

Cryptand 22 합성수지에 의한 희토류 금속들의 흡착특성과 용리행동

노기환 · 김준태*

광주 보건전문대학 환경위생과, *조선대학교 화학과

Adsorption Characteristic and Elution Behavior of Rare Earth Metals by Cryptand 22 Synthetic Resin

Gi-Hwan Rho, Joon-Tae Kim*

Dept. of Environmental Hygiene, Kwangju Health College, Kwangju, Korea

**Dept. of Chemistry, Chosun University, Kwangju, Korea*

Abstract

Resins with cryptand 22 macrocyclic ligand attached to chloromethylated styrene-1, 4-divinylbenzene by substitution reaction were prepared and the effect of pH, metal concentration and cross-linkage of the matrix on the adsorption for UO_2^{2+} , Cd^{2+} and Sm^{3+} was investigated. The metal ion was not adsorbed on the resins pH range below 3 but above pH 4 fast adsorption behavior was showed. The resin selectivity determined in ethanol matrix was in increasing order $UO_2^{2+} > Cd^{2+} > Sm^{3+}$. In addition, these metal ion could be separated on the column packed with 1% crosslinked resin by pH 2.5 HNO_3 as an eluent.

I. 서 론

20세기의 세계 각국들은 자국내에서 필요로 하는 에너지원을 충당하기 위해 여러가지 방법으로 에너지 개발을 촉진시켜 오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜 왔으며, 부존자원이 없는 나라들은 미개발국을 상대로 자원의 해결책을 위해 노력해 왔다. 특히 우리나라는 부존자원이 거의 없는 상태로 획기적인 에너지 공급책이 없는 한 장래의 에너지수급에

큰 차질을 초래할 것임은 사실이다. 이와같은 이유로 환경을 최대한 보전하면서 에너지원을 구할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우라늄을 이용한 원자력 산업의 등장이다.

국내에서도 정읍산, 보령산, 섬진강 유역의 모나자이트 중에는 0.34%^{1,2)} 이상의 비교적 경제성이 좋은 우라늄을 포함하고 있으며 괴산의 저질탄, 인산 비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 0.42~1.2%³⁾로써 폐기물 처리면이나 자원보존이란 측면에서도 분리회

수가 시급한 실정이다.

거대고리 화합물을 이용한 금속이온의 분리는 Frensdorff^{4,5)} 등에 의한 용매추출계의 평형 연구에서부터 시작되었으며 거대고리 화합물은 그 자체의 합성뿐만 아니라, 금속 이온의 선택적 착물형성, 촉매로의 이용, 생체막 속에서 이온 운반자의 원리, 광학 이성질체 분리, 생화학, 생물물리, 의약 및 농약의 분야에 이르기까지 광범위한 연구가⁶⁻¹⁰⁾ 수행되고 있다. 이들의 연구 결과로 picrate 이온과 같이 크게 편극화된 음이온들을 이용한 이온쌍 용매추출(ion-pair solvent extraction)로 알칼리 또는 알칼리 토금속 원소의 분리, 방사성 및 비 방사성 동위원소의 분리, 중금속 원소의 분리, 농축¹¹⁻¹³⁾에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 또한 거대고리 화합물과 착물을 형성하는 금속이온을 용매추출한 후 이를 직접형광분석¹⁴⁾하거나 분광분석법¹⁵⁾으로 정량하는 연구도 계속되고 있다.

Huckley¹⁶⁾ 등과 Igawa¹⁷⁾ 등은 각각 란탄족 원소와 음이온의 상호분리에 대하여 연구한 바 있으며, Arnaud-Neu¹⁸⁾, Luboch¹⁹⁾ 등은 cryptand계와 전이금속을, Almasio²⁰⁾ 등은 cryptand계와 란탄족 금속과의 착물형성에 관하여 연구하였으며, Brugman, Kimura²¹⁻²³⁾ 등은 silica gel, kieselguhr, Dowex 등을 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 화합물의 유실에 의한 환경오염을 막고 분리효과가 보다 우수한 분리방법을 개발하기 위하여 거대고리 화합물을 작용기로 하는 수지를 합성하여 HPLC를 고정상으로 이용 하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다²⁴⁻²⁶⁾.

