대한위생학회지. 제15권 제1호(2000)
Korean J. Sanitation. Vol. 15, No. 1, pp25~33(2000)

질소-주게 합성수지를 이용한 U(Ⅵ), Ca(Ⅱ) 및 Lu(Ⅲ) 금속 이온들에 관한 연구

정 만 태
광주보건대학 치위생과

A Study on the U(Ⅵ), Ca(Ⅱ) and Lu(Ⅲ) Metal Ions Utilizing Nitrogen-Donator Synthetic Resin

Man-Tae Chung
Dept. of Dental Hygiene, Kwangju Health College, Kwangju, Korea

요 약

1%, 2%, 10%, 및 20%의 가교도를 갖는 클로로메틸화된 1,4-divinyl benzene에 1-aza-15-crown-5 거대고리 ligand를 치환반응으로 결합시키고, 이들 수지로부터 흡착에 미치는 pH, 시간, 수지의 가교도 그리고 용매의 유전상수 크기에 따른 흡착특성을 조사하였다. 금속이온들은 pH 4 이상에서 우라늄과 칼슘 이온들은 루테튬 이온보다 큰 흡착률을 보였으며, 금속이온들의 흡착 평형시간은 약 2 시간이었다. 한편, ethanol 매질에서의 흡착선택성은 $UO_2^{2+} > Ca^{2+} > Lu^{3+}$ 이었고, 흡착력은 1%, 2%, 10%, 20%의 가교도 순 이었으며, 용매의 유전상수(물 : 78.54, 메탄올 : 32.63, 에탄올 : 24.30) 크기에 반비례하였다. 컬럼에서 1%의 가교도를 가진 수지와 금속이온들을 흡착시킨 후 용리액으로 pH2.5 HNO_3을 사용하여 각각 분리할 수 있었다.

Abstract

The new ion exchange resin was synthesized from chloromethylated styrene-1,4-divinylbenzene(DVB) with 1-aza-15-crown-5 macrocyclic ligand by substitution reaction. The effect of pH, time, dielectric constant of solvent and cross-linked of the matrix on the adsorption for UO_2^{2+}, Ca^{2+} and Lu^{3+} was investigated. The metal ion was not adsorbed on the resins below pH 3 but above pH 4 fast adsorption behavior was showed. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was two hours. The adsorption selectivity determined in ethanol matrix was in increasing order $UO_2^{2+} > Ca^{2+} > Lu^{3+}$. The adsorption power was in the order of 1%, 2%, 10% and 20% -crosslinked resin, but adsorption properties of resins decreased in proportion to the order of dielectric constant of solvents used. In addition, these metal ions could be separated in the column packed with 1% crosslinked resin by pH2.5 HNO_3 as an eluent.

I. 서 론

세계 각국들은 자국에서 필요한 에너지원을 확보하기 위해 무분별한 에너지 개발을 촉진시켜오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜왔으며, 부존자원이 부족한 나라에서는 미개발국을 상대로 자국의 에너지 해결책을 위해 노력해왔다. 우리 나라도 부존자원이 거의 없는 상태로 획기적인 에너지 대안이 없는 한 미래의 에너지 수습에 큰 차질을 초래할 것이다. 이와 같은 이유로 환경을 최대한 보존하면서 에너지원으로 이용할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우라늄을 이용한 원자력산업의 등장이다. 국내에서도 괴산의 저질탄, 인산비료의 폐액 등에서도 산지에 따라 우라늄의 함량이 0.42~1.2%[1-3]로서 폐기물처리면이나 자원 보존이란 측면에서도 분리 회수가 시급한 실정이다.

이러한 물질들의 분리는 Frensdorff[4]등에 의한 용매 추출 계의 평형 연구에서부터 시작되었으며, 이들의 연구 결과로 picrate 이온과 같이 크게 편극화된 음이온들을 이용한 이온쌍 용매추출(ion-pair solvent extraction)로 알칼리 또는 알칼리 토금속 원소의 분리[5], 방사성 및 비방사성 동위원소의 분리, 중금속 원소의 분리, 농축[6]에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 또한 거대고리 화합물과 착물을 형성하는 금속 이온을 용매 추출한 후 이를 직접 형광분석[7]하거나 분광분석법[8]으로 정량하는 연구도 계속되고 있다.

Huckley[9]등과 Igawa[10]등은 각각 란탄족 원소와 음이온의 상호분리에 대하여 연구한 바 있으며, Bombieri[11]등은 X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄 착물에 대한 구조 결정을 하여 동일 평면상의 모든 산소원자들은 우라늄 이온과 결합함을 알았으며, Brugman, Kimura[12]등은 silica gel, kieselguhr, Dowex 등을 고정상으로 하여 유기 화합물과 여러 가지 금속 이온들의 분리에 미치는 거대고리 화합물의 영향에 대해 조사한 바 있다. 한편, 용매 추출 법이나 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 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다[13].

