

Porous Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Copolymer Ionexchanger 에 의한 리튬 동위원소의 분리

金東洵[†] · 孟琦錫* · 宋海永** · 柳海日*

충북대학교 자연과학대학 화학과

*충남대학교 공업교육대학 화학공학과

**충남대학교 공업교육대학 재료공학과

(1982. 5. 19 접수)

Separation of Lithium Isotopes by Porous Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Copolymer Ionexchanger

Dong Won Kim[†], Ki Suck Maeng*, Hae Young Song** and Hae Il Ryu*

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungbuk National
University, Cheongju 310, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 300-31, Korea

**Department of Material Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 300-31, Korea

(Received May 19, 1982)

요 약. 리튬동위원소의 분리 실험이 염산과 양이온 교환 수지를 사용하여 행하여졌다. 이 실험에서는 porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer와 Dowex 50w-x8의 양이온 교환수지가 사용되었다. 리튬의 양은 원자 흡광 분석기를 사용하여 측정되었다. 리튬 동위 원소의 상대적 질량은 질량 분석기로 측정하였다. 동위 원소의 분리인자는 분별된 용출액의 동위 원소 조성으로부터 계산되었다. 분리 인자의 값은 염산과 porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer system에서 1.0020 이었고, 염산과 Dowex 50w-x8 system에서 1.0011 ± 0.0002 이었다. 이와 같은 결과로부터 우리들은 분리 인자의 값이 Dowex 50w-x8에서 보다 porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer에서 더 크게 나타남을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The lithium isotopes separation experiments were carried out in hydrochloric acid with cation exchanger systems. In these experiments were employed porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer and Dowex 50w-x8 as cation exchanger. The contents of lithium of the fraction were determined with atomic absorption spectrophotometer. The relative mass of lithium isotopes of the fractions was analyzed on a mass spectrometer. The isotope separation factors of lithium were calculated from the isotope compositions of these eluted fractions. Separation factor for the system in hydrochloric acid and porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer was found to be 1.0020, and for the case of system in hydrochloric acid and Dowex 50w-x8 was 1.0011 ± 0.0002 . From these results, we found that the separation factor for porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer ionexchanger is larger than value of Dowex 50w-x8 ionexchanger.

1. 서 론

이온 교환체를 사용한 동위 원소의 분리는 최초로 Taylor와 Urey에 의하여 이루어졌다¹. 그들은 이온교환 컬럼에 제올라이트를 채우고 적당한 용리액을 사용하여 리튬 동위 원소를 분리하였다. 그 후로 많은 과학자들이 이온교환체를 사용하여 동위 원소를 분리하였다. Glueckauf 및 그의 많은 과학자들이 나트륨, 우라늄 및 칼슘 등의 동위 원소를 이온교환 수지를 사용하여 분리하였다²⁻⁷. Lee⁸는 코발트, 칼슘, 스트론튬 및 마그네슘의 동위 원소를 Dowex 1-x10과 Dowex 50-x12의 이온교환 수지를 사용하여 분리하였다. 그는 코발트의 인공 동위 원소 56과 60 및 59와 60에 대한 분리에서 각각 1.000275 및 1.00017의 분리 인자를 얻었다. Heumann과 Hoffmann⁹은 염소의 동위 원소를 분리하였고, Hagiwara와 Takarura¹⁰는 이온교환 수지, Dowex 50w-x12와 Diaion SK 및 PK를 사용하여 리튬 동위 원소를 분리하였다. 그들은 염화리튬을 수지에 흡착시키고 용리액으로 식초산 칼슘을 사용하여 용리하였다. Powell¹¹은 양이온 교환수지 Dowex 50w-x24를 사용하여 리튬 동위 원소를 분리하였는데 분리인자 1.0026±0.0003의 값을 얻었다. Seko 및 그의 공동 연구자들¹²은 다공성 이온교환 수지가 우라늄 동위 원소의 분리에 효과가 있음을 발표하였다. 그러나 그들은 동위 원소의 분리 인자의 값이 다른 이온교환 수지에 비하여 얼마나 큰 값을 갖는가에 대한 구체적인 비교 연구는 하지 않았다. 저자들은 이 점에 착안하여 porous sulfonated styrene divinylbenzene copolymer 이온교환 수지(이하 P-SSTDVB라 칭함)와 Dowex 50w-x8 이온교환 수지를 이용하여 리튬 동위 원소를 분리하고 그의 분리 인자를 비교함으로써 Seko 등이 밝힌 이론의 정당성을 확인하였다. 우리들이 사용한 두 종류의 이온 교환수지는 crosslinking agent인 divinylbenzene의 함량이 다 같이 8%인 동일한 양이온교환 수지인데 다만 P-SSTDVB 이온 교환체만이 0.55ml/g의 pore volume을 갖는 다공성 이온 교환수지

인 것이다.

