

아자크라운 이온교환체에 의한 리튬 동위원소의 농축

金東洎 · 全永信[†] · 朴性業 · 鄭榮奎 · 徐武烈[†] · 趙禎秀[†]

충북대학교 자연과학대학 화학과

[†]한국원자력연구소 분석화학연구실

(1994. 6. 27 접수)

Enrichment of Lithium Isotopes with Azacrown Ion Exchanger

Dong Won Kim, Young Shin Jeon[†], Sung Up Park,
Young Kyu Jeong, Moo Yul Suh[†], and Ki Soo Joe[†]

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

[†]Division of Chemical Analysis, Korea Atomic Energy Research Institute,

Daejeon 305-606, Korea

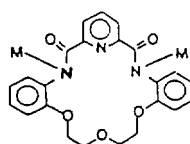
(Received June 27, 1994)

이온교환 수지에 의한 동위원소의 분리는 1938년 Taylor와 Urey¹에 의하여 최초로 이루어졌다. 그들은 이온교환 칼럼에 제올라이트를 채우고, 적당한 용리액을 사용하여 리튬 동위원소를 분리하였다. 또한 그들은 이 실험에서 ⁶Li가 제올라이트상에 농축되고, 같은 시간에 무거운 ⁷Li는 용리상에 모인다는 사실을 발견하였다. 그 후로, Lee 및 그 외의 많은 과학자들이, 코발트, 마그네슘, 우라늄, 칼슘 및 스트론튬 등의 동위원소를 이온교환 수지를 사용하여 분리하였다²⁻⁸. Hagiwara와 Takakura⁹는 Dowex 50W-X12와 Diaion SK 및 PK 이온교환 수지를 사용하여 리튬 동위원소를 분리하였다. 그들은 LiCl을 이온교환 수지에 흡착시킨 다음, 아세트산 칼슘을 용리액으로 용리하였다.

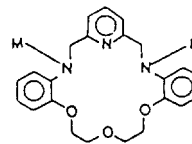
한편, 크라운 에테르와 크립탄드 등을 pendant group으로 폴리머 사슬의 골격에 결합시킨 이온교환 수지를 합성하여, 이를 이용한 예는 많다. Blasius 및 Kimura 등은 이를 양이온의 분리에¹⁰⁻¹², Heumann 및 Kim 등은 동위원소의 농축^{13,14}에 그리고 Montanari 등은 이것을 촉매로¹⁵ 사용하고 있다. 그리고 Kim¹⁴⁻²⁰ 등은 이온교환 수지를 사용하여, 우라늄, 붕소 및 리튬의 동위원소를 분리한 바 있다. 특히 monobenzo-15-crown-5 수지를 합성하여¹⁴, 이것을 가지고 리튬 동위원소를 분리한 결과, 분리

인자의 값은 1.053 ± 0.005 로써 비교적 크게 나타났다.

본 연구에서는 본 연구팀에 의하여 최초로 합성되어 보고된²¹ 바 있는 이온교환 수지, [(4,5):(13,14)-Dibenzo-6,9,12-trioxa-3,15,21-triazabicyclo[15.3.1]heneicosane-1(21),17,19-triene-2,16 dione ion exchanger] (I)과 [(4,5):(13,14)-Dibenzo-6,9,12-trioxa-3,15,21-triazabicyclo[15.3.1]heneicosane-(1,17,19)(18,20,21)triene ion exchanger] (II)를 사용하여 리튬 동위원소를 분리하였다. 새로운 (I) 및 (II) 이온교환 수지는²¹, 본 연구진이 합성한 것이다. 두 리간드의 구조를 다음에 나타내었다.



