

## OenNtn 합성수지를 이용한 금속이온들의 흡착에 관한 연구

김준태 · 노기환  
광주보건대학 환경위생과

### A Study on the Adsorption of Metal Ions Utilizing OenNtn Synthetic Resin

Joon-Tae Kim · Gi-Hwan Rho  
Dept. of Environmental Hygiene, Kwangju Health College, Kwangju, Korea

#### Abstract

The ion exchange resins have been synthesized from chlormethyl styrene-1,4-divinyl benzene(DVB) with 1%, 5%, and 10%-crosslinking and macrocyclic ligand of cryptand type by copolymerization method and the adsorption characteristics of uranium(VI), lead(II) and holmium(III) ions have been investigated in various experimental conditions.

The correlation between the adsorption characteristics of rare earths and transition metal on the resins and stability constants of complexes with macrocyclic ligand have been examined.

The  $UO_2^{2+}$  aqueous solutions are not adsorbed on the resins below pH 3.0, but the power of adsorption of  $UO_2^{2+}$  increased rapidly above pH 4.0. The adsorption power was in the order of 1%, 10% and 5%-crosslinked resin, but adsorptive characteristics of resins decreased in proportion to the order of dielectric constants of solvents.

#### I. 서론

세계 각국들은 자국내에서 필요로 하는 에너지를 충당하기 위해 여러 가지 방법으로 에너지 개발을 촉진시켜 오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜 왔으며, 부존자원이 없거나 부족한 나라들은 미개발국을 상대로 자원 해결책을 위해 노력해 왔다. 특히 우리나라는 부존자원이 거의 없는 상태로 획기적인 에너지 공급책이 없는 한 장래의 에너지수급에 큰 차질을 초래할 것임은 사실이다. 이와 같은 이유로 환경을 최대한 보전하면서 에너지를 구할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우리나라를 이용한 원자력 산업의 등장이다.

국내에서도 정읍산, 보령산, 섬진강 유역의 모나사이트 중에서 0.34%<sup>1,2)</sup> 이상의 비교적 경제성이 좋은 우라늄을 포함하고 있으며 피산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 0.42~1.2%<sup>3)</sup>로써 폐기물 처리면이나 자원보존이란 측면에서도 분리회수가 시급한 실정이다.

이러한 금속이온의 분리는 Frensdorff<sup>4,5)</sup> 등에 의한 용매추출계의 평형 연구에서부터 시작되었으며 거대고리 화합물은 그 자체의 합성뿐만 아니라, 금속 이온의 선택적 착물형성, 촉매로의 이용, 의약 및 농약의 분야에 이르기까지 광범위한 연구가<sup>6~10)</sup> 수행되고 있다. 이들의 연구 결과로 picrate이온과 같이 크게 편극화된 음이온들을 이용한 이온쌍 용

매추출(ion-pair solvent extraction)로 알칼리 또는 알칼리 토금속 원소의 분리, 방사성 및 비 방사성 동위원소의 분리, 중금속 원소의 분리, 농축<sup>11-13)</sup>에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 또한 거대고리 화합물과 착물을 형성하는 금속이온을 용매추출한 후 직접 형광분석<sup>14)</sup>하거나 분광분석법<sup>15)</sup>으로 정량하는 연구도 계속되고 있다.

Huckley<sup>16)</sup>등과 Igawa<sup>17)</sup>등은 각각 란탄족 원소와 음이온의 상호분리에 대하여 연구한 바 있으며, Arnaud-Neu<sup>18)</sup>, Luboch<sup>19)</sup>등은 cryptand계와 전이금속을, Almasio<sup>20)</sup>등은 cryptand계와 란탄족 금속과의 착물형성에 관하여 연구하였으며, Brugman, Kimura<sup>21-23)</sup>등은 silica gel, kieselguhr, Dowex등을 고정상으로 하여 유기 화합물과 여러 가지 금속이온들의 분리에 미치는 거대고리 화합물의 영향에 대해 조사한 바 있다. 한편, 용매추출법이나 거대고리 화합물을 직접 고정상 또는 이동상으로 하는 크로마토그래피에서 발생할 수 있는 독성이 있는 거대고리 화합물을 작용기로 하는 수지를 합성하여 HPLC를 고정상으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다<sup>24-26)</sup>.

Blausius<sup>27, 28)</sup>등은 여러 가지 거대고리 화합물과 HCHO를 축합시키거나 divinylbenzene과 vinyl기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며 또한 styrene-1,4-divinylbenzene (이하 styrene-DVB로 약칭함)에 cryptand계 화합물을 치환시켜 이들 수지를 이용하여 금속이온의 분리 연구를 수행한 바 있다.

