

방사성 핵종의 화학특성 규명을 위한 레이저 응용

Appication of Laser to Chemical Characterization of Radionuclides

박영재, 박경균, 서무열, 윤수경, 박양순, 김도양, 김원호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

방사성 폐기물의 처리·처분과 관련하여 방사성 핵종의 화학 특성 규명을 위한 분광 방법 중에서 레이저를 이용한 광음향 분광법, 형광 분광법, 그리고 동적 광산란 분광법 등에 관하여 간략한 측정 원리와 기기 구성, 레이저 사용의 장점과 활용 연구분야 등을 기술하였다. 레이저 유도 광음향 기기를 사용하여 몰흡광계수가 매우 작은 Pr^{3+} 에 대한 실험 결과, 측정 감도가 일반적인 흡수 분광기기 보다 100배 정도(약 $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$)로 우수하였다. 레이저 유도 형광기기를 사용하여 흡물질과 유로폼간의 착물형성 반응을 조사한 결과, 흡산 및 풀빅산의 경우에 적어도 반응자리가 두 개 이상이 된다는 것을 밝혔으며 또한 카르복실산과 유로폼간의 착물반응에서 생성되는 여러 가지의 화학종들을 확인하였다. 동적 광산란 측정기기를 사용하여 흡산-유로폼 콜로이드에 대한 입자 크기를 측정하고 그 분포를 얻었다.

Abstract

Laser induced photoacoustic, fluorescence, and photon correlation spectroscopies were applied to chemical characterization of radionuclides in connection with the radiowaste treatment and disposal. Their measuring principles and systems were briefly described together with their advantages over conventional spectroscopies. Also, other applications of laser are introduced. Laser induced photoacoustic signals was measured for Pr^{3+} solution with a very low molar absorptivity. The detection sensitivity was $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ and was 100 times better than that of UV/VIS spectrophotometer. In the complexation studies of Eu(III) and humic substances, laser fluorescence techniques exhibited that the binding sites of humic and fulvic acids are present more than two, and were used to identify chemical species produced in the complexation reaction between Eu(III) ions and carboxylic acids. The size and size distribution for Eu(III)-humic acid colloids was determined using photon correlation spectroscopy.

1. 서 론

방사성 폐기물 처분과 관련하여 방사성 핵종의 지하수내 거동을 규명하기 위해서는 핵종의 용해도, 지하수와 암석 계면에서 일어나는 흡착, 그리고 지하수내 존재하는 흡물질에 의한 콜로이드 형성 등을 고려하여야 한다. 이러한 여러 가지 현상을 밝히기 위해서는 주어진 지하수 조건에서 핵종들이 어떤 화학종으로 존재하는지를 확인하는 것(speciation)이 필요한데 이를 위해 비파괴적인 분광 분석 방법을 사용한다. 보통 지하수내 화학종들은 매우 낮은 농도(10^{-6} mol/L 이하)로 존재하고 있기 때문에 기존의 일반적인 측정 기기로 측정하기에는 사용에 많은 제한이 따른다. 분광학적 분석에서는 광원의 세기가 클수록 측정 감도가 좋기 때문에 낮은 농도의 시료를 측정하기 위해서 레이저를 광원으로 사용한다. 여기서는 레이저를 광원으로 사용하는 측정 기기 중에서 레이저 유도 광음향 측정 기기, 레이저 유도 형광 측정 기기, 그리고 레이저 광산란 측정 기기에 대하여 측정 원리 및 기기 구성, 응용 분야에 대하여 간략히 기술하고, 이 기기들을 사용하여 연구한 결과들을 기술하고자 한다.

1.1. 레이저 유도 광음향 측정기기 (LPAS, Laser induced Photoacoustic Spectroscopy)

(1) 측정 원리

레이저 빔을 수용액 시료에 조사시키면 시료내 분자들이 광을 흡수하여 여기된다. 여기된 분자들이 바닥상태로 떨어지면서 여분의 에너지가 열로 방출되는데 이 열로 인하여 레이저 빔을 받은 용액 부분이 팽창하게 된다. 펄스 빔을 사용하면 주기적으로 부피의 팽창과 수축을 반복함으로써 압력파(음향)가 발생하는데 이를 piezoelectric transducer로 측정한다. 광음향 신호의 크기는 펄스 빔의 세기 및 시료의 흡광도에 정비례하므로 단위 에너지 당 광음향 신호를 측정하여 광음향 스펙트럼을 얻으면 화학종의 확인과 그 농도를 결정할 수 있다. LPAS는 일반적인 UV/VIS 흡수분광기와 동일한 흡수 스펙트럼을 주지만, 후자는 초기 빔의 세기와 시료를 통과한 빔의 세기의 비(ratio)에 의존하는 신호를 주므로 초기 빔의 세기를 증가 시키더라도 큰 효과를 얻을 수 없는 반면에, 전자는 빔에 의한 절대 흡수량에 정비례하는 신호를 주므로 초기 빔의 세기가 클수록 큰 신호를 얻을 수 있어 낮은 농도의 시료를 측정할 수 있다는 잇점이 있다.

