

## (Polystyrene-divinylbenzene)-thiazolyazo형 킬레이트 수지에 의한 Zr(IV) 및 Th(IV)의 선택적인 분리 (I)

이 원\* · 육진경 · 이시은 · 이창현\*  
경희대학교 기초과학연구소 물리과학 화학과  
\*한국 원자력연구소 화학분석부  
(2000. 3. 28 접수)

### Selective Separation of Zr(IV) and Th(IV) by (polystyrene-divinylbenzene)-thiazolyazo Chelating Resins (I)

Won Lee\*, Jin-Kyung Yook, Si-Eun Lee and Chang-Heon Lee\*

Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry,  
Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

(Received March 28, 2000)

**요 약:** 표면적과 다공성이 큰 Amberlite XAD-16 수지와 2-(2-thiazolyazo)-*p*-cresol (TAC) 및 4-(2-thiazolyazo)-*o*-rcinol (TAO)를 작용기로 하여 합성한 두가지 킬레이트수지인 XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO를 이용하여 Th(IV), U(VI) 및 Zr(IV)의 흡착특성을 배치법으로 조사하였다. 혼합 금속 이온 용액의 pH를 2-6으로 조절하고 24시간 진탕시킨 결과 최적 흡착 pH가 5-6범위이었으며, 가리움제로 NTA, CDTA 및 NH<sub>4</sub>F를 택하여 혼합 금속 이온의 가리움효과를 조사한 결과 XAD-16-TAC 킬레이트 수지에서 혼합 금속 중 Zr(IV) 이온을, 그리고 XAD-16-TAO 수지로 Th(IV)이온을 분리하는데 NH<sub>4</sub>F의 효과가 가장 우수한 것으로 나타났다. 한편, HNO<sub>3</sub>를 탈착제로 사용하여 농도를 0.1-2 M로 변화시켜 금속이온의 탈착율을 조사한 결과 두가지 킬레이트 수지는 비슷한 경향을 나타내어 2 M에서는 Zr(IV)이온을 제외한 금속이온이 100% 탈착되었다. 그리고 Zr(IV), Th(IV) 및 U(VI)의 혼합금속용액에서 XAD-16-TAC 수지는 Zr(IV)을, XAD-16-TAO 수지는 Th(IV)을 선택적으로 분리할 수 있었다.

**Abstract:** Two chelating resins, XAD-16-TAC and XAD-16-TAO were synthesized by Amberlite XAD-16 macroreticular resin with 2-(2-thiazolyazo)-*p*-cresol (TAC) and 4-(2-thiazolyazo)-*o*-rcinol (TAO) as functional groups. The sorption behaviour of Zr(IV), Th(IV) and U(VI) with two chelating resins were examined with respect to the effect of pH and masking agent by batch methods. It was obtained that the optimum pH was in the range of 5-6, and two chelating resins showed good separation efficiency of Zr(IV) or Th(IV) by using NH<sub>4</sub>F as a masking agent. Characteristics of desorption were investigated with 0.1-2 M HNO<sub>3</sub> as desorption agent. It was found that 2 M HNO<sub>3</sub> showed high desorption efficiency to most of metal ions except Zr(IV). XAD-16-TAC resin is applied to separation and preconcentration of trace Zr(IV) from mixed metal ions. Also Th(IV) ion can be successfully separated from U(VI) and Zr(IV) ion by using XAD-16-TAO resin.

◆ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-961-0242 Fax : +82-(0)2-968-6584

E-mail : wonlee@nms.kyunghee.ac.kr

**Key words:** Chelating resin, Polystyrene-divinylbenzene, 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC), 4-(2-thiazolylazo)-*o*-resorcinol (TAO), Separation, Preconcentration

## 1. 서 론

일련의 핵연료 주기에 관련된 연구를 효과적으로 수행하기 위해서는 핵연료 처리과정에서 발생한 여러 가지 시료의 화학 특성을 규명할 필요가 있다. 특히 Zr은 원자로의 재료로서, 그리고 U과 Th는 자주 다루어야 하는 주된 핵 연료 물질로서 분석해야 할 농도 범위는 극미량으로부터 수 퍼센트에 이르기 까지 매우 다양하다. 이들 금속 이온은 대부분 복잡한 매트릭스로 이루어진 시료 중에 함유되어 있기 때문에 시료 매트릭스의 분광학적 간섭 등 각종 방해 영향으로 인하여 전처리 과정을 거치지 않고 직접 분석하기는 곤란하다. 따라서 미량의 특정 금속이온을 분석하기에 앞서 다양한 시료 매트릭스로부터 대상원소를 선택적이고 정량적으로 분리, 농축시켜야 할 필요가 있다.