Blausius[14]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 cryptand를 치환시키고 이들 수지를 이용하여 금속이온의 분리 연구를 수행한 바 있다.

한편, 원자력발전에 적합한 핵연료의 제조와 품질관리를 위하여 이산화 우라늄에 함유되어있는 미량 불순물의 분석이 매우 중요한 것으로 인식되고 있으며 특히 중성자 흡수 단면적이 큰 란탄족 원소와 자원 회수의 의미에서 미량 우라늄의 분리, 농축은 핵연료 및 핵 재료 물질의 분리에 있어서 필수적인 연구분야이다.

따라서 본 연구에서는 우라늄과 전이금속들을 선택적으로 분리, 회수할 수 있는 styrene-DVB 공중합체를 합성하여[12] 클로로메틸화시키고 여기에 1-aza-15-crown-5 거대고리 리간드를 화학 결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성한 다음 UO_2^{2+}, Ca^{2+} 및 Lu^{3+}이온들의 흡착 및 분리특성을 알아보고자 하였다.

II. 실 험

1. 시약 및 기기

1-aza-15-crown-5, uranium nitrate, styrene, 및 lutetium chloride는 Aldrich사의 제품을, calcium chloride, 1,4-divinylbenzene(55%), 1,4-dioxane, benzyol peroxide, potassium nitrate는 동경화성공업의 특급 시약을, 수지합성시 sodium nitrate, benzene, toluene, potassium iodide 등은 Junsei 특급 시약을 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Shimadzu IDP-440 A로, 원소분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 Corning사의 pH meter 320의 카로멜 유리 전극으로, Cl^- 정량은 Orion 사의 염소 선택성 전극을 사용하였다. UO_2^{2+}, Lu^{3+} 및 Ca^{2+} 이온은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma

Atomic Emission Spectrometer) Lab-test 710 형과 Coleman spectrophotometer(350-750nm)을 각각 사용하여 정량하였다.

2. 수지의 합성

환류 냉각기와 온도계를 장치한 500ml의 삼구 flask에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 장치를 설치하여 Styrene-DVB 공중합체를 합성하였다. 삼구flask에 250ml의 증류수를 가하고 수지를 가교도에 따라 1% 경우는 styrene 99ml /DVB 1.8ml, 2%경우는 styrene 98ml /DVB 3.6ml, 10% 경우는 styrene 90ml /DVB 18.0ml 및 20% 경우는 styrene 80ml /DVB 36.0ml을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 10g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5g의 아라비아고무를 가한 후 1200rpm으로 교반하면서 90℃에서 6시간 반응시켰다. 다리결합도가 10% 와 20%인 경우에는 다공성수지(macroporous resin)를 합성하기 위해서 14.3ml의 heptane과 57.1ml의 toluene을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다. 다리결합도 10% 와 20%의 다공성 공중합체 합성에서는 세척과정에서 heptane과 toluene이 빠져 나옴으로써 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 다리 결합제인 DVB를 10%를 더 가하고 실험하였다. 반응시킨 물질을 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 methanol을 가하여 공중합체를 세척한 후 증류수로 여러 번 세척하고 methanol로 다시 세척하였다.

이와 같이 합성한 styrene-DVB 공중합체를 110℃에서 12시간 이상 건조시킨 다음 5g을 취하여 250ml의 flask에 넣고 100ml의 $ClCH_2OCH_3$을 가하여 실온에서 2시간 동안 팽윤시켰다. 25ml의 $ClCH_2OCH_3$에 2g의 $ZnCl_2$을 녹여서 flask에 가하고, 방치한 후 상등액을 버리고 100ml의 dioxane-water(70:30) 혼합용액을 가하여 1시간 교반하면서 공중합체를 세척하고 50℃로 4일간 건조시켰다. 클로로메틸화시킨 1%, 2%, 10% 그리고 20%의 styrene-DVB 공중합체 각각 2g씩에 50ml의 benzene을 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 benzene을 버린 후, 50ml의 toluene과 0.75g의 KI, 그리고 1-aza-15-c-5 21.93g을 가하고 질소 분위기에서 55℃로 30시간 교반 환류하였다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고 2M 염산, 증류수, 1M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 methanol로 여러 번 세척하고 공기 중에서 건조시켜 얻은 수지는 300-500mesh였다.

