 흡착량을 보였으나 U(VI) 흡착을 감소시키지는 않았다. 따라서 삼성분 표면착물 생성을 배제할 수 없으나 이를 확인하기 위해서는 분광 분석과 같은 추가 연구가 필요하다.

**중심단어** : 흡착, 산화물, 우라늄(VI), 살리실산, 피콜린산, 삼성분 표면착물

## I. 서론

악티늄족원소(actinide)는 반감기가 긴 방사성동위원소를 가지며 사용후핵연료 중에 많이 존재하기 때문에 사용후핵연료 또는 고준위방사성폐기물을 처분할 때 감시대상 이 되는 주요 원소이다. 악티늄족원소들을 분리하여 소멸 처리하는 공정을 거치더라도 이들을 함유한 폐기물 발생은 피할 수 없다[1]. 폐기물을 지하처분할 경우에 악티늄족원소가 지하수 흐름을 타고 이동하는 것을 정확하게 예측하는 것은 방사선적 안전성을 확인하는 중요한 과제이다. 이를 위해서 지하수 내에서 발생하는 악티늄족원소 이온의 화학반응, 즉 용해반응, 산화-환원반응, 착물생성 및 광물 표면과의 상호작용을 이해하고, 그와 관련된 열역학 데이터를 측정함으로써 화학종을 규명(chemical speciation)하는 나노 화학적 측면의 연구가 필요하다[2]. 일반적으로 폐기물처분의 안전성평가 과정에서 방사성핵종의 머무름을 정량적으로 표현할 때 고체상/액체상 사이의 분배계수를 이용한다. 분배계수는 분자수준의 반응 메커니즘을 고려하지 않고 지하수/광물 시스템에 대하여 회분식 실험법으로 측정된 값이다. 따라서 회분식 실험법으로 측정된 자료가 안전성 평가 측면에서 높은 신뢰성을 갖기 위해서는 분광학적 방법 등을 이용하여 흡착 시스템에 관련된 화학종과 반응 메커니즘을 밝혀야 하며 지화학적 모델의 적용 결과를 설명할 수 있어야 한다[3]. 광물질 표면에서의 흡착은 침전과 함께 악티늄족원소가 지하수를 타고 이동하는 것을 억제할 수 있는 주요 인자 중의 하나이다. 흡착반응은 표면착물 생성 모델을 이용하여 정량적으로 설명하고 있다[4].

우라늄은 자연 어디서나 흔히 발견되는 악티늄족원소이며, 사용후핵연료의 주성분이므로 방사성폐기물처분 관련 방사화학 연구에서 가장 많이 다루어지고 있는 원소 중의 하나다[5, 6]. U(VI)은 점토광물이나 금속산화물 표면에 잘 흡착된다[7]. 결합 자리의 조건에 따라 내부권(inner sphere) 또는 외부권(outer sphere) 표면착물이 생성되는데, 일반적으로, 전자는 중성 또는 염기성 pH에서 산화물

표면의 수산기와 화학결합하여 생성되며, 후자는 이보다 낮은 pH에서 표면의 영구 음전하자리와 정전기적으로 상호작용하거나 수산기와 수소결합하여 생성된다[8]. 외부권 착물을 생성한 U(VI)의 분광학적 특성은 용액 중에 존재하는 수화된 이온( $\{UO_2(H_2O)_n\}^{2+}(n=5)$ )의 분광학적 특성과 크게 다르지 않다[9]. 수용성 착물 생성 반응은 표면착물 생성 반응과 경쟁하므로 U(VI)의 흡착을 방해할 수 있다. 만약 수용액 내에서 착물을 형성하고 있는 U(VI) 이온이 리간드와 결합한 상태로 광물 표면에 흡착되면 삼성분 표면착물(ternary surface complex)이 생성된다[10-14]. 복잡한 구조의 천연유기물인 여러자리 전해질 이온의 흡산 또는 풀빅산도 삼성분 표면착물을 생성할 수 있다[15]. 따라서 간단한 구조의 유기산에 대한 U(VI) 흡착반응 메커니즘을 규명하여 자연 중의 흡산 또는 풀빅산의 영향을 정확하게 이해할 필요가 있다.

본 연구에서는 U(VI) 이온이 산화물 표면에 흡착할 때 미치는 유기산의 영향을 회분식 실험법으로 측정하였다. 산화물로는 점토광물에 흔히 존재하는 TiO<sub>2</sub>(아나타제), SiO<sub>2</sub>(비결정성) 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(비결정성)을 택하였으며, 유기산으로는 살리실산과 피콜린산을 택하였다. 측정 결과를 수용성 착물 생성 및 삼성분 표면착물 생성 반응으로 설명하였다. 카르복실기와 페놀기를 가지고 있는 살리실산 분자는 흡산 또는 풀빅산을 구성하는 부분구조체로 볼 수 있다[16]. 그러나 살리실산이 U(VI)과 착물을 생성[17]하는 것에 관한 연구는 많이 이루어지고 있지 않으며, 흡착에 미치는 영향에 관한 연구결과를 발견하지 못하였다. 피콜린산은 자연에 존재하는 물질은 아니지만 중성 수용액에서도 U(VI)과 안전한 킬레이트 착물을 생성하므로 살리실산과 비교될 수 있다[18].

