

Radioanalytical and Spectroscopic Characterizations of Hydroxo- and Oxalato-Am(III) Complexes

방사분석과 분광학을 이용한 Am(III) 가수분해와 옥살레이트 착물 화학종 연구

Hee-Kyung Kim*, Hye-Ryun Cho, Euo Chang Jung, and Wansik Cha

Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김희경*, 조혜륜, 정의창, 차완식

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111

(Received July 10, 2018 / Revised July 23, 2018 / Approved August 2, 2018)

When considering the long-term safety assessment of spent-nuclear fuel management, americium is one of the most radio-toxic actinides. Although spectroscopic methods are widely used for the study of actinide chemistry, application of those methods to americium chemistry has been limited. Herein, we purified ^{241}Am to obtain a highly pure stock solution required for spectroscopic studies. Quantitative and qualitative analyses of purified ^{241}Am were carried out using liquid scintillation counting, and gamma and alpha radiation spectrometry. Highly sensitive absorption spectrometry coupled with a liquid waveguide capillary cell and time-resolved laser fluorescence spectroscopy were employed for the study of Am(III) hydrolysis and oxalate (Ox) complexation. Am^{3+} ions under acidic conditions exhibit maximum absorbance at 503 nm, with a molar absorption coefficient of $424 \pm 8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ colloidal particles formed under near neutral pH conditions were identified by monitoring the absorbance at around 506-507 nm. The formation of $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ was detected by red-shifts of the absorption and luminescence spectra of 4 and 5 nm, respectively. In addition, considerable enhancements of the luminescence intensities were observed. The luminescence lifetime of $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ increased from 23 to 56 ns, which indicates that approximately six water molecules are replaced by carboxylate ligands in the inner-sphere of the Am(III). These results suggest that $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ is formed through the bidentate coordination of the oxalate ligands.

Keywords: Americium, Radio-analysis, UV-Vis spectroscopy, TRLFS, Chemical speciation

*Corresponding Author.

Hee-Kyung Kim, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: hkim11@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-866-6294

ORCID

Hee-Kyung Kim <http://orcid.org/0000-0001-5840-7194>

Euo Chang Jung <http://orcid.org/0000-0002-6442-5791>

Hye-Ryun Cho

<http://orcid.org/0000-0002-1293-6653>

Wansik Cha

<http://orcid.org/0000-0001-6153-1647>

아메리슘(Am)은 사용후핵연료의 장기 방사성 독성에 크게 영향을 주기 때문에 고준위 방사성 폐기물 처분의 장기 안전성 평가에 필수적으로 고려되어야 할 원소이다. 분광학적 방법을 이용한 일부 악티나이드 원소의 화학반응 연구가 활발히 진행되고 있는 반면, 아메리슘에 대한 연구는 아직까지 미비한 상황이다. 이 연구에서는 고순도의 시료를 필요로 하는 화학반응 연구를 위하여 ^{241}Am 시료를 정제한 후, 액체섬광계수기와 감마선 및 알파선 스펙트럼을 이용하여 정량과 정성분석을 하였다. 액체 광도와 모세관 셀을 이용한 고감도의 UV-Vis 흡수 분광학과 시간분해 레이저 형광 분광학을 이용하여 Am(III) 가수분해물과 옥살레이트(oxalate, Ox) 착물반응을 조사하였다. 산성조건에서 Am^{3+} 은 503 nm에서 최대 흡수봉우리를 보이며, 몰흡광계수는 $424 \pm 8 \text{ cm}^2 \cdot \text{M}^{-1}$ 임을 확인하였다. 중성 이상의 pH 조건에서 형성되는 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ 콜로이드 입자에서는 506-507 nm 파장에서 최대 흡수봉우리가 관측되었다. $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ 착물은 Am^{3+} 에 비교하여 흡수 및 발광스펙트럼이 각각 4와 5 nm정도 장파장으로 이동하였고 몰흡광계수와 발광세기도 크게 증가하였다. $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ 의 발광수명은 23에서 56 ns으로 증가하였고 이는 Am(III)의 내부권에 결합하고 있던 약 여섯 개의 물분자가 옥살레이트의 카르복실기로 치환되었음을 의미한다. 이 결과로부터 $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ 은 각 옥살레이트 리간드가 두 자리 결합(bidentate)을 하고 있다는 것을 제안하였다.

중심단어: 아메리슘, 방사분석, UV-Vis 흡수 분광학, 시간분해 레이저 형광 분광학, 화학종 규명

1. 서론

아메리슘(Am)은 사용후핵연료에 존재하는 소수 악티나이드 원소들 (Am, Cm, Np 등) 중에서 방사성 독성이 가장 높은 원소이다. 아메리슘의 주요 동위원소는 ^{241}Am (반감기 = 433년)과 ^{243}Am (반감기 = 7370년)이다[1]. Table 1에 이 두 동위원소의 방사성 특성을 요약하였다. ^{241}Am 은 방사성 붕괴 과정에서 알파선(5.486, 5.443 MeV)과 감마선(60 keV)을 방출하며 ^{237}Np (반감기 = 2.144×10^6 년, α -붕괴)으로 변환된다. ^{243}Am 은 알파선(5.277, 5.234 MeV)과 감마선(75, 44 keV)을 방출하며 ^{239}Np (반감기 = 2.355일, β -붕괴)을 거쳐 ^{239}Pu (반감기 = 2.411×10^4 년, α -붕괴)으로 변환된다. ^{241}Am 은 상대적으로 높은 비방사능(specific activity = $128 \text{ GBq} \cdot \text{g}^{-1}$)을 가지며, 사용후핵연료에서 ^{241}Pu 의 β^- 붕괴에 의해서 지속적으로 생성되기 때문에 사용후핵연료의 장기 방사성 독성에 큰 영향을 준다[1, 2].

핀란드나 스웨덴의 심지층 처분안전성평가 보고서에는 손상된 캐니스터 내부로 지하수가 들어갈 때 사용후핵연료에서 침출된 악티나이드 원소들이 주변 환경으로 퍼지는 경우에 대비하기 위하여 지화학조건에서 악티나이드 원소의 물리화학적 거동 연구의 중요성을 명시하고 있다[3, 4]. 손상된 캐니스터에서 유출된 악티나이드 원소들은 벤토나이트와 같은 인공방벽에서 대부분 흡착 또는 여과되기 때문에

자연 생태계로 퍼지는 악티나이드는 미량일 것으로 예상된다. 따라서 사용후핵연료의 처분안전성을 예측하기 위하여 용해도 한계를 넘지 않는 미량 악티나이드의 용존 화학종 규명(chemical speciation)과 화학반응의 열역학 상수 자료가 필요하다. 악티나이드 원소들은 지하수 내에 존재하는 다양한 유/무기 리간드와 활발하게 반응할 뿐만 아니라, 광물표면이나 콜로이드 입자와의 반응성도 매우 크다. 이러한 반응들은 원소의 화학종에 따라서 크게 영향을 받기 때문에 복잡한 자연계에서 악티나이드의 거동을 예측하기가 쉽지 않다.

시간분해 레이저 형광 분광학(Time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)은 극미량 악티나이드와 란타나이드 화학종 규명 연구에 널리 이용되는 방법이다[5-8]. U(VI), Cm(III) 및 Eu(III)과 같은 발광 특성이 뚜렷한 금속 이온의 경우, TRLFS를 이용한 착물형성 반응 연구가 매우 광범위하게 수행되고 있다. 착물형성에 따라 변하는 발광스펙트럼 모양과 발광수명을 관측함으로써 수용액상에서의 화학반응 열역학상수를 측정하는 연구와[2, 5-12] 광물계면에서의 흡착반응 연구를[6, 13, 14] 대표적인 사례로 꼽을 수 있다. Am(III)은 들뜬 상태(excited state)에서 발광 과정이 없이 쉽게 바닥 상태(ground state)로 내려올 수 있는 에너지 준위 분포를 가지기 때문에 (Fig. 1)[15, 16] 발광세기가 매우 약하고 발광수명(용존 Am^{3+} 의 경우에는 ~23 ns) 또한 매우 짧은 특징을 보인다[17]. 따라서 TRLFS를 이용한 Am(III) 화학반응

Table 1. Nuclear properties of major americium isotopes [1]

Isotope decay	Half-life	Decay mode	Specific activity	Radiation type
$^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$	432.2 yr	α	128 GBq · g ⁻¹	α 5.486 MeV (84%)
				α 5.443 MeV (13.1%)
				γ 60 keV
				γ 26 keV
$^{243}\text{Am} \rightarrow ^{239}\text{Np}$	7370 yr	α	7.37 GBq · g ⁻¹	α 5.277 MeV (88%)
				α 5.234 MeV (10.6%)
				γ 75 keV
				γ 44 keV

연구는 제한적이었으나 최근 들어 여러 유기물과 Am(III) 착물형성 반응에 대한 TRLFS 연구가 보고되고 있다[18-20]. 특히 검출기의 반응 시간과 레이저 펄스를 정확히 제어함으로써 Am(III)과 같이 나노 초의 짧은 발광수명을 보이는 화학종의 발광스펙트럼도 쉽게 측정할 수 있다[8].