3. 금속 이온의 흡착특성

3.1. pH 변화에 따른 수지의 흡착특성

pH 변화에 따른 수지의 흡착특성을 조사하기 위하여 2.0×10^{-3}M의 $UO_2(NO_3)_2$과 2.0×10^{-3}M의 $CaCl_2$ 및 2.0×10^{-3}M의 $LuCl_3$ 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1% 가교도의 수지 0.1g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저었다. 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 UO_2^{2+}, Lu^{3+} 및 Ca^{2+}을 묽은 질산매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

3.2. 시간의 변화에 따른 흡착특성

2.0×10^{-3}M UO_2^{2+}, Lu^{3+} 그리고 Ca^{2+} 용액의 pH를 미리 6.0이 되도록 조절한 후 0.1g씩의 합성수지를 가하여 자석 젓게로 저으면서 일정 시간마다 취한 후 여액의 우라늄과 칼슘 및 루테튬을 분석하여 금속 이온의 흡착 평행시간을 조사하였다.

3.3. 수지의 가교도에 따른 흡착특성

최적의 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 0.1~6.0×10^{-3}M UO_2^{2+}을 사용하여 위와 같은 방법으로 수지의 가교도에 따른 흡착 실험을 하였다.

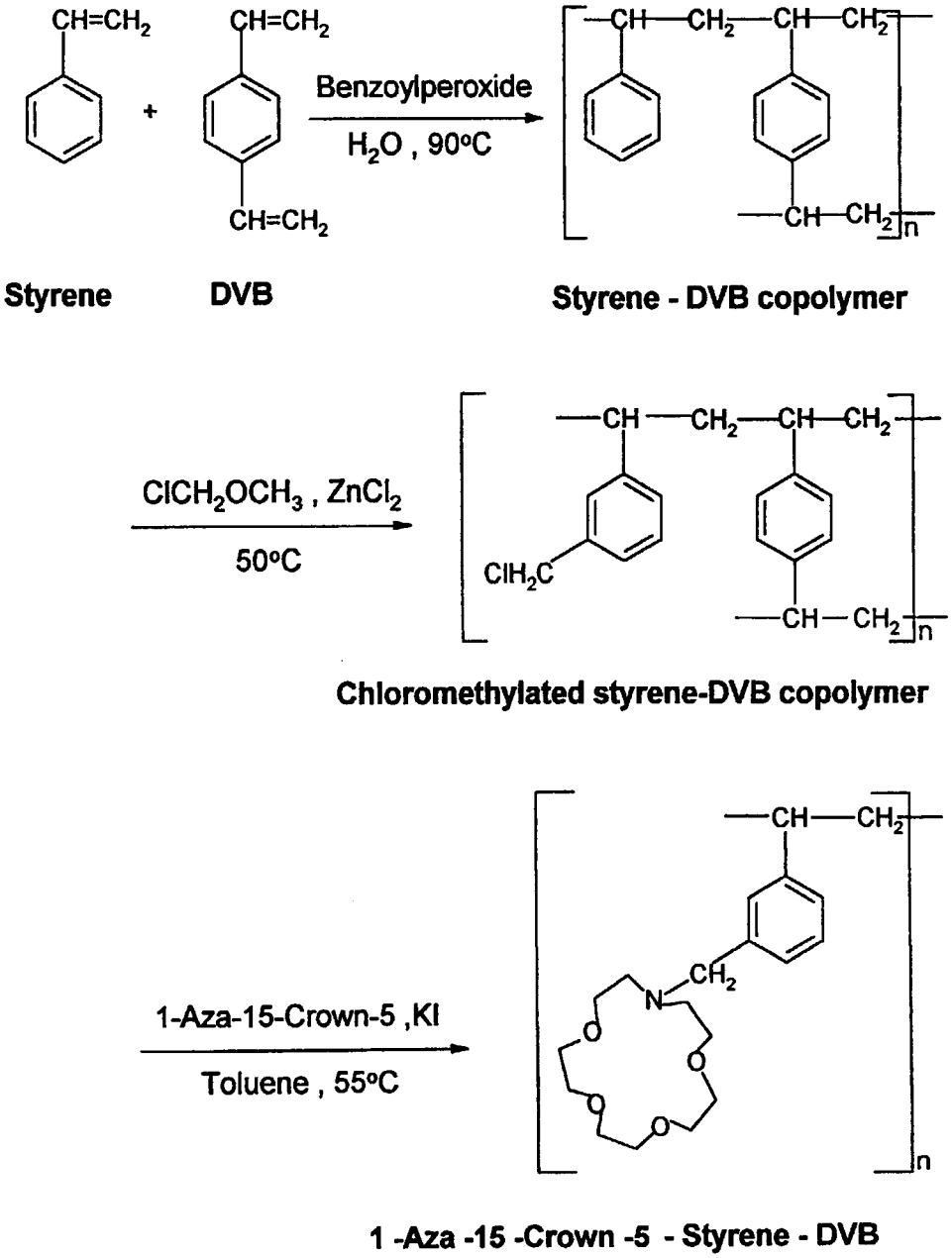
3.4. 용매의 유전상수 크기에 따른 흡착특성

1% 수지 2g씩에 UO_2^{2+}농도를 0.1~5×10^{-3}M 범위에서 흡착율을 각각 조사하였다. 그리고 용매를 달리할 때 수지에 대한 금속의 흡착효과를 알아보기 위하여 유전상수 크기가 다른 증류수, acetonitrile, ethanol을 용매로 하여 $UO_2(NO_3)_2$을 일정농도로 조절하고 합성한 수지에 각각 흡착시킨 다음 우라늄 이온의 함량을 ICP-AES로 분석하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 거대고리 화합물의 합성과 확인

Styrene-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온 교환수지 합성에 많이 사용되는 benzoyl peroxide를 개시제로 하여 수용액에서 suspension 중합반응으로 scheme 1 과 같이 합성[15]하였다.



scheme 1

한편, 공중합 과정에서 가교도에 따른 염소의 함량을 측정하기 위해 열가수분해시켜 생성되는 HCl을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 사용하여 측정한 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 가교도가 증가할수록 염소 함량이 감소하였다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가할수록 DVB의 함량이 증가하여 가교밀도가 작아져 치환반응 과정에서 염소의 함량이 감소되었음을 알 수 있다.

최종 산물인 수지의 색깔은 클로로메틸화된 styrene-DVB 공중합체의 색깔과 거의 같은 미색이었으며, 클로로메틸화된 styrene-DVB 수지와 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지의 IR-spectrum은 Table 2와 같다.

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

Crosslinked (%)	Percent of chlorine
