

Arsenazo I-XAD-2 킬레이트수지를 이용한 U(VI) 이온의 분리 및 농축에 관한 연구

이창현* · 이시은** · 임재희 · 엄태윤* · 김인환† · 강창희†† · 이 원

경희대학교 문리과대학 화학과

*한국원자력연구소 화학분석부

**영화 과학(주)

†대구대학교 사범대학 화학교육과

††제주대학교 자연대학 화학과

(1993. 10. 6. 접수)

A Study on the Sorption Behavior of U(VI) ion by Arsenazo I-XAD-2 Chelating Resin

Chang-Hun Lee*, Si-Eun Lee**, Jae-Hee Lim, Tae-Yoon Eom*, In-Whan Kim†, Chang-Hee Kang††, Won Lee

Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

**Youngwha Scientific, Co., LTD, Seoul 135-121, Korea

†Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyoungsan 713-714, Korea

††Department of Chemistry, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

(Received Oct. 6, 1993)

요약: Arsenazo I-XAD-2 킬레이트수지를 합성하고 이 수지에 대한 U(VI) 이온의 흡착 거동을 조사 검토하였다. 킬레이트수지는 Arsenazo I 킬레이트제와 Amberlite XAD-2의 디아조늄 짝지움 반응에 의해서 합성하였으며 원소 분석법과 적외선 분광법으로 확인하였다. U(VI) 이온 흡착의 최적 조건을 찾기 위해서 pH, U(VI) 이온농도와 진탕 시간에 관해서 조사하였다. U(VI) 이온에 대한 킬레이트수지의 전체 흡착능은 pH 4.0~4.5 범위에서 0.39mmol U(VI)/g resin이었고, pH값이 증가함에 따라 흡착능이 증가하였다. Arsenazo I-XAD-2 킬레이트 수지에 대한 U(VI) 이온의 흡착 메카니즘은 U(VI) 이온과 H⁺ 이온 사이의 경쟁반응임을 확인하였다.

킬럼법으로 구한 U(VI) 이온의 돌파점 부피와 전체 흡착능은 각각 600ml, 0.38mmol U(VI)/g resin이었다. 3M HNO₃와 3M Na₂CO₃의 탈착용액을 사용하여 구한 회수율은 90~96%였다. 따라서 본 연구에서는 합성한 Arsenazo I-XAD-2 킬레이트수지는 자연수 바닷물 중에 함유된 U(VI) 이온의 분리와 농축에 매우 유용함을 알았다.

Abstract: Some sorption behaviors of U(VI) ion on Arsenazo I-XAD-2 chelating resin were investigated. This chelating resin was synthesized by the diazonium coupling of Amberlite XAD-2 resin with Arsenazo I chelating reagent and characterized by elementary analysis method and IR spectrometry.

The optimum conditions for the sorption of U(VI) ion were examined with respect to pH, U(VI) ion concentration and shaking time. Total sorption capacity of this chelating resin

on U(VI) ion was 0.39 mmol U(VI) / g resin in the pH range of 4.0~4.5. This chelating resin was showed increased sorption capacity on the increased pH value. It was confirmed that sorption mechanism of U(VI) ion on the Arsenazo I-XAD-2 chelating resin was competition reaction between U(VI) ion and H⁺ ion.

Breakthrough volume and overall capacity of U(VI) ion measured by column were was 600 ml and 0.38 mmol U(VI) / g resin, respectively. The desorption of U(VI) ion was showed recovery of 90~96% using 3M HNO₃ and 3M Na₂CO₃ as a desorption solution.

The separation and concentration of U(VI) ion from natural water and sea water was performed successfully by Arsenazo I-XAD-2 chelating resin.

Key words : Arsenazo I-XAD-2, Chelating Resin

1. 서론

현재 국내외적으로 금속재료 등 각종 신소재 산업이 발달함에 따라 미량 또는 극미량의 금속원소를 정밀하고, 정확하게 정량할 수 있는 분석법의 개발은 금속재료의 품질관리 뿐만 아니라 금속처리공정에서 배출된 중금속의 환경오염 방지면에서 그 필요성이 더욱 크게 요구되고 있다.

각종 시료 중에 극미량으로 존재하는 금속이온을 분리하는 방법 중에서 킬레이트수지를 이용한 방법이 유용하게 이용되고 있다. 주로 불용성 탄화수소나 스티렌 디비닐벤젠 공중합체에 특정한 금속과 킬레이트를 형성하는 기능기를 화학결합시킨 것으로서 옥신-레졸치놀-포름알데히드수지^{1,2}, 폴리스티렌-아조-옥신형수지³ 및 아조-옥신형수지⁴ 등이 있다. Myasoedova⁵ 등은 일반 이온교환수지에 비해 킬레이트형수지가 금속이온과 더 강한 결합을 형성하는 동시에 더 높은 선택성을 가지며, 수지의 선택성이 금속이온의 크기, 하전량 등 물리적 성질보다 리간드의 성질에 더 의존하고 있음을 발견하였다. 뿐만 아니라, Chelex 100 또는 Dowex A-1이라는 상품명으로 시판되고 있는 iminodiacetate 기능을 갖고 있는 킬레이트수지는 산업폐수^{6,7} 및 해수^{8~12} 중의 중금속 회수 및 미량 원소 분석^{13~15}에 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 Chelex 100은 겔형으로서 흡착속도가 느린 단점을 가지고 있으므로, 표면적이 넓고 동공의 크기가 큰 macroporous iminodiacetic acid resin XE-318¹⁶이 개발되었다. 이 수지는 15개의 미량 금속이온을 정량적으로 농축시키는 데 이용되고 있다.