## II. 재료와 방법

### 가. 실험재료

순수 제조장치(Milli-Q 시스템)에서 추출한 무이온수(저항

=18 M $\Omega$ )를 이용하여 모든 수용액 시료를 제조하였다. 과산화우라닐 침전법[19]으로 정제한 U(VI)을 과염소산에 용해하여 U(VI)-ClO<sub>4</sub> 수용액을 준비하였다. 우라늄 농도는 표준 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>으로 전위차 적정[20]하여 측정하였다. 살리실산은 농도를 아는 NaOH 수용액에, 그리고 피콜린산은 증류수에 용해하였다. 표준 NaOH 용액으로 산-염기 적정(DL77, Mettler)하여 준비한 용액 중의 유기산 농도를 측정하였다. 금속산화물은 TiO<sub>2</sub>(Aldrich, 아나타제), SiO<sub>2</sub>(Aldrich, 비결정성) 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, Brockmann, 비결정성)을 사용하였으며 BET 법으로 측정된 표면적은 각각 9.35, 330 및 155 m<sup>2</sup>/g이다. 비결정성의 Brockmann Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 세척한 증류수의 전기전도도가 더 이상 감소하지 않을 때까지 반복해서 세척한 후에 그리고 다른 산화물들은 별도의 정제 과정 없이 120 °C에서 건조하여 사용하였다. 이온 세기(ionic strength)를 조절하기 위한 과염소산나트륨 용액은 NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O(분석등급)를 증류수에 용해하여 준비하였다. 다른 모든 시약은 분석등급을 사용하였다.

**나. 실험방법**

흡착반응은 0.1 M (NaClO<sub>4</sub>)의 이온세기, 실온 및 Ar 가스 분위기에서 측정하였다. 산화물은 20 g/L, U(VI)은 0.1 mM, 유기산은 U(VI)와 가장 높은 비율로 1:1 착물을 생성할 수 있는 0.5 mM의 농도를 유지하였다. NaOH 용액을 가하고 pH를 측정하기 위해 자동 적정장치(DL77, Mettler)를 이용하였다. pH 전극은 표준 완충용액(Mettler Toledo)을 이용하여 보정하였다. 흡착실험 용액이 목표 pH에 도달하도록 NaOH를 가하고, 용액의 pH 변화를 무시할 수 있을 때까지 기다린 후에, 30분 이상을 추가로 교반함으로써 흡착 반응이 평형에 도달하도록 하였다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 용액의 pH가 쉽게 평형에 도달하지 못하였으므로 24시간 동안 교반하였다.

산화물을 포함한 일정량의 용액을 취하여 여과법(기공 크기 =0.1 μm) 또는 원심분리법(15000 rpm, 30 min)으로 고체상을 제거하였다. ICP-AES(ULTIMA2C, Jobin Yvon)를 이용하여 용액 중의 U(VI) 농도를 정량하였다. 용액 중의 살리실산 및 피콜린산 농도는 EDTA(2.5 mM)를 함유한 Tris-완충용액(pH 8, 5 mM)에서 흡광도(UV-Visible spectrophotometer, Cary 3E, Varian)를 측정하여 정량하였다. U(VI)이 존재하지 않을 때 살리실산 및 피콜린산은 각각 296 및 264 nm에서 최대 흡광을 보이며, 측정된 흡광계수는 각각 3620 및 3998 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>이다. 이 측정조건에서 U(VI)도 흡광(흡광계수는 296 및 264 nm에서 각각 1195±14 및 3082±27 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)을 보이므로 U(VI)의 측정 농도를 이용하여 보정하였다. 용액에 가해진

양과 흡착에 의해 감소된 양으로부터 흡착률 또는 흡착량을 계산하였다.

삼성분 표면착물 생성을 확인하기 위해 U(VI)-피콜린산 착물의 형광 스펙트럼을 측정하였다. 상용의 형광광도계(fluorophotometer, Edinburgh, FS-900CD)를 이용하였고, 산화물 표면에 흡착된 U(VI)의 형광을 측정할 경우에는 삼각기둥 형광 셀을 이용하였다.

**III. 결과와 논의**

**가. 살리실산의 영향**

살리실산의 존재 여부에 따라 달라지는 U(VI)의 흡착률을 pH 함수로 측정하였다. 세 가지 산화물(TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 각각에 대한 결과를 그림 1에 함께 나타내었다. 살리실산이 존재하지 않을 때 TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 흡착률(각각 빈 사각형, 원 및 삼각형 부호)이 보여주는 흡착면 pH 값(=흡착률이 0.5일 때의 pH 값)은 각각 2.7, 3.9 및 4.5이다. TiO<sub>2</sub>의 경우(채워진 사각형 부호)에는 흡착면 pH 값이 약간 증가하였고, SiO<sub>2</sub>(채워진 원 부호)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우(채워진 삼각형 부호)에는 흡착면 pH 값의 뚜렷한 변화를 볼 수 없었다.

중성에 가까운 수용액에서는 가수분해에 의한 침전이 흡착 실험에 영향을 줄 수 있다. U(VI) 가수분해물의 용해도적[21]을 이용하여 pH 증가에 따른 용해도 변화를 계산했을 때 그림 1의 가장 높은 흡착면 pH(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 4.5)보다 더 높은 pH(=4.8) 부근에서 용해도의 급격한 감소가 나타나므로 침전 생성이 흡착률 측정에 미치는 영향은 배제하였다.

살리실산이 흡착반응에 미치는 영향을 흡착면 pH 값의 변화와 pH에 따른 화학종 분포 변화를 비교하여 정성적으로 추정하였다. 우선, 살리실산의 존재가 U(VI)의 흡착면 pH를 감

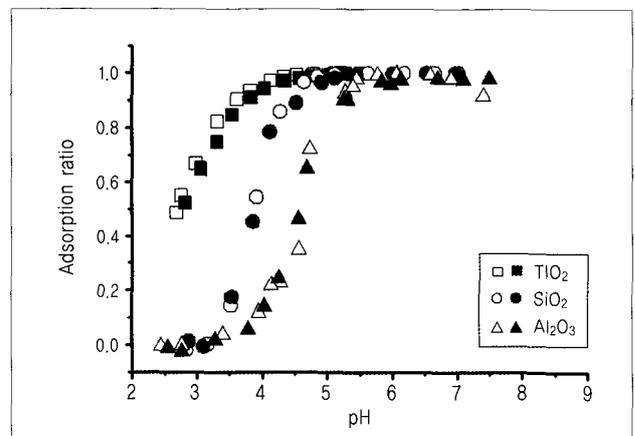


Fig. 1. U(VI) adsorption ratio measured in the presence (solid symbols) and absence (open symbols) of salicylic acid at various pHs.