1	12.35
2	11.69
10	9.89
20	7.36

Table 2. IR-spectrum of 1-aza-15-c-5 (A), chloromethylated styrene-DVB resin (B), and 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin(C)

Kind of resin Function groups	Frequency (cm^{-1})		
	(A)	(B)	(C)
Aromatic (C-H)		3000-3100	3000-3100
Aliphatic (C-H)	2830-2975	2830-2975	2830-2990
Benzene ring (C-C)		1480-1520	1480-1520
Mono substitution (4 peak)		1720-2000	1720-2000
C - Cl		650	------
C-O-C_와 C-N-C	1150 1400		1240
H-C-H			1060
C - N			

Table 3. Composition of 1-aza-15-c-5-styrene-DVB-resin with various crosslinked

Crosslinked(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	66.47	10.79	4.08	18.66
2	66.59	11.09	3.54	18.78
10	66.77	11.07	3.21	18.95
20	66.79	11.03	3.11	19.07

Table 2에 나타낸 바와 같이 클로로메틸화된 styrene-DVB에 1-aza-15-c-5을 결합시키면 650 cm^{-1} 부근에서 C-Cl의 흡수 피이크가 보이지 않는 것으로 보아 1-aza-15-c-5가 치환되었음을 알 수 있고, 거대고리 리간드의 도입으로 1240cm^{-1}의 강하고 넓은 C-O-C와 C-N-C의 새로운 신축진동 피이크와 1060cm^{-1}에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피이크가 나타났다.

또한, 가교도의 크기에 따라 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지를 합성시키고 원소 분석한 결과를 Table 3에 나타내었으며, 가교도가 증가함에 따라 질소 함량이 감소되는 실험 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 가교도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 염소함량의 감소를 초래하고 이것이 치환되는 거대고리 리간드에 영향을 미쳐서 질소 함량의 감소를 가져왔음을 알 수 있다.

2. 금속 이온의 흡착특성

2.1. pH에 따른 영향

2.0×10^{-3}M의 UO_2^{2+}, Lu^{3+} 및 Ca^{2+}이온을 ethanol 매질에서 2 시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 합성수지의 흡착특성을 조사하였다. 수지의 작용기인 cryptand형의 거대고리 ligand들은 amine이므로 센 산성용액에서는 양성화되어 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다. 그러므로 수지에 대한 금속 이온의 흡착가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 pH3 이하에서는 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지가 금속이온들을 잘 흡착하지 못하지만 pH 4 이상에서는 UO_2^{2+}, Ca^{2+}이온의 흡착능이 급격히 증