Am³⁺ 이온의 흡수스펙트럼은 HClO₄ 매질에서 503 nm ($\epsilon = 378\text{-}423 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)와 813 nm ($\epsilon = 64\text{-}72 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$) 파장에서 강한 흡수밴드를 보인다[1, 21-23]. UV-Vis 흡수 분광학과 레이저-유도 광음향 분광학(Laser-induced photoacoustic spectroscopy, LPAS)을 이용한 Am(III) 화학반응 연구가 다수 보고되었다[9, 20, 24-31]. 고감도의 LPAS는 실험 장치 및 스펙트럼 측정법이 쉽지 않은 반면, 최근 들어 널리 사용되고 있는 액체 광도파 모세관 셀(Liquid waveguide capillary cell, LWCC)을 도입한 UV-Vis 흡수 분광학은 간단한 실험 장치이면서도, LPAS에 견줄만한 고감도의 흡광도 측정을 가능하게 한다[32]. LWCC (200 cm 광-경로길이)를 이용한 경우 nM 범위의 Am(III) 검출한계가 보고 되었으며[29], 이는 미량 Am(III) 화학반응 연구가 용이하다는 것을 의미한다.

이 연구에서는 아메리슘 시료 정제 및 취급 기술과 LWCC 및 TRLFS를 이용하여 측정된 nM- μM 농도 범위의 아메리슘 화학종의 분광학적 특성을 조사하였다. ²⁴¹Am 시료를 양이온교환수지를 이용하여 정제한 후 액체섬광계수기(liquid scintillation counter, LSC), 감마스펙트럼, 그리고 알파스펙트럼을 이용하여 정량과 정성분석을 수행하였다. LWCC를 이용한 고감도 흡수 분광법과 TRLFS를 이용하여 Am³⁺의 흡수 및 발광스펙트럼을 측정하고, 검출한계를 결정하였다. 수용액의 pH 변화에 따른 Am(III) 가수분해화합물과 콜로이드

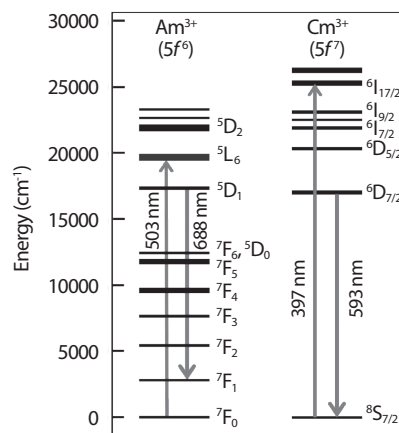


Fig. 1. Electronic energy levels of Am³⁺ (5f⁶) and Cm³⁺ (5f⁷) [15, 16]. Upwards and downwards arrows denote for major excitation and emission wavelengths, respectively. A reported luminescence lifetimes of aqueous Am³⁺ and Cm³⁺ ions are approximately 23 ns and 65 μs , respectively.

입자의 흡수 및 발광 특성을 구별하였다. 흡수 및 발광 특성 변화로부터 Am(III)-옥살레이트 착물의 구조를 제시하였다.

2. 시료 및 실험 장비

2.1 아메리슘 시료 정제와 취급 시 주의 사항

불순물을 포함한 침전물 형태로 보관되어 있던 약 4.5 mg (15.4 mCi)의 ²⁴¹Am 시료(Amersham, 1986년 구입)를 정제하기 위하여 고농도 HNO₃(7 M) 용액에 시료를 녹였다. 시료가

분홍빛을 띠는 투명한 액체가 될 때까지 흡후드에서 적외선 램프를 이용하여 증발-건고 과정을 수회 반복하였다. 증발-건고 용기는 백금 도가니를 사용하였다. 문헌에 기술된 정제 방법에 따라서, 양이온교환수지 (AG 50W×8, Bio-rad, 200-400 mesh, 1.7 meq/ml resin bed)를 이용하여 +3가 상태인 아메리슘을 분리하였다[33]. 아메리슘 시료 흡착 및 세척은 0.1 M HCl 매질에서 하고, 아메리슘 용리에는 7 M HCl 용액을 사용하였다. 이온교환수지를 통과한 아메리슘은 이온교환수지와 함께 용리되어 노란색을 띠고 있기 때문에 시료가 다시 투명한 분홍빛을 보일 때까지 0.1 M HClO₄를 이용하여 여러 차례의 증발-건고 과정을 반복하였다. 최종 증발-건고 후 시료를 3 mL의 0.1 M HClO₄에 용해시켜 석영셀에 옮겨 담았다.

²⁴¹Am은 방사선관리구역에서 HEPA (High efficiency particulate air) 필터가 달린 흡후드와 글로브박스 안에서 취급하였다. 시료 정제 및 준비 과정 중에는 감마측정기와 표면 오염 측정법을 사용하여 주변 오염 여부를 수시로 확인하였다. ²⁴¹Am 동위원소는 알파입자를 방출하기 때문에 농도가 높은 시료를 장기간 보관하면 알파입자에 의해 생성되는 라디칼과 알파입자 자체에 의해 용기가 침식될 수 있다. 특히 테플론은 알파입자에 약한 재질이므로 장기간 보관 용기로는 적합하지 않다. 아메리슘 시료의 장기 보관은 석영 재질에 하고 PEEK (Polyether ether ketone) 재질의 뚜껑을 사용하였다. 정제한 아메리슘 모용액은 납 차폐 용기에 보관하였다.

2.2 방사선 계측

정제한 시료를 대상으로 LSC (Tri-Carb 3180TR/SL, PerkinElmer)를 사용하여 ²⁴¹Am의 정량분석을 하였다. LSC 측정을 위하여 희석한 아메리슘 시료 10 μ L를 20 mL 용량의 폴리에틸렌병에 담은 후 LSC 각테일 (Ultima gold AB, PerkinElmer) 15 mL를 넣고 흔들어 섞어주었다. 침전물이나 높은 pH 조건에서 콜로이드 상태로 존재하는 시료의 경우에는 계측값의 오차가 컸기 때문에 pH가 높은 시료는 산성용액에 시료를 희석하여 pH 3 이하의 조건으로 맞추어서 용존 Am³⁺ 이온 상태로 준비한 후 LSC 각테일과 섞어 계측하였다. 계측은 농도에 따라 10-30분 동안 진행하였으며, 알파-베타 판별기를 사용하였다.

감마스펙트럼 측정을 위하여 ²⁴¹Am 모용액을 325배

희석한 시료(약 20 μ M) 10 μ L를 0.1 M HClO₄ 20 mL용액에 첨가하여 폴리에틸렌병에 담았다. 감마계측기(GMX30P4-70, EG&G ORTEC)는 방사능 인증표준물질(Certified reference material, 한국표준과학연구원)을 사용하여 계측 효율과 감마선 에너지 값을 보정하였다. ²⁴¹Am의 알파스펙트럼 측정(Canberra Inc, USA)을 위한 시료는 농도가 약 1-10 Bq·mL⁻¹ (모용액을 3.25×10⁷배 희석)되도록 희석하였다. 희석한 ²⁴¹Am시료 1 mL에 약 1 g의 표준시료 ²⁴³Am (1.229 Bq·g⁻¹)을 스파이크로 첨가해 알파계측 효율과 에너지 값을 보정하였다[34]. 시료 3개의 측정값에 대한 평균값과 표준편차를 취하였다.