또한, Vernon^{17,18}들은 수용액 중의 V(V), Fe(III) 및

Hg(II)를 선택적으로 흡착시키기 위하여 폴리아크릴로니트릴로부터 히드록사민산기를 갖는 킬레이트수지를 합성하고 pH를 조절하여 Cu(II)로부터 Fe(III)를, Co(II)와 Ni(II)로부터 Cu(II)를 분리, 흡착시켰으며, 아미독신기를 갖는 Duolite Cs-346 킬레이트수지¹⁹를 이용하여 Fe(III)과 Cu(II)로부터 UO₂(II)를 각각 분리, 흡착시켰다. Fritz²⁰ 등은 다공성 고분자 수지인 XAD 4에 헥실티오글리콜산염기를 붙인 HTC-4 킬레이트수지를 합성하여 산성 용액에서 Ag(I), Hg(II), Bi(III) 및 Au(III)를 흡착시키고 회수하였다. 또한, 프로필렌디아민테트라아세트산기를 갖는 PPTA-4에 킬레이트수지로는 U(IV), Th(IV) 및 Zr(IV)을 선택적으로 흡착시켰고, Mn(II)을 Mg(II)과 Zn(II)으로부터 Cu(II)를 여러 가지 전이금속들로부터 분리하였다.²¹ Au(III)만의 선택적 흡착을 위하여 아민기기를 포함하는 킬레이트수지를 이용하였으며²², 그리고 티오글리콜산염기를 갖는 수지 또한 여러 가지 금속이온의 분리 및 회수 연구에 이용되었다.

본 연구에서는 방사성 폐기물 처리의 연구에 필수적인 자연수 중에 미량 함유되어 있는 우라늄을 농축, 분리하기 위하여 우라늄과 착물을 잘 형성하는 Arsenazo I, 즉 2-(2'-arsenophenylazo) chromotropic acid를 Amberlite XAD-2에 화학결합시켜 킬레이트수지를 합성하고 합성된 킬레이트수지에 대한 우라늄의 흡착에 미치는 여러 가지 실험 조건으로써 흡착평형 시간, 시료 용액의 농도와 pH 등의 영향을 검토한 다음 수지의 흡착능을 뱃치법으로 조사하였다. 또한 컬럼법에 의하여 수지에 흡착된 우라늄의 회수와 아울러 해수 및 자연수 중에서의 우라늄의 회수를 시도하였다.

2. 실험

2. 1. 측정 및 실험 기구

본 연구에서 U(VI)의 정량은 Milton Roy사제 Spectronic 1201 UV-VIS 분광광도계와 Jobin Yvon사의 JY-38 plus 원자방출 분광광도계를, 그리고 합성된 킬레이트수지의 구조 확인에는 Beckman IR-4230 적외선 분광광도계와 Perkin Elmer 240C Elemental Analyzer를 각각 사용하였다.

U(VI)을 Arsenazo I-XAD-2 킬레이트수지에 배치 방법으로 흡착시키는 실험에서 사용한 진탕기는 국제이화학 상사의 SH-SV형을 사용하였으며, 시료의 진탕 용기는 20ml polyethylene vial이었다.

또한, 용리법에 의한 U(VI)의 흡착, 분리 및 회수 실험에 사용한 컬럼은 teflon filter와 폴리에틸렌으로 만든 컬럼(I. D.:4mm, L:10cm)을 사용하였으며, U(VI)의 돌파점 부피(breakthrough volume)와 전체 흡착량(overall capacity) 및 탈착 조건을 알아보기 위한 실험에서는 용출액을 2ml/씩 분취하기 위해 Haake사의 LC-100 Fraction Collector를 사용하였다.

한편, 모든 실험에서 사용한 물의 정제에는 Milipore사의 Milli-Q/RO reagent water purification system이 이용되었으며, 사용한 모든 용기는 U(VI)이 용기에 흡착되는 것을 방지하기 위하여 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재질로 된 것을 사용하였다.

2. 2. 시약

킬레이트수지를 합성하기 위해 Aldrich사의 Amberlite XAD-2(20~60mesh)를 막자 사발에서 갈고, 습식법으로 100~200mesh 크기의 수지만을 분취하였다. 이를 5M NaOH, H₂O, 5M HCl, H₂O, dioxane, 아세트산, 에탄올 및 메탄올로 순서대로 씻고 60℃에서 감압 건조하여 사용하였다. 이 수지의 평균 동공의 크기와 표면적은 각각 90Å 및 330cm²/g이며, 80% 정도가 다리 결합된 것이다.

UO₃ 분말은 Spex사의 제품으로 600~700℃에서 5시간 이상 강열시키고 데시케이터에서 실온으로 냉각시킨 뒤 소량의 질산으로 녹이고 남아 있는 질산을 낮은 온도에서 서서히 제거한 후 증류수로 정량적으로 물혀 사용하였다.

Arsenazo I은 각각 Aldrich 사의 특급 시약을 정제

하지 않고 그대로 사용하였으며, 기타 모든 시약은 특급 또는 일급 시약을 사용하였다.

2. 3. 킬레이트수지의 합성

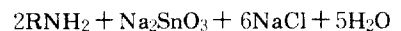
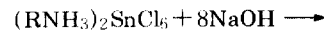
킬레이트수지의 합성은 Davis의 방법을 이용하여 합성하였으며, 그 방법은 다음과 같다.²⁴

2. 3. 1. Nitropolystyrene-DVB의 합성

정제한 amberlite XAD-2(100~200mesh) 5g을 클로로포름으로 1~2시간 팽윤시킨 후, 유리거르개를 사용하여 감압으로 걸렀다. 다음에 수지를 HNO₃ 10ml와 H₂SO₄ 25ml가 혼합되어 있는 둥근 플라스크에 1시간에 걸쳐 조금씩 가하면서 섞었다. 반응 온도는 60℃를 유지하였으며 이 온도에서 1시간 정도 더 섞은 후 실온으로 식힌 다음, 열음이 담겨 있는 비커에 서서히 옮기고 증류수로 중성이 될 때까지 씻은 후 오렌지색의 nitropolystyrene-DVB를 얻었다.

