

## 양이온 교환 크로마토그래피에 의한 리튬 동위원소의 농축

김동원<sup>†</sup> · 김창석\* · 최기영\*\* · 전영신\*\*\* · 정영규 · 박성업

충북대학교 자연과학대학 화학과

\*충북대학교 사범대학 화학교육과

\*\*목원대학교 이공대학 화학과

\*\*\*한국원자력연구소 분석실

(1994. 5. 2. 접수)

### Enrichment of Lithium Isotopes by Cation Exchange Chromatography

Dong Won Kim<sup>†</sup>, Chang Suck Kim\*, Ki Young Choi\*\*, Young Shin Jeon\*\*\*, Young Kyu Jeong, and Sung Up Park

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

\*Department of Chemical Education, College of Education, Chungbuk National University, Cheongju, 360-763, Korea

\*\*Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Mokwon University, Daejeon, 301-729, Korea

\*\*\*Division of Chemistry and Chemical Analysis, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-606, Korea

(Received May 2, 1994)

**요약** : 리튬 동위원소의 분리를 위하여, 양이온 교환 컬럼 크로마토그래피를 수용액 이온 교환 시스템 중에서 수행하였다. 실험에는 길이 50cm, 안 반지름 6mm의 파이렉스 유리 컬럼을 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피에서 용리액으로는 염산 숙신산 혼합용액을 사용하여 1.0068의 분리인자 값을 얻었다. 이 실험으로부터 가벼운 <sup>6</sup>Li는 수지상에 농축되고, <sup>7</sup>Li는 용액상에 농축됨을 확인하였다.

**Abstract** : Cation exchange column chromatography of lithium was carried out to investigate the lithium isotope separation in aqueous ion exchange system. A Pyrex glass column of 50cm×6mm inner radius with a water jacket was used as the separation column in experiment. Upon column chromatography using hydrochloric and succinic acid mixtures as an eluent, single separation factor,  $\alpha$ , 1.0068 was obtained. From the experiment, it was found that <sup>6</sup>Li was enriched in the resin phase and <sup>7</sup>Li in the solution phase.

**Key words** : Cation Exchange Chromatography, Hydrochloric Acid-Succinic Acid Mixture, Lithium Isotope Separation, Separation Factor.

#### 1. 서론

이온교환 크로마토그래피에 의한 동위원소의 분리  
는, 1938년 Taylor와 Urey<sup>1</sup>에 의하여 최초로 이루어졌

다. 그들은 이온교환 컬럼에 제올라이트를 채우고, 적  
당한 용리액을 사용하여 리튬 동위원소를 분리하였다.  
또한 그들은 이 실험에서 <sup>6</sup>Li가 제올라이트상에 모이  
고, 같은 시간에 무거운 동위원소 <sup>7</sup>Li는 용액상에 농축

된다는 사실을 발견하였다. Glueckauf 및 그외의 많은 과학자들이 나트륨, 우라늄, 칼슘 및 스트론튬 등의 동위원소를 이온교환 수지를 사용하여 분리하였다.<sup>12-8</sup> Hagiwara와 Takakura<sup>9</sup>는 이온교환 수지, Dowex 50W-X12를 Diaion SK 및 PK를 사용하여 리튬 동위원소를 분리하였다. 그들은 염화 리튬을 수지에 흡착시킨 다음, 식초산 칼슘을 용리액으로 하여 용리하였다. 또한 Powell<sup>10</sup>은 양이온교환 수지, Dowex 50W-X24를 사용하여 리튬 동위원소를 분리하였는데, 이 때 얻은 분리인자의 값은  $1.0026 \pm 0.0003$ 이었다. 그리고 Kim 등<sup>11-15</sup>은 이온교환 수지를 사용하여 우라늄, 붕소 및 리튬의 동위원소를 분리한 바 있다. 특히 monobenzo-15-crown-5 resin을 합성하여, 이것을 이온교환 수지로 사용하여 리튬 동위원소를 분리한 결과, 분리인자의 값은  $1.053 \pm 0.005$ 로써 매우 큰 것이었다.<sup>16</sup> 이 연구에서 본 연구진은 styrene과 divinylbenzene을 사용하여, styrene divinylbenzene copolymer를 합성하고, 이것을 chloromethylated styrenedivinylbenzene copolymer로 만들었다. 그런 다음, monobenzo-15-crown-5를 4'-nitrobenzo-15-crown-5로 만들고, 이것을 dimethylformamide 용매 중에서 반응시켜 4'-aminobenzo-15-crown-5로 만들었다. 그리고 이 최종 화합물을 chloromethylated styrene divinylbenzene copolymer와 반응시켜 monobenzo-15-crown-5 resin을 합성하였다. 이와 같이 합성한 monobenzo-15-crown-5 resin을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 리튬 동위원소를 분리하였다. 이 때 사용한 용리액은 5% acetonitrile 수용액이었으며, 용리 속도는 7mL/hr였다. 본 연구에서는 Dowex 50W-X8, 200~400 mesh를 사용하여 리튬 동위원소를 분리하려는 것이다. 용리액으로는 염산과 숙신산 혼합 용액을 사용하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 시약 및 기기