Blausius²⁷⁻²⁹⁾ 등은 여러가지 거대고리 화합물과 HCHO를 축합시키거나 divinylbenzene과 vinyl기를 갖고 있는 거대고리 화합물을 공중합시켜 수지를 합성하였으며 또한 styrene-1,4-divinylbenzene(이하 styrene-DVB로 약칭함)에 cryptand를 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속이온의 분리 연구를 수행한 바 있다.

한편, 원자력발전에 적합한 핵연료의 제조와 품질 관리를 위하여 이산화 우라늄에 함유되어 있는 미량 불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있

며 특히 중성자 흡수단면적이 큰 란탄족 원소와 자원희수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구 분야이다.

따라서 본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리, 회수할 수 있는 styrene-DVB 공중합체를 합성하여²²⁾ 클로로메틸화 시키고 여기에 cryptand 22 거대고리 리간드를 화학결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성한 다음 UO_2^{2+} , Sm^{3+} 및 Cd^{2+} 이온들의 흡착 및 분리특성을 알아보려고 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 기기

Cryptand 22(krytofix 22)는 Merck 사의 제품을, uranium nitrate, samarium nitrate, cadmium nitrate 및 styrene은 Aldrich사, 그리고 1,4-divinylbenzene(55%), 1,4-dioxane, benzyl peroxide, potassium nitrate는 동경화성공업의 특급시약이었으며, 수지합성에는 sodium nitrate, benzene, toluene, potassium iodide 등은 Junsei 특급시약을 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IDP-440 A로, 원소분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정에는 corning사의 pH meter 320의 카로멜 유리 전극으로, Cl^- 정량은 Orion사의 염소 선택성 전극을 사용하였다. UO_2^{2+} , Sm^{3+} 및 Cd^{2+} 이온은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710형과 Coleman spectrophotometer(350~750nm)을 각각 사용하여 정량하였다.

2. 수지의 합성

환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000ml의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반속도를 알 수 있는 장치를 설치하여 Styrene-DVB 공중합체를 합성하였다. 플라스크에 500ml의 증류수를 가하고 수지를 다리결합도에 따라 1% 경우는 styrene 99ml/DVB 1.8ml, 5% 경우는 스티렌 95ml/DVB 9.0ml, 20% 경우는 스티렌 80ml/DVB 36.0ml을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5g의 아라비아고무를 가한

후 1200rpm으로 교반하면서 90°C에서 6시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 메탄올을 가하여 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 메탄올로 반복하여 씻은 후 증류수로 여러번 씻고 메탄올로 다시 씻었다. 다리결합도가 20%인 경우에는 다공성수지(macroporous resin)가 생성되는데 다공성을 갖게 하기 위해서 14.3ml의 헵타과 57.1ml의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

이와 같이 합성한 styrene-DVB 공중합체를 110°C에서 12시간 이상 건조시킨 다음 5g을 취하여 250ml의 플라스크에 넣고 100ml의 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 을 가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤시켰다. 25ml의 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 에 2g의 ZnCl_2 을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 버리고 100ml의 dioxane-water(70 : 30)을 가하여 1시간 교반하면서 공중합체를 씻었다. 같은 방법으로 여러번 씻은 다음 증류수와 메탄올로 씻고 건조기에서 50°C로 4일간 건조시켰다. 클로로메틸화시킨 1%, 5% 그리고 20%의 styrene-DVB 공중합체 각각 3g씩에 100ml의 벤젠을 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 기울여 버린 후, 100ml의 톨루엔과 1.5g의 KI, 그리고 cryptand 22 2g을 가하고 질소 분위기에서 55°C로 30시간 교반 환류하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2M 염산, 증류수, 1M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 씻은 다음 최종적으로 메탄올로 여러번 씻고 공기중에서 건조시켜 얻은 수지는 200~400mesh였다.