2. 3. 2. Aminopolystyrene-DVB의 합성

앞에서 얻어진 nitropolystyrene-DVB를 둥근 플라스크에 넣고 여기에 SnCl₂ 40g, 진한 HCl 45ml 및 C₂H₅OH 50ml를 넣은 후 10시간 동안 저어 주면서 환류시켰다. 이때 수지의 색은 반응이 진행됨에 따라 오렌지색에서 갈색으로 변하며 생성된 aminopolystyrene-DVB 주석 착물을 유리거르개를 사용하여 거르고 씻는 액(C₂H₅OH:HCl=50:45)으로 과량의 SnCl₂를 제거한 후 과량의 2M NaOH를 사용하여 다음과 같이 반응을 완결시켰다.



생성물을 증류수로 중성이 될 때까지 씻은 후 2M HCl, H₂O 및 CH₃OH의 순서로 씻어 암갈색의 aminopolystyrene-DVB를 60℃에서 2일간 감압 건조시키고, 밀봉하여 데시케이터에 보관하였다.

2. 3. 3. Polystyrene-DVB-diazonium chloride의 합성

앞에서 합성한 aminopolystyrene-DVB를 비커에 넣고 0℃에서 1M HCl과 1M NaNO₂를 1ml/씩 번갈아가며 방울방울 가하고 디아조화반응을 시켰으며, 반응 종결은 요오드-녹말 종이에 용액을 묻혔을 때 푸른색을 계속 유지하는 것으로 확인하였다. 얻어진 polystyrene-DVB-diazonium chloride를 유리거르개로

거르고 0℃로 냉각된 1% NaCl 용액으로 약 pH 4가 될 때까지 빠르게 씻어서 자색의 polystyrene-DVB-diazonium chloride를 얻었다.

2. 3. 4. Polystyrene-DVB-Arsenazo I의 합성

Polystyrene-DVB-diazonium chloride를 Arsenazo I 5.5g을 10% NaOH 100ml에 녹여 만든 용액에 30분에 걸쳐 조금씩 가해 주었다. 이때 용액은 0℃를 유지하도록 했으며, 수지를 다 첨가한 후 24시간 동안 섞어 주었다.

반응 후 거른 수지를 증류수로 씻은 후 0.1M HCl로 씻고 증류수로 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 씻은 후 60℃에서 감압 건조시켜 검은색의 polystyrene-DVB-Arsenazo I(Arsenazo I-XAD-2) 킬레이트수지를 얻었다.

2. 4. U(VI) 농도에 따른 흡착 특성

U(VI)이 가수분해되지 않는 pH 3.5 조건에서 10~2000ppm U(VI) 용액을 만들고 이를 20ml/씩 킬레이트수지가 30mg 들어 있는 폴리에틸렌 용기를 가하였다.

용기를 밀봉하고, 2시간 이상 진탕시킨 후 용액에 남아 있는 U(VI)의 농도를 ICP법으로 측정하였다.

2. 5. 돌파점 부피 및 전체 흡착량 측정

Arsenazo I-XAD-2 수지 200mg를 달아 teflon 재질의 거르개와 폴리에틸렌으로 만든 컬럼(I. D.:4mm, L:10cm)에 충전시킨 후, 0.01M CH₃COONa 완충 용액(pH 5.4)으로 pH 5.4가 될 때까지 흘려 주었다.

다음, 0.01M CH₃COONa 완충 용액으로 만든 20ppm U(VI) 용액을 0.5ml/min의 흐름 속도로 용리시키고 용출액을 2ml/씩 분취하여, UV-VIS 분광광도법으로 U(VI)의 농도를 측정하여 C/C₀값을 계산하였다. 여기에서 C는 용출액의 U(VI)의 농도이며, C₀는 모액의 U(VI)의 농도이다.

2. 6. 킬레이트수지에 흡착된 U(VI)의 탈착 조건

폴리에틸렌 컬럼에 Arsenazo I-XAD-2 수지 200mg를 달아 충전시키고 0.01M CH₃COONa 완충 용액(pH 5.4)으로 만든 U(VI) 20ppm 용액 10ml/를 용리시킨 후 5ml/의 CH₃COONa 완충 용액으로 씻어 주었다.

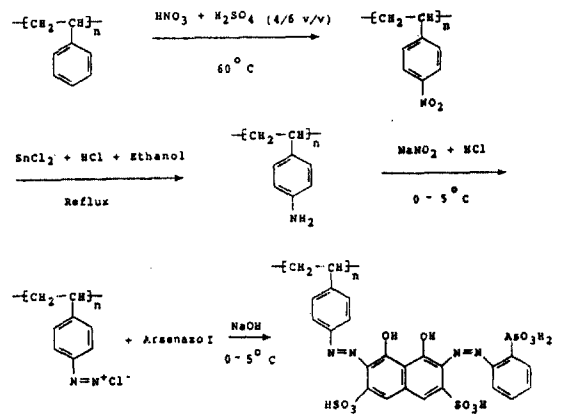
다음, 탈착 용액으로서 3M HNO₃ 및 3M Na₂CO₃ 용액을 3ml/min의 흐름 속도로 용리시켜 용출액을

2ml/씩 분취하고 UV-VIS 분광광도법으로 U(VI)을 정량하여 회수율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 킬레이트수지의 합성

본 연구에서 킬레이트수지는 polystyrene-DVB copolymer인 Amberlite XAD-2를 디아조화시킨 후 친전자성 방향족 치환반응에 의한 Arsenazo I과의 디아조늄 짝지음 반응으로 합성하였으며, 합성 경로는 다음과 같다.