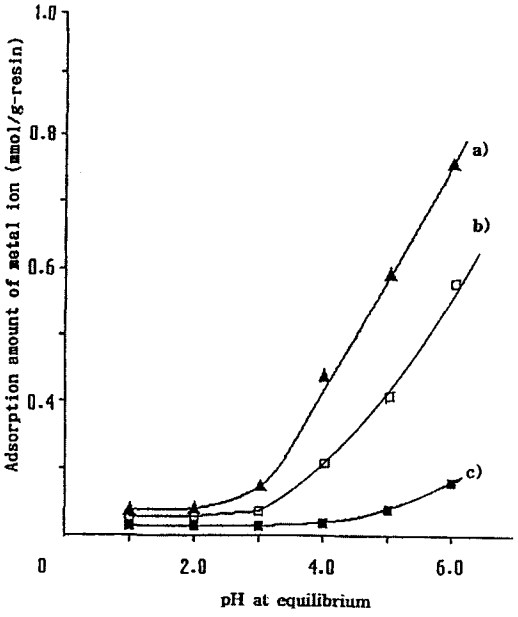


Fig. 1. Amount of a) UO_2^{2+} b) Ca^{2+} c) Lu^{3+} adsorbed on 1% crosslinked 1-aza-15-c- styrene-DVB resin at various pH in ethanol(concentration : 2.0×10^{-3}M, time : 2hr)

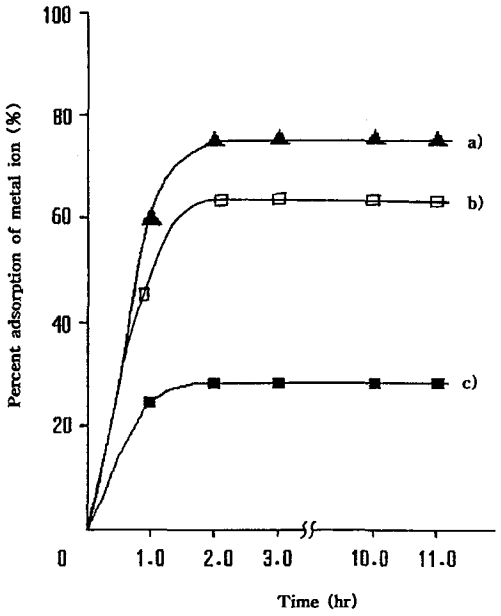


Fig. 2. Adsorption rate of a) UO_2^{2+}, b) Ca^{2+}, c) Lu^{3+} on 1% crosslinked 1-aza-15-c-styrene-DVB resin in ethanol(concentration : 2.0×10^{-3}M, pH : 6.0)

가한다. 1-aza-15-c-5 -styrene-DVB 수지를 이용한 금속 이온의 흡착은 pH 3-4 사이에서 서서히 증가 하다가 pH 4-5 범위에서 UO_2L^{2+}나 CaL^{2+}의 안정한 착물의 형성이 급격히 증가됨 알 수 있다. 반면 Lu^{3+}이온은 높은 pH 영역에서도 cryptand계 거대고리 ligand와 착물을 형성하지 못하는데[16,17] 이는 문헌치와 잘 일치하고 있음을 보여준다.

2.2. 흡착 시간의 영향

수지로써 갖추어야 할 조건중의 하나는 흡착 평형에 빨리 도달해야하는 것이다. 그래서 본 연구에서는 1% 가교도를 가진 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지에 2.0×10^{-3}M의 UO_2^{2+}, Lu^{3+} 및 Ca^{2+}이온들의 흡착평형 시간을 ethanol 매질에서 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 흡착곡선은 UO_2^{2+}과 Ca^{2+}이온 그리고 Lu^{3+}이온의 두 군으로 분리되는 것으로 나타났다. 수지중의 cryptand계 거대고리 ligand와 착물을 잘 형성하는 UO_2^{2+} 이온은 흡착이 크며[12,16,17], Lu^{3+}이온은 cryptand계 거대고리 ligand와 착물을 형성하지 못함을 보여준다.

2.3. 수지의 가교도에 따른 영향

Fig. 3은 1%, 2%, 10% 그리고 20%의 가교도를 가진 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지를 이용하여 UO_2^{2+}의 농도를 $0.1\sim6.0\times10^{-3}$M 범위에서 변화시키면서 ethanol 매질에서 흡착도를 살펴보았다.