소시키지 못했으므로 살리실산에 의한 안정한 삼성분 표면착물 생성 가능성은 매우 낮다고 할 수 있다. 생성되었다 하더라도 기여도는 크지 못할 것이다. U(VI)의 착물 생성[22] 및 가수분해[23] 반응들의 열역학 자료를 이용하여 수용액에 존재하는 U(VI)의 화학종 분포를 여러 가지 pH에서 계산한 결과, pH가 2.5 이상으로 증가하면 U(VI)-살리실산 착물(대부분  $UO_2L(aq)$ 의 1:1 착물,  $L^2=$ 살리실산염)의 분포가 증가하기 시작하며 pH 5에서 최대값을 보인다(U(VI)의 약 40% 정도).  $TiO_2$ 의 경우에 살리실산이 U(VI)의 흡착을 방해하여 흡착면 pH를 약간 증가시켰다. 이것은 U(VI)이  $TiO_2$  표면의 흡착 자리에 약하게 결합되기 때문에 용액 중의 살리실산에 의한 착물생성의 영향을 쉽게 받는 것을 의미한다. 이러한 결합은 낮은 pH 조건에서도 전하를 띠는  $TiO_2$  표면의 면자리에서 일어나며 외부권 착물을 형성한다[8, 24].  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 의 경우에는  $TiO_2$ 보다 흡착면 pH가 더 높으므로 평형을 이루고 있는 수용액 중의 살리실산 착물의 분포도 그만큼 더 높을 것임에도 불구하고 U(VI) 흡착이 살리실산의 영향을 받지 않았다. 이것은 U(VI)이 산화물 표면의 수산기와 내부권 착물을 형성함으로써 강하게 흡착되었기 때문에 살리실산의 영향을 받지 않은 것으로 볼 수 있다. 즉, 표면착물  $\equiv S-O-U(VI)$ 이 수용액 중의 살리실산 착물  $UO_2L(aq)$ 보다 열역학적으로 더 안정하기 때문이다.

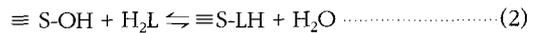
U(VI)-살리실산 착물이 산화물 표면에 흡착되어 삼성분 표면착물을 생성했다면 U(VI) 흡착량이 증가함에 따라 살리실산의 흡착량도 증가해야 한다. 흡착으로 감소된 용액 중의 살리실산 농도를 측정하였다.  $TiO_2$ 와  $SiO_2$ 에 대한 측정 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 각각 사각형 및 원 부호로 나타낸 것과 같이  $TiO_2$ 나  $SiO_2$  표면에 U(VI)이 흡착될 때 pH가 4보다 낮은 영역에서 살리실산이 함께 흡착되며, 흡착량은 pH 값이 증가함에 따라 거의 선형적으로 줄어든 것을 알 수 있다. 살리실산이 관여하는 삼성분 표면착물 생성 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



따라서 삼성분 표면착물은  $UO_2L(aq)$ 의 분포가 가장 큰 pH 5 부근에서 나타났을 것이며 살리실산의 흡착량도 이 pH에서 가장 많이 이루어졌을 것이다. 그러나 U(VI) 흡착에 의해 살리실산 흡착이 증가한 경향을 발견할 수 없으므로 실험조건인  $TiO_2$ 와  $SiO_2$  표면에서는 삼성분 표면착물이 생성되지 않는 것을 확인할 수 있다.

그림 2에서, pH가 증가할 때 흡착에 의한 살리실산 농도의

감소가 U(VI)-살리실산 착물 생성을 무시할 수 있는 낮은 pH 영역((4)에서 나타난 것은 삼성분 표면착물 생성과 무관하게 살리실산이 산화물 표면에 흡착된 것을 의미한다. 일반적으로 산화물 표면에서의 음이온 흡착은 표면의 양전하 자리와의 이온쌍 형성이나 표면 수산이온과의 치환반응에 의해 이루어진다. 카르복실 작용기를 가진 유기산은 산화물 표면의 금속원소와 내부권 착물을 형성하면서 흡착될 수 있다[25]. 이때 페놀성 -OH 작용기는 흡착반응에 참여하지 않으므로 [26] 흡착특성을 카르복실 작용기의 영향만으로 설명하고 있다. 그림 2에서 살리실산( $H_2L$ )의 흡착은 산성영역에서 나타났으므로 흡착반응을 다음과 같이 리간드 치환으로 나타낼 수 있다.



pH를 변화시킬 때 살리실산이 높은 흡착을 나타내기 위해서, 즉 식(2)에서  $\equiv S-LH$ 의 표면농도가 높은 값을 보이기 위해서는 ( $\equiv S-OH$ )/ $[H_2L]$ 가 최대값을 보여야 한다(여기서 각각은 산화물 표면 및 용액 중의 농도를 나타냄). 대부분의 산화물들에 대하여 비교적 넓은 pH 범위에서  $\equiv S-OH$ 의 표면농도가 크게 변하지 않는다고 가정할 수 있으므로 살리실산의 카르복실 작용기가 양성자 해리되는  $pK_{a1}$ 에 가까운 pH 값에서 흡착이 최대가 될 것이다[27, 28]. 그런데 이온강도 0.1 M의 실험조건에서 살리실산의  $pK_{a1}$ 이 3[22]이므로 pH가 3 이상으로 증가하면 흡착률은 감소할 것이다. 이와 같은 원인 때문에, 그림 2에서 pH가 증가하면 살리실산의 흡착이 감소한 것이다.