(2) 기기 구성

Fig.1은 본 연구실에서 구성한 LPAS 및 LIFS의 개요도이다. 광원으로 펄스형 Nd:YAG pumped dye laser(Spectron Laser Systems, SL-805G & SL-4000B)를 사용하였으며, beam splitter를 통과한 펄스 빔을 광음향 셀에 조사시키면 시료내 발생된 광음향은 셀 하단부에 밀착되어 있는 piezoelectric transducer에 의하여 감지되어 전기 신호로 변환된 후 preamplifier(Stanford Research Systems, SR560)에서 1차 증폭된 후 boxcar 2 (EG & G PARC, Model 4420)로 입력된다. 한편, beam splitter에 의하여 일부 반사된 빔은 에너지 측정기(Gentec, ED-200)에 의하여 시료에 조사되는 빔의 에너지가 측정되며 이 측정치는 boxcar 1으로 입력이 된다. 레이저 빔 에너지와 시료의 광음향 신호가 동시에 측정이 되도록 boxcar 1과 boxcar 2는 delay circuit (Stanford Research Systems, DG 535)에 trigger 신호를 받아서 작동한다. 두 개의 boxcar에서 측정된 신호는 signal processor (EG & G PARC, Model 4420)로 입력이 되어 단위 에너지 당 광음향신호를

나타내는 광음향 스펙트럼을 얻는다.

(3) 응용 분야

광음향 측정법은 광을 흡수할 수 있는 시료에는 모두 적용이 가능하므로 기체, 액체 및 고체 시료에 대하여 측정 가능하다. 특히 불투명(opaque) 시료나 투명(transparent) 시료에 대한 흡수 스펙트럼은 일반적인 흡수분광 기기로는 측정이 불가능 하지만 이 측정법으로는 가능하다. 또한 흡수광계수가 아주 작은 시료로서 농도가 낮을 경우에 이 측정법은 매우 유용하다. 특히 방사성 핵종의 화학종을 확인할 경우[1, 2]에는 이들이 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에 LPAS가 큰 강점을 갖는다. 이 측정법을 적용할 수 있는 분야로서, 금속, 절연체, 반도체 표면에 흡착된 화학종 규명 연구[3-5], 생체 물질[6, 7]이나 의약품[8-10]에 관한 연구, 그리고 열유체 역학에서 필요한 thermal diffusivity와 thermal conductivity 측정[11], 그 밖에 박막의 두께 측정[12] 등 많은 분야에서 이 측정법을 이용하고 있다.

1.2. 레이저 유도 형광 측정 기기 (LIFS, Laser induced Fluorescence Spectroscopy)

(1) 측정 원리

레이저 빔을 시료에 조사하면 시료내 원자나 분자가 빔을 흡수하여 여기상태로 되었다가 보다 낮은 에너지 상태로 떨어지면서 빛(형광)을 방출하는데, 원소마다 특정한 파장을 가진 형광을 내므로 이를 이용하여 화학종 확인을 할 수 있다. 레이저 유도 형광 측정은 일반적으로 다른 분광 측정정보보다도 측정감도가 좋아서 아주 낮은 농도의 시료를 분석할 수 있다는 장점이 있는 반면에 측정하고자 하는 원소가 형광을 내어야 한다는 제한이 있다. 금속 이온 중에서 형광을 내는 것으로는 우라늄, 큐륨, यू로퓸, 터븀 등이 있으며 형광을 내는 금속이온은 그다지 많지 않아 사용에 제한이 따른다.

(2) 기기 구성

LIFS의 기기 구성은 Fig.1에서 보는 바와 같이 LPAS의 기본 시스템을 그대로 사용하면서 detection 부분만 별도로 추가한 것이다. 레이저 광원은 그대로 사용하고 형광 셀로부터 나오는 형광을 optical fiber로 모아서 단색분광기로 보내 주어 측정하고자 하는 파장을 가진 빛만 PM tube로 측정하여 그 신호를 boxcar로 보내 준다. 그 이후의 처리 과정은 LPAS와 동일하다.

(3) 응용 분야

LIFS는 형광을 내는 물질에만 적용이 가능하다는 제한이 있다. 방사성 핵종 중 Cm(III) [13], U(VI) [14], 그 밖에 란타늄족 원소 [13]의 화학종 분석에 적용하고 있다. 많은 유기물들은 형광을 내므로 LIFS는 유기물 분석에는 매우 유용하게 사용된다.