한편, 원자력발전에 적합한 핵연료의 제조와 품질 관리를 위하여 이산화 우라늄에 함유되어 있는 미량불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있으며 특히 중성자 흡수단면적이 큰 란탄족 원소와 자원회수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구 분야이다.

따라서 본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리할 수 있는 styrene-DVB 공중합체를 합성하여<sup>22)</sup> 클로로메틸화 시키고 여기에 OenNtn-H4 거대고리 리간드를 화학결합시켜 새로운 가능성 수지를 합성한 다음  $UO_2^{2+}$ ,  $Ho^{3+}$  및  $Pb^{2+}$  이온들의 흡착 특성을 알아보고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료 및 기기

Salicylaldehyde, 1,2-dibromoethane, 1,3-diaminopropane, uranium(VI) nitrate, holmium(III) nitrate, lead(II) nitrate,  $ClCH_2OCH_3$ 등은 Aldrich사 제품을 sodium borohydride, borax, 무수  $Na_2SO_4$ 등은 Wako 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, styrene과 divinyl benzene(55%)은 동경 화성 공업의 시약이며, benzoyl peroxide 등 합성에 사용한 기타의 시약은 일반 시약을 사용하였다.

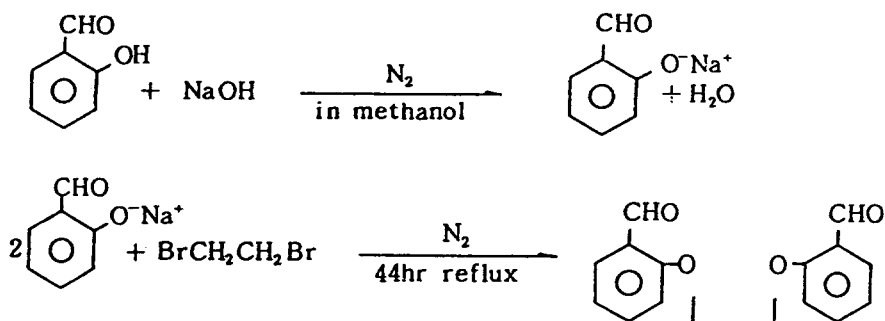
녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440 ( $5000\sim 300cm^{-1}$ )와 IR-420( $4000\sim 400cm^{-1}$ )으로, 원소 분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 Tokyo electric회사의 potentiometer 625의 카로멜 유리 조합전극을 사용하였고, Cl-정량은 orion 염소 선택성 전극을 사용하였다. 그리고

$UO_2^{2+}$ ,  $Ho^{3+}$  및  $Pb^{2+}$  이온들은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710형을 사용하여 정량하였다.

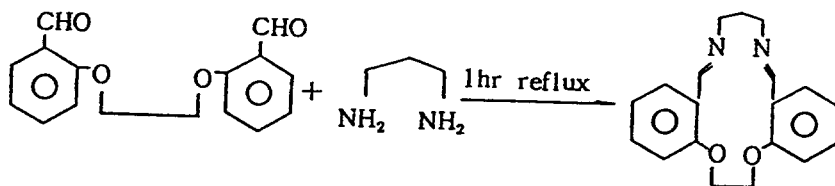
### 2. 거대고리 리간드 합성

#### 2.1. Oen[1,4-bis(2-formyl phenyl)-1, 4-dioxabutane( $C_{16}H_{14}O_4$ )]합성

salicylaldehyde 0.4 mole을 40 mL이 methanol에 용해시키고 NaOH 0.4 mole을 80 mL의 증류수에 용해시킨 수용액에 가한 다음  $N_2$ 기체 기류 속에서  $40^\circ C$ 로 가열 반응시켜 노란색 용액을 얻었다. 이 노란색 용액에 1,2-dibromoethane 0.2 mole을 600 mL methanol에 녹힌 용액을 서서히 가하고,  $N_2$  기체를 통과시키면서  $79^\circ C$ 에서 44시간 동안 환류를 시킨 다음 용액을 4~5시간동안 냉각시켰다. 이 용액에서 침전된 생성물을 여과하고 이 침전물을 chloroform으로 녹힌 다음 ethylether로 재결정시켜 13.2g의 Oen을 얻었다. 이때 생성된 Oen의



scheme 1



scheme 2

녹는점은 129°C이었고, 수율은 85%이었다. 생성된 Oen을 원소 분석한 결과 C : 70.9%, H : 5.2%로써 이론치(C : 71.1%, H : 5.2%)와 잘 일치하였다.

