

희토류금속 분리 및 회수를 위한 분석확화적 연구(제1보) :
우라늄(VI)의 분리회수를 위한 선택이온교환수지
합성과 우라늄(VI) 금속이온의 흡착특성

丁梧鎮[†] · 丁學鎮 · 金俊泰
조선대학교 자연과학대학 화학과
(1987. 12. 4 접수)

Studies on the New Analytical Methods for Separation
and Recovery of Rare Earth Metals (I) :
Adsorption Characteristics of U(VI) Ion by New
Synthetic Resins with Macrocyclic Compounds

Oh Jin Jung[†], Hak Jin Jung, and Joon Tea Kim
Department of Chemistry, Chosun University, Kwangeju 500, Korea
(Received December 4, 1987)

요 약. 클로로메칠화된 스티렌, 1,4-디비닐벤젠과 동공의 크기를 달리한 여러가지 거대고리 화합물을 개시제로 하여 공중합법에 의하여 1%, 2%, 4% 및 10%의 다리결합도를 가진 새로운 이온교환수지를 합성하였다. 그리고 이들 수지에 대한 우라늄(VI), 구리(II) 및 희토류(III) 금속에 대한 흡착특성을 검토하였다. 이 수지들은 강산, 강염기 및 열에 대해서 안정하였으며 pH 4.0 이산에서는 UO_2^{+2} 의 흡착력이 증가하였다. U(VI)금속이온의 최적흡착시간은 20 분이상이었으며 금속이온흡착력은 수지의 다리결합도와 흡착시 사용한 용액의 유전상수크기에 반비례하였다. 그리고 1% 다리결합도수지의 UO_2^{+2} 이온에 대한 겔보기용량이 가장 크게 났으며 U(VI)금속이온은 희토류(III) 금속이온에 대하여 선택성을 보였다.

ABSTRAT. Several new ion exchange resins have been synthesized from chloromethyl styrene-1,4-divinylbenzene(DVB) with 1%, 2%, 4% and 10 %-crosslinking and macrocyclic ligands of cryptand type by interpolymerization method. The adsorption characteristics and the pH, time, solvents and concentration dependance of the adsorption of metal ions by this resin were studied. The correlation between the separation characteristics of uranium, rare earths and transition metal on the resins and the stability constants of complexes with macrocyclic ligands have been examined. The resins were very stable in both acidic and basic media and have good resistance to heat at 280°C. The UO_2^{+2} aqueous solution are not adsorbed on the resins below pH3.0, but the power of adsorption of UO_2^{+2} increased rapidly above pH4.0. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was twenty minutes and adsorptive power decreased in proportion to crosslinking size of the resins and order of dielectric constants of solvents used and the selective sequence for metal cations is in the order of UO_2^{+2} , Cu^{+2} and Nd^{+3} .

1. 서 론

지금까지 보고된 바에 의하면 우라늄을 분리 회수하는 방법으로는 용매 추출법, 침전법, 이온교환 크로마토그래피법¹⁻³ 등이 있는데 이온교환 크로마토그래피법을 제외한 나머지 방법들은 간단하고 신속하며 대규모의 생산이 가능한 장점을 갖고 있으나 방법에 따라 회수된 우라늄의 순도가 낮거나 사용하는 용매 및 시약의 손실이 비교적 큰 단점⁴⁻¹⁰을 지니고 있다. 이온교환크로마토 그래피법은 다른 방법에 비해 비교적 시간을 많이 요구하는 단점이 있지만 선택성이 있으며 용액 뿐만 아니라 반죽 상태의 시료도 정량적인 분리가 가능한 장점이 있다. 또한 화학 약품의 소비가 비교적 적고 수지를 계속 재생하여 쓸 수 있기 때문에 경제성이 있는 유용한 방법으로 알려져 있다.

거대고리 화합물을 이용한 분리 연구는¹¹⁻¹⁹ 용매 추출계의 평형 연구에서부터 시작되었는데 이는 거대고리 화합물이 양이온 선택성 착물을 형성할 뿐 아니라 형성된 착물이 여러가지 유기 용액에 잘 녹는다는 특성을 이용한 것이다.

King²⁰은 dibenzo-18-crown-6로 채운 관을 이용하여 희토류 원소의 상호분리에 대해 연구한 바 있으며, Igawa²¹등은 polyamide crown ether을 입힌 silica gel을 교정상으로 하여 여러가지 음이온을 분리하였다. Blausius²²⁻³⁰ 등은 여러가지 거대고리 화합물과 HCHO를 축합하거나 divinyl benzene과 vinyl기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합하여 수지를 합성하였다. 이들³¹은 역시 styrene-1,4-divinyl benzene(이하 styrene-DVB로 약칭함)의 공중합체에 cryptand를 치환반응에 의해 도입시켜서 수지를 제조하였다. 그들은 이들 수지를 이용하여 알칼리 및 알칼리토족의 원소 분리 동위 원소의 분리, 할로젠산 음이온의 분리, 유기물의 분리 등 광범위한 분리 연구를 수행한 바 있다.²³⁻³¹

지난 20년동안 f-계열 전이원소의 거대고리 착물에 대해서도 상당한 연구가 진행되었다. 그러나 물아닌 용매중에서도 희토류원소³²⁻⁴⁵ 또는 토륨⁴⁶⁻⁴⁹, 우라늄⁴⁶⁻⁵⁸의 고체 착물 합성에 관한

연구에 한정되어 있어 수용액중에서 거대고리 화합물을 포함한 공중합체수지에 의하여 이들 착물들을 분리 회수하는 연구들은 매우 드물다. 따라서 본 연구자는 수용액중에 있는 미량 우라늄 금속이온을 선택적으로 분리하고 회수할 목적으로 우라늄과 안정한 착물을 이룰 수 있는 리간드를 여러가지 문헌의 방법⁵⁹⁻⁶²에 따라 합성하였다. 그리고 styrene-DVB 공중합체를 합성하여 클로로메틸화시킨 다음 거대고리 리간드 OenN-en-H₄, Oen Ntn-H₄, OenNdienNtn-H₄, OdienNtn-H₄, Poly-(dibenzo-18-crown-6) 및 N-phenylaza-15-crown-5 등과 반응시켜 새로운 이온교환수지를 합성한 다음 여러가지 이온교환수지에 대한 우라늄 금속의 흡착 특성과 이들 수지의 활용성을 조사하였다. 그리고 이들 수지에 대한 분리 특성과 착물의 안정도 성수 크기와의 상관 관계를 알아 보았다.

실험

시약 및 기기

시 약. Salicylaldehyde, 1, 2-dibromoethane, 1, 3-dibromopropane, 1, 3-diaminopropane, 2, 2'-dichloroethylether 등은 Tokyo kasai 특급시약을 uranium(VI) nitrate, neodymium(III) nitrate, coppej nitrate 및 N-phenylaza 15-crown-5 들은 Fluka 특급을 2-amino-1-bromo-propane hydrogen bromide 는 sigma 제품을 nickel acetate, sodium borohydride, EDTA, borax, NaI, Na₂SO₄ 등은 Showa 특급을 사용하였고 ligand 합성시 용매로 사용한 methanol, ethanol, acetone, ether, chloroform, methylene chloride 등은 wako 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그리고 수지합성에 사용한 Styrene, divinyl benzen, Chloromethyl methyl ether, 및 benzoyl peroxide 는 Tokyo Kasai 제품을, 그의 용매들은 Wako 제품을 각각 사용하였다.