각 단계별 생성물의 구조는 적외선 분광광도법으로 확인하였으며, 중요한 흡수띠를 Table 1에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 첫번째 단계에서 생성된 nitropolystyrene-DVB의 IR 스펙트럼으로부터 1520 cm⁻¹과 1340cm⁻¹에서 각각 -NO₂기의 비대칭 및 대칭 신축 진동에 의한 흡수띠가 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 두번째 단계에서 생성된 aminopolystyrene-DVB의 IR 스펙트럼에서는 3450cm⁻¹과 1635cm⁻¹ 흡수띠로부터 -NH₂기의 신축 진동과 굽힘 진동을 확인할 수 있었다.

다음, 최종 생성물인 polystyrene-DVB-Arsenazo I의 경우는 -NH₂ 흡수띠의 세기가 감소하는 반면 3500cm⁻¹과 1050cm⁻¹에서 나타나는 Arsenazo I 특성 흡수띠로부터 Arsenazo I이 수지메트릭스에 결합되어 있음을 확인할 수 있다.

그리고 aminopolystyrene-DVB의 합성효율은 Ficken과 Lane의 방법에 따라 과염소산을 사용하여 비수

용액 적정법으로 -NH₂기를 정량하여²⁵ 구한 결과 Table 1과 같이 3.75mmol NH₂/g resin이었다. 또한 킬레이트수지인 polystyrene-DVB-Arsenazo I의 합성효율은 수지를 습식분해시켜 킬레이트시약의 구성 원소인 As의 함량을 유도결합 플라즈마 원자방출분광법으로 정량하여 구하였는데, 1.07mmol/g resin 이었다.

그리고 착물 형성에 관여하는 Arsenazo I의 작용기 (functional analytical group)는 다음과 같다.

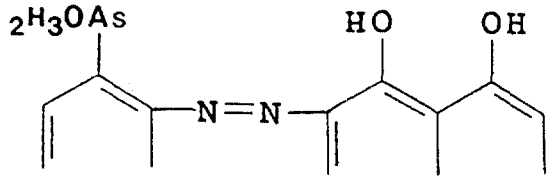
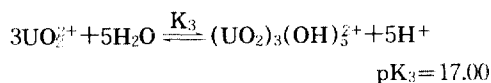
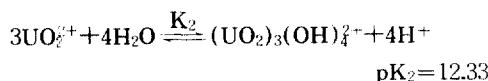
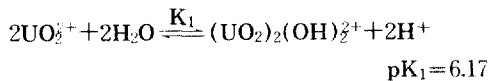


Table 1. Characterization of NO₂-XAD-2, NH₂-XAD-2 and Arsenazo I-XAD-2

	IR spectra (cm ⁻¹)	Capacity of functional group (mmol/g resin)
NO ₂ -XAD-2	1540 1350	--
NH ₂ -XAD-2	3450 1635	3.75*
Arsenazo I-XAD-2	3500 1050	1.07

*Non-aqueous titration method

한편, 킬레이트수지에 의한 U(VI) 이온의 흡착은 킬레이트 시약인 Arsenazo I과 수용액 중의 U(VI) 이온 사이의 킬레이트 형성에 의한다. 금속-Arsenazo I 킬레이트에 대해 고찰해 보면, 일반적으로 2+와 3+의 양이온들을 형성하는 원소들은 Arsenazo I과 1:1의 몰비로 킬레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다. U(VI)은 수용액 중에서 다음과 같은 평형을 이루고 있으며 Arsenazo I과는 1:1 착물을 형성한다.



금속의 종류와 하전량에 따라 금속 이온과 배위 결합을 형성하는 원자단이 달라지는데, U(VI)을 포함하는 대부분의 금속이온은 AsO₃H₂, N=N 및 OH기와 배위 공유결합을 형성한다. 이때, 중요 역할을 담당하는 부분은 Me-N 배위결합으로써, 이 결합으로 생기는 2개의 육탄소고리로 인해 구조의 안정성이 증가된다.²⁶

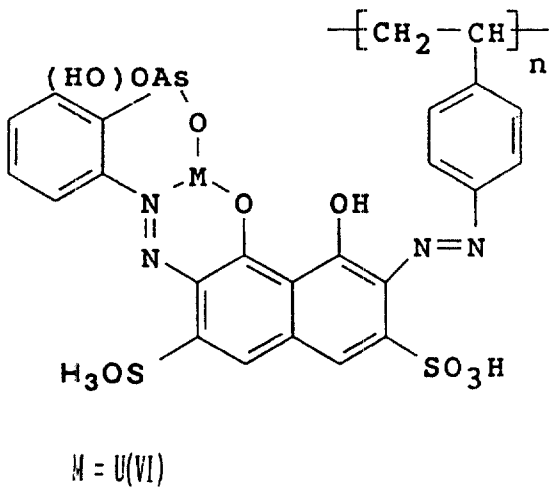
한편, O. P. Shvovva²⁷ 등은 킬레이트수지의 이온 형태가 용액의 pH에 따라 달라짐을 제시하였다. 즉, polyarsenazo의 산으로 작용하는 특성은 -SO₃H, -AsO₃H₂, -OH 기능기에 기인한다. 이들 각 기능기의 해리상수(pKa)는 다른 값을 가지므로 매질 용액의 산도에 따라 킬레이트수지 이온은 여러 가지 화학종을 나타내게 된다. -SO₃H, -AsO₃H₂, -OH의 해리상수는 각각 2.9, 6.9, 8.9, 9.8이며, 각 기능기의 해리상수의 크기는 다음의 변형된 Henderson-Hasselbach 식에 의해 예측할 수 있다.