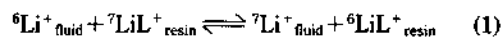
(I)



(II)

용매로 사용한 acetonitrile, methanol 및 dimethylsulfoxide 등은 모두 분석급 시약들로서, Merck, Sigma사 제품이였다. 그리고 LiCl은 Merck사 p.a.였다. 리튬의 정량분석에는 Hitachi사의 Polarized Zeeman 원자흡수분광기, Z-2000을 이용하였다. 칼럼 크로마토그래피는 다음과 같이 하였다. 먼저 각

각의 용매속에 (I)과 (II) 양이온교환 수지를 각각 넣어 현탁시킨(slurried) 후, 이것을 내부 반경 6 mm, 높이 250 mm인 불-자켓 유리 칼럼에 채웠다. 그리고 칼럼의 온도는 순환수조, HAAKE A-80으로 20°C 가 유지되도록 하였다. 시료 용액으로서의 LiCl 용액의 농도는 $1.0 \times 10^{-3} M$ 이었으며, 리튬의 시료용액을 칼럼의 상부에 통과시켰다. 유속은 정밀 잠금장치를 사용하여 1방울/15초로 유지하였다. 그런 다음, 용출액을 40방울 씩 자동 분별수집기로 분별하여 모았다. 리튬의 질량분석은 열이온화 질량분석기, Finnigan MAT 262로 하였다. 폴리머가 결합된 리간드를 포함하고 있는 (I) 및 (II) 이온교환 수지에 대한 리튬의 동위원소, ${}^6\text{Li}$ 및 ${}^7\text{Li}$ 의 화학적 교환 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 L_{resin} 은 (I) 및 (II)와 같은 이온교환 수지의 리간드를 나타낸다. 방정식 (1)에 따르면, 무거운 동위원소 ${}^7\text{Li}$ 은 유체상에 농축된다는 것을 알 수 있다. 분리 인자는 Jepson의 방법에 따라 구하였다²². (I) 및 (II) 이온교환 수지를 사용하여 리튬 동위원소를 농축한 결과가 Table 1에 나타나 있다.

Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 같은 조건하에서는 리튬 동위원소의 분리 인자가, (I) 이온교환 수지를 사용할 때와, (II) 이온교환 수지를 사용할 때, 거의 비슷하다는 것을 알 수 있다. 그리고 같은 조건하에서는 분리 인자가 용매의 종류에 크게 영향을 받는다는 사실을 알 수 있다.

용매의 종류에 따른 분리 인자의 증가는 dimethylsulfoxide < methanol < acetonitrile의 순서에 따랐다. 따라서 분리 인자의 값은 (I) 및 (II)의 ligand conformation에 거의 영향을 받지 않지만, 용매의 종류에는 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. Jepson과 Carins²³는 크립탄드를 사용하여 용매 추출로 1.026 ~ 1.041의 리튬 동위원소 분리 인자값을 얻었다. 이것은 본 연구진이 얻은 값과 거의 같다. 그러나 본 연구진은 칼럼 크로마토그래피로 분리한 것이다. 본 연구결과는 Jepson 등²³의 결과에 비하여 거의 같거나 조금 작았다. 그러나 Fujine 및 그의 공동연구자들이²⁴⁻²⁷ 얻은 값, 1.001 ~ 1.005나, Oi 등²⁸이 얻은 분리 인자의 값, 1.00089 ~ 1.00171 보다는 항

Table 1. Lithium isotope separation factors for the different resins and solvents

Solvent	Separation (I)	Factor ^a (II)
Acetonitrile	1.034	1.036
Methanol	1.022	1.022
Dimethylsulfoxide	1.016	1.017

^aDeviation: ± 0.002 from 3 runs.

상된 것이다. 본 실험에서는 ${}^6\text{Li}$ 는 이온교환 수지상에 농축되었고, ${}^7\text{Li}$ 는 유체상에 농축되었다. 이와 같은 사실은 Kim^{14,18-20} 등의 결과와 일치하는 것이고, Oi 등²⁸의 결과와는 반대되는 것이다. 용매인 acetonitrile, methanol 및 dimethylsulfoxide의 donicity는 각각 14.1, 19.0 및 29.8이다²⁹. 그리고 Shamspur 등³⁰에 의하면, 거대고리 리간드와 금속 이온들 사이의 착물형성은 용매의 donicity가 작을 수록 강하다. 그러므로 dimethylsulfoxide < methanol < acetonitrile의 순으로 리튬 이온의 이온교환 수지에 대한 흡착력은 증가할 것이다. 이것은 분리 인자의 크기의 순서와 같다. 따라서 분리 인자의 크기는 리튬 이온의 흡착력에 비례함을 알 수 있다. 그리고 리튬 동위원소 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 의 이온 반경 차는 $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 이다³¹. 따라서 ${}^6\text{Li}$ 이온보다 ${}^7\text{Li}$ 이온이 더 잘 용매화될 것이다. 이런 이유 때문에 ${}^7\text{Li}$ 가 유체상에 농축되리라 여겨진다.