Dow Chemical사의 강산성 양이온 교환 수지, Dowex 50W-X8, 200~400 mesh를 리튬 동위원소 분리에 사용하였다. 염화 리튬은 Merck사 특급 시약으로서, 이것을 흡착에 사용하였다. 리튬의 정량분석에는 Hitachi사의 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, Z-2000을 사용하였다. 염산 및 숙신산 등은 분석급 시약들로서 모두 Merck, Sigma 및

Wako사 제품이였다. 리튬 동위원소의 질량 분석에는 Finnigan MAT-262 Mass Spectrometer를 사용하였다.

### 2.2. 컬럼 크로마토그래피

일반적인 방법으로 용리하였다.<sup>11-15</sup> 컬럼의 크기는 길이 50cm, 안반지름 6mm였고, 용리액으로서 0.3M HCl 60%-0.5M succinic acid 40%의 혼합 용액을 분리에 사용하였다. 0.01M LiCl-0.03M HCl 수용액 1mL를 수지에 흡착시켰다. 용리 속도는 4mL/hr로 하였다. 용출액은 Fraction Collector로 각각 분획하였다. 그리고 분획된 용리액의 일부는 리튬의 정량 분석에 사용하였고, 그 나머지는 리튬 동위원소의 질량 분석에 이용하였다.

### 2.3. 질량 분석

리튬 시료의 질량 분석에는 Thermoionization Mass Spectrometer, Finnigan MAT-262를 사용하였다. 먼저 Li-fraction들에게 직접 과량의 질산을 가하여 LiNO<sub>3</sub>로 만든 다음, 그 농도를 2μg/mL로 하고, Triple Filament에 있어서 <sup>6</sup>Li와 <sup>7</sup>Li의 존재비를 측정하였다.

### 2.4. 분포계수

본 연구진이 오랫동안 측정한 방법으로 하였다.<sup>13-15</sup> Dowex 50W-X8, 200~400 mesh 1.0g을 칭량하여 100mL 들이 polyethylene병에 넣고, 여기에 0.1M 염화 리튬 용액 1mL를 가하였다. 그런 다음 여기에 각각 다른 농도의 염산-숙신산 혼합 용액 49mL를 가한 후, 하룻동안 흔들어 주면서 평형에 도달하도록 하였다. 상등액을 취하여 원자흡수분광계로 리튬의 양을 정량하였다. 분포계수는 다음 식에 의하여 구하였다.<sup>13-15</sup>

$$K_d = \frac{(C_{st} - C_{eq})}{(C_{eq} \times M_p)} \times V_{soln} \quad (1)$$

여기서  $K_d$ 는 분포계수이고,  $C_{st}$ 와  $C_{eq}$ 는 각각 표준 용액과 평형 후의 용액 중의 리튬 금속 이온의 농도이다. 그리고  $M_p$ 와  $V_{soln}$ 은, 각각 Dowex 이온교환 수지의 무게와 전체 용액의 부피로서, 이것을 g과 mL로 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

리튬 동위원소의 분리인자 값은 Glueckauf의 방법으로 구하였다.<sup>17, 18</sup> 용리액으로서 0.3M HCl 60%-0.5M succinic acid 40% 혼합 용액을 사용한 까닭은, 이 혼합 농도에서 리튬의 분포계수가 38.0이었기 때문이었다. Kim 등<sup>13</sup>의 연구에 의하면 동위원소의 분리인자는 금속 이온의 분포계수가 약 30일 때 급격히 증가하며, 30 이상에서는 점진적으로 분리인자 값이 증가한다. 리튬의 분포계수가 각각 3.60, 13.3, 24.9, 52.0 및 91.8일 때 해당하는 분리인자 값이, 각각 1.0011, 1.0016, 1.0021, 1.0022 1.0024라는 사실이 이를 잘 설명해 주고 있다.<sup>13</sup> 그러나 분포계수가 30 이상 증가하게 되면 용리 시간이 매우 길게 되고, 따라서 용리 시간에 따른 분리 인자의 상대적 크기가 효과적이지 못하다. 용리 곡선으로부터 이론단수 N을 구할 수 있는데, N은 다음 식에 의하여 계산할 수 있다.<sup>17-19</sup>