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log(\alpha / 1 - \alpha)$$

여기서, α는 각 기능기의 해리도를 나타낸다. 이때 2개의 -OH기 중 하나는 센 알칼리성에서 해리되므로 측정할 수가 없다. 따라서 원래의 수지이온의 화학종을 H₃L이라고 하면, 센 산성에서는 H₅L이 주된 이온 형태이며 pH 2 이상에서는 2개의 -SO₃H기의 H⁺가 해리되기 시작하여 H₃L²⁻를 생성하게 된다. pH 5 이상의 약산성에서는 -AsO₃H₂기에서 H⁺가 떨어져 나간 H₂L³⁻가 H₃L²⁻와 공존하며, pH 7 이상의 알칼리성에서는 H₂L³⁻와 함께 -AsO₃H기의 H⁺가 해리된 HL⁴⁻로 존재한다. 또한, pH 8 이상의 센 알칼리성에는 -OH기의 H⁺가 해리되기 시작하여 킬레이트수지는 HL⁴⁻ 및 L⁵⁻형태로 존재하게 될 것이다. 이때 U(VI)과의 킬

레이트 형성에 주로 참여하는 킬레이트수지 이온의 화학종은 pH 5 이상에서 존재하는 H_2L^{3-} 이온 종이라고 생각한다.

따라서 본 연구에서의 U(VI)과 킬레이트수지간의 킬레이트 형성반응과 생성된 킬레이트의 구조는 pH 5의 약산성 매질에서 다음과 같을 것으로 생각된다.



3. 2. 킬레이트수지에 대한 U(VI)의 흡착

3. 2. 1. 흡착 평형 시간의 영향

수지가 갖추어야 할 조건 중의 하나는 빠른 흡착 평형에 도달하는 것이다. 본 실험의 결과는 Fig. 1과 Table 2에서 보는 바와 같이 모든 농도의 시료 용액은 40분이 지나면 흡착 평형에 거의 도달함을 알 수 있다.

따라서 이 수지를 크로마토그래피에 적용하는 데 있어 수지의 평형문제는 큰 지장이 없으리라 생각된다. 그러나 본 연구에서는 시료가 충분히 흡착 평형에 도달할 수 있도록 진탕 시간을 2시간 이상으로 하였다.

3. 2. 2. 시료 용액의 pH의 영향

Arsenazo I-XAD-2 수지의 작용기인 Arsenazo I은 약한 산이므로 산성 용액에서는 양성자화되어 다른 양이온을 흡착하기 어렵다. 그러므로 수지에 대한 UO_2^{2+} 의 흡착 가능한 pH 영역을 확인하기 위하여 벡치법으로 pH 1~6 범위에서 변화에 따른 UO_2^{2+} 의 흡착 특성을 조사하여 Fig. 2 및 Table 3에 각각 나타내었다.

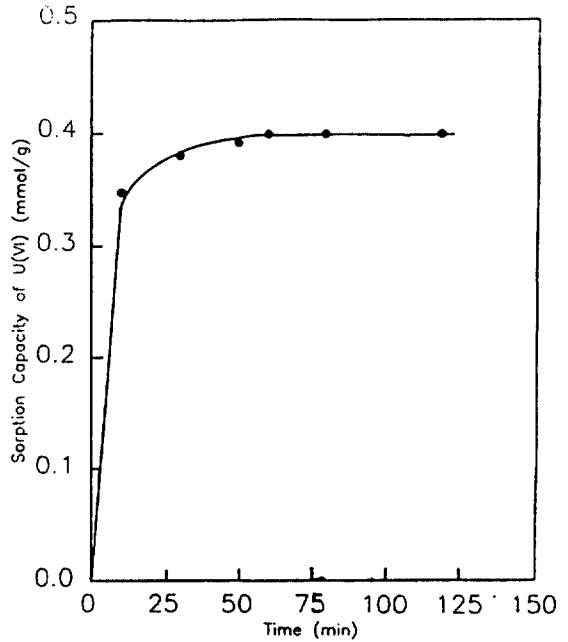


Fig. 1. Sorption Capacity of U(VI) Ion vs. Equilibrium Time

U(VI) solution : 1000 ppm

Resin taken : 30 mg, pH : 4.0

Table 2. Sorption capacity of U(VI) ion vs. equilibrium time

Shaking time (min.)	Sorption capacity (mmol/g resin)	Sorption percent (%)
0	0.100	10.1
10	0.360	37.5
30	0.370	38.4
50	0.380	39.2
600 over	0.400	41.5

U(VI) solution : 100ppm

Resin taken : 30 mg, pH : 4.0

결과에서 보는 바와 같이 일반적으로 킬레이트의 형성에서와 같이 용액의 pH가 증가할수록 흡착량이 증가함을 볼 수 있으며, pH 4~5 범위에서 UO_2^{2+} -Arsenazo I 킬레이트가 가장 잘 형성되는 것을 확인할 수 있다.

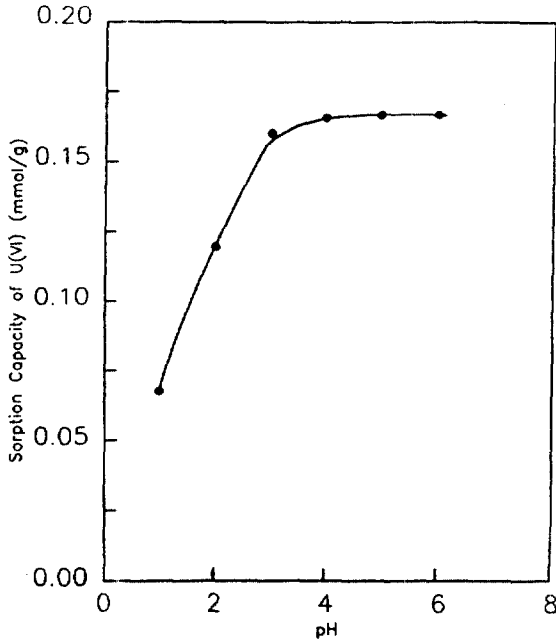


Fig. 2. Effect of pH on Sorption of U(VI) Ion
 U(VI) solution : 10 ppm
 Shaking time : 2 hr., Resin taken : 30 mg