1% 와 2%의 가교도를 가진 수지는 1.0×10^{-3}M에서 0.5mmol/g를 흡착하나 10%와 20%수지는 0.15mmol 및 0.09mmol 밖에 흡착하지 못한다. 그러나 6.0×10^{-3}M 에서는 1%와 거의 같은 정도로 흡착함을 볼 수 있다. 이것은 10%와 20%의 수지가 1% 나 2%의 수지보다도 DVB함량이 많아 가교밀도가 증가되면서 다공도가 작아지므로 낮은 우라늄 농도에서는 흡착력이 낮지만, 높은 우라늄 농도에서는 흡착력이 1%와 거의 같이짐을 알 수 있다. 한편, 우라늄 농도가 0.0005 M 이상이 되면 급격하게 흡착력이 증가하는 것은 용액의 우라늄 농도가 증가함에 따라 수지 속으로 UO_2^{2+}이온의

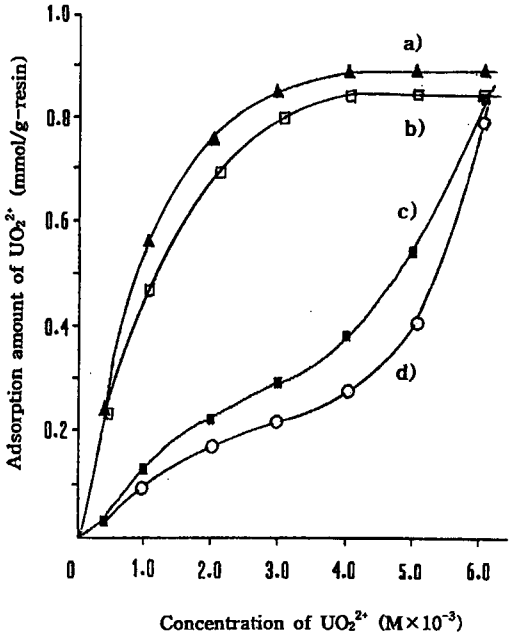


Fig. 3. Adsorption rate of UO_2^{2+} on crosslinked in ethanol(time : 2hr, pH : 6.0)
a) 1% crosslinked, b) 2% crosslinked
c) 10% crosslinked
d) 20% crosslinked 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin.

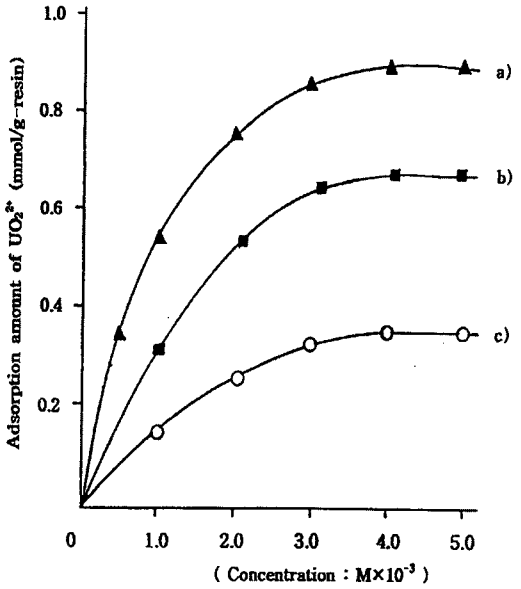


Fig. 4. Adsorption amount of UO_2^{2+} on 1% crosslinked 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin with various solution.(time : 2hr, pH : 6.0)
a) Ethanol b) Methanol
c) Distilled water

확산속도가 증가됨을 알 수 있었다.

관측된 Fig. 3의 흡착 곡선에서 최대 흡착력을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 2% 및 10 %, 20% 수지에 대한 UO_2^{2+}이온의 겉보기 용량은 각각 0.90, 0.83 및 0.82, 0.80mmol/g 이었다.

2.4. 용매의 유전상수 크기에 따른 영향

용매의 종류에 따른 흡착특성을 알아보기 위해서 유전상수의 크기가 다른 물(78.54), methanol (32.63) 및 ethanol(24.30) 중에서 UO_2^{2+}이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 3에서 10%와 20%의 가교도를 가진 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지는 1%나 2%의 가교도를 가진 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지보다 전반적으로 금속이온의 흡착율이 저조하기 때문에 Fig. 4에서는 1%의 가교합도를 가진 1-aza-15-c-5-styrene-DVB 수지를 선택하여 금속이온의 농도를 0.1~5×10^{-3} M로 조절하면서 UO_2^{2+}이온의 흡착율을 살펴보았더니 수용액이나 methanol 보다 ethanol에서 흡착율이 증가하였다. 이는 수용액이나 methanol에서 보다 유전상수가 작은 ethanol 용매에서 금속이온과 거대고리 ligand와의 착물형성이 잘 되기 때문이다.