3. 금속 이온의 흡착특성

3.1. pH 변화에 따른 수지의 흡착특성

pH 변화에 따른 수지의 흡착특성을 조사하기 위하여 $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 과 $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 및 $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1% 다리결합도의 수지 0.1g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저었다. 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 UO_2^{2+} , Sm^{3+} 및 Cd^{2+} 을 묽은 질산매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

3.2. 시간의 변화에 따른 흡착특성

$3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ UO_2^{2+} , Sm^{3+} 그리고 Cd^{2+} 용액의 pH를 미리 4.0이 되도록 조절한 후 0.1g씩의 합성수지

를 가하여 자석 짓게로 저으면서 일정 시간마다 취한 후 여액의 우라늄과 사마륨 및 카드뮴을 분석하여 금속 이온의 흡착 평행시간을 조사하였다.

3.3. 수지의 다리결합도에 따른 흡착특성

최적의 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ UO_2^{2+} , Sm^{3+} 및 Cd^{2+} 을 사용하여 위와 같은 방법으로 수지의 다리결합도에 따른 흡착실험을 하였다.

3.4. 용매의 유전상수 크기에 따른 흡착특성

1% 수지 2g씩에 UO_2^{2+} , Sm^{3+} 및 Cd^{2+} 의 농도를 $0.1 \sim 10 \times 10^{-3}\text{M}$ 범위에서 흡착률을 각각 조사하였다. 그 리고 용매를 달리할 때 수지에 대한 금속의 흡착효과를 알아보기 위하여 유전상수 크기가 다른 증류수와 에탄올을 용매로 하여 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 을 일정농도로 조절하고 합성한 수지에 각각 흡착시킨 다음 금속이온들의 함량을 ICP-AES로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Cryptand 22 수지의 합성과 확인

Styrene-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환 수지의 합성에 많이 사용되는 benzoyl peroxide를 개시제로하여 수용액에서 서스펜전 중합반응으로 scheme. 1과 같이 합성²⁹⁾하였다.

한편, 열 가수분해시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 사용하여 측정 한 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 다리결합도가 클수록 염소함량이 감소하였다.

최종 산물인 수지의 색깔은 클로로메틸화된 styrene-DVB 공중합체의 색깔과 거의 같은 미색이었으며, 클로로메틸화된 styrene-DVB 수지와 cryptand 22-styrene-DVB 수지의 IR-스펙트럼은

Table 1. Chlorine contents in copolymer (3-chloromethyl styrene-DVB) resin

Crosslinked (%)	Percent of chlorine
1	24
5	20
20	16

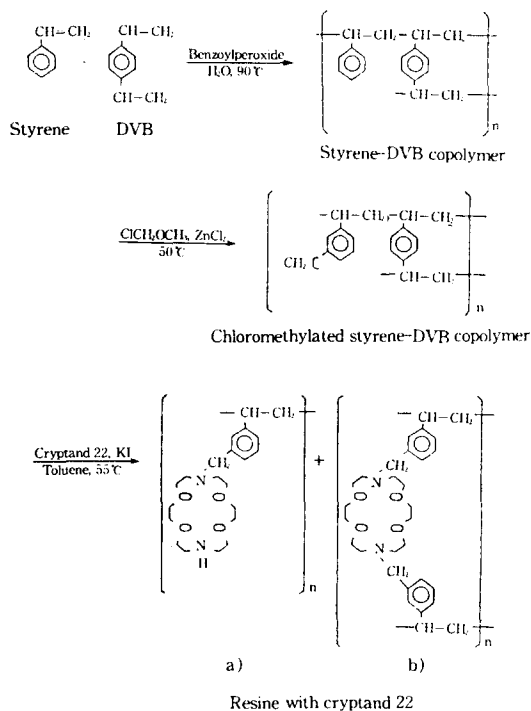


Table 2와 같다.

Table 2에 나타난 바와같이 클로로메틸화된 styrene-DVB에 cryptand 22을 결합시키면 700cm⁻¹ 부근에서 C-Cl의 흡수 피이크가 보이지 않는 것으로 보아 cryptand 22이 치환된 것으로 생각되며, 거대 고리 리간드의 도입으로 1240cm⁻¹의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축진동 피이크와 1080cm⁻¹에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피이크를 각각 볼 수 있었다.