방향족 C-H, C-C, C-O-C 및 C=O의 VS는 각각  $3040\text{cm}^{-1}$ ,  $1590\text{cm}^{-1}$  및  $1710\text{cm}^{-1}$  등의 특성 피이크를 나타냈고, salicylaldehyde가 가지는 O-H의 VS는 넓은  $3333\text{cm}^{-1}$ 의 특성 피이크는 나타나지 않았다.

또 NMR 스펙트럼( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{(\text{ppm})}$ )은 7.0~8.0 (m, 8H, Ar-H), 10.38(s, 2H, Ar-COH), 4.53(s, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)의 피이크가 나타났다. 이상의 원소 분석과 IR 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼의 결과를 문헌치와 비교하여 종합하면 합성된 생성물은 Oen임을 확인할 수 있다.

## 2.2. 3,4 : 9,10-dibenzo-1, 12-diaza-5, 8-dioxacyclopentadeca-1,11-dien[C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OenNtn] 합성

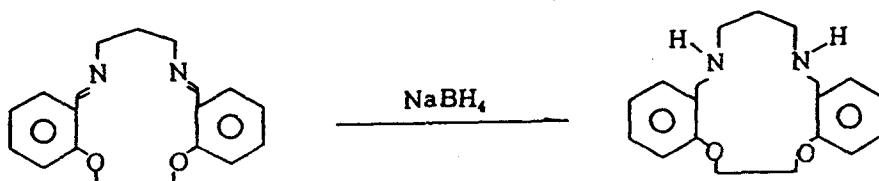
Oen 0.04 mole을 600 mL의 methanol에 녹이고 여기에 1,3-diamino propane 0.04 mole을 120 mL

의 methanol에 녹인 용액을 첨가하여 혼합하였다. 혼합용액을 1시간 이상 환류하여 상온으로 냉각시킨 다음 800mL의 증류수를 첨가하고 다시 0°C로 냉각시켜 여과하고 chloroform/ether로 다시 재결정시켜 OenNtn 11.6g을 얻었다.

생성된 OenNtn을 원소 분석한 결과 C : 73.7%, H : 6.7%, N : 9.2%이었으며 이론치(C : 74%, H : 6.5%, N : 9%)와 잘 일치하였다.

생성물의 확인을 위한 IR분광 스펙트럼은 메틸렌 C-H의 VS가  $2950\text{cm}^{-1}$ , imine C=N의 VS가  $1590\text{cm}^{-1}$  등의 특징적 피이크가 나타났다. 알데히드의 특징 피이크인  $1710\text{cm}^{-1}$ 는 나타나지 않았다.

또 NMR 스펙트럼( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{(\text{ppm})}$ )은 2.29(q, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 3.63(s, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 4.35(s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.6~8.0(m, 8H, Ar-H), 8.7(s, 2H, CH=N) 등의 피이크가 나타났다. 이상의 원소분석과 IR 분광 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼의 실험결과를 문헌치와 비교하여 종합하면 합성된 생성물은 OenNtn임을 확인할 수 있다.



scheme 3

### 2.3. 3,4 : 9,10-dibenzo-1, 12-diaza-5, 8-diozacyclopentadecane[C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OenNtn-H<sub>4</sub>]합성

OenNtn 0.04 mole을 methanol 400 mL에 용해시키고 여기에 borax(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O) 0.08mole을 첨가하여 15분 이상 환류한 다음 환류를 계속하면서 NaBH<sub>4</sub> 0.1mole을 서서히 넣고 10분 정도 환류하였다. 환류시킨 용액을 단순증류시켜 용액의 총량이 1/2정도 남게한 다음, 상온으로 냉각시켜 800mL의 증류수를 첨가하고 6시간 이상 0°C로 방치한 후 침전물을 여과 회수하여 다시 chloroform/ether로 재결정시켜 백색의 OenNtn-H<sub>4</sub> 11.2g을 얻었다.

OenNtn-H<sub>4</sub>의 녹는점은 149°C였고 함량은 89.1%였다. 생성된 OenNtn-H<sub>4</sub>를 원소분석한 결과는 C : 72.8%, H : 7.8%, N : 9.1%로서 이론치(C : 73.0%, H : 7.8%, N : 9.1%)와 잘 일치하였다.

생성물의 확인을 위한 IR 분광 스펙트럼은 N-H의 VS인 3295cm<sup>-1</sup>와 3180cm<sup>-1</sup>의 특징적 피이크가 잘 나타나나 OenNtn에서 나타났던 1650cm<sup>-1</sup>의 imine C=N 피이크는 찾아 볼 수 없었다.