비결정성  $Al_2O_3$ 에 대한 살리실산의 흡착량 변화를 pH 함수

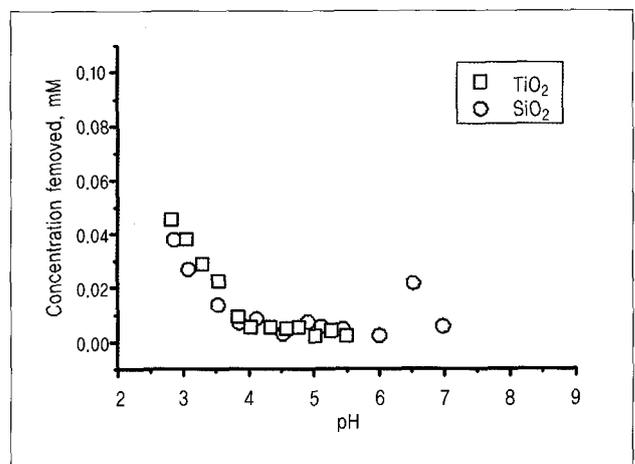


Fig. 2. Salicylic acid concentration removed from the aqueous phase by the adsorption onto  $TiO_2$  and  $SiO_2$  surface in the presence of U(VI).

로 측정된 결과를 그림 3에 나타내었다. 비교를 위하여 살리실산 존재에서 측정된 U(VI)의 흡착량 변화도 함께 나타내었다. 실험 편차가 크기는 하지만 흡착량이 U(VI) 존재와 무관함을 보인다. 또한 TiO<sub>2</sub>나 SiO<sub>2</sub>의 경우와 다르게 pH가 pK<sub>a1</sub> 값보다 크게 증가해도 흡착량의 감소가 보이지 않으며 오히려 pH 5 내지 6 사이에서 최대값을 보이고 있으므로 흡착의 pH 의존성을 식(2)만으로는 설명할 수 없다. 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에서의 흡착이 TiO<sub>2</sub>나 SiO<sub>2</sub> 표면에서의 흡착과는 다른 pH 의존성을 가지고 있음을 나타낸다. 살리실산 흡착의 결합 유형은 금속산화물 종류에 따라 다르게 보고되고 있다. 예를 들면 goethite 표면에서는 페놀성 -OH가 양성자 해리되어 킬레이트를 형성하지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에서는 양성자 해리된 표면 수산기(=S-O<sup>-</sup>)와 페놀성 -OH의 수소결합에 의해 유사킬레이트를 형성한다[29]. 점토 광물의 용해반응에서 살리실산이 벤조산에 비하여 높은 반응력을 보이는 것[30]도 살리실산의 페놀성 -OH가 흡착반응에 관여하기 때문으로 볼 수 있다. 살리실산이 흡착되기 위하여 TiO<sub>2</sub>나 SiO<sub>2</sub>의 경우에는, 식(2)에 나타낸 것과 같이, 표면 수산기와의 리간드 치환이 필요하므로 pH~3의 낮은 pH에서 최대 흡착이 나타나겠지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 리간드 치환과 함께 페놀성 수산기와의 수소결합을 위하여 표면 수산기의 양성자 해리가 필요하므로 pH 5 내지 6의 높은 pH에서 최대 흡착이 나타난 것이다.

**나. 피콜린산의 영향**

피콜린산의 존재 여부에 따라 달라지는 U(VI)의 흡착률을 pH 함수로 측정하였고, 세 가지 산화물(TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 각각에 대한 측정 결과를 그림 4에 함께 나타내었다. 그림 1에서 설명한 것과 마찬가지로 피콜린산이 산화물 표면의

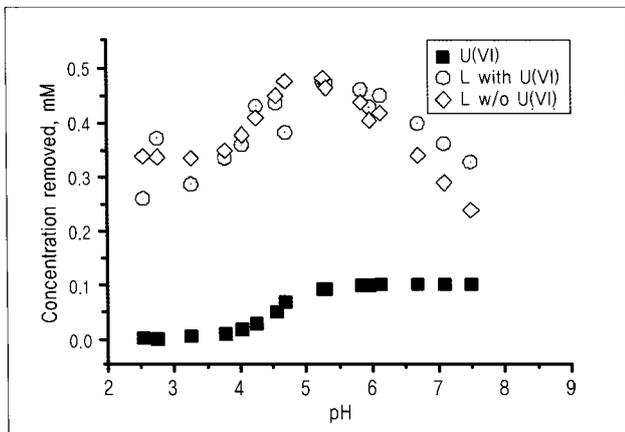


Fig. 3. Salicylic acid concentration removed from the aqueous phase by the adsorption onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface in the presence and absence of U(VI). U(VI) concentration (closed symbol) removed in the presence of salicylic acid (shown at Fig. 1 as an adsorption ratio) is shown together for comparison.

U(VI) 흡착에 미치는 영향이 산화물에 따라 다르다는 것을 흡착면 pH 값을 비교함으로써 알 수 있다. 그림 4에서 빈 부호는 피콜린산이 존재하지 않을 경우의 흡착률이며 채워진 부호는 피콜린산이 존재할 경우의 흡착률이다. 피콜린산이 존재할 때, TiO<sub>2</sub>의 경우(사각형 부호)에는 흡착면 pH 값이 약간 증가하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우(삼각형 부호)에는 거의 변하지 않았다. 그러나 빈 부호로 나타낸 SiO<sub>2</sub>의 경우에는, 살리실산의 경우와는 달리, 흡착면 pH 값이 오히려 감소하는 현상이 관측되었다. 이것은 피콜린산이 존재할 때 U(VI)의 흡착이 증가되었다는 것을 의미한다.

이러한 현상을 해석하기 위해 가수분해[23] 및 착물 생성[18] 반응의 열역학 자료를 이용하여 흡착조건의 수용액에 존재하는 U(VI)의 화학종 분포를 계산하였고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. pH 5 근처에서 UO<sub>2</sub>L<sup>+</sup>(L<sup>-</sup>=피콜린산염) 화학종의 분포가 최대이고, 이보다 낮은 pH에서는 자유 우라닐 이온, 높은 pH에서는 UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(aq)의 가수분해 화학종이 주로 존재함을 알 수 있다.