또한, 다리결합도의 크기에 따라 cryptand 22 수지를 합성시키고 원소 분석한 결과를 Table 3에 나타내었으며, 다리결합도가 증가함에 따라 질소 함량이 감소되는 실험 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 다리결합도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤질 그룹을 연결하는 다리결합제 역할을 하면서 거대고리 리간드의 수소기가 다리결합제에 의해서 거의 치환되었음을 알 수 있다.

Table 2. IR-spectrum of cryptand 22(A), chloromethylated styrene-DVB resin(B), and cryptand 22-styrene-DVB resin(C)

Kinds of resin Function groups	Frequency (cm ⁻¹)		
	(A)	(B)	(C)
Aromatic (C-H)		3000-3100	3000-3100
Aliphatic (C-H)	2850-2980	2850-2980	2850-2900
Benzene ring (C=C)		1480-1520	1480-1520
Mono Substitution (4 peaks)		1720-2000	1720-2000
C-Cl		700	-----
C-O-C와 C-N-C	1100		1240
H-C-H	1420		
C-N			1080

Table 3. Composition of copolymer resin of cryptand 22 with various crosslinked

Crosslinked (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
1	56.41	9.87	12.76	20.96
5	57.68	10.41	10.92	20.99
20	59.21	10.76	8.92	21.11

2. 금속 이온의 흡착특성

2.1. pH에 따른 영향

3.0 × 10⁻³M의 UO₂²⁺, Sm³⁺ 및 Cd²⁺ 이온을 에탄올 매질에서 2시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 다리결합도를 가진 합성수지의 흡착특성을 조사하였다. 수지의 작용기인 cryptand형의 거대고리 리간드들은 diamine이므로 센 산성용액에서는 양성화되어 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다. 그러므로 수지에 대한 금속이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 pH 3 이하에서는 cryptand 22 수지가 금속이온들을 잘 흡착하지 못하지만 pH 4 이상에서는 UO₂²⁺, Cd²⁺ 이온의 흡착능이 급격히 증가한다. Cryptand 22 수지를 이용한 금속 이온의 흡착은 pH 3~4 사이에서 서서히

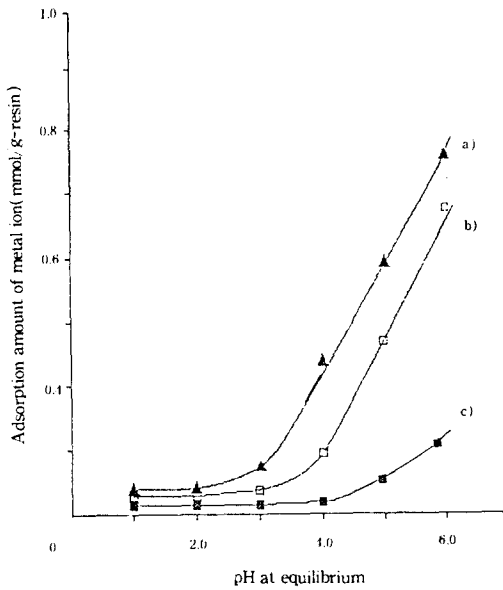


Fig. 1. Amount of a)UO₂²⁻, b)Cd²⁺, c)Sm³⁺ adsorbed on 1% crosslinked cryptand 22-styrene-DVB resin at various pH in ethanol (concentration : 2.0 10⁻³M, time : 2hr)

증가하다가 pH 4~5범위에서 UO₂²⁻나 Cd²⁺의 안정한 착물이 형성되면서 급격히 증가됨을 예상할 수 있다. 반면 Sm³⁺ 이온은 높은 pH영역에서도 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 형성하지 못함^{30, 31)}을 예측할 수 있다.