2. 실험

시약, 재료 및 기구. 동위 원소의 분리에는 강산성 양이온 교환수지, porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer와 Dowex 50w-x8, 100~200mesh를 사용하였다. Dowex 50w-x8, 100~200 mesh의 이온교환 용량은 4.8meq/g이었고, porous ionexchanger의 이온교환 용량은 4.9meq/g이므로 거의 같은 이온교환 용량값을 가지고 있다. P-SSTDVB의 pore volume은 0.55 ml/g이다. Porosity의 측정은 Aminco Porosimeter (100~0.012 microns, contact angle 130°)를 사용하여 측정 온도 25±1°C에서 Washburn이 제시한 관계식을 이용하여 세공의 부피를 측정하였다¹³.

염화리튬 LiCl (p. a. Merck)을 흡착에 사용하였다. 리튬의 정량 분석에는 Atomic Absorption/Flame Spectrophotometer(AA-630, Shimadzu)를 사용하였고, 리튬 동위 원소의 질량 분석에 사용한 질량 분석기는 Thermoionization Mass spectrometer(TSN-206SA, CAMECA)이었다. 용리액으로 1M HCl을 사용하였다. 반경 0.55 cm, 높이 100 cm인 컬럼을 동위 원소의 분리에 사용하였다.

컬럼조작 및 용리.^{2,14,15} H-form인 두 종류의 이온교환 수지를 각각비이커에 넣고 2M의 염산을 충분히 가하였다. 그런 다음 교반하였다. 약 10분 동안 방치한 후 염산을 따워 버린다. 이와 같은 조작을 10회에 걸쳐 행한 다음, 증류수로 중성이 될 때까지 씻어내었다. 0.55 cm × 100 cm인 두개의 이온교환 컬럼에 각각 이들의 수지를 채우고, 수지의 높이를 100 cm로 조절하였다. 여기서 이온교환 컬럼의 높이는 수지가 채워져 있는 컬럼의 높이를 말한다. 유출되어 나오는 염산의 농도가 1M이 될 때까지, 이온교환 컬럼에 1M 염산을 가하였다. 그런 다음 리튬 3.4705 mg을 LiCl-0.03M HCl 전해질 용액으로 하여 컬럼 상부에 흡착시켰다. 그리고 1M 염산을 용리액으로 사용하여 4.30ml/h의 속도로 용리하였다. 분별된 용출액의 일부는

리튬의 정량 분석에 사용하였고, 나머지는 리튬 동위 원소의 질량 분석에 사용하였다.

분석방법. 리튬의 정량 분석은 일반적인 방법에 따라 Spectrophotometer(AA-630)를 사용하여 수행하였다¹⁶. 리튬 동위 원소의 질량비 측정에는 불란서 CAMECA 사의 TSN-206SA, Thermoionization Mass Spectrophotometer를 사용하였다. 각각의 용출액을 hot plate 상에서 가능한 천천히 증발시켜 농도가 2 µg/ml 되게 한 다음 filament에 리튬양으로 약 1~2 µg 정도 올려서 10회 반복 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

용리곡선이 Fig.1과 Fig.2에 각각 그려져 있다. Fig.1은 P-SSTDVB를 사용한 것이고 Fig.2는 Dowex 50w-x8를 사용했을 때의 용리곡선

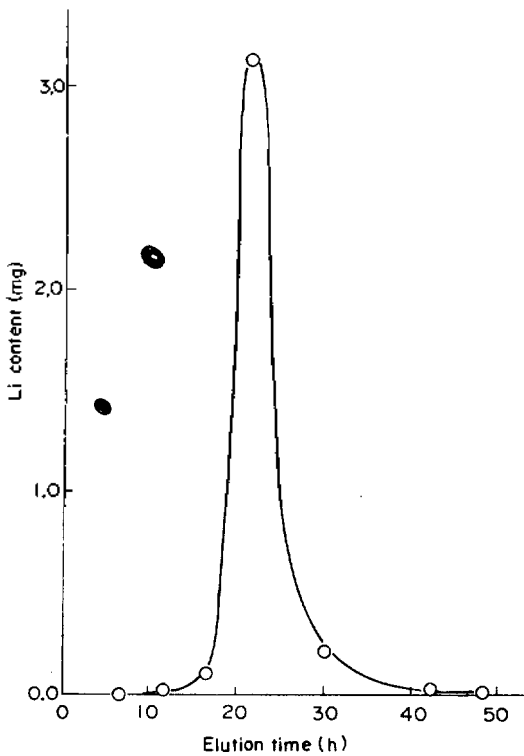


Fig. 1 Elution curve of the separation experiment Li(I) on porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer, 50~100 mesh. Column dimension; 0.55 cm × 100 cm, Eluent: 1M hydrochloric acid, Elution velocity; 4.30ml/h.