1.3. 레이저 광산란 측정 기기 (PCS, Photon Correlation Spectroscopy)

(1) 측정 원리

수용액내 존재하는 콜로이드 입자들은 열적 운동, 즉 브라운 운동을 하고 있는데 여기에 레이저 광을 조사시키면 여러 각도로 산란이 일어난다. 이 산란광은 시료내 입자들의 순간적인 농도 변화에 의해서 형성되는 파(wave)들의 중첩에 의해서 생긴다고 가정할 수 있다. 실제 빛을 산란시키

는 입자는 하나 이상이고 따라서 각각의 입자에 의해서 산란되는 전기장의 합으로 산란광의 세기가 좌우된다. 같은 종류의 입자들에 의한 전기장은 크기는 같고 위상은 다르다. 입자의 운동은 상대적인 위상 변화를 일으키고 이는 전체 산란광의 세기가 시간에 따라 변하게 되는데 이것이 동적 산란광의 측정 원리가 된다. 즉, 산란광 세기의 시간에 따른 변화를 추적하여 입자의 운동을 역으로 추적하고, 이것으로부터 입자들의 확산계수를 알게 되고, Stokes-Einstein 관계식으로부터 입자의 크기 및 그 분포를 측정할 수 있다. 산란광의 요동(fluctuation)을 분석하기 위해서 correlation function을 사용하는데 지수함수 형태로 표시된다. 입자의 크기가 균일하지 않으면서 분포를 가질 때는 correlation function은 여러 지수함수의 합으로 나타나며 data fitting에 의하여 입자의 평균 크기와 입자 크기의 분포를 구할 수 있다.

(2) 기기 구성

사용한 광산란 측정기기(Brookhaven Instrument Co., Model BI-9000)의 구성은 Fig.2와 같으며 약 5 ~ 3000nm 크기의 측정영역을 가지고 있다. 광원으로는 He-Ne 레이저 (632.8 nm, 35 mW) 또는 Ar 레이저(488 nm, 514 nm)를 사용한다. 시료측정 셀은 Pyrex glass cylindrical cell (10 mm)을 사용하며 측정 시료의 온도를 일정하게 유지시키기 위해서 순환 항온조(Fisher Scientific, model 9100)를 사용한다. 시료 셀에 레이저 광을 조사시키면 시료내 콜로이드 입자의 브라운 운동에 의하여 산란광의 요동이 발생하는데 광전자증배관(PMT)을 이용하여 산란광의 세기를 측정한다. 산란된 빛의 세기에 따라 광전자증배관의 pinhole은 200nm와 400nm로 변화시키면서 측정하였다. 측정 시료의 온도는 25.0 °C를 유지하고 측정시간은 300 초로 하였다. 측정된 신호는 Correlator로 입력되어 콜로이드의 크기와 크기 분포를 결정한다. 일반적으로 많이 사용하는 Ar 레이저(488nm, 514nm)는 빛의 파장이 짧고 빛의 세기가 강하여 작은 크기의 콜로이드가 낮은 농도로 존재할 때 적용을 하지만 흡산 콜로이드의 경우에는 He-Ne laser를 사용하였다.

(3) 응용 분야

PCS는 10 - 1000 nm 정도의 크기를 갖는 콜로이드의 크기와 크기 분포를 측정 및 10^6 Dalton 이상의 분자량 측정에 사용될 수 있다. 방사성 폐기물의 처분과 관련하여 핵종의 지하수내 이동 연구에서 지하수내 존재하는 흡산 콜로이드와 핵종간의 상호 작용을 규명하는 하나의 방법으로서, PCS 측정으로부터 흡산 콜로이드의 크기 및 크기분포를 결정하면 회합-해리 현상, 콜로이드의 안정성 및 구조 등의 물리적인 특성에 관한 정보를 알 수 있다[15].

2. 실험 및 결과

2.1. 레이저 유도 광음향 측정기기 (LPAS, Laser induced Photoacoustic Spectroscopy)

(1) 시약

Pr^{3+} 모용액은 Pr_6O_{11} (99.9 %, Aldrich Chem. Co.) 분말을 최소한의 진한 HClO_4 용액에 녹여서 준비하였으며 실험에 사용되는 Pr^{3+} 용액은 증류수로 희석하여 사용하였다.