TiO<sub>2</sub>의 경우에, pH에 따른 U(VI)의 흡착률 변화(그림 4)와 화학종 분포 변화(그림 5)를 서로 비교해보면 용액의 pH가 흡착면 pH(=2.7)보다 커질 때 흡착반응과 경쟁할 수 있는 UO<sub>2</sub>L<sup>+</sup> 착물의 생성이 증가하므로 두 반응의 경쟁에 의해 흡착면 pH가 약간 증가했다고 볼 수 있다. 이것은 살리실산의 경우와 마찬가지로 용액중의 피콜린산 착물이 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성된 외부권 착물보다 열역학적으로 더 안정하기 때문이다.

SiO<sub>2</sub>의 경우에 피콜린산이 존재할 때 흡착면 pH 값이 감소한 원인을 U(VI)-피콜린산 착물의 흡착에 의한 삼성분 표면 착물 생성으로 설명하기 위해 수용액 중에 남아있는 피콜린

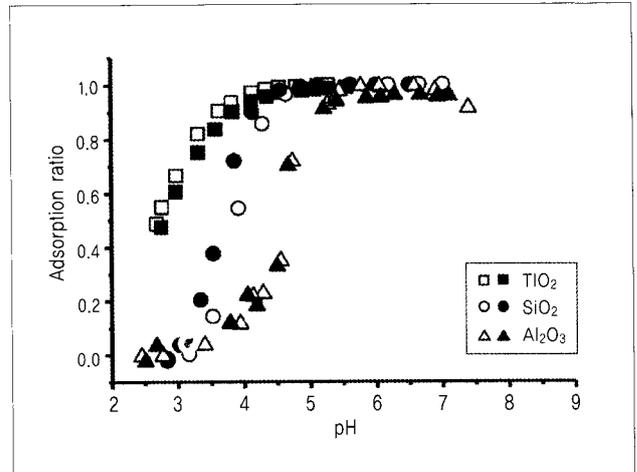


Fig. 4. U(VI) adsorption ratio measured in the presence (solid symbols) and absence of picolinic acid (open symbols) at various pHs.

산의 양을 pH 함수로 측정하였고, 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 빈 마름모 부호로 보인 것과 같이 U(VI)이 존재하지 않을 경우에는 측정된 pH 범위에서 피콜린산의 흡착을 무시할 수 있다. 이것은 SiO<sub>2</sub> 표면의 비금속성 실리콘 원자가 피콜린산과 착물을 이루기 어렵다는 사실로부터 추측할 수 있는 결과이다. 그림 6에서 원 부호로 보인 것처럼 U(VI)이 존재할 경우에는 pH>3인 영역에서 피콜린산의 흡착이 현저하게 나타난다. 또한 pH 값이 증가함에 따라 피콜린산의 흡착량이 증가하고, 이 경향은 채워진 네모 부호로 나타낸 U(VI)의 흡착량 증가와 매우 유사하다. 그림 5에서 확인한 바와 같이 UO<sub>2</sub>L<sup>+</sup> 착물 분포가 가장 높은 pH 5 근처에서 피콜린산의 흡착량이 최대임을 알 수 있다. 즉, UO<sub>2</sub>L<sup>+</sup> 착물이 SiO<sub>2</sub>의 표면 흡착자리(≡S-O<sup>-</sup>)와 반응하여 ≡S-O-U(VI)L의 삼성분 표면착물을 생성하기 때문이다. pH가 더욱 증가하면 UO<sub>2</sub>L<sup>+</sup> 착물은 감소하고 U(VI) 가수분해 화학종인 UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(aq) 생성이 증가하므로 피콜린산의 흡착량이 줄어든다. 대신에 피콜린산이 관여하지 않는 표면착물(≡S-O-U(VI)OH, ≡S-O-U(VI) 등) 생성에 의한 흡착의 비중이 증가할 수 있다. SiO<sub>2</sub> 표면에서의 이와 같은 삼성분 표면착물 생성은 유기 리간드에 의한 전기적 중화나 소수성 등과 같은 물리적 특성에 의해 흡착이 증진될 수 있다는 것을 의미한다.

SiO<sub>2</sub> 표면에 U(VI)-피콜린산 착물이 흡착됨으로써 형성되는 삼성분 표면착물을 분광학적으로 확인한 결과를 그림 7에 나타내었다. 삼성분 표면착물을 이루고 있는 U(VI)은 피콜린산이 없는 조건에서 표면에 흡착된 경우, 또는 수용액 중에서 피콜린산과 수용성 착물을 이룬 경우와 화학결합 분위기가 다르기 때문에 분광학적 특성이 다를 수 있다. 그림 8에서 보인 U(VI)의 형광 스펙트럼에서 착물의 종류에 따라 달라지는 분광 특성을 정성적으로 확인할 수 있다. 스펙트럼을 쉽게 비

교하기 위해 스펙트럼의 최대 세기를 동일한 값으로 규격화하였고, 일정한 간격으로 분리하여 함께 나타내었다. 그림 7(a)는 SiO<sub>2</sub> 표면에 U(VI)-피콜린산 착물이 흡착된 경우에 삼성분 표면착물을 구성하고 있는 U(VI)의 형광 스펙트럼이며, 최대 세기를 보이는 파장 위치가 517 nm이다. 그림 7(b)는 피콜린산이 존재하지 않는 조건에서 SiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 U(VI)의 형광 스펙트럼이며, 최대 세기를 보이는 파장 위치가 524 nm로서 (a) 스펙트럼에 비해 전반적으로 장파장 방향에 위치하고 있다. 그림 7(c)는 SiO<sub>2</sub> 표면에 흡착되지 않고, 수용액에 녹아 있는 수용성 피콜린산 착물의 형광 스펙트럼이며, 최대 세기를 보이는 파장 위치가 512 nm이다. 그림 7(d)는 피콜린산이 존재하지 않을 때의 U(VI)의 가수분해물에서 관측되는 형광 스펙트럼이다. 이와 같이 피콜린산이 존재하는 조건에서 흡착된 U(VI)의 형광파장 위치가 존재 가능