2.3 흡수 및 발광 측정 시료 준비

이산화탄소의 용해로 인한 시료 내 탄산염 생성을 방지하기 위하여 pH 5 이상의 시료는 아르곤으로 채워진 글로브박스에서 취급하였다. Am(III) 가수분해화합물 측정을 위하여, 6-9 μ M 농도의 Am(III) (²⁴¹Am) 시료를 산성조건에서 준비한 후 알칼리성 0.1 M NaClO₄ 용액(pH 11-12)을 조금씩 넣어주어 pH 1-9 조건의 시료를 준비하였다. 바탕 매질로 0.1 M NaClO₄ 용액을 사용하였다. 시료가 평형에 도달하도록 2-3일 기다렸다. 시료의 pH는 유리 전극(ROSS Ultra™, Orion 8103BNUWP)을 이용하여 측정하였다. 옥살레이트 (Sodium oxalate, puriss, Sigma-aldrich) 100 mM 용액을 바탕 매질 0.1 M NaClO₄에 준비하고 HClO₄를 첨가하여 pH 6으로 조절하였다. Am(III)-옥살레이트 착물반응을 관찰하기 위하여, 8.3 μ M 농도의 Am(III) (pH 6) 용액 1 mL에 100 mM 옥살레이트 (pH 6) 용액 1 mL를 추가하여 4.2 μ M 농도의 Am(III), 50 mM oxalate, 0.1 M NaClO₄, pH 6 시료를 준비하였다.

2.4 초미세여과(Ultrafiltration)

중성 이상의 pH 조건에서 생성된 나노미터 크기의 콜로이드 입자를 걸러내기 위하여 10 kDa 셀룰로스 막(Ultracel YM-10 membrane, Millipore)을 사용하였다. 셀룰로스 막은 증류수 2 mL로 1회 원심분리(35000 rpm, 30-60 분)하여 세척하고, 시료와 비슷하거나 조금 더 높은 pH상태의 바탕매질 용액 (0.1 M NaClO₄) 2 mL로 2-3회 더 세척하였다. 여과

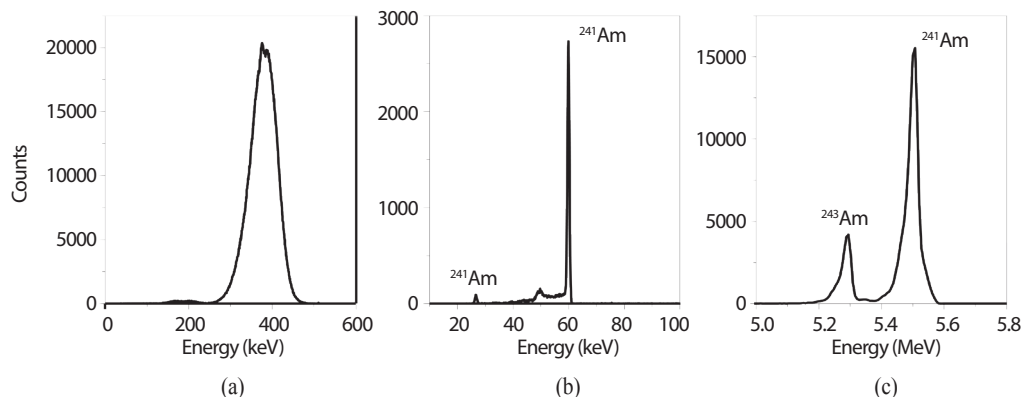


Fig. 2. Representative radio-analytical spectra of the purified ^{241}Am (a) LSC of $10\ \mu\text{L}$ of a diluted (325 times) ^{241}Am solution (counting time: 10 min). (b) γ -spectrum of $10\ \mu\text{L}$ of a diluted (325 times) ^{241}Am solution in 20 mL of 0.1 M HClO_4 (counting time: 100 min). (c) α -spectrum of 1 mL of a diluted (3.25×10^7 times) solution spiked with ^{243}Am standard (counting time: 86000 sec).

Table 2. Summary of quantitative analysis of the purified ^{241}Am stock solution (3 mL) by using LSC, γ and α spectrometry

	Dilution factor	V (mL)	Bq	Total quantity (mg)	Stock conc. (mM)	Recovery yield (%)
LSC	325	0.01	5387*	4.13	5.7	92
LSC	1300	0.01	$1344 \pm 4^{\dagger}$	4.13	5.7	92
γ	325	0.01	5281*	4.05	5.6	90
α	3.25×10^7	1	$5.18 \pm 0.02^{\dagger}$	3.97	5.5	89

*Single measurement

† Averages and standard deviations of three samples

도중 셀룰로스 막에 의한 시료의 pH 변화와 흡착에 의한 농도 변화를 최소화하기 위하여 측정하고자 하는 시료 2 mL로 2회 셀룰로스 막을 세척한 후, 3회차에 시료 2 mL를 여과시켜 흡수스펙트럼을 측정하였다. 여과된 용액상에 남아 있는 아메리슘의 농도를 측정하기 위하여 시료 $10\ \mu\text{L}$ 를 취하여 pH 2가 되도록 HClO_4 를 넣은 후, LSC를 이용하여 농도를 측정하였다.

2.5 UV-Vis 흡수분광장치와 LWCC

석영셀(1 cm 광경로 길이)을 이용한 흡수스펙트럼 측정은 분광광도계(Cary5000, Agilent)를 이용하였다. 스펙트럼 밴드 폭은 0.5 nm로 설정하고 스펙트럼은 0.1 nm 간격으로 측정하였다. 측정온도는 25°C 로 유지했으며 시료와 같은

바탕매질인 0.1 M NaClO_4 용액을 사용하여 바탕값을 측정하였다.

LWCC를 이용한 고감도 흡수분광장치의 구성은 이전에 보고한 논문에서 자세히 설명되어 있다[35]. 광섬유를 이용하여 분광광도계(Varian, Cary3)와 아르곤 분위기의 글로브박스 안에 설치한 LWCC (100 cm, WPI, USA)를 연결하였다. LWCC는 T-junction을 통해서 광섬유로 전달되는 빛을 받아들이고 내보내는 동시에, 연동식 펌프(Peristaltic pump, Ismatec Reglo ICC)와 연결되어 시료 주입과 회수가 가능하다. LWCC 표면에 시료가 접촉함으로써 발생하는 pH나 Am(III) 농도 변화를 최소화하기 위하여 측정하고자 하는 시료로 LWCC를 2회 씻어 낸 후, 세 번째 주입한 시료에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 시료의 pH는 LWCC로부터 회수한 용액의 pH를 측정하여 결정하였다.

2.6 TRLFS 실험장치

TRLFS 장치의 구성은 참고문헌에 설명한 것과 유사하다[8, 36]. TRLFS 장치의 광원으로 광 매개 공진기(Optical parametric oscillator, OPO) 레이저(Vibrant, Opotek)를 사용하였다. Am^{3+} 이온의 최대 흡수파장인 503 nm 파장의 OPO 레이저 펄스(펄스 폭 8 ns, 반복률 10 Hz)를 시료에 입사시켰다. 시료의 농도에 따라 레이저 펄스 에너지를 3.5-7.0 mJ 범위에서 조절하였다. 광섬유 다발(Optical fiber bundle)을 이용해 모은 Am(III)의 발광신호를 분광기(SR303i, Andor Tech.; slit width 300 μm , grating 300 lines/mm)에 입사시킨 후에, 강화된 전하 결합 장치(Intensified charge-coupled device, ICCD, Andor Tech.)로 측정하였다. 레이저 펄스와 ICCD 측정 시간은 지연신호 발생기(Delay generator, DG535, Stanford Research)를 이용하여 동기(Synchronize)시켰다. 시료의 온도는 25°C로 유지시켰다. 발광수명은 ICCD의 측정시간을 일정한 간격으로 지연시킨 조건에서 측정된 발광스펙트럼의 면적으로부터 구하였다. 발광스펙트럼은 1000-2000개의 레이저 펄스가 입사되는 동안 발생한 발광신호의 합으로 측정하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 방사선 계측을 이용한 Am^{3+} 이온의 정량 및 정성 분석