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

여기서  $V_{max}$ 는 용리 피크의 부피이고,  $\beta$ 는  $C = C_{max}/e$ 점에서의 용리 곡선의 폭이다. C는 리튬의 농도이며, e는 자연대수의 base인 2.718이다. 그리고  $C_{max}$ 는 용리 피크에서의 리튬량, 즉 리튬의 최대 농도이다. 또한 국부 농축 인자(local enrichment factor) R은 다음 식에 의하여 계산한다.<sup>17-20</sup>

$$R = \frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} \left( \frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_0 \quad (3)$$

여기서  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 는 어느 특정한 fraction에서의 리튬 동위원소의 상대적인 비이고,  $({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_0$ 는 흡착전 용액 중에 존재하는 리튬 동위원소의 천연 존재비이다. 즉 자연 중에 존재하는 리튬 동위원소의 존재비인 것이다. 리튬 동위원소의 분리인자를 구하기 위하여 먼저 probability paper에  $(R-1)100\%$  대  $\Delta m/m$ 을 plot한다. 이 때 직선을 얻게 되는데, 그 기울기의 값이  $\epsilon \sqrt{N}$ 이다. 그리고 분리 인자,  $\alpha$ 는  $1+\epsilon$ 이다.<sup>17, 18, 21</sup> m은 흡착된 리튬의 전체 양이고,  $\Delta m$ 은 어느 특정한 fraction에서의 리튬의 양이다. Fig. 1에는 이와 같은 실험 결과가 나타나 있다. 그림으로부터  $\epsilon \sqrt{N}$ 을 얻었다.

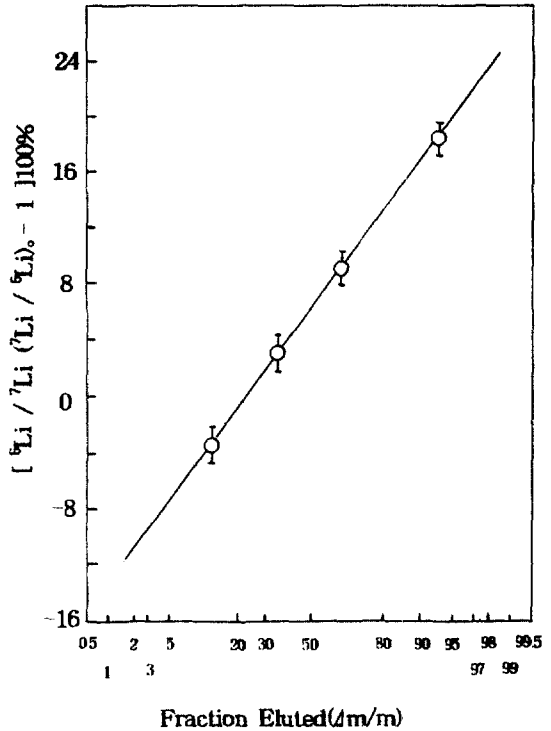
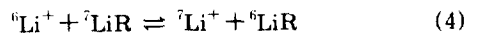


Fig. 1. Local enrichment percentage,  $(R-1) \cdot 100\%$  obtained in isotope mass analysis of samples.