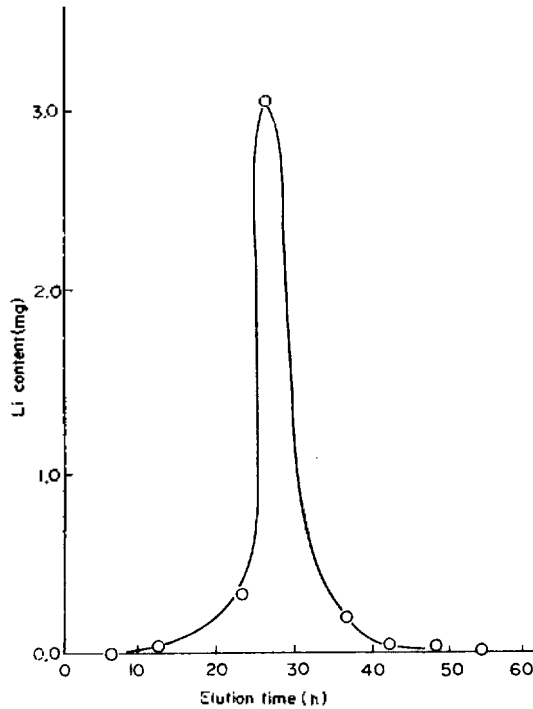


Fig. 2. Elution curve of the separation experiment Li(I) on Dowex 50w-x8, 100~200 mesh. Column dimension; 0.55cm × 100cm. Eluent; 1M hydrochloric acid, Elution velocity; 4.30ml/h.

이다. 리튬의 양은 mg 단위로 표시하였으며, 용출액의 양은 시간 단위로 표시하였다¹⁷.

용리 곡선으로부터 이론단수, N 을 얻었는데 N 은 다음 식에 의하여 계산하였다¹⁷.

$$N = 8 \left(\frac{V_{max}}{\beta} \right)^2 \quad (1)$$

여기서 V_{max} 는 용리 피크의 부피이고, β 는 $m = m_{max}/e$ 점에서의 용리곡선의 폭이다. m 은 리튬의 양이고, e 는 자연 대수의 자연 2.718이다. m_{max} 는 용리피크에서의 리튬의 양, 즉 리튬의 최대 농도이다. N 값은 P-SSTDVB와 Dowex 50w-x8에 대하여 각각 160, 318과 265, 603이었다. 국부 농축인자, R 은 다음 식에 의하여 계산하였다¹⁸.

$$R = \frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} \left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right) \quad (2)$$

여기서 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 는 어느 특정한 fraction에서의 리튬 동위 원소의 상대적인 비이고, $({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})$ 은 흡착용액 중에 존재하는 무거운 동위 원소의 가벼운 동위 원소에 대한 비이다. 이 비가 곧 자연 중에 존재하는 리튬 동위 원소의 존재 비인 것이다. 리튬 동위 원소의 분리 인자를 얻기 위하여 probability paper에 $(R-1)$ 100% 대 $\Delta m/m$ 을 plot한 그림이 Fig. 3에 나타나 있다. 이 그림으로부터 기울기를 얻게 되는데 이 기울기의 값이 곧 $\epsilon\sqrt{N}$ 이다. 그리고 분리인자, α 는 $1+\epsilon$ 이다.^{9,19} 여기서 N 은 이론 단수이다. R , $(R-1)$ 100%, $\Delta m/m$ 및 특정한 Fraction에서의 동위 원소의 상대적 존재비의 값을 통하여 분리인자를 얻었다. m 은 흡착된 리튬의 전체 양이고, Δm 은 어느 특정한 fraction에서의 리튬의 양이다.