2.2. 흡착 시간의 영향

수지로써 갖추어야 할 조건중의 하나는 흡착평형에 빨리 도달해야 하는 것이다. 그래서 본 연구에서는 1% 다리결합도를 가진 cryptand 22 수지에 3.0 × 10⁻³M의 UO₂²⁻, Sm³⁺ 및 Cd²⁺ 이온들의 흡착평형 시간을 에탄올 매질에서 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 흡착곡선은 UO₂²⁻과 Cd²⁺이온 그리고 Sm³⁺이온의 두 군으로 분리되는 것으로 나타났다. 수지중의 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 잘 형성하는 UO₂²⁻ 이온은 흡착이 크며^{24, 30, 31)}, Sm³⁺ 이온은 cryptand계 거대고리 리간드와 착물을 형성하지 못함을 보여준다.

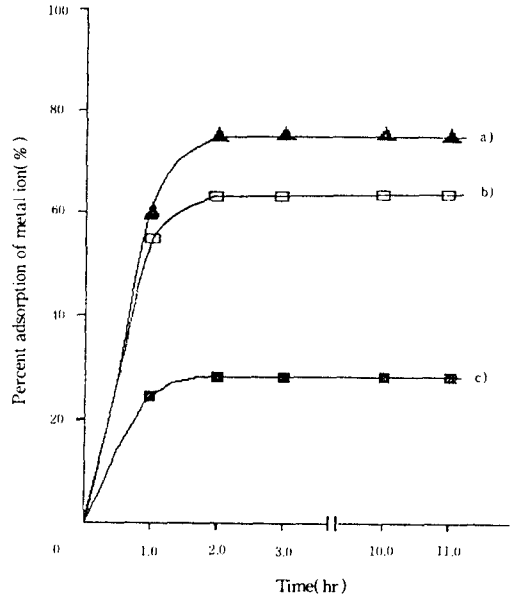


Fig. 2. Adsorption rate of a)UO₂²⁻, b)Cd²⁺, c)Sm³⁺ on 1% crosslinked cryptand 22-styrene-DVB resin in ethanol (concentration : 2.0 10⁻³M, pH : 6.0)

2.3. 수지의 다리결합도에 따른 영향

Fig. 3은 1%, 5% 그리고 20%의 다리 결합도를 가진 cryptand 22-styrene-DVB 수지를 이용하여 UO₂²⁻의 농도를 0.1~6.0 × 10⁻³M 범위에서 변화시키면서 에탄올 매질에서 흡착도를 살펴보았다.

1%의 다리결합도를 가진 수지는 1.0 × 10⁻³M 정도에서 0.7mMol/g 정도를 흡착하나 5%와 20%의 수들은 0.1mMol 정도밖에 흡착하지 못한다. 그러나 6.0 × 10⁻³M에서는 1%의 수지와 거의 같은 정도로 흡착함을 볼 수 있다. 이것은 5%나 20%의 수지가 1%의 수지보다도 공동직경(μ단위)이 더 커서 낮은 우라늄 농도에서는 흡착력이 낮지만 높은 우라늄 농도에서는 흡착력이 1%와 거의 같아짐이 예측된다. 한편, 우라늄 농도가 0.005M 이상이면 급격하게 흡착력이 증가하는 것은 용액의 우라늄 농도가 증가함에 따라 수지속으로 UO₂²⁻이온의 확산속도가 증가되는 것으로 예측된다.

관측된 Fig. 3의 흡착 곡선에서 최대 흡착력을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 5% 및 20%

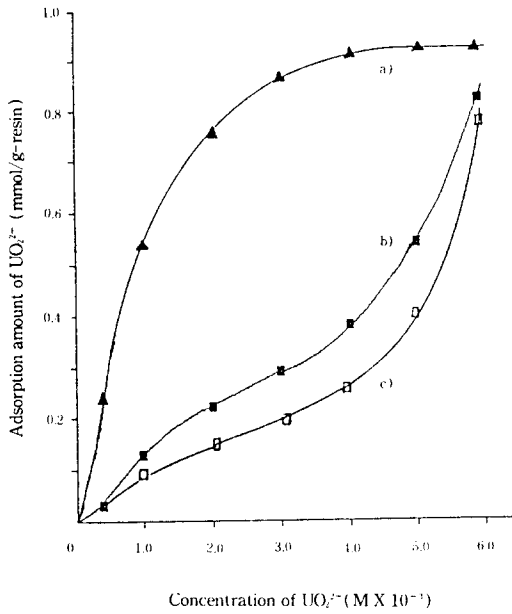


Fig. 3. Adsorption rate of UO_2^{2+} crosslinked in ethanol (time : 2hr, pH : 6.0)
 a) 1% crosslinked b) 20% crosslinked
 c) 5% crosslinked cryptand 22-styrene