본 연구는 1993년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-93-321)로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

인 용 문 헌

1. Taylor, J.; Urey, H. C. *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 429.
2. Heumann, K. G. *Z. Naturforsch.* **1972**, *27b*, 492.
3. Lee, D. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 161.
4. Sakuma, Y.; Okamoto, M.; Kakihana, H. *J. Nucl. Sci. Tech.* **1981**, *18*, 793.
5. Ciric, M. *Energie Nucleaire* **1954**, *10*, 376.
6. Heumann, K. G.; Hoffmann, R.; Lyecke, W. *Z. Naturforsch.* **1975**, *30b*, 478.
7. Lindner, R. *Z. Naturforsch.* **1954**, *9a*, 798.
8. Oi, T.; Ogino, H.; Hosoe, M.; Kakihana, H. *Separ. Sci. Technol.* **1992**, *27*, 631.

9. Hagiwara, Z.; Takakura, Y. *Recent Develop. Mass Spectr.* **1969**, 383.
10. Blasius, E.; Adrian, W.; Janzen, K. P.; Klauttke, G. *J. Chromatog.* **1974**, 96, 89.
11. Blasius, E.; Janzen, K. P.; Nguyen, V. B.; Nguyen, T.; Nguen-Tien, T.; Raush, R.; Stockemer, J.; Toussiant, A. *Talanta* **1980**, 27, 127.
12. Kimura, K.; Nakajima, M.; Shono, T. *Anal. Lett., Part A* **1980**, 13, 741.
13. Heumann, K. G.; Schiefer, H. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 406.
14. Kim, D. W.; Jeon, Y. S.; Eom, T. Y.; Suh, M. Y.; Lee, C. H. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, 150, 417.
15. Montanari, F.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2125.
16. Kim, D. W. *J. Kor. Chem. Soc.* **1978**, 22, 412.
17. Kim, D. W.; Song, H. Y.; Suh, J. M.; Oh, J. J. *J. Kor. Inst. Chem. Eng.* **1986**, 24, 47.
18. Kim, D. W.; Kim, S. Y. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1986**, 107, 17.
19. Kim, D. W.; Jung, J. H. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1989**, 130, 63.
20. Kim, D. W.; Lee, G. S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, 149, 73.
21. Kim, D. W.; Kim, C. S.; Choi, K. Y.; Kim, T. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, 36, 955.
22. Jepson, B. E. *Report* **1991**, MLM-3675.
23. Jepson, B. E.; Carins, G. A. *Report* **1979**, MLM-2622.
24. Fujine, S. *Separ. Sci. Technol.* **1982**, 17, 1049.
25. Fujine, S.; Sato, K.; Shiba, K. *Separ. Sci. Technol.* **1982**, 17, 1309.
26. Fujine, S.; Sato, K.; Shiba, K.; Itoi, T. *Separ. Sci. Technol.* **1982**, 17, 1545.
27. Fujine, S.; Sato, K.; Shiba, K. *Separ. Sci. Technol.* **1983**, 18, 15.
28. Oi, T.; Kawada, K.; Hosoe, M.; Kakihana, H. *Separ. Sci. Technol.* **1991**, 26, 1353.
29. Popovych, O.; Tomkins, R. P. T. *Nonaqueous Solution Chemistry*; John Wiley and Sons Inc.: 1981; p 42.
30. Shamispur, M.; Rounaghi, G.; Popov, A. I. *J. Solution Chem.* **1980**, 9, 701.
31. Heumann, K. G.; Hoffmann, R.; Luecke, W. Z. *Naturforsch.* **1975**, 30b, 478.