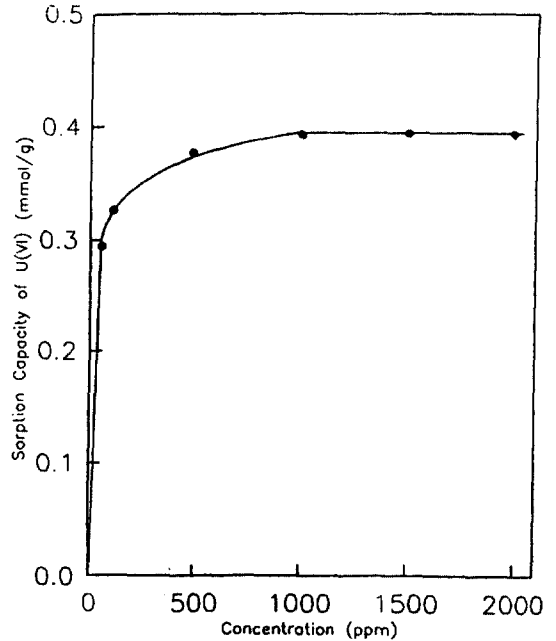


Fig. 3. Total Sorption Capacity of U(VI) Ion
 Shaking time : 2 hr.
 Resin taken : 30 mg, pH : 3.5

Table 3. Effect of pH on sorption of U(VI)ion

pH	Sorption capacity (mmol/g resin)	Sorption percent (%)
1	0.067	4.2
2	0.120	70.1
3	0.160	98.6
4	0.165	99.3
5	0.166	99.6
6	0.166	99.6

U(VI) solution : 10 ppm
 Shaking time : 2 hr.
 Resin taken : 30 mg

Table 4. Total sorption capacity of U(VI) ion

Concentration Added (ppm)	Sorption capacity (mmol/g resin)	Sorption percent (%)
10	0.051	84.3
50	0.295	80.2
100	0.325	63.4
500	0.375	14.5
1000	0.395	10.7
1500	0.385	6.8
2000	0.395	3.6

Shaking time : 2 hr.
 Resin taken : 30 mg, pH : 3.5

3. 2. 3. 시료 용액의 농도의 영향

합성된 킬레이트수지의 최대 흡착량을 알아보기 위하여, U(VI) 용액의 농도를 10ppm에서 2000ppm까지 단계적으로 변화시키면서 흡착량을 조사하였다.

Fig. 3 및 Table 4에서 보는 바와 같이 U(VI) 1000ppm 이상에서는 흡착량이 수지 1g당 0.39mmol U(VI)의 일정한 값을 나타내는데, 이는 외부 용액의 U(VI) 농도가 높을수록 U(VI) 이온이 수지 안쪽으로

확산되는 속도가 증가하기 때문이다. 따라서 수지의 최대 흡착량, 즉 수지의 겉보기 용량(apparent capacity)은 0.39mmol U(VI)/g resin이었다.

3. 3. U(VI)의 돌파점 부피 및 전체 흡착량

앞서 बै치법으로 조사한 Arsenazo I XAD 2 킬레이트수지의 흡착 특성으로부터 크로마토그래피에의 응용이 가능함을 알 수 있었다. 따라서 이를 크로마토그래피에 적용하기 위해서 돌파점 부피 및 전체 흡착량을 측정하였다.

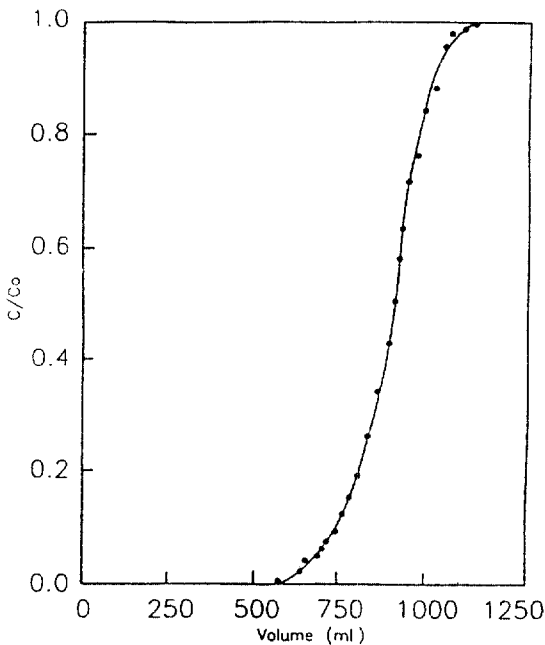


Fig. 4. Breakthrough Curve for U(VI) Ion
U(VI) solution : 20 ppm
Flow rate : 0.5 ml/min., pH : 3.5

결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 U(VI)이 처음 검출되는 점에서의 부피, 즉 돌파점 부피는 약 600ml이었으며, 전체 흡착량, 즉 C/C_0 값이 0.5가 되는 점에서의 U(VI)의 흡착량은 0.38mmol U(VI)/g resin이었다. 이 결과는 최대 흡착량이 0.39 mmol U(VI)/g resin인 것과 거의 유사하였으며, 이 컬럼을 사용하면 20ppm의 U(VI) 용액을 600ml까지 처리할 수 있음을 볼 수 있었다. 또한, 돌파점 곡선(breakthrough curve)

의 기울기가 큼으로부터 본 컬럼은 U(VI)의 농축 및 회수에 효율적임을 알 수 있었다.

3. 4. 킬레이트수지에 흡착된 U(VI)의 회수

Arsenazo I XAD-2 킬레이트수지에 흡착된 U(VI)을 회수하려면, 수지와 U(VI)이 킬레이트를 잘 형성하지 않도록 산성 용액이나 U(VI)과 착물을 잘 형성하는 음이온을 함유하는 용액을 흘려 주면 된다.