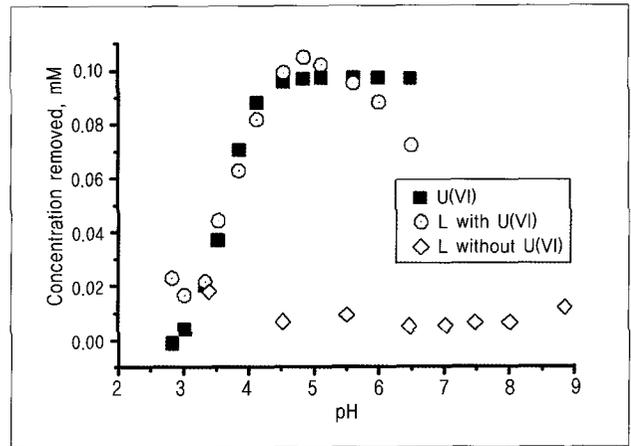


Fig. 6. Picolinic acid concentration (open symbols) removed from the solution by the adsorption onto SiO<sub>2</sub> surface in the presence and absence of U(VI). U(VI) concentration (closed symbol) removed in the presence of picolinic acid (shown at Fig. 4 as an adsorption ratio) is shown together for comparison.

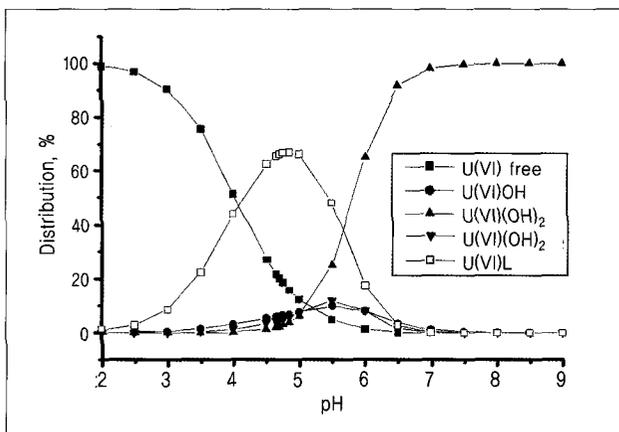


Fig. 5. Calculated U(VI) species distribution against pH in the presence of picolinic acid. [U(VI)]<sub>tot</sub>=0.1 mM, [picolinate]<sub>tot</sub>=0.5 mM.

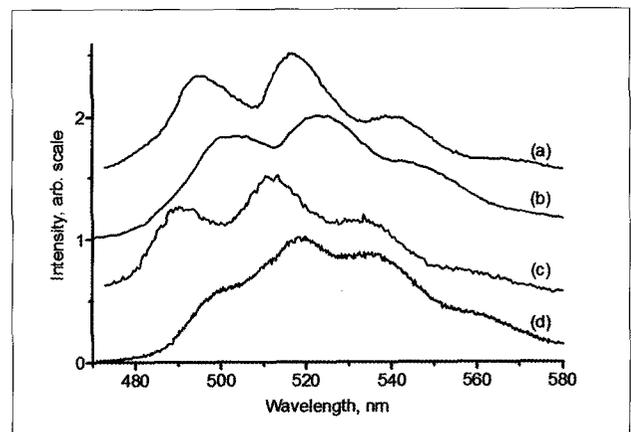


Fig. 7. Fluorescence spectra of U(VI) of various phases at pH 5; on SiO<sub>2</sub> surfaces with(a) and without(a) picolinic acid, and in solutions with(c) and without(d) picolinic acid.

한 여러 가지 화학종들의 위치와 다른 것은 U(VI)이 SiO<sub>2</sub> 표면에서 피콜린산과 삼성분 표면착물을 생성했으며, 그 결과로 흡착이 증진되었음을 뒷받침한다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 흡착면 pH(=4.6)가 UO<sub>2</sub>L<sup>+</sup> 화학종의 분포가 최대값을 보이는 pH 5와 매우 가깝다. 따라서 흡착반응과 수용성 착물생성 반응이 서로 경쟁했다면 TiO<sub>2</sub>의 경우와 마찬가지로 흡착면 pH의 증가가 나타났어야 한다. 그러나 흡착면 pH는 크게 변하지 않았다. 이것은 살리실산의 경우와 마찬가지로 U(VI)이 산화물 표면의 수산기와 열역학적으로 안정한 내부권 착물을 형성함으로써 수용액 중의 피콜린산 착물 생성의 영향을 받지 않았기 때문이다. 한편 삼성분 표면착물을 생성했으나 이것이 흡착물에 변화를 줄 정도로 열역학적으로 안정하지 못한 경우를 생각할 수 있다. 이것은 U(VI) 흡착에 의한 피콜린산 흡착량의 증가로서 확인할 수 있다. U(VI)이 존재할 경우와 존재하지 않는 두 경우에 대하여 pH 함수로 측정된 피콜린산의 흡착량을 그림 8에 나타내었다. 비교를 위하여 피콜린산 존재에서 측정된 U(VI)의 흡착량 변화도 함께 나타내었다. 그림 8에 나타난 결과는, 살리실산의 경우(그림 3 참조)와 마찬가지로, U(VI) 흡착과 무관하게 피콜린산의 흡착이 매우 컸고 U(VI) 흡착에 의하여 피콜린산의 흡착이 증가했다는 뚜렷한 현상을 발견할 수 없었으므로 삼성분 표면착물 생성을 단정할 수 없었다. 형광 스펙트럼과 같은 분광학적 방법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 존재하는 U(VI) 화학종을 확인할 필요가 있다.