현재 이들 금속이온의 분리, 농축법으로 널리 이용되고 있는 액체-액체 추출법에 관한 연구를 보면, Eireefy 등<sup>1</sup>은 triocetylphosphine oxide (TOPO)를 이용하여 Zr과 Fe로부터 U과 Th를 분리하였으며, Motojima 등<sup>2</sup>은 8-hydroxyquinoline을 이용하여 우라늄으로부터 Zr과 Hf를 분리하였다. 한편 Moseeva<sup>3</sup>와 Meguro<sup>4</sup> 등은 tributylphosphate을 이용하여 여러 가지 금속불순물로부터 U을 분리한 바 있다. 그러나 이러한 방법은 착화합물을 형성하기 위해 pH를 조절할 때 금속이온들의 종류에 따라 가수분해를 일으키거나 침전을 형성하므로 추출효율을 감소시킬 수 있다. 뿐만 아니라 여러 단계의 분리과정이 요구되며, 특히 방사성시료를 다룰 경우에는 다량으로 발생하는 유기폐액의 처리에 문제점이 있다. 따라서 Schumann 등<sup>5,7</sup>은 DOWEX 50X8과 DOWEX 1X8 이온교환수지를 이용하여 Th, U, Zr 등 여러 금속이온의 흡착특성을 밝히고, 이들의 상호 분리를 시도한 바 있다. 그리고 Valentini,<sup>8</sup> Caramella 등<sup>9</sup>은 lanthanum-ammonium oxalate을 이용하여 Th와 U를 95% 이상 분리할 수 있었으며, Wei<sup>10</sup>는 음이온 교환수지 AR-01으로 U로부터 Zr의 분리를 시도하였다. 또한 Yokoyama 등<sup>11</sup>은 U/TEVA resin을 사용하여 rock sample로부터 Th과 U, Zr을 각각 분리하였고, Gelis 등<sup>12</sup>은 KU-2 수지에 의하여 몇 가지 희토

류 원소 등을 분리한 바 있다. 이와같이 이온교환수지법은 금속이온의 분리에 많이 이용되고 있지만, 수용액에서 수지가 불안정한 단점을 가지고 있다.

따라서 최근에는 금속이온과 안정한 착물을 형성할 수 있는 킬레이트 수지를 사용하여 특정 금속이온을 선택적으로 분리 농축하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 킬레이트 수지는 다른 방법에 비해 비교적 낮은 농도범위의 금속이온을 선택적으로 분리, 농축할 수 있을 뿐 아니라, 물리 화학적으로 매우 안정하여 재사용할 수 있기 때문에 경제적이며, 환경오염, 폐수관리 및 유용한 금속의 회수에 널리 이용되어 왔다.<sup>13</sup>

최근 Lee 등<sup>14,15</sup>은 XAD-1, 4 및 16에 Arsenazo I을 결합시킨 킬레이트 수지를 합성한 후 수지 매트릭스의 물리적 특성에 따른 U(VI)이온에 대한 흡착속도와 흡착용량을 비교하고, 이 킬레이트 수지를 이용하여 Th(IV)과 U(VI)을 성공적으로 분리한 바 있다. 아울러 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol (TAR)과 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC) 그리고 2-(2-thiazolylazo)-*o*-resorcinol (TAO)을 작용기로 하는 XAD-16-TAR와 XAD-16-TAC 그리고 XAD-16-TAO을 합성하여 킬레이트 수지의 안정성을 조사한 결과 산과 염기 모두에서 안정하여 금속 이온의 흡착은 거의 영향을 받지 않았으며, 그 밖의 다른 금속이온과의 흡착특성을 조사하여 U(VI)을 성공적으로 분리, 농축할 수 있었다.<sup>16,18</sup> 특히 XAD-16-TAR형 킬레이트 수지는 암석과 같은 지질 시료 중의 U(VI) 분리에 널리 이용이 되고 있으며, 현재 Th(IV)과 Zr(IV)의 분리에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