수지에 대한 UO_2^{2+} 이온의 겔보기 용량은 각각 0.93, 0.78 및 0.83mmol/g 이었다.

2.4 용매의 유전상수 크기에 따른 영향

용매의 종류에 따른 흡착특성을 알아보기 위해서 유전상수의 크기가 다른 물과 에탄올중에서 UO_2^{2+} , Cd^{2+} 및 Sm^{3+} 이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 5%와 20%의 다리결합도를 가진 cryptand 22 수지는 1%의 다리결합도를 가진 cryptand 22 수지보다는 전반적으로 금속이온의 흡착률이 저조하기 때문에 Fig. 4에서는 1%의 다리결합도를 가진 cryptand 22 수지를 선택하여 금속이온의 농도를 $0.1 \sim 10 \times 10^{-3} M$ 로 조절하면서 UO_2^{2+} , Sm^{3+} 및 Cd^{2+} 이온의 흡착률을 살펴보았더니 수용액에서보다 에탄올에서 흡착률이 증가하였다. 이는 수용액에서보다 유전상수가 작은 유기용매에서 금속이온과 거대고리 리간드의 착물 형성이 잘 되기 때문이다.

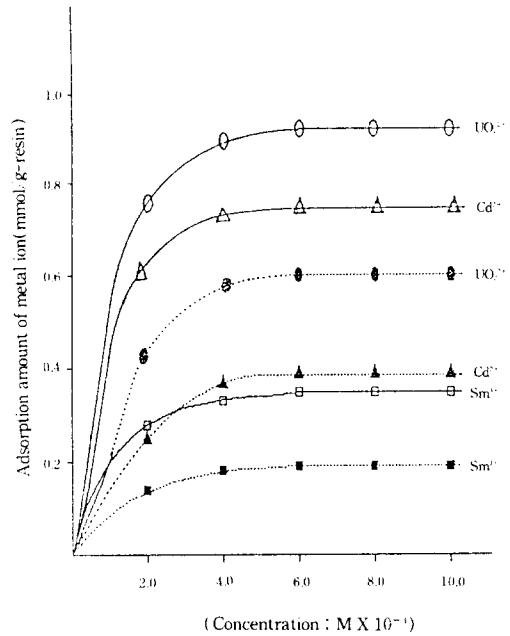


Fig. 4. Adsorption amount of metal cation on 1% crosslinked cryptand 22-styrene-DVB resin with concentration in ethanol (—), aqueous(---) solution (time : 2hr, pH : 6.0)

3. 금속이온의 분리특성

금속이온의 흡착도가 유전상수 크기에 반비례 한 것을 감안한다면 물 또는 유기용매를 용리액으로 하여 이온들을 개별분리 또는 군분리 할 수 있을 것이다. 그러나 전이금속의 경우 pH 4.0 이상에서는 큰 흡착도 때문에 물 또는 유기용매를 사용하여 이들을 용리하기 어려울 것이다. 그리하여 적정 농도의 산도를 조절한 HNO_3 , KNO_3 및 NH_4NO_3 용액을 용리액으로 택하여 그들의 용리 행동을 고찰하였다.