그림 8의 피콜린산 흡착량이 pH 5 부근에서 최대값을 보이는 것은 리간드 치환에 의한 유기산 흡착을 나타낸 식(2)로서 설명할 수 있다. 다만 피콜린산의 경우에는 피리딘-N에 대한 양성자 첨가반응이 강한 산성 조건에서만 가능하므로 최대

흡착이 나타날 pH 조건은 (=S-OH) [HL]가 최대값을 나타내는 경우가 된다. 따라서 피콜린산의 최대 흡착량이 피콜린산의 pKa[18]와 유사한 pH 5 부근에서 나타난 것이다. 살리실산 흡착은 리간드 치환과 페놀성 -OH의 수소결합에 의해 킬레이트를 형성지만 피콜린산 흡착은 리간드 치환만 일어나므로 살리실산 흡착보다는 흡착량이 적을 것으로 예상되었다. 그러나 각각의 흡착량을 나타낸 그림 3과 그림 8을 비교하면 pH 5 부근에서의 두 유기산의 최대 흡착량에 큰 차이가 보이지 않는다. 이것은 피콜린산의 피리딘-N이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면의 알루미늄 원소와 화학결합했을 가능성을 시사하고 있다. 흡착된 피콜린산의 분광학적 연구가 필요하다.

U(VI)이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에서도 피콜린산과 삼성분 표면착물을 생성할 수 있는지 확인하기 위해 형광분석을 하고 있다. 살리실산의 경우에는 리간드 자체가 U(VI)보다 더 강한 형광 특성을 보이므로 형광측정법으로는 삼성분 표면착물 생성을 확인할 수 없었다.

## VI. 결론

살리실산 및 피콜린산이 U(VI)의 산화물(TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 표면 흡착에 미치는 영향을 조사하였다. 유기산이 미치는 영향은 산화물의 종류와 유기산 종류에 따라 다르다는 것을 확인하였다. TiO<sub>2</sub> 표면에 U(VI)이 흡착되는 경우에는 수용성 착물 생성 반응이 흡착 반응과 경쟁함으로써 흡착을 감소시켰다. 살리실산 경우에, SiO<sub>2</sub> 표면에서도 마찬가지로, pH<4인 조건에서 U(VI) 흡착과 무관한 것으로 추정되는 살리실산의 흡착 현상이 관측되었다. SiO<sub>2</sub>의 경우에는 살리실산이 U(VI)의 흡착에 영향을 주지 않았으나 피콜린산은 삼성분 표면착물을 형성함으로써 U(VI) 흡착의 증진을 보였다. 삼성분 표면착물 생성 때문에 피콜린산의 흡착이 나타났으며, U(VI)-피콜린산-SiO<sub>2</sub>에 대한 U(VI)의 형광 스펙트럼을 측정할 결과, 피콜린산 없이 표면에 흡착된 U(VI) 또는 수용액 상에서 피콜린산과 착물을 이룬 U(VI)과는 뚜렷하게 구별되는 형광 스펙트럼을 보임으로써 삼성분 표면착물이 형성되었음을 뒷받침하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 살리실산이나 피콜린산이 U(VI)과 수용성 착물을 생성함에도 불구하고 U(VI)의 흡착을 감소시키지 않았으므로 삼성분 표면착물 생성 가능성을 배제할 수 없었다. 그러나 U(VI)의 흡착과 무관하게 유기산들이 잘 흡착되므로 유기산 흡착 측정만으로는 삼성분 표면착물 생성을 확인할 수 없었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 흡착하는 두 유기산의 결합 유형은 서로 다른 것으로 보인다. 두 유기산 모두 표면 수산기와 카르복실염의 리간드 치환에

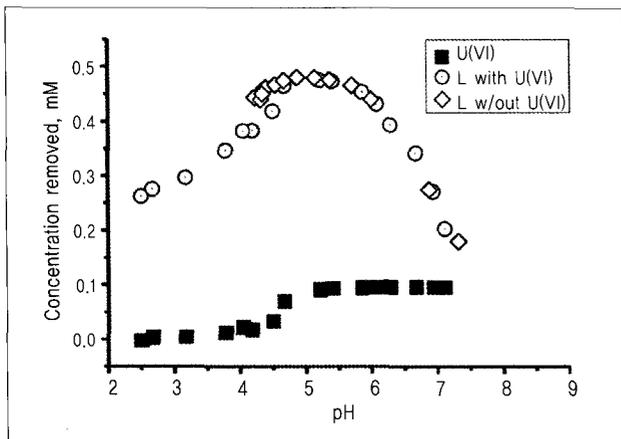


Fig. 8. Picolinic acid concentration (open symbols) removed from the solution by the adsorption onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface in the presence and absence of U(VI). U(VI) concentration (closed symbol) removed in the presence of picolinic acid (shown at Fig. 4 as an adsorption ratio) is shown together for comparison.

의해 흡착되지만 살리실산에서는 페놀성 -OH의 수소결합이 관여하며 피콜린산에서는 표면 알루미늄 원소와 피리딘-N의 배위결합이 예상된다. 이들에 관한 분광분석 등의 추가 연구가 필요하다.