(2) 실험

0.02 M Pr³⁺ 수용액에 대하여 570에서 600 nm의 파장영역에서 광음향 스펙트럼을 측정하였다. Fig.3에서 보여주는 588.8 nm에서의 흡수 피크는 Pr³⁺ 이온의 바닥상태인 ³H₄에서 ¹D₂로의 전이 때문에 나타나는 피크로 알려져 있다. Fig.4는 0.1 M Pr³⁺에 대하여 UV/VIS 흡수분광기로 측정 한 흡수 스펙트럼으로서 광음향 스펙트럼과 동일한 모양을 나타낸다. Pr³⁺ 수용액은 588.8 nm에서의 몰흡광계수가 1.6 M⁻¹ cm⁻¹로서 매우 작기 때문에 기존의 일반적인 흡수분광 기기로는 낮은 농도의 측정이 곤란하다. Pr³⁺ 농도를 1.2 × 10⁻¹ M에서 2.7 × 10⁻⁶ M 범위내에서 광음향 스펙트럼과 흡수스펙트럼을 각각 측정하였다. Fig.5는 588.8 nm에서 측정된 Pr³⁺의 최대 피크 크기를 Pr³⁺ 농도에 따라 그린 것이다. 두 경우 모두 피크 크기가 Pr³⁺ 농도에 비례하고 있음을 보여 준다. 그러나 측정 감도 면에서 UV/VIS 로써는 1.2 × 10⁻³ M 이하의 농도에 대하여 측정이 불가능한 반면에 LPAS로는 2.7 × 10⁻⁶ M까지 측정이 가능하였다. 측정 감도면에서 볼 때 LPAS가 UV/VIS 보다 약 100배 정도 우수한 것으로 나타났다. 본 LPAS를 Am³⁺ 이온에 대하여 적용한다면 측정 가능한 Am³⁺의 최소 농도는 2 × 10⁻⁸ M까지 가능하다.

2.2. 레이저 유도 형광 측정 기기 (LIFS, Laser induced Fluorescence Spectroscopy)

(1) 시 약

Eu(III) 모용액은 EuCl₃·6H₂O (99.99% Aldrich Co.)을 증류수에 녹여서 1.0 × 10⁻³ M로 준비하였다. 여러 가지의 카르복실산들은 reagent grade 급으로 더 이상의 정제없이 사용하였다.

(2) 실험

Eu(III)의 농도는 1.0 × 10⁻³ M로 일정하게 두고 ligand의 농도는 1.0 × 10⁻³ M에서 9.0 × 10⁻¹ M로 변화시키면서 578 nm에서 581 nm 파장 영역에서 Eu(III)의 여기 스펙트럼을 측정하여 피크를 분리 후 착물의 화학종을 확인하였다. Fig.6은 phthalic acid를 ligand로 사용하여 pH 6에서 얻은 Eu(III)의 여기스펙트럼을 피크 분리하여 나타낸 것이다. 579.0 nm에서의 피크는 1 : 1 착물을 나타내고 579.29 nm의 피크는 1 : 2 착물을 나타낸다.

2.3. 레이저 광산란 측정 기기 (PCS, Photon Correlation Spectroscopy)

(1) 시 약

상품화 된 흙산 (Aldrich Chem. Co.)을 산-알칼리 용액에서 침전법으로 정제한 후 양성자 형태로 얻은 흙산 0.0201 g을 0.1 M NaOH 용액 1 mL에 녹인 후 0.1 M NaClO₄-5.0 × 10⁻⁴ M MES (4-morpholineethane sulfonic acid) 완충용액 (pH 6.0)을 가하여 200 ppm 농도의 흙산 모용액을 준비하였다. 정확한 무게의 Eu(NO₃)₃·5H₂O를 증류수에 녹이고 가열하는 과정을 4회 반복하여 질산염이 존재하지 않는 Eu(OH)₃를 얻고 최종적으로 0.1M NaClO₄-5.0×10⁻⁴M MES을 가하여 녹여서 1.00×10⁻²M의 Eu(III) 모용액을 준비하였다.

(2) 실험

1) 흙산의 크기 및 크기 분포 측정

흙산의 모용액을 0.1M NaClO₄-5.0×10⁻⁴ M MES 용액으로 희석하여 20 및 100 ppm의 측정 용액을 준비하였다. 각 용액을 220 또는 450 nm의 필터로 걸르고 거르기 전후의 시료에 대하여 45,

60, 75, 및 90° 각도에서의 산란광 세기를 측정하였다. Table 1은 산란광의 요동으로부터 얻은 확산 계수값과 Stokes-Einstein 관계식에서 계산된 hydrodynamic radius(R_h)를 보여 준다. Fig.7은 220 및 450 nm pore size filter로 걸러낸 100 ppm 농도의 흡산에 대하여 90도 각도에서 측정된 광산란 세기로부터 얻은 흡산의 크기 분포를 나타낸다. 흡산용액을 220 nm의 필터를 이용하여 분리하였을 경우에는 최대분포의 위치가 133 nm이며, 450 nm의 필터를 이용하여 분리하였을 때는 최대 분포의 위치가 166 nm로 나타났다. 또한 pore size가 작은 필터를 사용하였을 경우에 입자의 분포 폭이 좁게 나타나고 있음을 볼 수가 있다. 따라서 금속이온과의 상호작용에 의한 크기분포의 변화를 정확히 측정하기 위해서는 450 nm보다는 220 nm의 필터를 이용하여 흡산용액을 준비하는 것이 바람직하다.