Table 1에 보인 것과 같이 ^{241}Am 은 알파입자(5.486, 5.443 MeV)와 감마선(60, 26 keV)을 방출하므로 방사선 계측을 통하여 시료의 정량 및 정성분석이 가능하다. LSC와 감마 및 알파계측으로 구한 방사능(counts/sec = Bq)에서 식 (1)을 이용하여 ^{241}Am 의 농도를 계산하였다.

$$A(\text{Bq}) = \text{mole} \cdot N_A \cdot \ln 2 / T_{1/2} \quad (1)$$

식 (1)에서 A는 측정된 방사능 값, N_A 는 아보가드로 수 ($6.02 \times 10^{23}/\text{mole}$), $T_{1/2}$ 는 반감기(s)를 의미한다. ^{241}Am 의 첫 번째 딸핵종 ^{237}Np 은 알파붕괴를 하지만, 반감기(2.14×10^6)가 ^{241}Am 에 비하여 10^4 배 정도 더 길기 때문에 딸핵종에서

방출되는 방사능 값은 계산에 고려하지 않았다.

산성조건에서 측정된 ^{241}Am 시료의 LSC 스펙트럼을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 정제된 ^{241}Am 용액을 희석하여 LSC 측정을 한 결과, 정제된 아메리슘 총량은 4.13 mg으로 정제된 아메리슘의 양(4.49 mg)에 비하여 회수율은 약 92%이다(Table 2). 정제된 ^{241}Am 용액의 감마스펙트럼과 알파스펙트럼을 각각 Fig. 2(b)와 2(c)에 나타내었다. 감마스펙트럼을 측정 전 에너지 영역 (20-2000 keV)에서 ^{241}Am 의 감마선에 해당하는 26과 60 keV 봉우리가 관측되었다. 약 50 keV에서 관측된 봉우리는 방사성 동위원소에서 나오는 신호와 달리 매우 넓은 봉우리 폭을 보이며, 이는 감마계측기의 구조에 따른 콤프턴 산란(Compton scattering) 때문에 측정되는 신호로 추정된다. 감마스펙트럼을 이용하여 계산한 ^{241}Am 회수율은 90%로 LSC를 이용하여 측정된 값에 매우 가깝다(Table 2). 알파스펙트럼(1.8-8.8 MeV)에서도 5.28와 5.49 MeV에서 두 개의 봉우리가 관측되었으며, 이는 각각 ^{243}Am 과 ^{241}Am 에 해당한다. ^{243}Am 은 계측 효율 측정을 위하여 시료에 넣어준 표준물질이다. 알파계측으로부터 계산한 ^{241}Am 의 회수율은 89%로 LSC와 감마계측으로부터 구한 값보다 약간 낮았으나 이는 희석 횟수가 증가함에 따라 커지는 오차 때문인 것으로 추정한다. 감마와 알파스펙트럼 모두 ^{241}Am 이외의 방사선은 관측되지 않았으며, 이 결과는 정제된 아메리슘 시료 내에는 ^{241}Am 방사선 계측에 영향을 주는 다른 핵종들이 섞여 있지 않다는 것을 의미한다.

3.2 산성조건에서 Am^{3+} 이온의 흡수 및 발광 특성

3.2.1 Am^{3+} 이온의 흡수스펙트럼. 산성조건(0.1 M HClO_4)에서 ^{241}Am 용액의 UV-Vis 흡수스펙트럼에서는 503 nm와 813 nm 파장에서 흡수봉우리가 관측되었다(Fig. 3(a)). 최대 흡수봉우리 503 nm는 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 에너지 전이(transition)에 해당한다(Fig. 1). Fig. 3(b)는 503 nm 봉우리 부분만 확대한 스펙트럼이며, 화살표로 표시한 것과 같이 봉우리 오른쪽에 위치한 다른 두 개의 봉우리(~506, 510 nm)가 관측되었다. 이는 HClO_4 매질에서 관측되는 리간드와 결합하지 않은 Am^{3+} 이온의 흡수 특성이다[23, 37]. 이 결과로부터 정제된 ^{241}Am 시료에 불순물이 섞이지 않았음을 알 수 있다.

Am^{3+} 이온의 검출한계를 결정하기 위하여 4-20 μM 농도 범위의 Am(III) 용액을 0.1 M HClO_4 바탕매질에 준비하고,

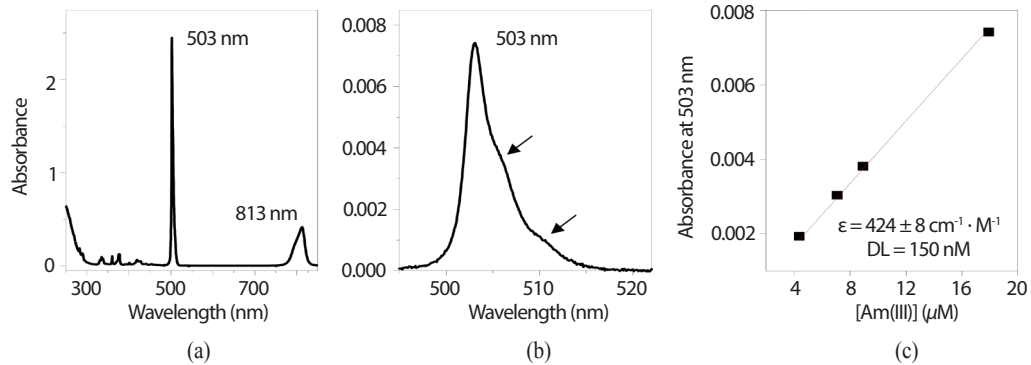


Fig. 3. (a) Absorption spectrum of purified ^{241}Am stock solution (5.7 mM). (b) Zoomed in absorption spectrum of $18\ \mu\text{M}$ ^{241}Am solution. (c) A plot of absorbance at 503 nm as a function of ^{241}Am concentration (Squares: data points, line: fitting). Slope of the plot corresponds to a molar absorption coefficient (ϵ). DL means detection limit.

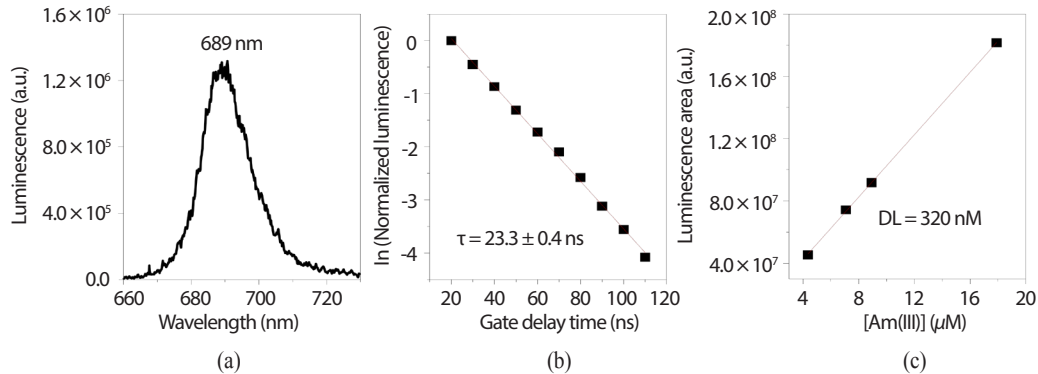


Fig. 4. (a) Luminescence spectrum of $18\ \mu\text{M}$ ^{241}Am solution. (b) A luminescence decay plot as a function of gate delay time (Squares: data points, line: fitting to linear function). The inverse of the slope corresponds to luminescence lifetime. (c) Linear change of the luminescence intensity as a function of Am concentration.