내경 0.8cm의 관에 1% 다리결합도를 가진 cryptand 22-styrene-DVB resin을 5.5cm 높이로 채우고, 0.1M HCl, 증류수, 0.1M NaOH, 증류수의 순으로 수지를 충분히 씻은 다음 $3.0 \times 10^{-3} M$ 의 $UO_2(NO_3)_2$, $Sm(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$ 의 혼합용액을 암모니아수 용액으로 pH 4.5가 되게 조절하고, 1ml씩을 취하여 일정속도로 천천히 흡착시켰다. 그리고 pH 2.5로 조절한 HNO_3 , KNO_3 및 NH_4NO_3 수용액을 사용하여 0.5ml/min의 속도로 용리시켜 10ml씩 정확히 채취한 다음 ICP

-AES로 분석하였다. 이러한 결과로부터 얻은 분리 곡선은 Fig. 5~7과 같다.

Fig. 5~7을 살펴보면 Sm^{3+} 이온의 일부가 이온-이중극자 상호작용에 의하여 수지에 끌려 약하게 흡착되며, 일부는 흡착되지 않고 수지상단에 잠시 머물러 있다가 그대로 흘러내리는 것으로 볼 수 있다. 0.05M의 NH_4NO_3 와 KNO_3 의 용리액을 사용할 경우 Cd^{2+} 와 UO_2^{2-} 이온의 분리띠가 겹치지만, 0.05M HNO_3 용리액을 사용할 경우 분리띠는 완전히 분리되는 것으로 보아 HNO_3 용리액을 사용하는 것이 가장 바람직한 방법임을 알았다. 그리고 시료의 전처리에서 UO_2^{2-} 이온과 공존하는 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , 및 Co^{2+} 이온 등의 전이금속 이온들은 용매추출법, 공침법 등으로 제거한 다음 본 연구에서 사용한 수지들로 우라늄을 선택 분리 회수하였으며, 각 금속들의 회수율은 Sm^{3+} 은 0.008~0.017%, Cd^{2+} 은 0.034~0.056%, UO_2^{2-} 은 0.044~0.049%였다.

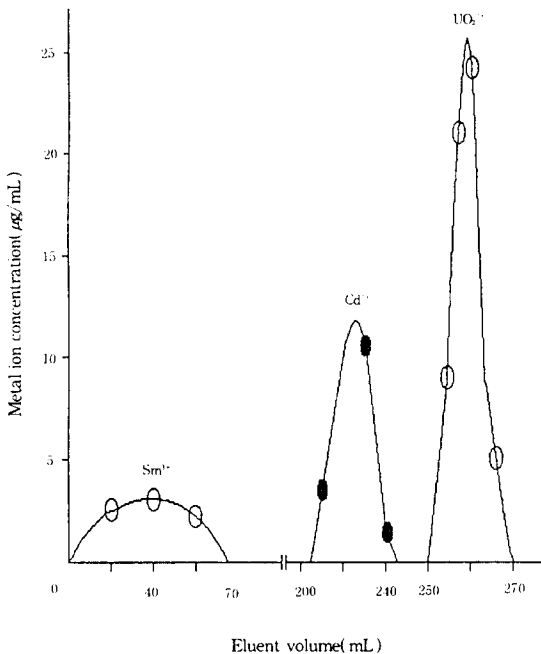


Fig. 5. Eluent curves of $UO_2^{2-}-Cd^{2+}-Sm^{3+}$ mixture, 1% crosslinked cryptand 22-styrene-DVB resin, loading amount : Sm^{3+} 93 μ g, Cd^{2+} 92 μ g, UO_2^{2-} 248 μ g, eluent : 0.05M HNO_3 (pH 2.5), elution rate : 0.5ml/min

IV. 결 론

우라늄을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 이온교환수지를 합성한 다음 여러가지 조건에 따른 흡착특성 및 용리 행동을 알아본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 합성한 수지들은 에탄올 매질에서 pH 3 이하에서는 UO_2^{2-} 이온을 흡착하지 못하지만 pH 4 이상에서 흡착능이 급격히 증가하며 2시간이 지나면 흡착 평형에 완전히 도달한다.
2. 1%의 수지는 묽은 용액에서도 UO_2^{2-} 이온을 잘 흡착하지만 5%와 20%의 수지는 매우 낮은 흡착도를 보여준다. 그리고 흡착능력은 유전상수 크기에 반비례하였다.
3. $UO_2^{2-}-Sm^{3+}-Cd^{2+}$ 이온의 혼합액을 흡착시킨 결과