또 NMR 스펙트럼(CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm))은 1.72(q, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.12(s, 2H, NH), 2.63(t, 4H, NH-CH<sub>2</sub>), 3.72(s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 4.31(s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.70~7.40(t, 8H, Ar-H)등의 피이크가 나타났다. 이상의 원소분석과 IR 분광 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼의 결과를 문헌치와 비교하여 종합하면 합성된 생성물은 OenNtn-H<sub>4</sub>임을 확인할 수 있다.

### 3. 거대고리 리간드 작용기를 갖는 이온교환수지 합성

styrene-DVB 공중합체를 합성하기 위한 장치로는 환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000 mL의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 교반기를 사용하였다.

이와 같은 장치에 500 mL의 증류수를 가하고 수지의 가교도에 따라 1%의 경우는 스티렌 99 mL/DVB 1.82 mL, 5% 경우는 스티렌 95 mL/DVB 9.10 mL, 10%경우는 스티렌 90 mL/DVB 18.2 mL을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5g 아라비아고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 85°C에서 6시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 100 mL의 메탄올을 가하여 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 씻은 후 증류수로 여러 번 씻고 다시 메탄올로 씻었다. 가교도가 10%인 경우는 다공성수지(macroporous resin)로서 다공성을 갖추게 하기 위해서 14.5 mL의 헵탄과 58mL의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

이와 같이 합성한 styrene-DVB 공중합체를 110°C에서 24 시간동안 건조시킨 다음 15g을 취하여 250 mL의 플라스크에 넣고 100 mL의 ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>을 가하여 실온에서 3시간동안 팽윤시켰다.

50 mL의 ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>에 4g의 ZnCl<sub>2</sub>을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 기울여서 버리고 100 mL의 dioxane-water(70 : 30)에 가하여 30분간 교반하면서 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 여러 번 씻은 다음 증류수와 메탄올로 씻

고 건조기에서 50℃로 2일간 건조시켰다.

이와 같이 클로로메틸화시킨 1%, 5% 그리고 10% 가교도를 가진 styrene-DVB 공중합체 5g씩에 100 mL의 벤젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 기울여 따라 버렸다. 그리고 100mL의 톨루엔과 1.5 g의 KI를 OenNtn-H<sub>4</sub> 7g에 가하고 질소 분위기에서 55℃로 20시간 각각 교반 환류하여 실온에서 냉각 후 여과하고 300mL의 2M HCl, 증류수, 1M NaOH, 증류수 순으로 잘 씻은 다음 최종적으로 Methanol로 여러 번 씻어 공기중에서 건조시켰다.

### 4. 금속이온의 흡착 특성

#### 4.1. pH변화에 따른 수지의 흡착 특성

pH변화에 따른 수지의 흡착 특성을 조사하기 위하여 50 mL들이 beaker에 20 mL의 3.0×10<sup>-3</sup> M UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 그리고 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액을 HNO<sub>3</sub> 또는 NaOH으로 pH를 조절하고 크기가 100 mesh이고 가교도가 1%인 수지 0.1g씩을 가하여 실온에서 2시간동안 저었다.

이것을 여과한 다음 여액중의 우라늄과 홀뮴 및 납이온을 묶은 질산매질하에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

#### 4.2. 수지의 가교도에 따른 흡착 특성

최적 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 1%, 5% 그리고 10%의 가교도에 따른 수지의 금속 이온 흡착 특성을 조사하기 위하여, 3.0×10<sup>-3</sup> M의 우라늄과 홀뮴 및 납 이온을 사용하여 위와 같은 방법으로 수지의 가교도에 따른 흡착 실험을 하였다.

#### 4.3. 용매에 따른 흡착 특성

흡착 용액을 만들 때 사용한 용매의 종류에 따라 흡착 특성을 알아 보기 위하여 유전 상수의 크기가 다른 물, 아세트니트릴 및 에탄올 용액중에서 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온과 Ho<sup>3+</sup> 이온 그리고 Pb<sup>2+</sup> 이온의 흡착 특성을 실험하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. OenNtn 거대고리 리간드 작용기 수지의 특성 및 응용

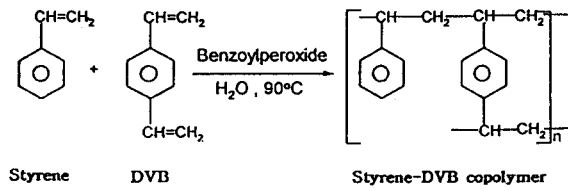
거대고리 화합물이 작용기 역할을 하는 수지의 합성은 중합반응의 종류에 따라 다음 세가지로 나눌 수 있다. 즉 거대고리 화합물과 HCHO의 축합, vinyl기를 가진 거대고리 화합물과 DVB의 공중합, 그리고 클로로메틸화된 styrene-DVB와 거대고리 화합물의 치환반응에 의해 합성된다.