흡수스펙트럼을 광경로 길이가 1 cm인 석영셀을 이용하여 측정하였다. 각 시료의 농도는 LSC를 이용하여 결정하였다. Am^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 503 nm에서의 흡광도가 선형적으로 비례하여 증가하였다(Fig. 3(c)). Am^{3+} 이온 농도와 흡광도 직선의 기울기로부터 구한 몰흡광계수는 $424 \pm 8\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ 로 결정되었다. 이 값은 같은 바탕매질 HClO_4 에서 보고된 몰흡광계수(378[1], 410[21], 420[33], 423[22] $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)와 비교하여, 높은 쪽의 값과 오차범위에서 일치한다. 높은 몰흡광계수는 상대적으로 우수한 분해능을 갖는 측정 조건(0.1 nm spectral resolution, 0.5 nm spectral bandwidth)에서 흡수스펙트럼을 얻었기 때문이다[22]. UV-Vis 흡수스펙트럼을 이용한 (1 cm 광경로 길이) 아메리슘의 검출

한계(3σ)는 150 nM로 결정되었다. LWCC 100 cm를 사용했을 때, 검출한계가 약 30배 향상되는 것을 고려하면[32] 약 5 nM의 검출한계를 얻을 수 있을 것으로 추정한다.

3.2.2 Am^{3+} 이온의 발광 특성. TRIFS를 이용하여 산성조건에서 측정한 Am^{3+} 이온의 발광 특성을 Fig. 4에 나타내었다. Am^{3+} 이온의 발광스펙트럼에서는 689 nm 파장에서 최대 봉우리가 나타났으며(Fig. 4(a)), 이는 문헌에서 보고된 Am^{3+} 이온의 발광스펙트럼과 일치한다[17]. Fig. 4(b)는 발광수명 측정 결과로서 $\text{Am}(\text{III})$ 의 발광세기 변화를 자연로그 단위로 나타낸 것이다. 직선의 기울기 값은 발광감쇠 상수(k)에 해당하며, 이 값의 역수가 발광수명($\tau = 1/k$)에 해당한다.

Table 3. Thermodynamic constants of americium hydrolysis and oxalate complexes

Reaction	I = 0	I = 0.1 M NaClO ₄	Ref.
	log*β ⁰	log*β	
Am ³⁺ + H ₂ O ↔ Am(OH) ²⁺ + H ⁺	-7.2	-7.6	[12]
Am ³⁺ + 2H ₂ O ↔ Am(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	-15.1	-15.8	[12]
Am ³⁺ + 3H ₂ O ↔ Am(OH) ₃ + 3H ⁺	-26.2	-26.9	[12]
	logβ ⁰	logβ	
Am ³⁺ + Ox ²⁻ ↔ Am(Ox) ⁺	6.51	5.2	[41]
Am ³⁺ + 2Ox ²⁻ ↔ Am(Ox) ₂ ⁻	10.71	9.0	[41]
Am ³⁺ + 3Ox ²⁻ ↔ Am(Ox) ₃ ³⁻	13	11.7	[41]
	log *K _{s,0} ⁰	log *K _{s,0}	
Am(OH) ₃ (s, am) + 3H ⁺ ↔ Am ³⁺ + 3H ₂ O(l)	16.9	17.55	[12]
		log K _{s,0}	
Am ₂ (Ox) ₃ · nH ₂ O(s) ↔ 2Am ³⁺ + 3Ox ²⁻ + nH ₂ O(l)		-25.9	[42]

여러 시료(4-20 μM, pH 1-2.5)에서 구한 Am³⁺ 이온의 발광수명의 평균과 표준편차는 23.3 ± 0.4 ns이며, 문헌에 보고된 pH 1에서 구해진 Am(III)의 발광스펙트럼과 발광수명(23 ± 2 ns)과 일치한다[17].

Am(III)의 발광수명과 Am(III) 내부권에 결합(Inner-sphere coordination)된 물분자의 수는 식 (2)와 같은 상관 관계를 가지므로 발광수명 변화로부터 내부권 결합의 변화를 알 수 있다[38-40].

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2.56 \times 10^{-7} \cdot k_{\text{obs}} - 1.43 \quad (2)$$

식 (2)에서 n(H₂O)는 아메리슘 내부권에 결합하고 있는 물분자의 수이고, k_{obs}(s⁻¹)은 아메리슘의 발광감쇠 상수이다. 식 (2)에 의하면 산성조건에서 Am(III) 내부권에 결합하고 있는 물분자의 배위수는 약 9.6에 해당한다.

Fig. 4(c)는 Am³⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 발광세기도 선형적으로 비례하여 증가함을 나타낸다. 발광스펙트럼 측정 조건에서 (λ_{ex} = 503 nm, 레이저 펄스 에너지 3.5 mJ, 1000 laser pulses, 입사 슬릿 너비 300 μm, ICCD 이득 220, 게이트 지연시간 20 ns, 게이트 폭 250 ns) Am³⁺ 이온의 검출 한계(3σ)는 320 nM이다.

Table 4. Ion interaction coefficients (NEA-TDB) [12, 41]

Ion interaction coefficient (ε)		log γ
ε(H ⁺ , ClO ₄ ⁻)	0.14	-0.0952
ε(Am ³⁺ , ClO ₄ ⁻)	0.49	-0.9336
ε(Am(OH) ²⁺ , ClO ₄ ⁻)	0.39	-0.3977
ε(Am(OH) ₂ ⁺ , ClO ₄ ⁻)	0.17	-0.0922
ε(Am(Ox) ⁺ , ClO ₄ ⁻)	0.08	-0.1012
ε(Na ⁺ , Am(Ox) ₂ ⁻)	-0.21	-0.1302
ε(Na ⁺ , Ox ²⁻)	-0.08	-0.4447
ε(Na ⁺ , Am(CO ₃) ₃ ³⁻)	-0.23	-1.0056
ε(Na ⁺ , OH ⁻)	0.04	-0.1052

3.3 Am(III) 가수분해 및 옥살레이트 착물의 열역학 상수 및 화학종 분포

Am(III)의 가수분해와 옥살레이트 착물형성에 대한 열역학 자료를 Table 3에 정리하였다[12, 41]. 현재까지 Am₂(Ox)₃(s)의 용해도는 정확히 보고되어 있지 않으므로 Am(III)과 특성이 유사한 Eu(III) 착물인 Eu₂(Ox)₃(s)의 용해도를 이용

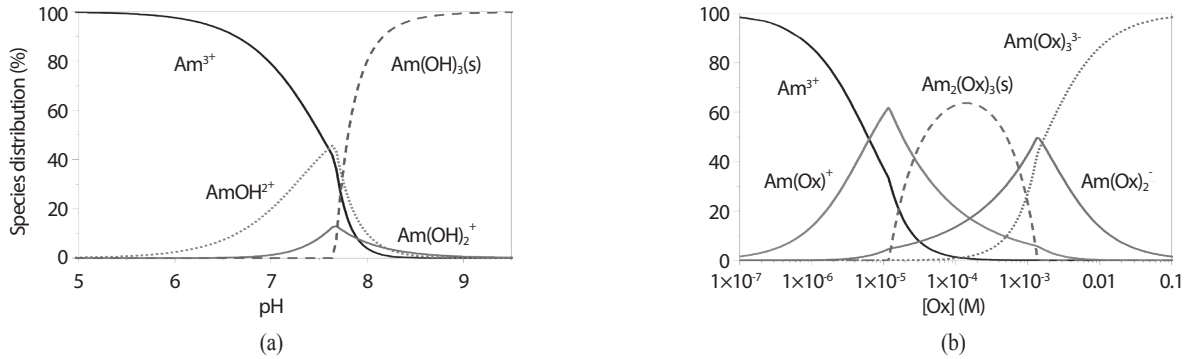


Fig. 5. Species distributions of (a) 9 μM Am(III) under different pH conditions and (b) 8.3 μM Am(III) at different oxalate (Ox) concentrations under pH 6 in 0.1 M NaClO₄ and 25°C.