2) 흡산농도의 변화에 따른 크기분포측정

흡산의 모용액을 0.1M NaClO_4 - 5.0×10^{-4} M MES 용액으로 희석하여 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 그리고 200 ppm의 측정 용액을 준비하고, 220 nm의 필터로 걸러서 측정 용액을 준비하였다. 각 용액에 대하여 45, 60, 75, 및 90° 각도에서의 산란광 세기를 측정하였다. 하루 경과 후에 측정 한 수동역학적 직경(R_h)과 흡산 농도의 관계를 Fig.8에 도시하였다. 흡산의 농도가 증가할수록 R_h 가 증가하는 것을 보여준다. 혼합 고분자물질이며 구형을 이루지 않는 흡산은 편재된 하전분포를 가질 뿐만 아니라 농도가 높아질 수록 분자간의 응집(agglomeration)이 증가한다. 그러나 크기의 증가가 200ppm에서는 증가하지 않으므로 응집효과가 160ppm 이상의 농도에서 포화됨을 나타내고 있다.

(3) 흡산의 크기에 미치는 Eu(III)의 영향 측정

Eu(III)의 존재가 흡산의 회합을 유도하여 입자의 크기가 크게 증가할 것으로 예상되므로 흡산의 농도를 40 ppm으로 낮게 하였다. Eu(III) 이온의 농도가 1.0×10^{-6} , 5.0×10^{-6} , 및 8.0×10^{-6} M이 되도록 흡산용액에 가하고 산란광 측정 각도를 90°로 고정하고 입자 크기를 몇가지 경과시간에서 동일 시료에 대해 7회 이상 측정하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 흡산용액에 Eu(III)을 가하면 반응초기에는 작은 입자의 크기(81 ± 15 nm)는 거의 변화가 없는 반면, 큰 입자는 Eu(III)의 농도가 증가할 수록 265 nm에서 719 nm까지 크게 증가하고 있음을 보이고 있다. 이것은 흡산과 Eu(III) 이온간의 분자간 상호작용에 의하여 입자의 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다. 또, Eu 용액을 섞은 초기에 Eu 농도가 증가할수록 큰 입자의 크기가 크게 증가하였다가 시간이 경과하면 감소함을 보이고 있다. 자체상관함수도 초기에는 매우 불안정하였으나 시간이 경과할수록 안정화되었다. 이것은 Eu(III) 이온과 흡산분자들 간에 형성된 착물의 재배열이 느리게 뒤따르고 있거나 관찰되지 않을 정도의 침전이 형성되고 있음을 의미한다.

3. 결 론

레이저를 이용한 세 가지의 측정 기기, LPAS, LIFS 그리고 PCS에 대해서 측정 원리, 기기 구성, 응용 분야 등을 소개하였으며, 각각의 기기를 사용하여 연구한 내용들을 간략히 기술하였다. 레이저는 이들 기기 이외에 여러 분석 기기에 널리 활용되고 있으며, 방사성 폐기물 처리 처분 사업 뿐만 아니라 원자력 개발 연구에 유용하게 사용할 수 있다.

후기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Okajima, S., Reed, D. T., Beitz, J. V., Sabau, C. A., and Bowers, D. L., *Radiochim Acta*, **52/53**, 111 (1991).
2. Klenze, R., Kim, J. I., and Wimmer, H., *Radiochim. Acta.*, **52/53**, 97 (1991).
3. Rosencwaig, A. and Hall, S. S., *Anal. Chem.*, **47**, 548 (1975).
4. Low, M. J. and Paro^o, G. A., *Spectrosc Lett.*, **11**, 581 (1978).
5. Maeland, A. J., Rittenhaus, R., Lahar, W., and Romano, P. V., *Thin Solid Films*, **21**, 67 (1974).
6. Jeffrey, S. W., Sielicki, M., and Haxo, F. T., *J. Phycol.*, **11**, 374 (1975).
7. Sauer, K. and Park, R., *Biochim. Biophys. Acta*, **79**, 476 (1964).
8. Campbell, S. D., Yee, S. S., and Afromowitz, M. A., *J. Bioeng.*, **1**, 185 (1977).
9. van Heyningen, R., *Sci. Am.*, **233**, 70 (1975).
10. Rosencwaig, A. and Pines, E., *Biochem. Biophys. Acta*, **403**, 10 (1977).
11. Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., and Nicolasu, M. C., *Thermal Diffusivity*, 1973, IFI/Pleum, New York.
12. Adams, M. J., and Kirkbright, G. F., *Analyst*, **102**, 678 (1977).
13. Moulin, C., Decambox, P., Couston, L., and Pouyat, D., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**, 691 (1994).
14. Delorme, N., *Radiochim. Acta*, **52/53**, 105 (1991).
15. van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles," Dover Publication Inc., New York, 1981.