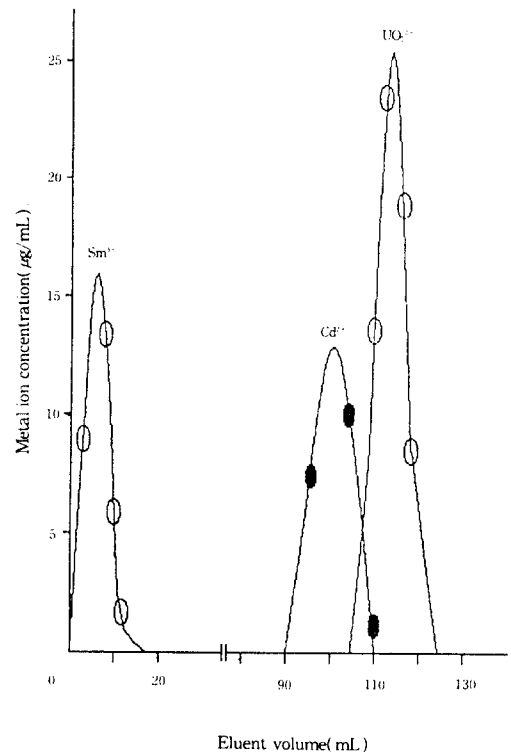


Fig. 6. Eluent curves of $UO_2^{2-}-Cd^{2+}-Sm^{3+}$ mixture, 1% crosslinked cryptand 22-styrene-DVB resin, loading amount : Sm^{3+} 77 μ g, Cd^{2+} 86 μ g, UO_2^{2-} 224 μ g, eluent : 0.05M KNO_3 (pH 2.5), elution rate : 0.5ml/min

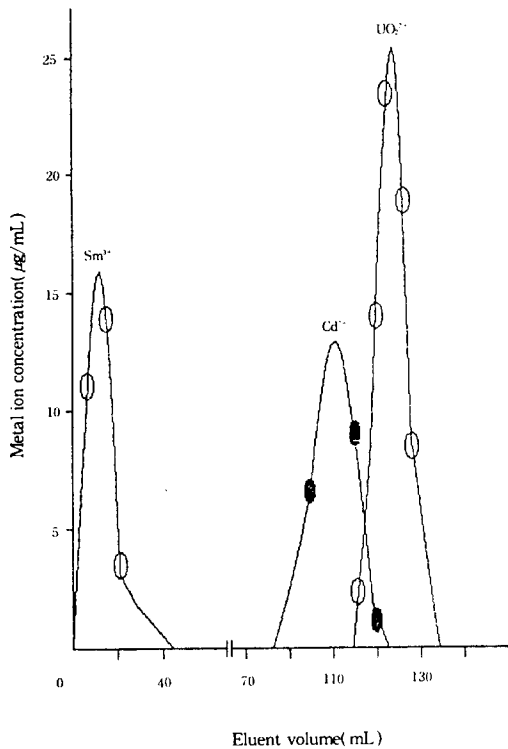


Fig. 7. Eluent curves of $UO_2^{2-}-Cd^{2+}-Sm^{3+}$ mixture, 1% crosslinked cryptand 22-styrene-DVB resin, loading amount : Sm^{3+} 83 μ g, Cd^{2+} 94 μ g, UO_2^{2-} 238 μ g, eluent : 0.05M NH_4NO_3 (pH 2.5), elution rate : 0.5ml/min

$UO_2^{2+}-Cd^{2+}$ 이온과 Sm^{3+} 이온의 두 군으로 완전히 분리되었다.

4. 용리 순서는 Sm^{3+} , Cd^{2+} , UO_2^{2-} 의 이온 순이었으며 최적 용리 조건은 pH 2.5, HNO_3 이었다.

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.J. Smith and J. Baker : 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 : Angew. 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. Amsterdam, 1982.
13. B. E. Jepsen 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. Ishimori 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.
31. L. F. Lindoy : Inorg. Chem. 19, 3360, 1980.