본 실험에서는 산성 용액으로 3M HNO₃ 용액을, U(VI)과 착물을 잘 형성하는 탄산 용액으로는 3M Na₂CO₃ 용액을 각각 사용하였는데, 그 결과 Fig. 5과 6에서 보는 바와 같이 U(VI) 20ppm (8.4×10^{-4} mmol)을 정량적으로 회수하는 데 3M HNO₃의 경우는 100ml, 3M Na₂CO₃의 경우는 55ml가 각각 필요하였다. 그리고 꼬리끼기 현상도 Na₂CO₃의 경우가 HNO₃보다 적어서 3M Na₂CO₃ 용액이 더 우수한 탈착 효능을 보인다고 생각된다. 한편, 회수율은 Table 5에서 보는 바와 같이 두 탈착 용액의 경우 모두 95% 이상의 좋은 회수율을 보였다.

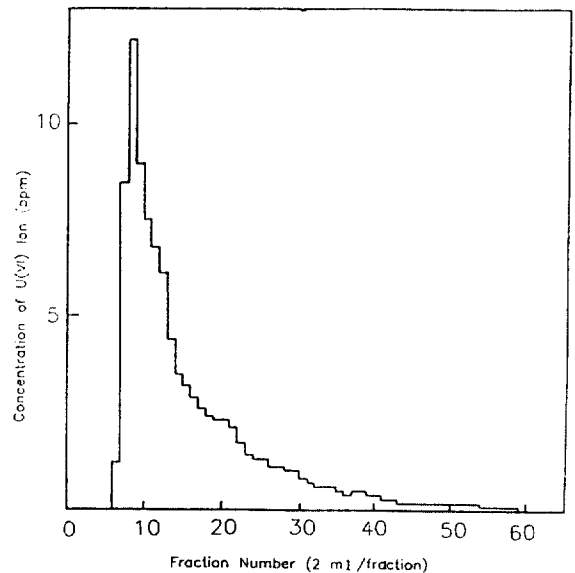


Fig. 5. Desorption Curve of U(VI) Ion
U(VI) solution : 20 ppm
Desorption solution : 3M HNO₃
Flow rate : 3 ml/min., pH : 5.4

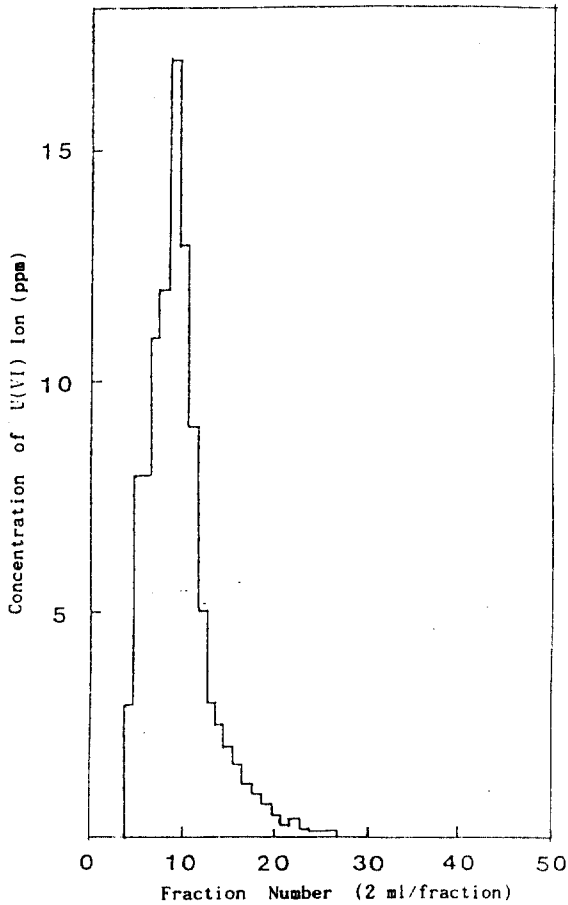


Fig. 6. Desorption Curve of U(VI) Ion
 U(VI) solution : 20 ppm
 Desorption solution : 3M H₂CO₃
 Flow rate : 3 ml/min., pH : 5.4

Table 5. Recovery percent of U(VI) ion

Desorption solution	Amount, Added (μg)	Amount, Found (μg)	Recovery (%)
3M HNO ₃	200	190	95.0
3M Na ₂ CO ₃	200	193	96.5

Flow rate : 3 ml/min., pH : 5.4

3. 5. 킬레이트수지의 응용성

3. 5. 1. 해수 중에서의 U(VI)의 흡착성

본 연구에서 합성한 킬레이트수지의 응용성을 검토하기 위해, 미량의 우라늄을 함유하는 해수를 만들어 U(VI)의 흡착량의 변화를 측정하였다.

Table 6에서 보는 바와 같이 NaCl 함량이 증가하여도 U(VI)의 흡착량은 거의 일정한 값을 나타내고 있으므로, 해수 중의 U(VI) 함량 분석에도 Arsenazo I-XAD-2 킬레이트수지를 이용할 수 있다고 생각된다.

Table 6. Sorption capacity mmol of U(VI) ion in sea water

NaCl concentration (%)	U(VI) concentration (ppm)		
	1	10	50
1	0.020	0.160	0.390
10	0.020	0.160	0.390
20	0.018	0.155	0.385

Resin taken : 30 mg

Shaking time : 2 hr., pH : 5.0

3. 5. 2. 자연수 중의 U(VI)의 회수

자연수 중에 함유되어 있는 미량의 U(VI)을 회수하기 위해 탈착 용액으로 앞서의 U(VI) 회수실험에서 좋은 결과를 보였던 3M Na₂CO₃ 용액을 사용하여 컬럼법으로 실험한 결과, Table 7에서 보는 바와 같이 90~95%의 높은 회수율을 보여 주고 있다.