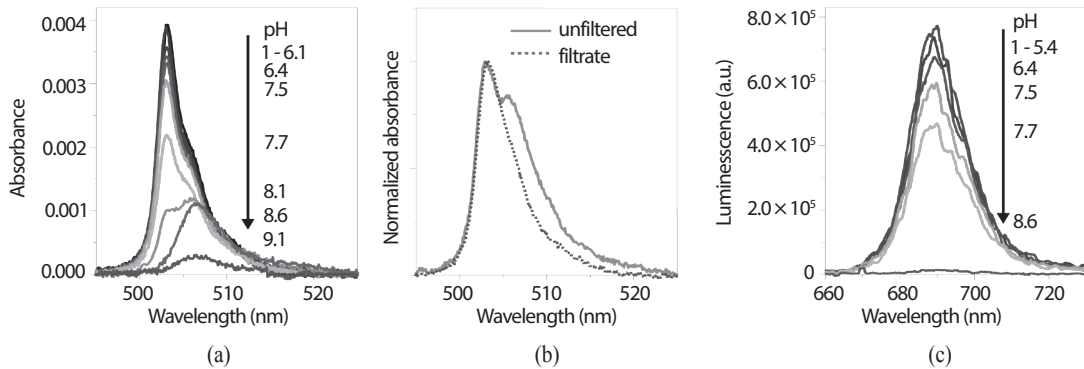


Fig. 6. (a) pH-dependent absorption spectra of 9 μM Am(III). (b) Normalized absorption spectra of Am(III) before (6 μM, pH ~7.7) and after ultrafiltration (1.9 μM, pH ~7.5). LWCC (100 cm) was employed to detect low concentration of Am(III). (c) pH-dependent luminescence spectra of 9 μM Am(III).

하였다[42]. SIT (Specific ion interaction theory) 이론을 이용하여 바탕매질 0.1 M NaClO₄, 25°C 조건에서의 열역학 상수 값을 계산하였다[12]. 이 때 계산에 사용한 이온 상호작용 계수(Ion interaction coefficient)와 그로부터 계산한 활성도 계수(Activity coefficient, γ)를 Table 4에 정리하였다. Am(Ox)₃³⁻의 활성도 계수 또한 현재까지 알려져 있지 않으므로, NEA-TDB 자료에서 사용한 것과 같이 Am(CO₃)₃³⁻의 계수를 대신 사용하였다[41].

I = 0.1 M NaClO₄, 25°C 조건으로 변환시킨 열역학 상수 값을 이용하여 pH 변화에 따른 Am(III) (9 μM)의 화학종 분포 변화를 구하였다(Fig. 5). 계산에는 Aq_Solutions (IUPAC) 프로그램을 사용하였다. AmOH²⁺ 가수분해화합물은 pH 6 부근에서 생성되기 시작하여 pH 7.6 근처까지 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 이와 더불어 Am(OH)₃(s)가 중성 이상의 pH

조건에서 급격히 형성되기 시작한다. Fig. 5(b)에 시료의 pH가 6인 조건에서 옥살레이트의 농도에 따른 Am(III)(농도 8.3 μM)의 화학종 분포변화를 나타내었다. 용해도가 매우 낮은 Am₂(Ox)₃(s)가 넓은 농도 범위에서 형성되지만 10 mM 이상의 옥살레이트 조건에서는 대부분의 Am(III)이 Am(Ox)₃³⁻ 형태의 용존 화학종으로 존재한다는 것을 알 수 있다.

3.4 아메리슘 가수분해 화학종의 흡수 및 발광 특성

3.4.1 pH 증가에 따른 Am(III) UV-Vis 흡수 스펙트럼 변화. pH 변화에 따른 Am(III)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼의 변화를 Fig. 6(a)에 나타내었다. pH가 증가함에 따라 전체적으로 흡광도가 감소하며 봉우리가 503 nm

Table 5. Summary of spectroscopic properties of Am(III) species observed in this study

Species	Absorption peak	Luminescence peak	Luminescence lifetime	n(H ₂ O)
Am ³⁺	503 nm	689 nm	23.3 ± 0.4 ns	9.6 ± 0.5
Am(OH) ₃ (s) colloids	506 nm	N.D.	N.D.	N.D.
Am(Ox) ₃ ³⁻	508 nm	695 nm	56 ns	3.1 ± 0.5

N.D.: not determined

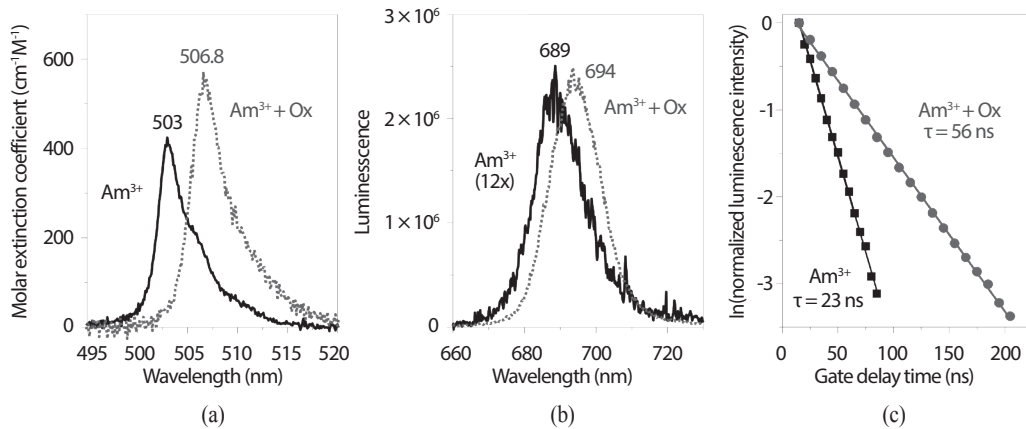


Fig. 7. Am(III) spectral changes upon complexation with oxalates. (a) Absorption, (b) luminescence, and (c) luminescence lifetime changes. Samples were 2 mL of 8.3 μM Am(III) at pH 6 (black solid) and 2 mL of 4.2 μM Am(III) and 50 mM Ox at pH 6 (1 mL of 8.3 μM Am(III) at pH 6 + 1 mL of 100 mM Ox at pH 6) (gray dotted) in 0.1 M NaClO₄.

파장에서 506 nm 파장으로 이동함을 알 수 있다. pH 9 이상의 알칼리성 조건에서는 503 nm 봉우리가 사라졌으며, 506 nm 봉우리만 관측되었다. Fig. 5(a)의 Am(III) 가수분해 화학종 분포에서 보인 것과 같이 pH 8 이상의 조건에서는 80% 이상의 Am(III)이 Am(OH)₃(s) 상태로 존재한다는 계산 결과를 고려하면 506 nm 봉우리는 콜로이드 상태의 Am(OH)₃(s) 화학종의 흡수봉우리로 짐작할 수 있다.

중성 이상의 pH 조건에서 Am(III) 용존 가수분해화합물의 흡수와 고체 콜로이드의 흡수를 구분하기 위하여 초미세 여과법을 이용하여 Am(OH)₃(s) 콜로이드와 용존 Am(III) 화학종을 분리한 후 흡수스펙트럼을 측정하였다. 여과 전 Am(III) 시료는 총 농도 6 μM, pH ~7.7이며, 여과 후 Am(III)의 농도는 1.9 μM, pH 7.5이다. Am(III)의 농도 차이는 여과를 통해 셀룰로스 막에 걸러진 콜로이드 및 침전물과 셀룰로스 막에 흡착된 Am(III) 양의 합에 해당한다. Fig. 6(b)에 LWCC를 이용하여 측정한 여과 전, 후의 흡수스펙트럼을

규격화하여 비교하였다. 여과 전에 관측되었던 506 nm 봉우리는 여과 후에는 사라지고 503 nm 근처의 봉우리만 관측되었다. 더 높은 pH 조건(여과 전: 6 μM, pH ~7.9, 여과 후: 0.4 μM, pH 7.7)에서 준비된 시료에서도 같은 결과가 관측되었다(데이터는 제시하지 않음). 이 결과들로부터 506 nm 봉우리가 Am(OH)₃(s) 콜로이드에 의한 흡수봉우리를 재차 확인할 수 있다.