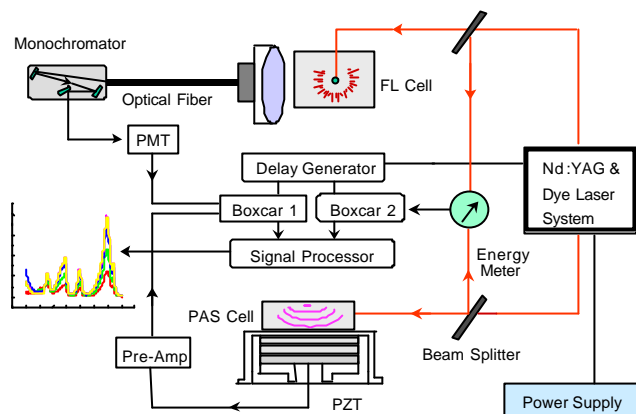


Fig. 1. Schematic Diagram of Laser induced Photoacoustic Spectroscopy

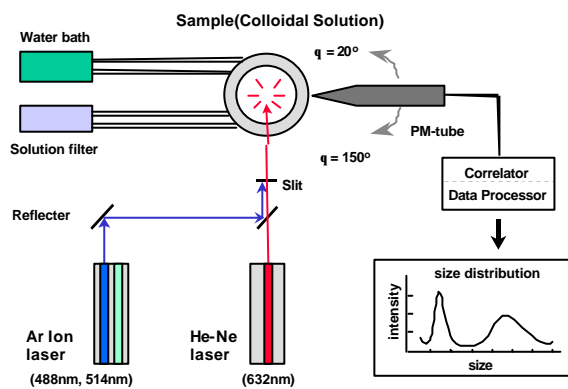


Fig. 2. Schematic Diagram of Photon Correlation Spectroscopy

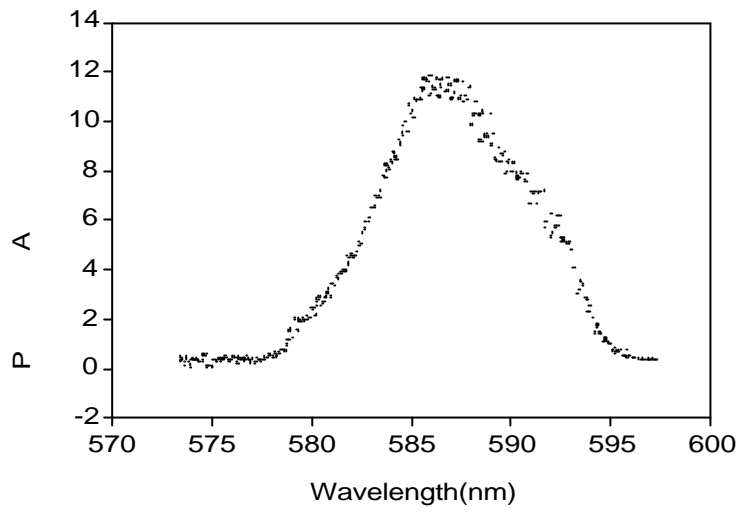
e

c

n

a

b



r

Fig. 3. PA spectrum of Pr³⁺ ion in aqueous solution.