Table 7. Recovery percent of U(VI) ion in natural water

Amount, Added (μg)	Amount, Found (μg)	Recovery (%)
0.1	0.090	90.0
1.0	0.950	95.0
10.0	9.150	91.5

Desorption solution : 3M Na₂CO₃

Resin taken : 200 mg

Flow rate : 3 ml/min., pH : 5.4

따라서 자연수 중에 함유된 극미량의 U(VI)도 탈착 용액을 잘 선택한다면 Arsenazo I XAD-2 킬레이트

수지를 이용하여 분석이 가능하다고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 킬레이트제로서 Arsenazo I을 Amberlite XAD-2에 화학결합시켜 합성한 킬레이트 수지를 이용하여 수용액에 존재하는 미량의 U(VI) 이온을 흡착시키고 분리, 회수하기 위한 최적 조건을 조사, 검토한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 배치법으로 U(VI) 이온이 킬레이트수지에 대해 흡착 평형을 이루는 데 필요한 진탕 시간을 측정할 결과, 40분 이상이면 평형에 도달하였다.

2. U(VI) 이온 용액의 농도가 증가할수록 흡착량은 증가하는데, 1000ppm 이상에서는 0.39mmol U(VI)/g resin의 일정한 흡착량을 나타내었다. 따라서 킬레이트 수지의 최대 흡착량은 수지 1g당 0.39mmol U(VI)이었다.

3. 킬레이트수지에 대한 U(VI) 이온의 흡착 메카니즘은 U(VI) 이온과 용액 내의 수소이온과의 경쟁반응임을 확인할 수 있었다. 즉, pH가 증가함에 따라 흡착량도 증가하였으며 pH 5 이상에서는 일정한 흡착량을 나타내었다. 따라서 킬레이트수지는 수용액의 염기도가 증가할수록 수지의 작용기인 $-AsO_3H_2$ 기의 H⁺가 해리되어 U(VI) 이온의 흡착을 용이하게 해준다는 것을 알 수 있었다.

4. U(VI)의 돌파점 부피와 전체 흡착량은 각각 600ml와 0.38mmol U(VI)/g resin이었으며, 이 값은 최대 흡착량이 0.39mmol U(VI)/g resin인 것과 비슷한 결과를 얻었다.

5. U(VI) 이온을 킬레이트수지에 흡착시킨 후 회수하는 실험은 U(VI)과 수지가 킬레이트 형성을 하지 않는 영역으로 용리액의 pH를 낮추어 주거나 U(VI)과 착물을 잘 형성하는 음이온을 함유하는 용액을 흘려 줌으로써 가능하였으며, 탈착 용액으로는 3M HNO₃과 3M Na₂CO₃를 사용하였다. 그 결과, 두 경우 모두 90~95%의 높은 회수율을 보였으며 3M Na₂CO₃가 3M HNO₃에 비해 적은 용량이 소모되었다. 이러한 결과로부터 3M HNO₃에 비해 3M Na₂CO₃가 더 우수한 탈착 용액임을 알 수 있었다.

6. 해수 중에서의 킬레이트수지에 대한 U(VI)의 흡착량은 해수 중의 NaCl 함량과는 무관하였다.

7. 자연수 중에 포함되어 있는 미량의 U(VI)을 킬레이트수지에 흡착시킨 후 3M Na₂CO₃ 용액으로 회수를 시도한 결과 3회의 실험에서 모두 90% 이상의 비교적 높은 회수율을 보였다.

참고문헌

1. R. C. De Geiso, L. G. Donaruma and E. A. Tomic, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 411(1965).
2. L. D. Pennington and M. B. Williams, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 759(1959).
3. R. V. Davies, J. Kennedy, E. S. Lane and J. L. Williams, *J. Appl. Chem.*, 368(1959).
4. J. R. Parrish, *Chem. Ind.*, 386(1955).
5. G. V. Myasoedova, O. P. Eliseeva and S. B. Savvin, *J. Anal. Chem.*, **26**, 1939(1971).
6. B. Holynska, *Radiochem. Radioanal. Letters.*, **17**, 313(1974).
7. D. G. Bieckler, *Anal. Chem.*, **37**, 1054(1965).
8. H. L. Windom and R. G. Smith, *Deep Sea Research.*, **19**, 727(1972).
9. J. P. Riley and D. Taylor, *Anal. Chim. Acta*, **41**, 175(1968).
10. A. D. Matthews and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 287(1970).
11. M. G. Lai and H. A. Goya, *Chem. Abstr.*, **68**, 15986(1968).
12. R. Chester and J. H. Stoner, *Mar. Chem.*, **44**, 607(1972).
13. D. E. Leyden and R. E. Channell, *Anal. Chem.*, **44**, 607(1972).
14. D. E. Leyden and A. L. Underwood, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2093(1964).
15. R. Turse and W. Riemann(III), *J. Phys. Chem.*, **65**, 1821(1961).
16. M. T. Yschetter, ERDA, Iowa State University, unpublished work, (1975).
17. F. Vernon and H. Eccles, *Anal. Chem. Acta*, **83**, 178(1976).
18. F. Vernon and H. Eccles, *ibid.*, **83**, 178(1976).
19. F. Vernon and T. W. Kyffin, *ibid.*, **94**, 317(1977).
20. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48**, 1117(1976).
21. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *ibid.*, **49**, 418(1977).
22. G. M. Orf and J. S. Fritz, *ibid.*, **50**, 1328(1978).
23. R. J. Phillips and J. S. Fritz, *ibid.*, **50**, 1504(1978).

24. R. V. Davies, J. Kennedy, E. S. Lane and J. L. Williams, *J. Appl. Chem.*, **9**, 368(1959).
25. G. E. Ficken and E. S. Lane, *Analytica. Chemica. Acta.*, **16**, 207(1957).
26. S. B. Savvin, *Talanta.*, **8**, 673(1963).
27. O. P. Shvoeva, A. M. Sorochan, S. B. Savvin and G. V. Myasoedova, *J. Anal. Chem.*, **35**, 714(1980).