본 연구는 다음과 같은 합성 경로에 따라 수지를 제조하였다.<sup>29)</sup>

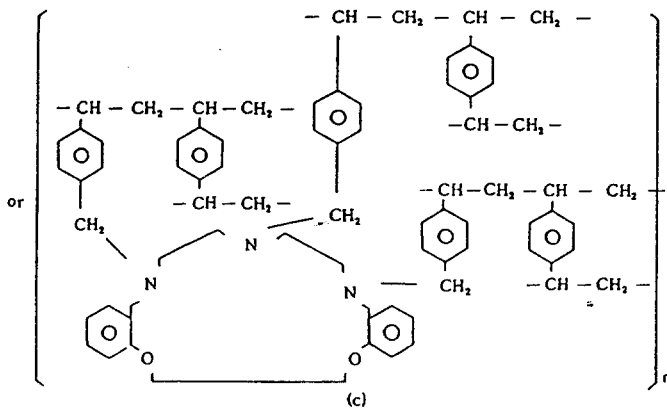
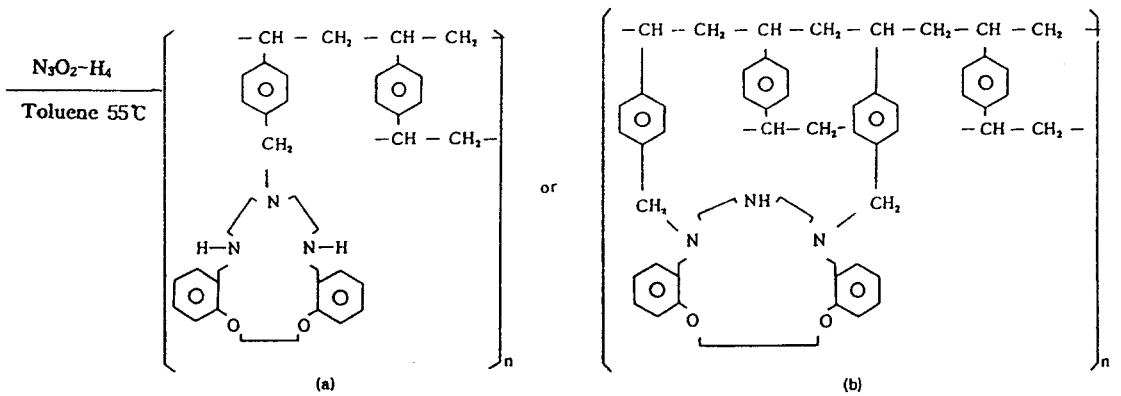
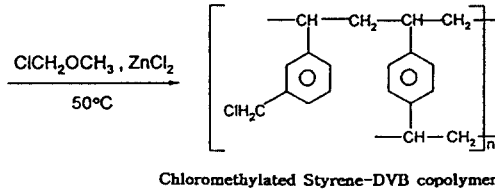
styrene-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환 수지의 합성에 많이 사용하는 benzoyl peroxide를 개시제로 하는 수용액에서 서스펜션중합에 의해 합성하였다. 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로써 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 가교제인 DVB를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 가교도가 클수록 공중합체 입자는 구형을 잘 이룬다.

Table 1. IR-spectrum of (A) 1%, 5% and 10%-crosslinked styrene-DVB resin and (B) 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin

kinds of resin function groups	Frequency(cm <sup>-1</sup> )	
	(A)	(B)
Aromatic (C-H)	3000~3200	3000~3200
Aliphatic (C-H)	2880~2980	2880~2980
Benzene ring (C=C)	1490~1510	1490~1510
C-O-C C-N-C	-----	1240
Mono Substitution (4 peaks)	1750~2000	1750~2000
C-Cl	650	-----
C-N	-----	1080



85P



Resines with macrocyclic ligands

scheme 4

Table 2. Contents of chlorine in poly (3-chloro-methyl-styrene-DVB) resins

crosslinked(%)	percent of chlorine
1	24
5	20
10	18

Table 1.은 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%, 5%, 10%의 공중합체 IR-스펙트럼으로 클로로메틸화된 styrene-DVB에 OenNtn-H<sub>4</sub>를 결합시키면 650cm<sup>-1</sup>부근에서 C-Cl의 흡수 피크가 보이지 않는 것으로 보아 OenNtn-H<sub>4</sub>가 치환된 것으로 생각되며, 거대고리 리간드의 도입으로 1240cm<sup>-1</sup>의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축진동 피이크와 1080cm<sup>-1</sup>에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피이크를 각각 볼 수 있다.