기기. 녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP-21 로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용하여 Shimadzu IR-440 (5000~300 cm⁻¹)과 IR-420 (4000~400cm⁻¹) spectrophotometer 로, 원소분석은 Yanako CHN corder MT

-3형의 원소분석기로, 리간드들의 nmr 스펙트럼은 Bruker nmr spectrometer (80MHz)로 각각 측정하였다.

그리고 pH 측정에는 Tokyo electric 회사의 potentiometer 625의 유리조합전극을 사용하였고, Cl⁻ 정량은 Orion 염소 선택성전극을, 열분석은 Perkin Elemer의 TGA를, 금속이온의 정량은 ICPAS (Inductively Coupled plasand argon spectrophotometer) Labtest 710형과 Shimadzu uv-vis. Spectrophotometer 625을 각각 사용하여 측정하였다.

리간드의 합성

Lindoy⁵⁹ 등이 제안한 합성법에 따라 Fig. 1과 같은 거대고리 리간드 OenNen-H₄(3, 4 : 9, 10-dibenzo-1, 12-dinza-5, 8-dioxa cyclotetradecane (C₁₈H₂₂N₂O₂)), OenNtn-H₄(3, 4 : 9, 10-dibenzo-1, 12-diaza-5, 8-dioxa cyclopentadecane (C₁₉H₂₄N₂O₂)), OenNdien-H₄(3, 4 : 9, 10-dibenzo-1, 12, 15-triaza-5, 8-dioxa cycloheptadecane, (C₂₀H₂₅N₃O₂)), 및 OdienNtn-H₄(3, 4 : 12, 13-dibenzo-1, 15, 18-triaza-5, 8, 11-trioxa cycloctane, (C₂₁H₂₈N₂O₃))등을 각각 합성하였다.

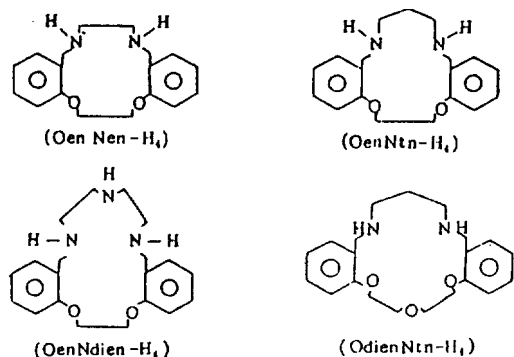


Fig. 1. Structures of Synthetic macrocyclic Compounds.

합성된 거대고리 화합물들 (Fig. 1)의 녹는점, 원소분석, IR 스펙트럼분석 및 NMR 스펙트럼의 분석결과 문헌값^{59, 63-64}과 잘 일치하였다.

거대고리리 간드작 응기를 갖는 이온교환수지 합성⁶¹⁾

스틸렌-DVB 공중합체를 합성하기 위한 장치로는 환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000ml의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 교반기를 사용하였다. 이와 같은 장치에 500ml의 증류수를 가하고 수지의 다리결합도에 따라 4%경우는 스틸렌 96ml/DVB 7.3ml, 10%경우는 스틸렌 70ml/DVB 54.5ml을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5g의 아라비아 고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 90°C에서 5시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 50ml의 메탄올을 가하여 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 씻은 후 증류수로 여러번 씻고 다시 메탄올로 씻었다. 다리결합도가 10%인 경우는 다공성수지 (macroporous resin)로서 다공성을 갖추게 하기 위해서 14.3ml의 펙탄과 57.1ml의 툴루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

이와 같이 합성한 스틸렌-DVB 공중합체를 110°C에서 4시간동안 건조시킨 다음 10g을 취하여 500ml의 플라스크에 넣고 300ml의 ClCH₂OCH₃을 가하여 실온에서 1시간동안 팽윤시켰다. 50ml의 ClCH₂OCH₃에 4g의 ZnCl₂을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 기울여 버리고 100ml의 dioxane-water (70 : 30)에 가하여 30분간 교반하면서 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 여러번 씻은 다음 증류수와 메탄올로 씻고 건조기에서 50°C로 3일간 건조시켰다. 그리고 1%와 2%의 공중합체는 Merrifield's peptide resin 1%, 2% crosslinked (200~400 mesh approx, 1meq Cl/g) Merk 특급제품의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

이와 같이 클로로메틸화시킨 4%와 10% 다리결합도를 가진 스틸렌-DVB 공중합체와 1~2%의 Merrifield's peptide resins 2g에 100ml의 벤

젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2시간동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 기울러 따라 버렸다. 그리고 자 다리결합도를 가지는 클로로메칠화 DVB-스틸렌 공중합체에 100ml의 톨루엔, 1.5g의 KI 및 각각의 합성 거대고리 리간드나 구입한 N-phenylaza-15-crown-5, 3g씩을 가하고 절소 분위기에서 55°C로 30시간 교반 환류하였다. 실온에서 냉각 후 여과하고 250ml의 2M 염산, 증류수, 250ml의 1M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 씻은 다음 최종적으로 메탄올로 여러번 씻어 공기중에서 건조시켰다.

금속이온의 흡착 특성

pH 변화에 따른 수지의 흡착 특성. pH 변화에 따라 수지의 흡착 특성을 조사하기 위하여 30ml들이 beaker에 20ml의 $1.0 \times 10^{-3} \text{M} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 와 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 의 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 취하여 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절한 다음 1% 다리결합도를 가지는 수지 0.1g씩을 가하여 실온에서 1시간동안 저었다. 이것을 여과한 다음 여액중의 우라늄과 네오디움을 질산용매하에서 아르세나조III로 발색시킨 다음 655nm에서 흡광 분석하거나 ICPAS에 의해서 정량 분석하였다.

시간의 변화에 따른 흡착 특성. 실험 중점시 용액의 산도가 pH 6.5가 되도록 우라늄과 네오디움의 용액산도를 미리 조절하여 0.1g씩의 합성수지를 가하여 자석 저어개로 저으면서 일정 시간마다 여액의 우라늄, 네오디움과 구리를 분석하여 수지의 양이온의 흡착 평행도달 시간을 조사하였다.

다리 결합도에 따른 흡착 특성. 최저 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 결합도에 따라 수지의 금속 이온 흡착 특성을 조사하기 위하여 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 의 우라늄, 네오디움과 구리를 사용하여 위와같은 방법으로 수지의 다리결합도에 따라 흡착 실험을 하였다.

수지 종류에 따른 흡착 특성. 금속 흡착 특성에 따른 실험의 최적조건에서 수지의 종류에 따른 흡착 특성을 알아보기 위하여 OenNtn- H_4 , OdienNtn- 1H_4 및 N-phenylaza-15-crown-5-styrene-DVB 수지 1.0g씩에 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$, $\text{UO}_2(\text{N}$

$\text{O}_3)_2$ 와 $1.0 \times 10^{-3} \text{M} \text{Nd}(\text{NO}_2)_3$ 을 각각 흡착시키어 여과한 다음 여액중의 우라늄, 네오디움 및 구리의 함량을 각각 분석하였다.