본 연구를 통하여 얻은 리튬 동위원소의 분리인자 값은 1.0068이었다. 이 값은 Powell<sup>10</sup>, Lee 및 Drury<sup>22</sup>가 얻은 값 1.0003~1.003보다 매우 큰 값이었다. 그리고 본 연구진이 얻은 값은 또한 Fujine 및 그의 공동 연구자들이<sup>24-27</sup> 얻은 리튬 동위원소의 분리인자 값 1.001~1.005보다도 큰 것이다. 그러나 Kim<sup>16</sup> 등이 monobenzo-15-crown-5 resin을 사용하여 리튬 동위원소를 분리하였을 때 얻은 값 1.053보다는 작은 값이다. 그러나 Oi<sup>28</sup> 등이 얻은 분리 인자값 1.00089~1.00171 보다는 매우 큰 값이다. 본 실험에서는 가벼운 리튬 동위원소  ${}^6\text{Li}$ 는 이온교환 수지상에 농축되었으며, 무거운 동위원소  ${}^7\text{Li}$ 는 염산-숙신산 수용액상에 농축되었다. 이와 같은 사실은 Kim 등의<sup>13-15</sup> 결과와 일치하는 것이고, Oi<sup>28</sup> 등의 결과와는 반대되는 것이다. 무거운 동위원소  ${}^7\text{Li}$ 가 수용액상에서 농축되고, 가벼운  ${}^6\text{Li}$ 가 이온교환 수지상에 농축된다는 사실은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 R은 이온교환 수지, 즉 Dowex 50W-X8, 200~400 mesh를 나타낸다. 가벼운 동위원소  ${}^6\text{Li}$ 가 이온교환 수지상에 오래 머무른다는 것은,  ${}^6\text{Li}$  이온의 흡착력이  ${}^7\text{Li}$  이온의 흡착력보다 강하다는 것을 말한다. 그리고 이 흡착력은 이온의 hydration과 밀접하게 연관되어 있다. Hydration number는 Pauling 이온 반경과 반비례한다.<sup>29</sup> 그런데 리튬 동위원소  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 의 이온 반경차는  $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 이다.<sup>30</sup> 따라서  ${}^6\text{Li}$  이온보다  ${}^7\text{Li}$  이온의 hydration number가 클 것이다. 이런 이유 때문에  ${}^6\text{Li}$ 가 이온교환 수지상에 농축되고,  ${}^7\text{Li}$ 가 수용액상에 농축된다고 설명할 수 있을 것이다.

### 감사의 글

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

### 참고문헌

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. Y. Sakuma, M. Okamoto, and H. Kakihana, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **18**, 793(1981).
5. M. Ciric, *Energie Nucleaire*, **10**, 376(1954).
6. R. Lindner, *Z. Naturforsch.*, **9a**, 798(1954).
7. K. G. Heumann, R. Hoffmann, and W. Luecke, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 478(1975).
8. T. Oi, H. Ogino, M. Hosoe, and H. Kakihana, *Separ. Sci. Technol.*, **27**, 631(1992).
9. Z. Hagiwara and Y. Takakura, *Recent Development in Mass Spectroscopy*, 383(1969).
10. J. E. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 183(1962).
11. D. W. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 412(1978).
12. D. W. Kim, H. Y. Song, J. M. Suh, and J. J. Oh, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **24**, 47(1986).
13. D. W. Kim and S. Y. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **107**, 17(1986).
14. D. W. Kim and J. H. Jung, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **130**, 63(1989).
15. D. W. Kim and G. S. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **149**, 73(1991).
16. D. W. Kim, Y. S. Jeon, T. Y. Eom, M. Y. Suh, and C. H. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **160**, 417(1991).
17. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 34(1955).
18. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1504(1958).
19. J. Aaltonen, *Suomen Kemistilehti*, **B44**, 1(1971).
20. J. Aaltonen, *Suomen Kemistilehti*, **B45**, 141(1972).
21. K. G. Heumann and R. Hoffmann, *Vortrag bei der Chemiedozententagung*, am 10, April 1975 in Duesse-lodrf, Germany.
22. D. A. Lee and J. S. Drury, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1405(1965).
23. D. A. Lee, *J. Chem. Engng. Data*, **6**, 565(1961).
24. S. Fujine, *Separ. Sci. Technol.*, **17**, 1049(1982).
25. S. Fujine, K. Sato, and K. Shiba, *Separ. Sci. Technol.*, **17**, 1309(1982).
26. S. Fujine, K. Sato, K. Shiba, and T. Itoi, *Separ. Sci. Technol.*, **17**, 1545(1982).
27. S. Fujine, K. Sato, K. Shiba, *Separ. Sci. Technol.*, **18**, 15(1983).
28. T. Oi, K. Kawada, M. Hosoe, and H. Kakihana, *Separ. Sci. Technol.*, **26**, 1353(1991).
29. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1235(1955).
30. K. G. Heumann, R. Hoffmann, and W. Luecke, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 478(1975).