클로로메틸화 과정에서 ClCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>은 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 가교도 1% 공중합체는 ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응중 겔화되어 구형을 잃게 되고 클로로메틸화된 공중합체는 가교도가 낮으면 연한 황색을 띠는 백색이지만 10%의 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

한편, 열가수분해시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 이용하여 측정된 염소의 함량을 Table 2.에 실었는데 가교도가 낮은 수록 염소함량이 증가함을 알 수 있다.

Table 3.에서 가교도가 증가함에 따라 질소함량이 감소되는 실험결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 염소함량의 감소를 초래하고 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐서 질소함량의 감소를 가져왔음을 알 수 있다.

## 2. 금속이온의 흡착 특성

### 2.1. pH변화에 따른 영향

3×10<sup>-3</sup>M의 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ho<sup>3+</sup> 및 Pb<sup>2+</sup>이온을 에탄올 매질에서 2시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 합성수지의 흡착특성을 조사하였다.

Table 3. Composition of copolymer resin of OenNtn-H<sub>4</sub> type with various crosslinked

crosslinked(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	73.05	7.74	8.97	10.24
5	73.96	8.01	7.70	10.25
10	74.31	8.07	6.92	10.70

수지의 작용기인 cryptand형의 거대고리 리간드들은 diamine이므로 산성용액에서는 양성화되어 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다. 그러므로 수지에 대한 금속이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 1.과 같다. Fig. 1.에 나타낸 바와 같이 pH3 이하에서는 OenNtn 수지가 금속이온들을 잘 흡착하지 못하지만 pH 4 이상에서는 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>

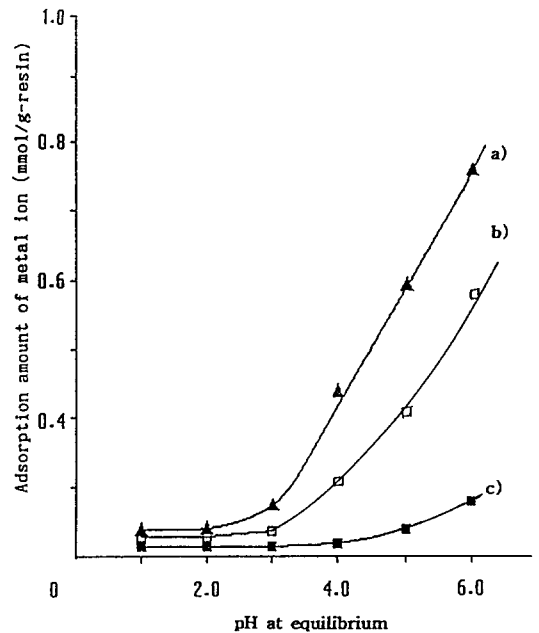


Fig. 1. Amount of a) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, b) Pb<sup>2+</sup>, c) Ho<sup>3+</sup> adsorbed on 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin at various pH in ethanol solution (concentration : 3.0×10<sup>-3</sup>M, time : 2hr)

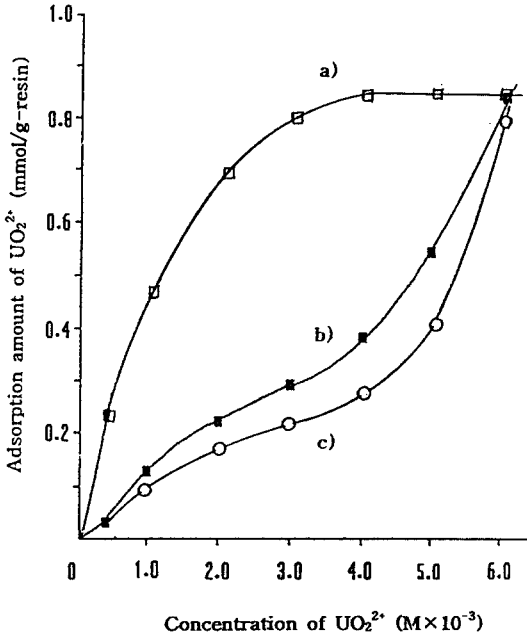


Fig. 2. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$ , with cross-linked in ethanol solution (time : 2hr, pH : 6.0) a)1% b)10% c)5% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin.