금속 이온의 농도에 따른 흡착 특성. 1% 수지 1.0g씩에 $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Nd}(\text{NO}_2)_3$ 및 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ 의 농도를 0.5×10^{-3} $6.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 로 변화시키면서 흡착시키고 1% 수지 1.0g씩에 대하여 U(VI), Nd(III) 및 Cu(II)의 흡착율을 각각 조사하였다. 그리고 용매를 달리할 때 수지에 대한 우라늄(VI) 금속의 흡착효과를 알아보기 위하여 유전상수 크기가 다른 증류수, 아세트니트릴 및 에탄올을 용매로 하여 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 을 일정 농도로 조절한 다음 흡착, 조건으로 조절한 1%와 4%수지에 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 의 작용액을 각각 흡착시킨 다음 미흡착액중의 우라늄의 함량을 ICPAS로 분석하였다.

결과 및 고찰

N_mO_n 계 거대고리 작용기를 가지는 음이온교환 수지합성

거대고리 화합물이 작용기 역할을 하는 수지의 합성을 중합반응의 종류에 따라 다음 세가지로 나눌 수 있다. 즉 거대고리 화합물과 HCHO의 축합, vinyl기를 가진 거대고리 화합물과 DVB의 공중합, 그리고 클로로메틸화된 styrene-DVB와 거대고리 화합물의 치환반응에 의해 합성된다.

본 연구는 치환반응에 의하여 수지를 제조하였다.

styrene-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환수지의 합성에 많이 사용하는 benzoyl peroxide를 개시제로하는 수용액에서 서스펜전중합에 의해 합성하였다⁶¹⁻⁶³. 다리결합도 10%의 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헬란과 톨루엔이 빠져 나오므로써 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 다리결합체인 DVB 10%를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 다리결합도가 클수록 공중합체 입자는 구형을 잘 이룬다.

Fig. 2는 KBr 원판법으로 얻은 다리결합도 1% 공중합체의 IR-스펙트럼으로 3000~3100 cm^{-1}

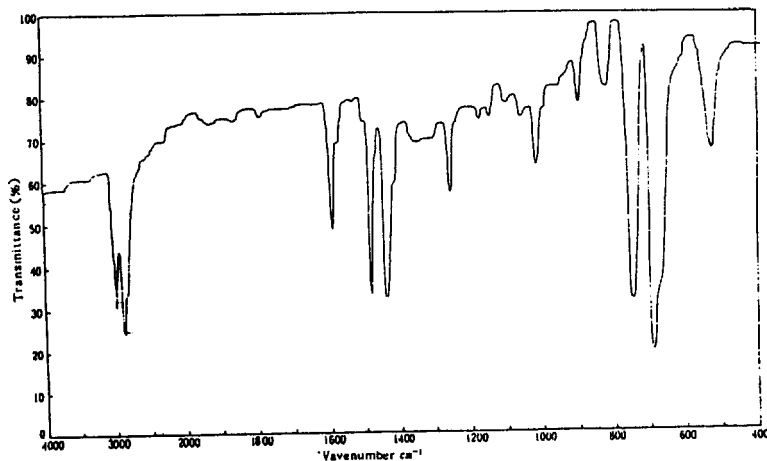


Fig. 2. IR-spectrum of 1% crosslinked styrene-DVB resin.

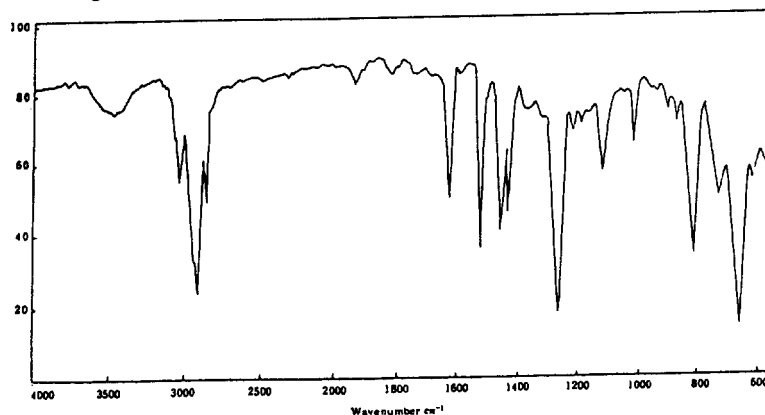


Fig. 3. IR-Spectrum of chloromethyl styrene-DVB (4%) resin.

의 방향족 C-H, $2850\sim 2980\text{cm}^{-1}$ 의 지방족 C-H, $1480\sim 1520\text{cm}^{-1}$ 의 벤젠고리 C-H의 진동등이 나타난다. $1700\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 에서 mono-치환체의 특성을 나타내는 4개의 흡수파이크가 보인다.

플로로메틸화 과정⁶²⁻⁶³에서 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 은 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 다리결합도 1% 공중합체는 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 에 의해 크게 평운되기 때문에 반응중 겔화되어 구형을 잃게 되고 클로로메틸화된 공중합체는 다리결합도가 낮으면 연한 황색을 띠며 백색이지만 10%의 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

Fig. 3은 KBr 원판법으로 얻은 다리결합도 4%의 클로로메틸화된 styrene-DVB 공중합체의

IR-스펙트럼이다. 650cm^{-1} 에서 $\nu_{\text{C-Cl}}$ 의 진동에 관련된 강한 흡수파이크를 확인할 수 있다.

Fig. 4에 KBr 원판법으로 얻은 다리결합도 1%인 최종 OenNtn-styrene-DVB 스펙트럼을 대표적으로 나타내었다. 650cm^{-1} 의 $\nu_{\text{C-Cl}}$ 흡수파이크가 완전히 사라졌으며, 3400cm^{-1} 부근의 N-H 피이크는 약화되거나 사라졌으며, 1240cm^{-1} 부근의 강하고 넓은 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 와 $\nu_{\text{C-N-C}}$ 의 거대고리 리간드의 도입으로 인한 흡수파이크를 확인할 수 있다.

Fig. 5는 KBr 원판법으로 얻은 다리결합도 1%인 N-phenylaza-15-C-5styrene-DVB 수지의 IR-스펙트럼이다. 여기에서도 650cm^{-1} 의 C-Cl 흡수파이크가 완전히 사라졌으며 거대고리 리간

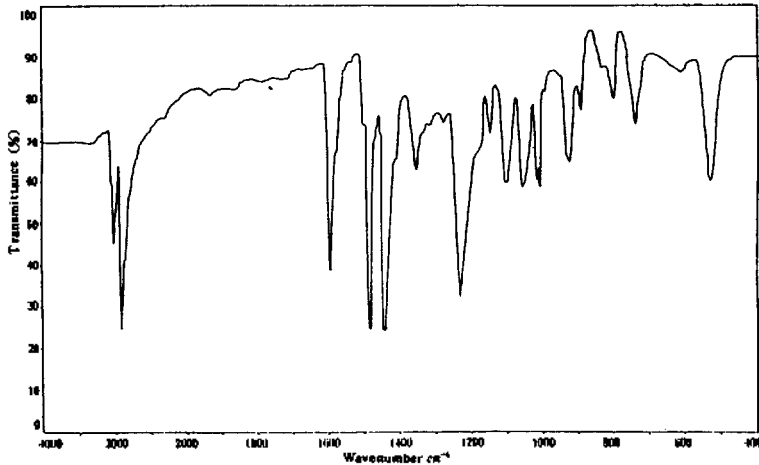


Fig. 4. IR-spectrum of 1% crosslinked OenNen-styrene-DVB resin.