3. 금속 이온의 분리특성

금속 이온의 흡착도가 유전상수 크기에 반비례한 것을 감안한다면 물 또는 유기 용매를 용리액으로 하여 이온들을 개별 분리 또는 군 분리할 수 있을 것이다. 그러나 전이금속의 경우 pH 4.0 이상에서는 큰 흡착도 때문에 물 또는 유기 용매를 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 1.2cm의 관에 1% 가교도를 가진 1-aza-

15-c-5-styrene-DVB 수지를 10.0cm 높이로 채우고, 0.1M-HCl, 증류수 0.1M-NaOH 증류수의 순으로 수지를 충분히 세척한 다음 2.0×10^{-3}M의 $UO_2(NO_3)_2$, $LuCl_3$, $CaCl_2$의 혼합 용액을 암모니아수 용액으로 pH 4.5가 되게 조절하고, 1ml 씩을 취하여 일정 속도로 천천히 흡착시켰다. 그리고 pH 2.5로 조절한 HNO_3, KNO_3 및 NH_4NO_3 수용액을 사용하여 0.5ml/min의 속도로 용리시켜 5ml씩 정확히 채취한 다음 ICP-AES로 분석하였다. 이러한 결과로부터 얻은 분리곡선은 Fig. 5~7과 같다.

Fig. 5-7을 살펴보면 Lu^{3+} 이온의 일부가 이온상호작용에 의하여 수지에 끌려 약하게 흡착되며, 일부는 흡착되지 않고 수지 상단에 잠시 머물러 있다가 그대로 흘러내리는 것으로 볼 수 있다. 0.05M의 NH_4NO_3와 KNO_3의 용리액을 사용할 경우 Ca^{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. 본 연구에서 사용한 수지들로 우라늄을 선택 분리 회수하였으며, 각 금속들

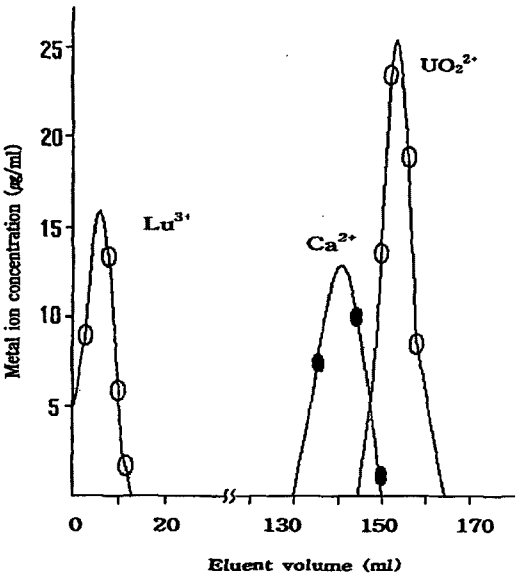


Fig. 6. Eluent curves of UO_2^{2+}-Ca^{2+}-Lu^{3+} mixture 1% crosslinked 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin, loading amount : UO_2^{2+} 213μg, Ca^{2+} 90μg, Lu^{3+} 87μg, eluent : 0.05M KNO_3 (pH 2.5), eluent rate : 0.5 ml/min.

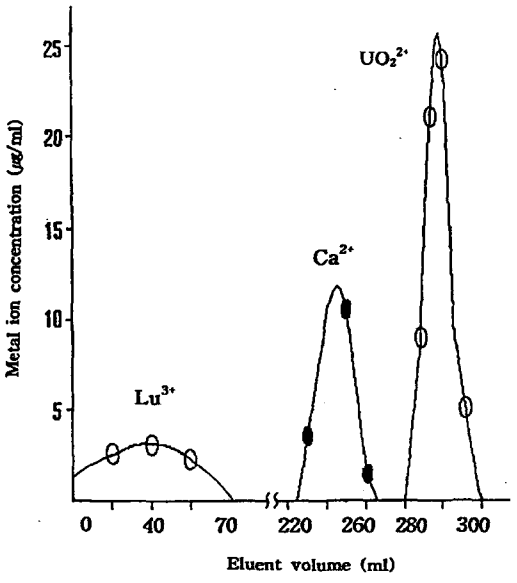


Fig. 5. Eluent curves of UO_2^{2+}-Ca^{2+}-Lu^{3+} mixture 1% crosslinked 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin, loading amount : UO_2^{2+} 208μg, Ca^{2+} 83μg, Lu^{3+} 77μg, eluent : 0.05M HNO_3 (pH 2.5), eluent rate : 0.5 ml/min.