o

s

b

A

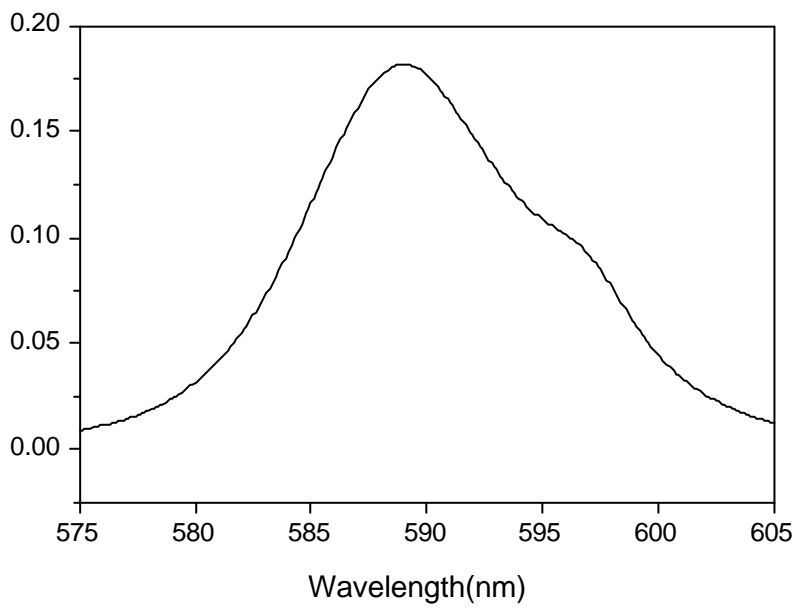


Fig. 4. UV/VIS Absorption Spectrum of Pr³⁺ solution

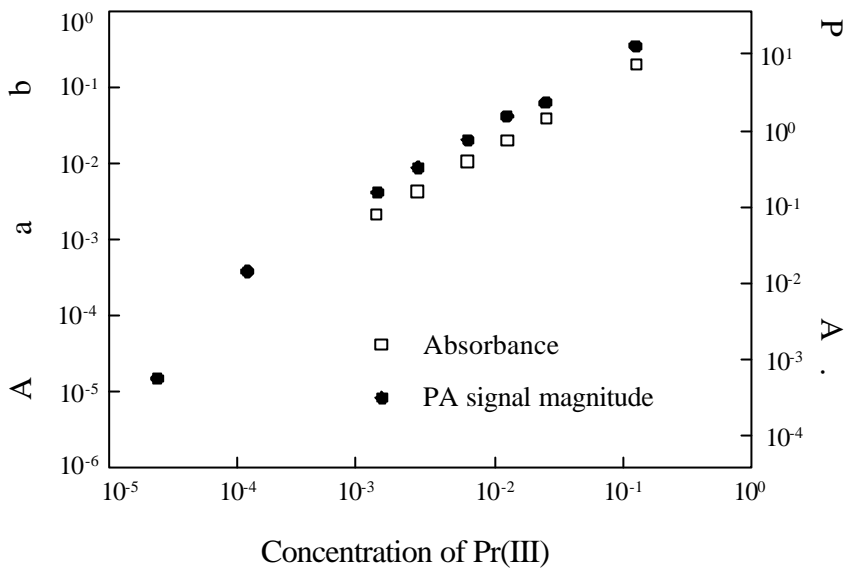


Fig. 5. Correlation of Photoacoustic signal and Absorbances with Concentration of Pr^{3+} ion in aqueous solution.

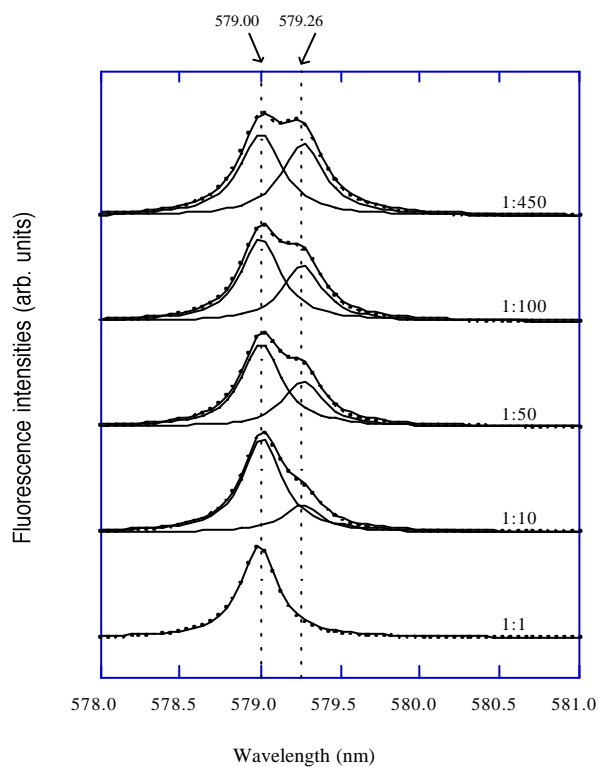


Fig. 6. Deconvoluted Excitation Spectra of Eu(III) -Phthalic Acid Systems with Variation of Ligand Concentration.