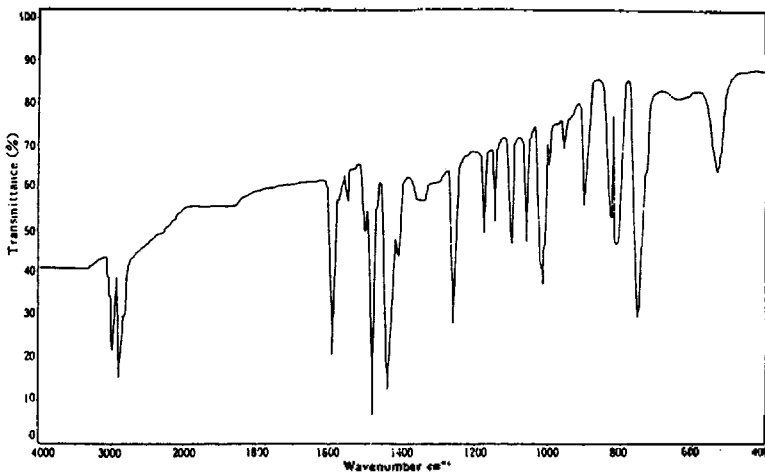


Fig. 5. IR-spectrum of 1% crosslinked N-phenylaza 15-c-5-styrene-DVB resin.

드에 포함된 3400cm^{-1} 의 N-H 피이크가 사라짐을 확인할 수 있다. 그리고 거대고리 리간드의 도입으로 1240cm^{-1} 의 강하고 넓은 C—O—C와 C—N—C의 새로운 신축진동 피이크를, 1080cm^{-1} 에서 예민한 C—N의 새로운 신축진동 피이크를 각각 볼 수 있다. 그리고 본실험에서 합성한 거대고리 리간드를 가지는 모든 합성수지에서도 Fig. 4와 같은 IR-스펙트럼을 각각 보여 주었다.

합성 최종수지에 대한 원소분석 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 이론값은 거대고리 리간드기를 갖는 수지 형태에서 스티렌-DVB만의

Table 1. Composition of the resins

Kinds of resin	experimental value (%)			theoretical value (%)		
	C	H	N	C	H	N
OenNenH ₄	78.6	6.35	5.40	77.0	6.9	4.73
OenNtnH ₄	78.5	7.12	5.82	78.3	7.2	4.62
OenNdienH ₄	75.8	7.42	6.02	75.8	7.4	3.92
OdienNtnH ₄	79.3	7.80	4.75	79.4	7.8	4.01
N-phenylaza 15-C-5	80.0	8.21	2.67	80.1	8.26	2.65

고분자로 가정하고, 최종 생성물이 스티렌-DVB 단위 하나에 한 분자의 거대고리 리간드가 결

Table 2. Composition of copolymer resin of OenN-en-H₄ type with various crosslinkage

crosslinked(%)	C(%)	H(%)	N(%)
1	78.6	6.35	4.73
2	75.3	6.42	4.68
4	82.3	6.83	4.52
10	85.4	6.72	2.26

합된 것으로 보고 계산하였다.

Table 1에서 탄소와 수소의 이론값과 실험값은 잘 일치하고 있으나 질소 함량은 큰 차이를 보여주고 있다. 스티렌 한 분자에 거대고리 한 분자가 도입되는 경우 질소 함량이 이론값과 차이를 보이는 것은 치환과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤질그룹을 연결하는 다리결합제 역할을 하면서 거대고리리간드의 수소기에 도입됨을 알 수 있다. 그리고 N-phenylaza-15-C-5 거대고리리간드를 가지는 수지의 원소분석 결과 탄소, 수소, 질소의 함량이 이론값과 잘 일치하므로 거대고리리간드의 수소기가 다리결합체에 의해서 거의 치환되었음을 알 수 있다.

다리결합도의 크기에 따라 OenNen-H₄ 수지를 합성시켜 원소 분석한 결과를 Table 2에 대표적으로 나타내었다.

Table 2에서 다리결합도가 증가함에 따라 질소 함량이 줄어든다. 이와 같은 결과는 다리결합도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 다리결합체에 도입된다는 것을 알 수 있다. 다른 거대고리 리간드를 갖는 수지에서도 다리결합도 증가에 대하여 비슷한 현상을 보여 주고 있다.

한편, Fig. 4에서 C-Cl 흡수피크가 (650 cm⁻¹) 보이지 않았고 최종생성물을 열가수분해시킨 다음 선택성 전극으로 염소의 함량을 측정 한결과 염소의 흔적이 보이지 않는 것으로 보아 수지알맹이 내부에 있는 염소 역시 거대고리 리간드에 의하여 치환된 것으로 보인다.

3-2. 합성수지의 안정성

합성수지를 5M의 염산, 질산 및 수산화나트륨용액에 12시간 담가 두어도 아무런 변화도 없었다. 본 연구 과정중 벡치법 또는 관분리법에

의하여 연속으로 10개월간 사용하여도 IR-스펙트럼 및 금속이온의 흡착 특성은 아무런 변화없이 처음과 같았다.

특히 열에 대한 합성수지의 안정성을 알아보기 위하여 연분해하였다. Fig. 6은 1% 다리결합도를 가지는 OdienNtn-styrene-DVB 수지의 열분해곡선이다. Fig. 6의 284~523°C 범위에서 무게감량은 60.8% (이론값 58.6%)로 본 실험에서 합성한 수지중의 작용기(Odien Ntn)가 열분해하고 523~625°C 범위에서 무게감량은 21.9% (이론값 21.6%)로 수지중의 DVB가, 625°C 이후에는 무게감량이 17.3% (이론값 19.5%)로 스티렌이 각각 열분해하였음을 보여주고 있다. 다른 수지에서도 Fig. 6과 비슷한 현상을 보여주며 모든 수지들은 250°C 이하에서 매우 안정함을 알 수 있다.