3.4.2 pH 증가에 따른 Am(III) 발광 특성 변화. Am(III) 가수분해화합물이 생성되는 높은 pH에서의 발광 특성 연구는 현재까지 보고되지 않았다. Am(III) 가수분해화합물의 발광 특성을 조사하기 위하여 pH 변화에 따른 9 μM 농도의 Am(III) 시료의 발광스펙트럼과 발광수명을 측정하였다. Fig. 6(c)에 보인 것과 같이 pH 1-5.4 범위의 시료는 모두 689 nm 파장에서 최대 봉우리가 나타나며, 발광세기도 일정하게 유지된다. 시료의 pH를 7 이상으로 증가시키면

발광세기가 점차적으로 감소하며, pH 8.6 이상의 조건에서는 측정이 어려울 정도로 발광세기가 감소하지만 발광스펙트럼의 모양에서는 주목할만한 변화가 관측되지 않았다. 이는 발광 특성이 없는 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ 콜로이드 및 침전물 형성에 의한 결과로 해석할 수 있다. 또한 pH 1-7.7 범위에서 $\text{Am}(\text{III})$ 의 발광수명도 변화하지 않았다. 이 결과는 가수분해화합물인 $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ 의 발광 특성이 Am^{3+} 와 매우 유사하거나 또는 발광 특성을 가지고 있지 않을 가능성도 있다는 것을 의미한다.

3.5 아메리슘-옥살레이트 착물 화학종의 흡수 및 발광 특성

$\text{Am}(\text{III})$ 과 유기 리간드 착물 반응을 연구하기 위하여 옥살레이트와의 착물형성 반응을 흡수 및 발광스펙트럼을 이용하여 살펴보았다. 옥살레이트(-OOCOO-)는 가장 작은 단위의 dicarboxylate로서, 흡산의 대표적 작용기인 카르복실기의 반응성 연구를 위한 모델 리간드로 이용되고 있는 유기물이다. 바탕매질 0.1 M NaClO_4 , 25°C 조건에서 옥살산(HOOCOOH)의 $\text{p}K_{a1}$ 과 $\text{p}K_{a2}$ 는 각각 1.40과 4.25이며, pH 6 시료에서 대부분 해리된 옥살레이트로 존재한다[41]. Fig. 7(a)에 $\text{Am}(\text{III})$ -Ox과 Am^{3+} 이온의 UV-Vis 흡수스펙트럼을 비교하였다. $\text{Am}(\text{III})$ 이 옥살레이트와 착물을 형성함에 따라 흡수스펙트럼의 봉우리가 503 nm에서 약 507 nm로 이동하였으며, 몰흡광계수도 증가하였다. 이 결과는 $\text{Am}(\text{III})$ 이 풀빅산이나[9], 흡산[25-28] 및 여러 유기물[20, 29, 30]과 착물을 형성할 때 $\text{Am}(\text{III})$ 의 최대 흡수봉우리가 503 nm에서 505-506 nm로 이동한 연구결과와 유사하다. 특히 $\text{Am}(\text{III})$ -citrate 착물의 경우, Fig. 7(a)에서 보인 것과 유사하게 장파장으로 이동한 흡수봉우리의 몰흡광계수가 증가한 결과가 보고되었다[30].

Fig. 6(b)와 (c)에 $\text{Am}(\text{III})$ -옥살레이트 착물의 발광 특성을 나타내었다. 발광스펙트럼의 경우 발광봉우리가 689 nm에서 694 nm로 이동하였으며, 발광세기도 약 12 배 정도 증가하였다. 발광수명도 23에서 56 ns로 증가하였다. $\text{Am}(\text{III})$ 이 옥살레이트와 착물을 형성함에 따라 $\text{Am}(\text{III})$ 의 발광세기 및 발광수명이 증가하는 것은 최근 발표된 $\text{Am}(\text{III})$ 과 여러 유기물과의 착물형성에 관한 연구결과에서도 보고된 바 있다[18-20]. 발광수명의 증가 결과를 이용해

계산한 $\text{Am}(\text{III})$ -옥살레이트 착물의 내부권에 결합하고 있는 물배위수는 약 세 개이다. 이는 세 개의 옥살레이트가 각각 두 자리 결합(bidentate)을 통해 약 여섯 개의 물분자를 치환하며 $\text{Am}(\text{III})$ 과 결합하여 $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ 착물을 형성한 것으로 해석할 수 있다.

4. 결론

이 논문에서는 ^{241}Am 시료를 정제한 후에 액체섬광계수와 감마 및 알파스펙트럼을 이용하여 정량 및 정성분석한 결과를 설명하였다. 정제한 시료의 회수율은 약 92%이며, 다른 핵종이 포함되어 있지 않음을 확인하였다. 정제한 ^{241}Am 의 산성조건에서의 흡수 및 발광스펙트럼을 조사한 결과는 문헌에 보고된 값들과 일치하였다. 산성조건에서 Am^{3+} 의 UV-Vis 흡수스펙트럼은 503 nm와 813 nm 파장에서 흡수 봉우리를 보이며, 광경로 길이가 1 cm인 석영셀을 이용할 때 503 nm 파장에서의 Am^{3+} 이온의 검출한계는 150 nM로 결정되었다. Am^{3+} 이온의 최대 흡수봉우리인 503 nm 파장에서의 몰흡광계수는 $424 \pm 8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ 로 결정되었다. TRLFS를 이용하여 측정된 Am^{3+} 이온의 발광스펙트럼은 689 nm 파장에서 최대 봉우리를 보였으며, 발광수명은 $23.3 \pm 0.4 \text{ ns}$ 이다. 내부권에 결합되어 있는 물분자 수는 9.6 ± 0.2 개로 계산되었다. TRLFS를 이용한 Am^{3+} 이온의 검출한계는 320 nM로 결정되었다.

지화학환경의 중성 이상의 pH 조건에서 형성되는 $\text{Am}(\text{III})$ 의 가수분해 화합물 및 콜로이드 입자의 분광학적 특성을 알아보기 위하여 pH 증가에 따른 흡수 및 발광 특성 변화를 관찰하였다. 초미세여과법을 이용하여 콜로이드 입자와 가수분해화합물을 분리하였으며, LWCC를 이용하여 $\text{Am}(\text{III})$ 가수분해화합물의 흡수스펙트럼을 측정하였다. 가수분해에 따른 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ 콜로이드입자가 형성되며, 506-507 nm 파장에서 콜로이드 입자의 흡수봉우리가 관측되었다. 그러나 $\text{Am}(\text{III})$ 가수분해물과 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ 콜로이드 입자의 발광 특성은 관측되지 않았다.

$\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ 의 흡수 및 발광스펙트럼은 Am^{3+} 에 비교하여 각각 4와 5 nm 정도 장파장 쪽으로 이동하며, 발광세기와 발광수명도 크게 증가하였다. 발광수명 증가로부터 계산한 결과로 $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ 내부권에 결합하고 있는 물배위수가 Am^{3+}

이온의 경우와 비교하여 약 여섯 개 감소했다는 것을 알았다. 이 결과는 세 개의 옥살레이트가 각각 두 자리 결합을 함으로써 $\text{Am}(\text{Ox})_3^{3-}$ 을 형성하는 것으로 해석할 수 있다. 이 연구의 결과는 Am(III)의 분광학적 특성 변화를 이용하여 아메리슘의 지화학적 반응 연구가 가능하다는 것을 시사한다. 현재 $\text{Am}_2(\text{Ox})_3$ 침전물이 형성되지 않는 낮은 Am(III) 농도 조건에서 옥살레이트의 농도에 따른 $\text{Am}(\text{Ox})_n^{3-2n}$ ($n = 1-4$) 착물 형성 반응을 분광학적으로 조사하는 실험을 통해 단계별 형성상수 값을 측정하는 연구를 진행하고 있다.

감사의 글

이 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다(과제번호: 2017M2A8A5014719). 아메리슘 시료 정제를 도와준 박경균 박사와 감마 및 알파스펙트럼 측정에 도움을 준 김영복 연구원, 박태홍 박사께 감사의 마음을 전합니다.