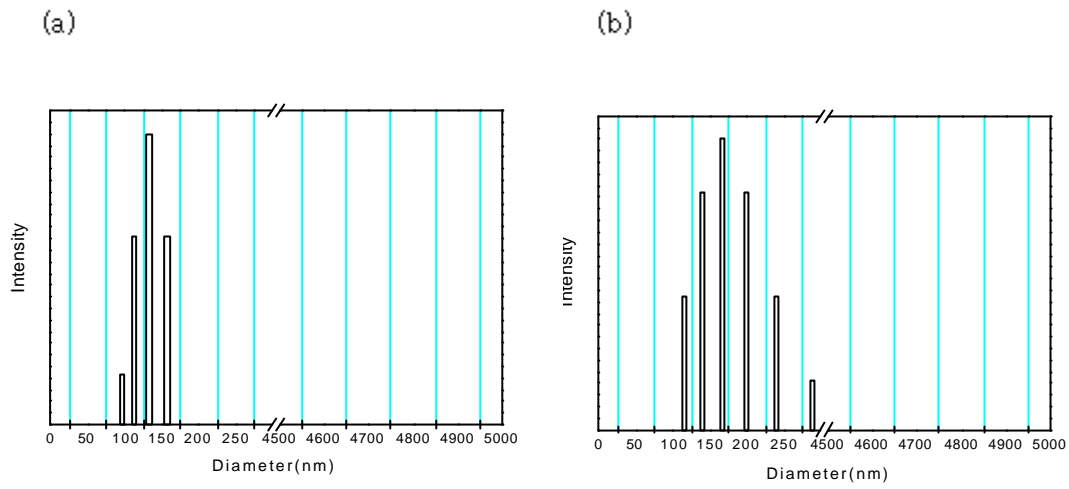


Fig. 7. Measured size spectra of humic acid at 100 ppm concentration. The humic acid is filtered with 220 nm(a) and 450 nm(b) pore size filter. The scattered light is measured at 90 degree angle.

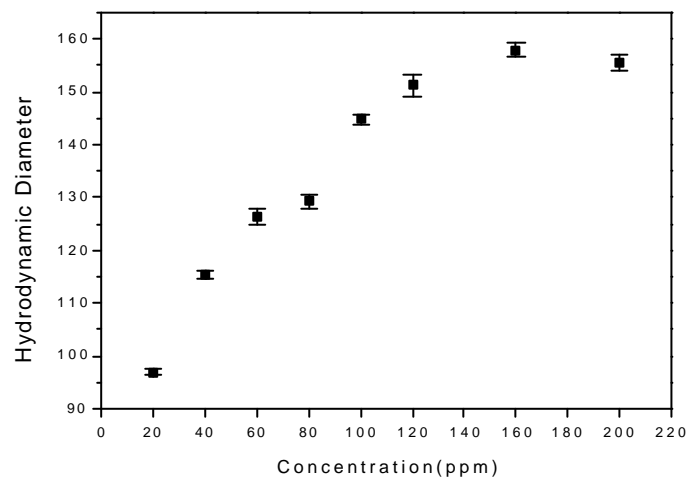


Fig. 8. The plot of measured hydrodynamic diameter (Rh) of humic acid as a function of humic acid concentration.

Table 1. Measured hydrodynamic radius(R_h) of humic acids after filtering with 220nm and 450nm pore size filter.

| pore size (nm) | concentration (ppm) | Diffusion Coefficient($\times 10^8$) | | | | $R_h^{(a)}$ |
|----------------|---------------------|--|-------|-------|-------|----------------|
| | | Angle | | | | |
| | | 45° | 60° | 75° | 90° | |
| 450 | 100 | 1,982 | 2,098 | 2,282 | 2,463 | 274.8nm |
| | 20 | 2,222 | 2,331 | 2,421 | 2,542 | 231.3nm |
| 220 | 100 | 3,549 | 3,626 | 3,767 | 3,914 | 145.0nm |
| | 20 | 5,328 | 5,572 | 5,791 | 5,969 | 96.2nm |

(a) correlation coefficients (r) > 0.990

Table 2. Measured hydrodynamic diameter, R_h , of humic acid in the presence of Eu(III) ion at various passing time. Humic acid concentration is 40ppm. The scattered light intensity was measured at 90deg.

| [Eu(III)] _{tot} $\times 10^6$, M | passed time(day) | | | |
|---|------------------|-----------|-----------|----------|
| | 0 | 1 | 6 | 21 |
| 1.0 | 71 ± 2 | 71 ± 4 | 81 ± 4 | 81 ± 3 |
| | 447 ± 25 | 419 ± 46 | 375 ± 106 | 261 ± 22 |
| 5.0 | 84 ± 13 | 86 ± 18 | 77 ± 4 | 67 ± 11 |
| | 478 ± 131 | 452 ± 113 | 240 ± 35 | 202 ± 48 |
| 8.0 | 96 ± 15 | 84 ± 14 | 80 ± 2 | 64 ± 12 |
| | 743 ± 209 | 603 ± 221 | 411 ± 17 | 186 ± 39 |