금속이온의 흡착 특성

pH 영향. 흡착대상 이온으로 UO₂²⁺, Nd³⁺ 및 Cu²⁺ 이온을 택하여 합성수지의 흡착특성을 조사하였다. 여기에서 합성수지중의 작용기인 거대고리 리간드와 Cu²⁺이온은 UO₂²⁺ 이온과 더불어 안정한 착물을 만들고 Nd³⁺이온은 착물을 만들지 못하므로^{59, 64-66} 그 대상이온으로 선택하였다. 수지의 작용기인 cpyrtand 형의 거대고리 리간드들은 diamine이므로 산성용액에서는 양성화되어⁶³⁻⁶⁹ 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다. 그러므로 수지에 대한 금속이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH 변화

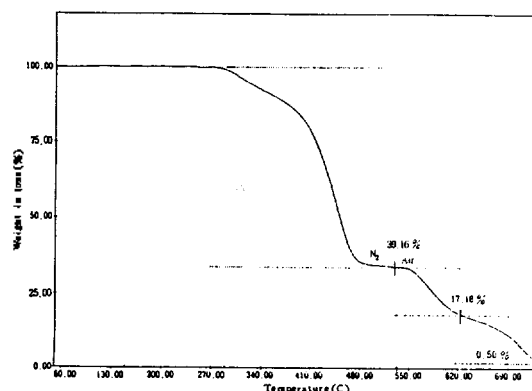


Fig. 6. TGA curve of 1% crosslinked OdienNtn-styrene-DVB resin.

에 따라 UO_2^{2+} 와 Nd^{3+} 이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 7~8과 같다.

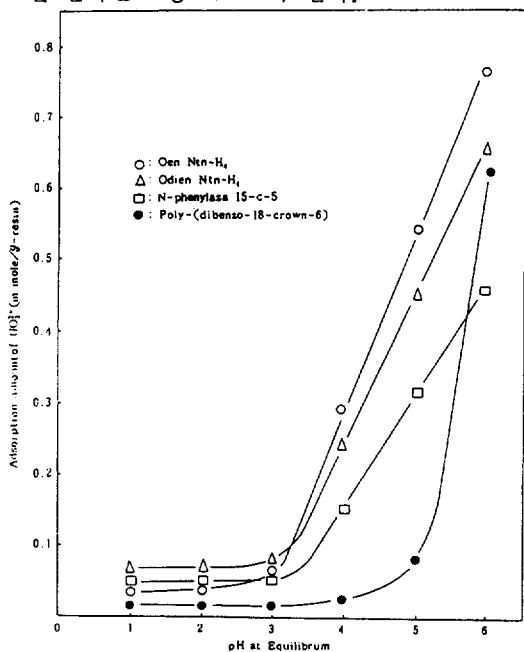


Fig. 7. Amount of UO_2^{2+} adsorbed on 1% crosslinked resins at various pH in methanol solution.

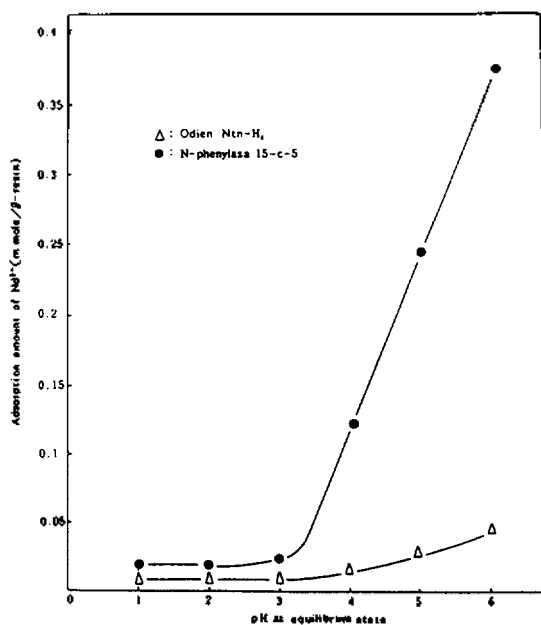


Fig. 8. Amount of Nd^{3+} adsorbed on resins 1% crosslinked at various pH in methanol solution.

Fig. 7은 여러 pH 조건하에서 OenNtn- H_4 , Odien Ntn- H_4 , N-phenylaza-15-C-5의 적용기를 가지는 합성수지와 구입한 poly-(dibenzo-18-C-6)의 수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 흡착 특성을, Fig. 8은 여러 pH 조건하에서 N-phenylaza-15-C-5와 Odien Ntn- H_4 의 수지에 대한 Nd^{3+} 이온의 흡착특성을 각각 조사한 결과이다. Fig. 7에서 pH 3 이하에서는 모든 합성수지는 UO_2^{2+} 이온을 흡착하지 못하지만 pH 4.0 이상에서는 흡착 능력이 급격히 증가한다. 그리고 poly-(dibenzo-18-C-6)의 수지는 pH 5.0 이하에서는 흡착 능력이 없지만 그 이상에서는 급격히 증가 현상을 보여준다. 특히 poly-(dibenzo-18-C-6)는 다른 합성수지에 비하여 흡착 pH 범위가 좁으며 금속이온의 흡착력도 떨어진다.

이들 수지를 이용한 양이온의 흡착은 pH 5 이상에서 가능한 것이다. 이 결과로부터 pH 3 이상에서 수지중에 포함된 거대고리 리간드들은 UO_2^{2+} 이온과 안정한 착물을 만든다고 볼 수 있다. 이 사실들은 OenNtn- H_4 거대고리 리간드를 가지고 UO_2^{2+} 이온의 착물형성에서 나타난 pH 범위와도 잘 일치한다.⁶²⁻⁶⁷

Fig. 8에서 pH 3 이하에서는 N-phenylaza-15-C-5 합성수지는 Nd^{3+} 이온을 흡착하지 못하지

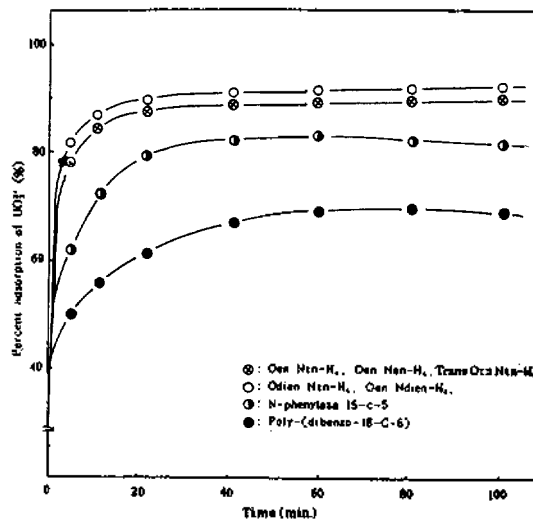


Fig. 9. Adsorption rate of UO_2^{2+} on 1% crosslinked resins in methanol solution (pH=5.10).

만 pH 4.0 이상에서 안정한 착물을 형성하므로 흡착 능력이 급격히 증가한다. 그러나 Odien Ntn-H₄ 합성수지는 넓은 pH 영역에서도 Nd³⁺ 이온을 흡착하지 못한다. 이 결과는 cryptand 계 거대고리 리간드들은 란타늄 금속 이온들과 착물을 형성하지 못한다는 사실^{33,62}과 잘 일치함을 보여준다.

흡착 시간과 수지 종류의 영향. 합성수지에 대한 UO₂²⁺ 이온의 흡착 평형 시간을 조사한 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9는 1% 수지의 흡착평형속도를 나타낸 결과로 20~40분이 지나면 흡착 평형에 거의 도달하였고 N-phenyl-aza-15-C-5와 poly-(dibenzo-18-C-6) 수지를 제외한 모든 수지에서 80% 이상의 UO₂²⁺ 이온흡착율을 보여 주었다. 따라서 이 수지를 크로마토그래프에 이용하는데 수지의 평형 문제는 큰지장이 없을 것으로 생각한다.