## 감사의 글

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

## 참고문헌

- [1] R.C. Ewing, "The nuclear fuel cycle: A role for mineralogy and geochemistry," *Elements*, 2, pp. 331-334 (2006).
- [2] J. I. Kim, "Significance of actinide chemistry for the long-term safety of waste disposal," *Nucl. Eng. Tech.*, 38, pp. 459-482 (2006).
- [3] H. Geckeis, T. Rabung, "Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system," *J. Cont. Hydrol.*, 102, pp. 187-195 (2008).
- [4] J. A. DAVIS, J. O. LECKIE, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions," *J. Colloid Interface Sci.*, 67, pp. 90-107 (1978).
- [5] 백민훈, 조원진, "벤토나이트 콜로이드로의 우라늄(VI) 수착에 대한 실험적 연구," *방사성폐기물학회지*, 4, pp. 235-243 (2006).
- [6] 조혜분, 박경균, 정의창, 지광용, "레이저유도파열검출 기술을 이용한 우라늄(VI) 가수분해물의 용해도 측정," *방사성폐기물학회지*, 5, pp. 189-197 (2007).
- [7] T. E. Payne, J. A. Davis, G. R. Lumpkin, R. Chisari, T. D. Waite, "Surface complexation model of uranyl sorption on georgia kaolinite," *Appl. Clay Sci.*, 26, pp. 151-162 (2004).
- [8] E. R. Sylwester, E.A. Hudson, P.G. Allen, "The structure of uranium(VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, pp. 2431-2438 (2000).
- [9] M. Buehl, R. Diss, G. Wipff, "Coordination environment of aqueous uranyl(VI) ion," *J. Am. Chem. Soc.*, 127, pp. 13506-13507 (2005).
- [10] S. A. Kobets, G. N. Pshinko, A. A. Bogolepov, "Sorption of u(VI) on montmorillonite with aluminum and iron hydroxides deposited on its surface, studied in the presence of citric and oxalic acids," *Radiochemistry*, 51, pp. 378 - 382 (2009).
- [11] U. Gabriel, L. Charlet, C. W. Schlaepfer, J. C. Vial, A. Brachmann, G. Geipel, "Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy," *J. Colloid Interface Sci.*, 239, pp. 358-368 (2001)
- [12] Z. Guo, C. Yan, J. Xu, W. Wu, "Sorption of U(VI) and phosphate on  $\gamma$ -alumina: Binary and ternary sorption systems," *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 336, pp. 123-129 (2009).
- [13] M. Walter, T. Arnold, T. Reich, G. Bernhard, "Sorption of uranium(VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid waters," *Environ. Sci. Technol.* 37, pp. 2898-2904 (2003).
- [14] B. C. Bostick, S. Fendorf, M. O. Barnett, P. M. Jardine, S. C. Brooks, "Uranyl surface complexes formed on surface media from DOE facilities," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, pp.99-108 (2002).
- [15] J. M. Richard, J. J. Lenhart, B. D. Honeyman, "The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter," *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 157, pp. 47-62 (1999).
- [16] S.A. Wood, "The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V)," *Ore Geol. Rev.*, 11, pp. 1-31 (1996).
- [17] E. Furia, R. Porto, "The hydrogen salicylate ion as ligand. Complex formation equilibria with dioxouranium (VI), neodymium(III) and lead(II)," *Ann. Chim. (Rome)*, 94, pp 795-804 (2004).
- [18] A. E. Maetell, R. M. Smith, "Critical Stability Constants, Vol. 1," Plenum Press, New York (1974).  
 $\log K^0$  at 25 °C, I=0: 5.21 ( $L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$ ), 1.03 ( $HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$ ), 4.51 ( $UO_2^{2+} + L^- \rightleftharpoons UO_2L^+$ ), 1.2 ( $UO_2^{2+} + HL \rightleftharpoons UO_2HL^{2+}$ ), L=picolinate.

- [19] C. F. Baes Jr., "The reduction of uranium(VI) by iron(II) in phosphoric acid solution," *J. Phys. Chem.*, 60, pp. 805–806 (1956).
- [20] W. Davies, W. Gray, "A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron(II) sulphate as reductant," *Talanta*, 11, pp. 1203–1211 (1964).
- [21] H.-R. Cho, E. C. Jung, K. Y. Jee, "Probe beam detection of laser-induced breakdown for measuring solubility of actinide compounds," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, pp. 3530–3532 (2008).
- [22] A. E. Maetell, R.M. Smith, "Critical Stability Constants, Vol. 3," Plenum Press, New York (1977).  
 $\log K^0$  at 25 °C, I=0: 13.4 ( $L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HL^-$ ), 2.81 ( $HL^- + H^+ \rightleftharpoons H_2L$ ), 12.08 ( $UO_2^{2+} + L^{2-} \rightleftharpoons UO_2L$ ), 8.75 ( $UO_2^{2+} + 2L^{2-} \rightleftharpoons UO_2L_2^{2-}$ ), 2.2 ( $UO_2^{2+} + HL^- \rightleftharpoons UO_2HL^+$ ), L=salicylate.
- [23] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, "Chemical Thermodynamics of Uranium," OECD NEA, Elsevier, North-Holland, pp. 107 (1992).  
 $\log K^0$  at 25 °C, I=0: -5.2 ( $UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + H^+$ ), -10.3 ( $UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)_2(aq) + 2H^+$ ), -5.62 ( $2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$ ), -15.55 ( $3UO_2^{2+} + 5H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$ ).
- [24] E. A. Hudson, L. J. Terminello, B. E. Viani, M. Denecke, T. Reich, P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, "The structure of  $U^{6+}$  sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite," *Clays Clay Miner.*, 47, pp. 439–457 (1999).
- [25] W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, "A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces," *Croat. Chem. Acta*, 53, pp. 291–312 (1980).
- [26] M. R. Das, O. P. Sahu, P. C. Borthakur, S. Mahiuddin, "Kinetics and adsorption behavior of salicylate on  $\alpha$ -alumina in aqueous medium," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 237, pp. 23–31 (2004).
- [27] A. E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S. A. Bilmes, M. A. Blesa, "Adsorption and photooxidation of salicylic acid on titanium dioxide: A surface complexation description," *Langmuir*, 14, pp. 868–874 (1998).
- [28] R. Kummert, W. Stumm, "The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ," *J. Colloid Interface Sci.*, 75, pp. 373–385 (1980).
- [29] M. V. Biber, W. Stumm, "An in-situ ATR-FTIR study: The surface coordination of salicylic acid on aluminum and iron(III) oxides," *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp. 763–768 (1994).
- [30] J. I. Drever, L.L. Stillings, "The role of organic acids in mineral weathering," *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 120, pp. 167–181 (1997).