REFERENCES

- [1] J.J. Katz, G.T. Seaborg, and L.R. Morss, The chemistry of the actinide elements, 2nd ed., Chapman and Hall Ltd, New York (1986).
- [2] W. Runde, Americium and Curium: Radionuclides, John Wiley & Sons, Ltd. (2006).
- [3] B. Miller, Safety case for the disposal of spent nuclear fuel at Olkiluoto-features, events and processes 2012, Posiva Oy, POSIVA 2012-07 (2012).
- [4] Programme for research, development and demonstration of methods for the management and disposal of nuclear waste, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., SKB Technical Report TR-16-15 (2016).
- [5] M. Altmaier, X. Gaona, and T. Fanghänel, “Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics”, *Chem. Rev.*, 113(2), 901-943 (2013).
- [6] X. Tan, M. Fang, and X. Wang, “Sorption Speciation of Lanthanides/Actinides on Minerals by TRLFS, EXAFS and DFT Studies: A Review”, *Molecules*, 15(11), 8431-8468 (2010).
- [7] G. Geipel, “Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy”, *Coord. Chem. Rev.*, 250(7-8), 844-854 (2006).
- [8] E.C. Jung, H.R. Cho, M.H. Baik, H. Kim, and W. Cha, “Time-resolved laser fluorescence spectroscopy of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ”, *Dalton Trans.*, 44, 18831-18838 (2015).
- [9] G. Buckau, J.I. Kim, R. Klenze, D.S. Rhee, and H. Wimmer, “A Comparative Spectroscopic Study of the Fulvate Complexation of Trivalent Transuranium Ions”, *Radiochim. Acta*, 57(2-3), 105-111 (1992).
- [10] T. Fanghänel, J.I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, and W. Hauser, “Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm^{3+} in NaCl-Solutions”, *Radiochim. Acta*, 66-67(s1), 81-87 (1994).
- [11] T. Fanghänel, T. Weger H, T. Könnecke, V. Neck, P. Paviet-Hartmann, E. Steinle, and J.I. Kim, “Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 M NaCl)”, *Radiochim. Acta*, 82(s1), 47-53 (1998).
- [12] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. Palmer, I. Grenthe, and M. H. Rand, Chemical Thermodynamics Vol. 5: Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2003).
- [13] H. Geckeis, J. Lützenkirchen, R. Polly, T. Rabung, and M. Schmidt, “Mineral–Water Interface Reactions of Actinides”, *Chem. Rev.*, 113(2), 1016-1062 (2013).
- [14] X. Tan, X. Ren, C. Chen, and X. Wang, “Analytical approaches to the speciation of lanthanides at solid-water interfaces”, *Trends Anal. Chem.*, 61, 107-132 (2014).
- [15] P. Thouvenot, S. Hubert, C. Moulin, P. Decambox, and P. Mauchien, “Americium Trace Determination in Aqueous and Solid Matrices by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence”, *Radiochim. Acta*, 61(1), 15-21 (1993).

- [16] W.T. Carnall, "A systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in D_{3h} site symmetry", *J. Chem. Phys.*, 96(12), 8713-8726 (1992).
- [17] J.V. Beitz, "f-State luminescence of trivalent lanthanide and actinide ions in solution", *J. Alloy. Comp.*, 207-208, 41-50 (1994).
- [18] A. Barkleit, G. Geipel, M. Acker, S. Taut, and G. Bernhard, "First fluorescence spectroscopic investigation of Am(III) complexation with an organic carboxylic ligand, pyromellitic acid", *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec.*, 78(1), 549-552 (2011).
- [19] B. Raditzky, S. Sachs, K. Schmeide, A. Barkleit, G. Geipel, and G. Bernhard, "Spectroscopic study of americium(III) complexes with nitrogen containing organic model ligands", *Polyhedron*, 65, 244-251 (2013).
- [20] A. Barkleit, J. Kretzschmar, S. Tsushima, and M. Acker, "Americium(III) and europium(III) complex formation with lactate at elevated temperatures studied by spectroscopy and quantum chemical calculations", *Dalton Trans.*, 43, 11221-11232 (2014).
- [21] R. Klenze, J.I. Kim, and H. Wimmer, "Speciation of aquatic actinide ions by pulsed laser spectroscopy", *Radiochim. Acta*, 52-53(1), 97-103 (1991).
- [22] G. Tian and D.K. Shuh, "A spectrophotometric study of Am(III) complexation with nitrate in aqueous solution at elevated temperatures", *Dalton Trans.*, 43, 14565-14569 (2014).
- [23] T.K. Keenan, "Americium and Curium", *J. Chem. Edu.*, 36(1), 27-31 (1959).
- [24] S. Stadler and J. I. Kim, "Hydrolysis Reactions of Am(III) and Am(V)", *Radiochim. Acta*, 44-45(1), 39-44 (1988).
- [25] J.I. Kim, D.S. Rhee, and G. Buckau, "Complexation of Am(III) with Humic Acids of Different Origin", *Radiochim. Acta*, 52-53(1), 49-56 (1991).
- [26] J.I. Kim, D.S. Rhee, H. Wimmer, G. Buckau, and R. Klenze, "Complexation of Trivalent Actinide Ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with Humic Acid: A Comparison of Different Experimental Methods", *Radiochim. Acta*, 62(1-2), 35-44 (1993).
- [27] J.I. Kim, D.S. Rhee, G. Buckau, and A. Morgenstern, "Americium(III)-Humate Interaction in Natural Groundwater: Influence of Purification on Complexation Properties", *Radiochim. Acta*, 79(3), 173-182 (1997).
- [28] M. Morgenstern, R. Klenze, and J.I. Kim, "The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range", *Radiochim. Acta*, 88(1), 7-17 (2000).
- [29] M. Müller, M. Acker, S. Taut, and G. Bernhard, "Complex formation of trivalent americium with salicylic acid at very low concentrations", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 286(1), 175-180 (2010).
- [30] M.A. Brown, A.J. Kropf, A. Paulenova, and A.V. Gelis, "Aqueous complexation of citrate with neodymium(III) and americium(III): a study by potentiometry, absorption spectrophotometry, microcalorimetry, and XAFS", *Dalton Trans.*, 43, 6446-6454 (2014).
- [31] G. Meinrath and J.I. Kim, "The Carbonate Complexation of the Am(III) Ion", *Radiochim. Acta*, 52-53(1), 29-34 (1991).
- [32] H.-R. Cho, E.C. Jung, K.K. Park, K. Song, and J.-I. Yun, "Effect of reduction on the stability of Pu(VI) hydrolysis species", *Radiochim. Acta*, 98(9-11), 555-561 (2010).
- [33] H.-R. Cho, E.C. Jung, W. Cha, K. Song, and K.K. Park, "Purification of Americium Reagent, Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI/TR-4800/2012 (2012).
- [34] T.-H. Park, E.-H. Jeon, Y.S. Choi, J.-H. Park, H.J. Ahn, and Y.J. Park, "Rapid quantification of alpha emitters in low- and intermediate-level dry radioactive waste", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 307(1), 645-651 (2016).
- [35] H.-R. Cho, K.K. Park, E.C. Jung, K. Song, "A Sensitive Detection of Actinides Species in Solutions using a Capillary Cell", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 7(2), 109-114 (2009).
- [36] E.C. Jung, M.H. Baik, H.-R. Cho, H.-K. Kim, and

- W. Cha, "Study on the Interaction of U(VI) Species with Natural Organic Matters in KURT Groundwater", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 15(2), 101-116 (2017).
- [37] S.E. Stephanou, J.P. Nigon, and R.A. Penneman, "The solution absorption spectra of americium(III), (V), and (VI)", *J. Chem. Phys.*, 21, 42-45 (1953).
- [38] W.D. Horrocks and D.R. Sudnick, "Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 334-340 (1979).
- [39] T. Kimura and G.R. Choppin, "Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III)", *J. Alloy. Comp.*, 213-214, 313-317 (1994).
- [40] T. Kimura and Y. Kato, "Luminescence study on determination of the inner-sphere hydration number of Am(III) and Nd(III)", *J. Alloy. Comp.*, 271-273, 867-871 (1998).
- [41] W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomenech, and O. Tochiyama, *Chemical thermodynamics Vol. 9: Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands*, Elsevier Amsterdam, The Netherlands (2005).
- [42] I. Grenthe, G. Gardhammar, and E. Rundcrantz, "Thermodynamic properties of rare earth complexes", *Acta Chemica Scandinavica*, 23, 93-108 (1969).