Fig. 9에서 수지의 종류에 따라 흡착 능력은 UO₂²⁺ 이온에 대하여 Odien Ntn-H₄ > OenNdien-H₄ > OenNtn-H₄ > N-phenyl-aza-15-C-5 > p-

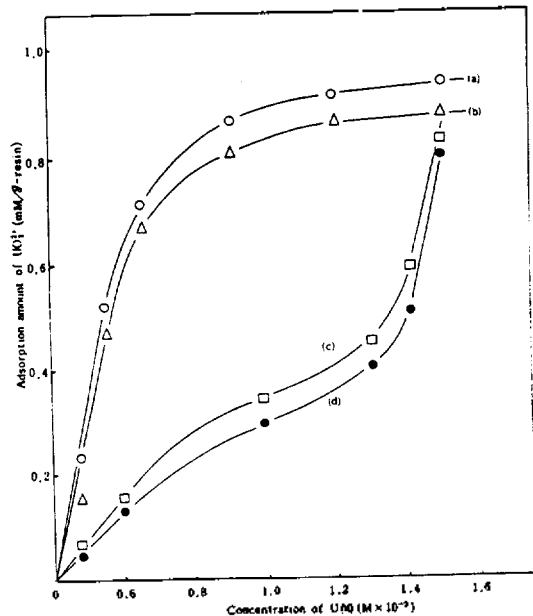


Fig. 10. Adsorption rate of UO₂²⁺ on crosslinked in methanol solution (a) 1% crosslinked, (b) 2% crosslinked, (c) 4% crosslinked, (d) 10% crosslinked, Odien Ntn-Styrene-DVB resin.

oly-(dibenzo-18-C-6)의 순으로 감소한다. 이는 작용기의 동공 크기와 금속이온의 비에 따라 착물의 안정도가 달라지기 때문¹⁷에 수지종류에 따라 금속이온의 흡착능력이 달라진다고 볼 수 있다.

수지의 다리 결합도 영향. Fig. 7~9에서 얻은 UO₂²⁺이온에 대한 최적 흡착조건을 실험조건으로 한 다음 수지의 다리 결합도에 따라 흡착 특성을 UO₂²⁺의 농도변화에 대하여 알아보기 위하여 얻은 흡착 곡선은 Fig. 10과 같다.

1~2%수지는 묽은 용액에서도 UO₂²⁺ 이온을 잘 흡착하지만 4%와 10%수지는 묽은 용액에서도 흡착도가 매우 낮고 진한 용액에서는 1~2% 수지에 거의 가까운 흡착도를 보여준다. UO₂²⁺ 농도가 1.0 × 10⁻³M에서 급격한 흡착력을 보이는 것은 UO₂²⁺농도에 따라서 수지에 대한 UO₂²⁺ 이온의 확산속도가 수지의 흡착 효과를 증가하기 때문이다. 다리결합도가 증가할수록 흡착도가 감소한 것은 수지의 다공성이 커지므로 수지 내부에서 이온의 이동이 용이하게 되고 양이온의 결합 능력이 떨어지기 때문으로 볼 수 있다. 관측된 Fig. 10의 흡착 곡선에서 최대 흡착력을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 2%, 4% 및 10% 수지에 대하여 UO₂²⁺이온의 겉보기 용량은 각각 0.93, 0.87, 0.83 및 0.81 mmole/g이었다. 이들은 Bombieri⁶⁷의 거대고리 리간드를 가지는 4% 축합수지의 이론 용량보다 크면서⁶⁸가 합성한 cryptand 2,2의 작용기를 포함한 수지의 과축된 겉보기 용량과 거의 같다.

용매 종류에 따른 흡착 영향. 흡착 용액을 만들 때 사용한 용액의 종류에 따라 흡착 특성을 알아보기 위하여 유전 상수의 크기가 다른 물, 아세트니트릴 및 메탄올 용액중에서 UO₂²⁺ 이온의 흡착 특성을 조사한 결과는 Fig. 11~12와 같다.

Fig. 11은 1%, Fig. 12는 4%의 같은 수지를 사용하였다. Fig. 11~12에서 UO₂²⁺ 이온의 흡착물은 수용액, 아세트니트릴 및 메탄올 용액 순서로 증가하였으며 이는 유전 상수가 감소하면 수지내의 작용기인 거대고리 리간드와 결합한 금속 착물의 양이온과 용매간의 상호작용이

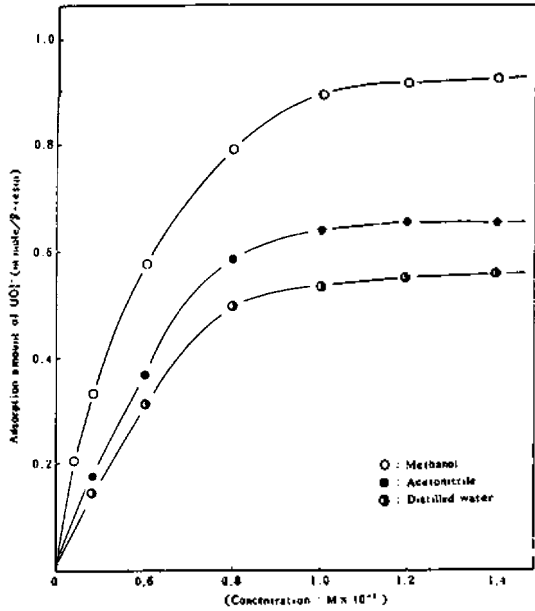


Fig. 11. Adsorption of UO_2^{2+} on 1% crosslinked Odien Ntn-Styrene-DVB resin with concentration of UO_2^{2+} in various solution.

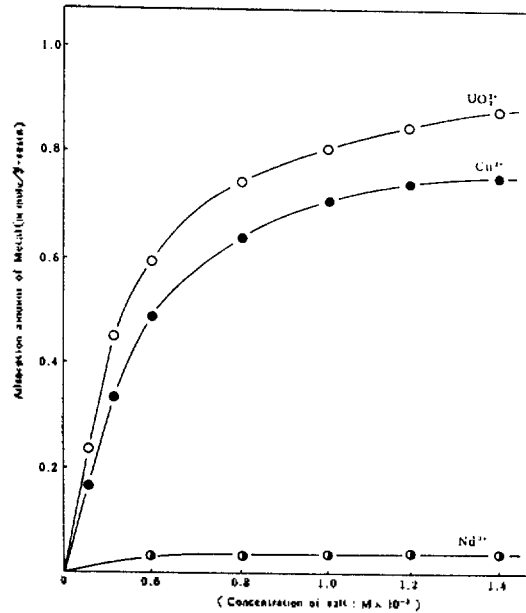


Fig. 13. Adsorption amount of metal cations on 1% crosslinked Odien Ntn-styrene-DVB resin with concentration of metal cations in methanol solution.