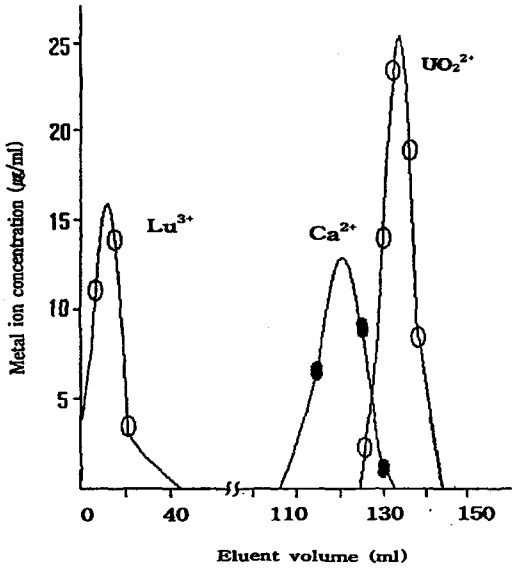


Fig. 7. Eluent curves of UO_2^{2+}-Ca^{2+}-Lu^{3+} mixture 1% crosslinked 1-aza-15-c-5-styrene-DVB resin, loading amount : UO_2^{2+} 233μg, Ca^{2+} 91μg, Lu^{3+} 84μg, eluent : 0.05M NH_4NO_3 (pH 2.5), eluent rate : 0.5 ml/min.

의 회수율은 Lu^{3+}은 0.030-0.054%, Ca^{2+}은 0.058-0.072%, UO_2^{2+}은 0.063-0.085%였다.

Ⅳ. 결 론

우라늄 이온을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 질소-주게 수지를 합성한 다음 여러 가지 조건에 따른 흡착 및 분리특성을 알아본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 합성한 수지들은 에탄올 매질에서 pH 3 이하에서는 UO_2^{2+}이온과 Ca^{2+}이온을 잘 흡착하지 못하지만 pH 4 이상에서는 흡착능이 급격히 증가하며, 2시간이 지나면 UO_2^{2+}, Ca^{2+}이온 등의 흡착이 양호하였다.
2. 1%와 2%의 수지는 묽은 에탄올 용액 속에서 UO_2^{2+}이온을 잘 흡착하지만, 10%와 20% 수지는 매우 낮은 흡착도를 보여주었다. 그리고 흡착능력은 유전상수(물 : 78.54, 메탄올 : 32.63, 에탄올 : 24.30) 크기에 반비례하였다.
3. UO_2^{2+}-Lu^{3+}-Ca^{2+}이온의 혼합액을 질산 용액을 이용하여 분리시킨 결과 UO_2^{2+}, Ca^{2+} 그리고 Lu^{3+}이온으로 완전히 분리되었다.
4. 용리 순서는 Lu^{3+}, Ca^{2+}, UO_2^{2+}의 이온 순이었으며, 최적 용리조건은 pH 2.5 , HNO_3이었다.

감 사

본 연구는 1999학년도 광주보건대학 학술연구비의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E.Blasius,K.P.Janzen, W.Adrian, W.Klen, H. Klotz, E.Mernke, V.B.Nguyen, : Talanta 27, 127, (1980).
2. M.Nakajima, K.Kimura and T.Shono : *Anal. Chem.* 55, 463(1983).
3. H.Otsuka, H.Najima, M.Takagi and K.Ueno : *Anal.Chem.Acta.* 147, 227,(1983).
4. H.K.Frensdorff, *J.Am. Chem. Soc.* 93, 4684 (1971).
5. J.W.Mitchell and L.Shanks, *Anal. Chem.* 47, 642(1975).
6. M.Hiraoka, "Studies in Organic Chemistry 12, Crown Compounds, Their Characteristics and Applications" , Elsevier Scientific Pub. Ameserdam,(1982).
7. L.R.Sousa, and J.M.Larson, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 307(1977).
8. W.Szczepaniak, and B.Juskowiak, *Anal. Chem. Acta* 140, 261(1982).
9. R.B.King and P.R.Huckley, *J.Am. Chem. Soc.* 96, 3118(1973).
10. M.Igawa, K.Saito, J.Tsukamoto and M. Tanaka, *Anal. Chem.* 53, 1942(1981).
11. G.Bombieri and G.Depaoli,*Inorg.Chem.Acta.*, 18,123(1976).
12. W.J.Brugman, J.C. Kraak, *J. Chromatogr.* 205, 170(1981).
13. 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).
14. E.Blasius, W.Adrian, K.P.Janzen, and G. Klautke, *J.Chromatogr.* 96, 89(1974).
15. L.D.Morse, W.T.Grundner and C.Calmon, *U.S.Pat.* 3, 627, 708(1971).
16. L.F.Lindoy, *Inorg. Chem.* 19, 3360(1980).
17. K.R.Adam, *J.Am. Chem. Soc.* 105, 4645 (1983).