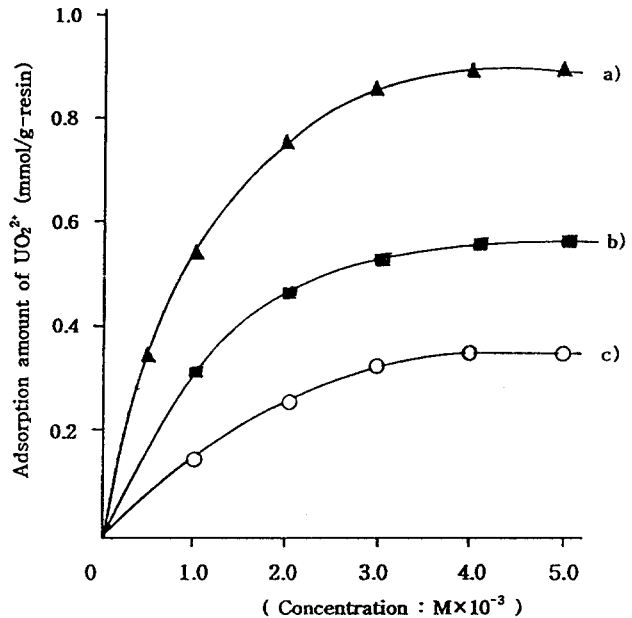


Fig. 3. Adsorption amount of  $UO_2^{2+}$  on 1% crosslinked OenNtn-styrene-DVB resin with various solution (time : 2hr, pH : 6.0) a)Ethanol b)Acetonitrile c)Distilled water.

이온의 흡착능이 급격히 증가하였다. OenNtn 수지를 이용한 금속이온의 흡착은 pH 3-4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4-5 범위에서  $UO_2L^2$ 나  $PbL^2$ 의 안정한 착물이 형성되면서 급격히 증가됨을 예상할 수 있다. 반면  $Ho^{3+}$ 은 높은 pH영역에서도 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 형성하지 못함<sup>30)</sup>을 예측할 수 있었다.

2.2. 수지의 다리 결합도에 따른 영향

Fig. 2.는 에탄올 매질에서  $UO_2^{2+}$ 의 농도를  $0.1 \sim 6.0 \times 10^{-3}M$  범위에서 변화시키고, 최적 흡착조건은 pH 6.0, 흡착시간 2시간이상, 수지 종류는 OenNtn-H<sub>4</sub>를 시험조건으로 하여 얻은 흡착 곡선이다.

1% 수지는 묽은 용액에서도  $UO_2^{2+}$  이온을 잘 흡착하지만, 5%와 10% 수지는 묽은 용액에서도 흡착도가 매우 낮고 진한 용액에서는 1% 수지에 거의 가까운 흡착도를 보여준다. 그리고 U(VI)농도

가  $0.3 \times 10^{-3} M$  근처에서부터 급격한 흡착력을 보이는 것은 U(VI) 농도에 따라서 수지에 대한 U(VI)이온의 확산속도가 수지의 흡착 효과를 증가하기 때문이다. 가교도가 증가할수록 우라늄이온의 흡착도가 감소한 것은 수지의 다공성이 커지므로 수지 내부에서 이온의 이동이 용이하게 되고 양이온의 결합 능력이 떨어지기 때문으로 볼 수 있다.

2.3. 용매의 종류에 따른 영향

흡착 용액을 만들 때 사용한 용매의 종류에 따른 흡착 특성을 알아보기위하여 유전 상수의 크기가 다른 물, 아세토니트릴 및 에탄올 용액중에서  $UO_2^{2+}$  이온과  $Ho^{3+}$  이온, 그리고  $Pb^{2+}$  이온의 흡착 특성을 조사한 결과는 Fig. 3.과 같다.

Fig. 3.에서 보는 바와 같이 1%의 가교도를 가진 OenNtn 수지는 수용액, 아세토니트릴 및 에탄올 용액 순서로  $UO_2^{2+}$  이온의 흡착도가 증가하는



데, 이는 유전상수가 감소하면 수지내의 작용기인 거대고리 리간드와 결합한 금속착물의 양이온과 용매간의 상호작용이 증가하여 더욱 안정한 착이온을 만드므로 흡착력이 증가함을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