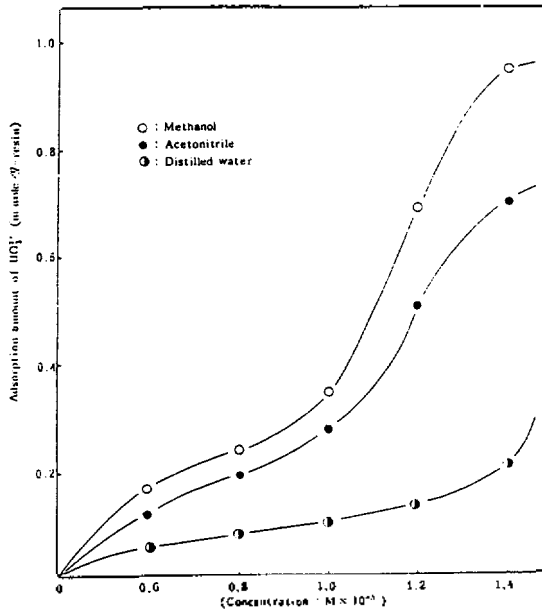


Fig. 12. Adsorption of UO_2^{2+} on 4% crosslinked Odien Ntn-Styrene-DVB resin with concentration of UO_2^{2+} in various solution.

증가하여 더욱 안정한 착이온을 만드므로 흡착력이 증가한 것으로 보인다. 그리고 다리결합도

가 큰 4%수지의 경우 UO_2^{2+} 이온 농도가 증가하여도 흡착력이 증가되지 않은 것으로 보아 모든 용액중에서 수지의 팽윤이 1% 수지보다 적기 때문에 수지의 작용기에 이온 반경이 큰 UO_2^{2+} 이온의 침투가 힘든 것으로 생각된다.

Nd^{3+} 이온은 UO_2^{2+} 이온과 함께 존재하며 Cu^{2+} 이온은 UO_2^{2+} 이온과 함께 Cryptand 계의 거대고리 리간드와 비교적 안정한 착물을 형성하므로 UO_2^{2+} - Cu^{2+} - Nd^{3+} 혼합용액을 메탄올 용매하에서 1%수지에 흡착시켰다. 그 결과는 Fig. 13과 같다.

Fig. 13의 흡착곡선은 UO_2^{2+} 과 Cu^{2+} 이온 그리고 Nd^{3+} 이온의 두군으로 분리됨을 알 수 있다. 수지중의 cryptand 계 거대고리 리간드와 착물을 잘 형성하는 UO_2^{2+} 이온과 Cu^{2+} 이온은 흡착력이 크지만^{60, 62~66} 착물을 형성하지 못하는 희토류 양이온은 흡착력이 적음을 보여 준다. 특히 UO_2^{2+} 이온의 흡착력이 Cu^{2+} 이온의 그것보다 약간 크게 나타났다. 이것은 UO_2L^{2+} 의 안정도 상수가 CuL^{2+} 의 안정도 상수보다 크다는 사실과 잘 일치한다. 한편으로 실험수지에 대하여 큰전

Table 3. Distribution coefficients, separation factors and stability constants of metal cations for 1% crosslinked resin in methanol solution

resin	cation	log k	distribution coefficients (ml/g)	separation factors
Oen Nen-H ₄	UO ₂ ²⁺	6.50 ± 0.1 ⁶⁹	86.4	48.0
	Cu ²⁺	6.22 ± 0.1 ⁶⁸	82.8	46.0
	Nd ³⁺		1.80	1.00
Oen Ntn-H ₄	UO ₂ ²⁺	7.40 ± 0.1 ⁶⁹	96.9	48.2
	Cu ²⁺	7.20 ± 0.1 ⁶⁸	81.3	40.4
	Nd ³⁺		2.01	1.00
Oen Ndien-H ₄	UO ₂ ²⁺	9.8 ± 0.1 ⁶⁹	104.3	48.5
	Cu ²⁺	7.04 ± 0.1 ⁶⁸	85.1	39.6
	Nd ³⁺		2.15	1.00
Odien Ntn-H ₄	UO ₂ ²⁺	10.2 ± 0.1 ⁶⁹	114.0	45.1
	Cu ²⁺	7.02 ± 0.1 ⁶⁸	88.3	34.9
	Nd ³⁺		2.53	1.00
N-Phenylaza 15-C-5	UO ₂ ²⁺		87.3	26.7
	Nd ³⁺		3.26	1.00

자 친화력을 가지는 UO₂²⁺과 Cu²⁺의 흡착도는 결산염의 농도증가에 따라 비례하지만 높은 결산염의 농도에서조차도 Nd³⁺의 흡착은 거의 일어나지 않았다.

이 결과는 이들 UO₂²⁺이나 Cu²⁺은 cryptand·Mⁿ⁺와 nNO₃⁻의 이온쌍¹⁷으로서 수지상에 잘 흡착하지만 Nd³⁺은 비교적 높은 전자밀도를 갖기 때문에 쉽게 수화현상이 일어나 Nd³⁺은 cryptand계 거대고리화합물과 착물을 형성하지 못함을 보여준다. 합성수지에서 UO₂²⁺ 금속이온이 단독으로 흡착될 때와 혼합이온으로 흡착될 때의 흡착량을 비교하면 후자의 경우가 적었다.

이는 세 종류의 이온이 합성수지와 동시에 작용할 수 있기 때문에 경쟁반응이 일어나서 상호 방해효과를 보였기 때문이라고 볼 수 있다. 이들 평형결과로부터 분포계수(D^{Mⁿ⁺})와 분리인자(α_{Mⁿ⁺})을 계산한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 보는 바와 같이 안정도상수 크기^{66,69}에 따라 분포계수와 분리인자가 수지종류에 따라 N-Phenylaza-15-C-5, OenNen-H₄, OenNtn-H₄, OenNdien-H₄ 및 OdienNtn-H₄ 순

으로 증가하였다.

이같은 세 종류 금속이온이나 수지종류에 대해서 분포계수가 달라짐은 금속이온의 착체구조상의 안정성과 관련시켜 볼때 다른 금속이온에 비하여 UO₂²⁺ 이온의 크기가 알맞게 커서 수지내의 거대고리화합물의 공동에 끼어들어가 다른 금속이온보다 안정한 착물을 형성함으로 UO₂²⁺ 이온의 흡착성이 증가함을 알 수 있다. 그리고 본 실험에서 사용한 cryptand들은 아민계 화합물로 각 질소원자에 비공유전쌍을 가진다. 진한 질산용액중에서 이 비공유 전자쌍들은 쉽게 양성자화가 일어나 이 수지들은 음이온 교환수지로 행동하고 그 수지들은 UO₂²⁺의 음이온성 착물(UO₂(NO₃)₃⁻)을 선택적으로 흡착함을 알 수 있다.

이 연구는 1986~1987년도 과학재단 연구비의 일부지원으로 이루어졌으며 이에 감사말드린다.