두 종류의 이온교환 수지를 사용했을 때의 리튬 동위 원소 분리인자의 값이 Table 1에 요약되어 있다. Table 1을 통하여 알 수 있는 바와

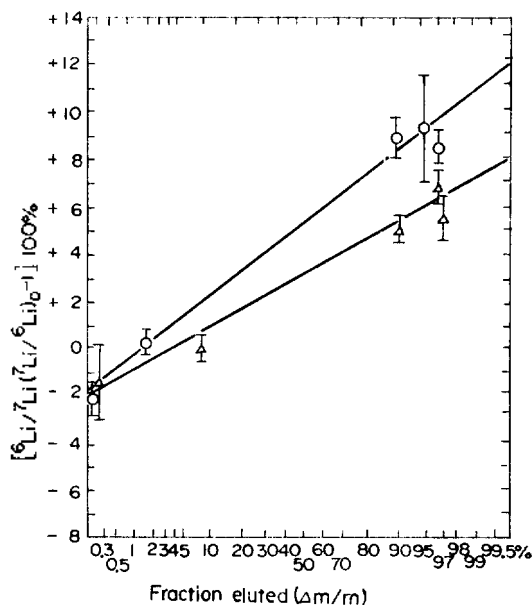


Fig. 3. Local enrichment percentages, $(R-1)$ 100%, obtained in isotope mass analysis of samples.

○: Porous sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer 50~100mesh, △: Dowex 50w-x8. 100~200 mesh.

Table 1. Separation factors for the lithium isotope separation by elution chromatography

Ion Exchanger	$\epsilon \cdot 10^3$	α
P-SSTDVB	1.9564 ± 0.00003826	1.0020
Dowex 50w-x8	1.1006 ± 0.0001	1.0011 ± 0.0002

같이 동일한 분리 조건하에서 얻은 ϵ 의 값은 P-SSTDVB를 사용했을 때가 Dowex 50w-x8을 사용했을 때에 비하여 거의 두배에 가깝다. 이와 같은 결과는 Seko 및 그의 공동 연구자들¹²이 발표한 바, 다공성 이온 교환 수지가 동위 원소의 분리에 있어서 더욱 효과적이라는 사실을 실험적으로 잘 설명해 주고 있는 것이다. P-SSTDVB를 사용했을 때 얻은 리튬 동위 원소의 분리 인자의 값은 1.0020이다. 이 값은 Lee와 Begun²⁰ 및 Nikolaev와 그의 공동 연구자들²¹이 얻은 분리인자의 값 1.0003 및 1.0010보다 훨씬 큰 값이다. 이 값은 또한 Powell¹¹이 얻은 값과 거의 같은 값이며, Lee²²가 얻은 분리 인자의 값, 1.0003보다 매우 큰 것이다.

인용 문헌

1. J. Taylor, and H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, **6**, 429(1938).
2. K. G. Heumann, *Z. Naturforsch.*, **27b**, 492 (1972).
3. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1203 (1958).
4. 相田昌男, 佐又問洋一, 野村雅夫, 担花秀武, 日本原子力學會誌, **19**, 614(1977).
5. M. Ciric., *Energie Nucleaire.*, **10**, 376(1968).
6. R. Lindne., *Z. Naturforsch.*, **9a**, 798(1954).
7. K. G. Heumann, R. Hoffmann und W. Lyecke, *Z. Naturforsch.*, **478**(1975).
8. D. A. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 161 (1976).
9. K. G. Heumann und R. Hoffman, Vortrag bei der Chemiedozententagung am 10, April 1975 in Düsseldorf, W-Germany
10. Z. Hagiwara and Y. Takakura, *Recent Development of Massspectroscopy*, 383(1969).
11. J. E. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 183

- (1962).
12. M. Seko *et al.*, *U.S. Pat.*, 4,118,457 (1978)
 13. E. W. Washburn, Note on a Method of Determining the Distribution of pore sites in a Porous Material, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 7, 115~116 (1921).
 14. D. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, 22, 412 (1978).
 15. K. G. Heumann und K. H. Lieser, *Z. Naturforsch.*, 276, 126(1972).
 16. Manual of Shimadzu Atomic Absorption/Flame Spectrophotometer, Shimadzu Seisakush, LTD., Japan, 1980.
 17. J. Aaltonen, *Suomen Kemistilehti*, B44, 1 (1971).
 18. J. Aaltonen *Suomen Kemistilehti*, B45, 141 (1972).
 19. D. W. Kim, *Progress in Chemistry and Chemical Industry*, 17, 404 (1977).
 20. D. A. Lee and G. M. Begun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2332 (1959).
 21. N. I. Nikolave *et al.*, *At. Energ., USSR*, 12, 404 (1962).
 22. D. A. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 565 (1961).