이온 교환수지법에 의한 우라늄을 선택적으로 분리할 목적으로 클로로메틸-styrene-DVB공중합체와 OenNtn의 거대고리 리간드들을 화학 반응시켜 새로운 이온 교환 수지를 합성한 다음 여러 가지 이온 교환 수지에 대한 U(VI)금속의 흡착 특성을 조사하고 여러 가지 용리 조건에 따른 희토류 및 전이 금속의 흡착 특성을 알아보았으며, 이들 수지에 대한 착물의 안정도 상수 크기와의 상관 관계를 알아본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 여러 수지들의 원소 분석 자료에서 탄소와 수소의 이론값과 실험값은 잘 일치하나, 질소 함량은 큰 차이를 보이는 것은 styrene 한 분자에 거대고리 리간드 한 분자가 도입되는 경우 치환 반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤질그룹을 연결하는 가교제 역할을 하기 때문이다.
2. 모든 합성수지는 pH 3이하에서는  $UO_2^{2-}$  이온을 흡착하지 못하지만, pH 4이상에서 흡착 능력이 급격히 증가한다.
3. 1%의 합성수지는 묽은 용액에서도  $UO_2^{2+}$  이온을 잘 흡착하지만 5%와 10%의 합성수지는 묽은 용액에서 매우 낮은 흡착도를 보여 준다. 그리고 흡착능력은 유전상수 크기에 반비례하였다.

#### 참 고 문 헌

1. E.Blasius, K.P.Janzen, W.Adrian, W.Klein, H.Klotz, Luxenburger, E.Mernke, V.B.Nguyen, T.Nguyen, R.Rausch, J.Stockemer and A. Toussaint : Talanta 27, 127, 1980
2. M.Nakajima, K.Kimura and T.Shono : Anal. Chem, 55, 463, 1983.
3. H.Otsuka, H.Nakajima, M.Takagi and K.Ueno

- : Anal. Chem. Acta. 147, 227, 1983.
4. H.K.Frensdorff : J.Am. Chem. Soc. 93, 4684, 1971.
5. A. Sadakane, T. Iwachido and K. Toei : Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 60, 1975.
6. C.J.Pederson : J.Am.Chem. Soc. 89, 7017, 1967.
7. P.G.Glimsley, L.F.lindoy, C.L.Hanith, R.IJ. Smith and J.Beaker : Aus.J.Chem. 30, 2095, 1977
8. L.M.Bender and M.Komyama : Cyclodextrin chemistry, Springer-Verlag, 1979.
9. J.J.Christensen, J.O.Hill and R.M.Izatt : Science, 174, 459, 1971.
10. C.J.Pedersen and H.K.Frensdorff : Angrew. Chem. 84, 16, 1972.
11. J.W.Mitchell and L.Shanks : Anal. Chem. 47, 642, 1975.
12. M. Hiraoka : Studies in Organic Chemistry 12, Crown Compounds, Their Characteristics and Applications, Elsevier Scientific Pub. Ameserdom, 1982.
13. B.E.Jepson and R.J.Dewitt, Inorg. Nucl. Chem. 38, 1175, 1976.
14. L.R.Sousa and J.M.Larson, J.Am.Chem.Soc. 99. 307. 1977.
15. W. Szczepaniak and B.Juskowiak, Anal. chem. Acta 140, 261, 1982.
16. R.B.King and P.R.Heckley, J. Am. Chem. Soc. 96, 3118, 1973.
17. M. Igawa, K.Saito, J.Tsukamoto and M. Tanaka, Anal. Chem. 53, 1942, 1981.
18. F.Arnaud-Neu, B.Spies and M. J. Schwing-Weill, Helv. Chim. Acta 60, 2633, 1977.
19. E.Luboch, A.Cygan and J.F.Biernat, Inorg. chim. Acta 68, 201, 1983.
20. M.C.Almasio, F.Arnaud-Neu and M. J. Schwing-weill, Helv. Chim. Acta 66, 1296, 1983.
21. W.J.Brugman, J.C.kraak, J.Chromatogr. 205, 170, 1981.
22. T.Kimura, T.Ishimoral and T. Hamada, Anal.

- Chem. 54, 1129, 1982.
23. W.H.Delphin and E.P.Horwitz, Anal. Chem. 50, 843, 1978.
24. E.Blasius, K.P.Janzen, M.Keller, H.Lander, T.Nguyen and G.Scholten, Talanta 27, 107, 1980.
25. I.Tabushi, H.Kato, H.Kuroda and Y.Taniguchi : J. Chem. Soc. 26, 1977.
26. M. Igawa, I.Ito, M.Tanaka and K.Bunseki : J.Chem. Soc., 29, 580, 1980.
27. E.Blasius, W.Adrian, K.P.janzen and G.Klautke : J.Chromatogr. 96, 89, 1974.
28. E.Blasius and K.P.Janzen : Pure & Appl. Chem. 54, 2115, 1982.
29. L.D.Morse, W.T.Grundner and C.Calmon : U.S.Pat. 3, 627, 708, 1971.
30. K.R.Adam : J.Am.Chem.Soc. 105, 4645, 1983.