인 용 문 헌

1. M. Haissinsky, "Nuclear chemistry and its Applications" Translated by D. G. Tuck, Addison-wesley publishing Co., New York, U. S. A., 14 (1964).
2. C. J. Rodden, "Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials," U. S. Atomic Energy Commission, McGraw-Hill Publishing Co., U. S. A., 1 (1963).
3. National Chemical Laboratory, DSTR, "The determination of Uranium and Thorium, JM stationery office, London, 1 (1963).
4. G. H. Morrison and H. Freiser, "solvent extraction on analytical chemistry," John Wiley and Sons, INC., New York, U. S. A., 1 (1957).
5. G. J. Boman and J. E. Rein, "Uranium", I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Theaties on Analytical Chemistry, part II, vol. 9, Interscience publishers, a division of John wiley and sons, Inc., New York, U. S. A., 188 (1962).
6. F. H. Burstall and R. A. Wolle, *Analyst*, **76**, 396 (1951).
7. N. F. Kember, *Analyst*, **77**, 78 (1952).
8. A. E. Williams, *Analyst*, **77**, 297 (1952).
9. F. W. F. Strelow and C. J. C. Bothma, *Anal. Chem.*, **39**, 595 (1967).

10. J. Korkisch, "Modern methods for the separation of rare metal ions", Pergmon press, New York, U.S.A., pp.28~196 (1969).
11. M. M. Khater and J. Korisch, *Talanta*, **18**, 1 001 (1971).
12. C. F. Triviso2no, "USACE report GAU-L-421", Goodyear Atomic Corporation, p.42 (1957).
13. R. Kunin, R. L. Gustafson, E. G. Isacoff and H. F. Filling E/MJ, p. 73 (1969).
14. R. B. King and P. R. Heokly, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
15. A. Cassol, A. Seminara and G. de Paoli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 1163 (1973).
16. R. M. Izatt, J. D. Lamb, J. J. Christemen and B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8344 (1977).
17. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
18. A. Sadakane, T. Iwachido and K. Toei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 60 (1975).
19. D. Sevdic and H. Meider, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1409 (1977).
20. R. B. King and P. R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
21. M. Igawa, K. Saito, J. Tsukamoto and M. Tanaka, *Anal. Chem.*, **53**, 1942 (1981).
22. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen-Tien and G. Scholten, *Talanta*, **27**, 107 (1980).
23. E. Blasius, K. P. Janzen, W. Adrian, W. Klein, H. Klotz, H. Luxenburger, E. Mernke, V. B. Nguyen, T. Nguyen-Tien, R. Rausch, J. Stockemer and A. Toussaint, *Talanta*, **27**, 127 (1980).
24. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen and G. Klautke, *J. Chromatogr.*, **96**, 89 (1974).
25. E. Blasius and P. G. Maurer, *J. Chromatogr.*, **125**, 511 (1976).
26. E. Blasius, K. P. Janzen, W. Adriane, G. Klautke, R. Lorscheider, P. G. Maurer, V. B. Nguyen, T. Nguyen, G. Scholten and J. Stockemer, *Z. Anal. Chem.*, **284**, 337 (1977).
27. E. Blasius, K. P. Janzen and W. Neumann, *Mikrochim. Acta*, 279 (1977).
28. E. Blasius, K. P. Janzen, H. Luxenburger, V. B. Nguyen, H. Klotz and J. Stockemer, *J. Chromatogr.*, **167**, 307 (1978).
29. E. Blasius, K. P. Janzen, W. Klein, H. Klotz, V. B. Nguyen-Tien, R. Pfeiffer, G. Scholten, H. Simon, H. Stockemer and A. Toussaint, *J. Chromatogr.*, **201**, 147 (1980).
30. E. Blasius and K. P. Janzen, *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 2115 (1982).
31. E. Blasius and P. G. Maurer, *Makromol. Chem.*, **178**, 649 (1977).
32. A. Cassol, A. Seminara and G. de Paoli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 1163 (1973).
33. R. B. King and P. R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
34. J. F. Desreux, A. Renard and G. Duyckaerts, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1587 (1977).
35. R. M. Izatt, J. D. Lamb, J. J. Christensen and B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8344 (1977).
36. J. C. G. Bunzil and D. Wessner, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1454 (1978).
37. M. Ciampolini, N. Nardi, R. Cini and S. Mangani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983 (1979).
38. J. D. J. Backer-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse and B. C. Schoop, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 774 (1979).
39. O. A. Gansow, D. J. Pruett and K. B. Triplett, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4408 (1979).
40. A. Seminara and A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta*, **39**, 6 (1980).
41. J. D. J. Backer-Dirks, J. E. Cooke, A. M. R. Galas, J. S. Ghotra, C. J. Gray, F. A. Hart and M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2191 (1980).
42. G. Bombieri, G. de Paoli and F. Benetollo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1417 (1980).
43. G. A. Catton, M. E. Harman, F. A. Hart, G. E. Hawkes and G. P. Moss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 181 (1978).
44. J. Massaux and J. F. Desreux, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2967 (1982).
45. R. Pizer and R. Selzer, *Inorg. Chem.*, **22**, 1359

- (1983).
46. R. M. Costes, G. Folcher, P. Plurien and P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 13 (1976).
47. R. M. Costes, G. Folcher, P. Plurien and P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 49 (1976).
48. J. Klimes, A. Knochel and G. Rudolph, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 45 (1977).
49. R. M. Costes, G. Folcher, N. Keller, P. Plurien and P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 469 (1975).
50. G. Bombieri, G. de Paoli, A. Cassol and A. Immirzi, *Inorg. Chim. Acta*, **18**, L23 (1976).
51. P. G. Eller and R. A. Penneman, *Inorg. Chem.*, **15**, 2439 (1976).
52. A. Seminara, G. Siracusa and A. Cassol, *Inorg. Chim. Acta*, **20**, 105 (1976).
53. P. Charpin, R. M. Costes, G. Folcher and P. Plurien, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 341 (1977).
54. D. L. Williams, L. E. Deacon and F. B. Be Craft, Report of Goodyear Atomic Corp., Picketon, Ohio, USA, GAT-T-2583 (1977).
55. D. L. Williams and L. E. Deacon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1079 (1977).
56. D. L. Tomaja, *Inorg. Chim. Acta*, **21**, L31 (1977).
57. G. Bombieri, G. de Paoli and A. Immirzi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 799 (1978).
58. G. Bombieri, G. de Paoli and A. Immirzi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1889 (1978).
59. L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.*, **19**, 3360 (1980).
60. L. C. Armstrong and L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.*, **14**, 1322 (1975).
61. L. D. Morse, W. T. Grundner and C. Calmon, *U. S. Pat.*, **3**, 627,708 (1971).
62. S. J. Kim, C. W. Nam and M. R. Suh, The 12th International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Abstract, 20p-19, 71 (1987).
63. G. D. Jones, *Indust. Eng. Chem.*, **44**, 2686 (1952).
64. E. Blausis, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen-Tien and G. Scholten, *Talanta*, **27**, 107 (1980).
65. J. H. Jung, Thesis for Degree of Master, Korea Univ, Seoul, Korea 1986.
66. K. R. Adam, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 4645 (1983).
67. G. Bombieri, G. de Paoli and A. Immirzi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 799 (1978).
68. M. Y. Suh, Thesis for Degree of PH. D., Korea Univ., Seoul, Korea 1985.