따라서 본 연구에서는 이미 합성한 바 있는 XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO형 킬레이트수지<sup>16,17</sup>를 이용하여 혼합 금속중 Zr(IV) 및 Th(IV)을 선택적으로 분리 농축할 수 있는 방법을 확립하려고 한다. 따라서 Th(IV), U(VI) 및 Zr(IV) 금속의 흡착특성에 미치는 몇 가지 인자들과 착화제의 영향을 배치법으로 조사하고 또한 용리법으로 이들 금속 이온의 탈착조건을 조사하였다. 그 결과를 바탕으로 Th(IV), U(VI) 및 Zr(IV)의 혼합금속 용액으로부터 XAD-16-TAC 킬레이트 수지를 이용하여 Zr(IV)을, 그리고 XAD-16-TAO

킬레이트 수지를 이용하여 Th(IV)의 분리를 각각 시도하고 실제 시료에 응용할 수 있는 가능성을 조사 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정기기 및 실험기구

본 연구에서 금속이온들은 U.S.A. Thermo Jarrell Ash사의 IRIS-AP model ICP-AES를 이용하여 정량하였다. 용리법에 사용된 컬럼은 아크릴로 제작된 컬럼(L: 50 mm, ID: 4 mm)을 사용하였으며, Watson Marlow사의 101F/R 연동펌프로 시료를 용리시키고, 용출액을 분취하기 위해 사용된 fraction collector는 GILSON사의 FC203B model이었다.

한편, 배치법에 의한 킬레이트 수지와 금속 이온의 흡착을 위해 Vision Scientific사의 K.M.C08480S shaking incubator을, 그리고 모든 용액의 pH 측정은 Orion사 920A pH미터를 사용하였다. 한편 본 연구에서 사용한 물은 Millipore사의 Milli-Q reagent water purification system을 통과시켜 정제하였다. 또한 모든 실험에서 사용한 용기는 Nalgene사의 폴리에틸렌 재질의 용기를 묶은 질산 용액에 수일간 담근 후 증류수로 씻어서 건조시킨 후 사용하였다.

### 2.2. 시약

킬레이트 수지의 합성을 위한 킬레이트제는 Sigma 사 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC)과 2-(2-thiazolylazo)-orcinol (TAO)이었으며, 수지 매트릭스는 표면적과 다공성이 비교적 큰 XAD-16 다공성 수지(20-60 mesh)로서 막자사발을 이용하여 분쇄한 후 100-200 mesh로 분류하여 채취하였다. 이렇게 채취한 수지의 내부에 남아있는 불순물을 제거하기 위해서 다음과 같은 방법으로 수지를 정제하였다. 수일간 H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (70/30 v/v) 용액으로 상층액이 맑아질 때까지 씻은 후, 2 M NaOH/CH<sub>3</sub>OH (50/50 v/v), H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (50/50 v/v), 2 M HCl/CH<sub>3</sub>OH (50/50 v/v), H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (50/50 v/v), THF/CH<sub>3</sub>OH (50/50 v/v), acetone 및 CH<sub>3</sub>OH의 순서로 씻고 50-60°C 오븐에서 건조시켜 사용하였다. 그 밖에 사용한 모든 시약은 특급 내지는 1급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 금속 표준용액은 Accu standard사의 plasma emission standard solution 998-1,000 ppm을 적당한 농도로 사용할

Table 1. Instrumental operating conditions of ICP-AES

Descriptions	Conditions
RF power	1150 W
Flush pump rate	100 (1.85 mL/min)
Analysis pump rate	100 (1.85 mL/min)
Nebulizer pressure	32 psi
Flow rate of argon gas	
- coolant	14 L/min
- auxiliary	0.5 L/min
- carrier	0.5 L/min
Wavelength (nm)	Uranium 409.014 Thorium 283.730 Zirconium 339.192

때마다 불허서 사용하였다.

XAD-16-TAC과 XAD-16-TAO 킬레이트 수지는 Davies<sup>19</sup>와 Griesbach<sup>20</sup> 및 Lee 등<sup>16-18</sup>이 보고한 방법으로 합성하고, 정제한 다음 사용하였다.

### 2.3. 배치법에 의한 금속이온의 흡착

킬레이트 수지에 금속이온이 흡착될 때 pH의 영향을 검토하기 위하여 합성한 킬레이트 수지를 30 mg씩 달아 각각 용기에 넣고 묶은 질산 및 암모니아수로 pH 2-6 범위로 조절된 10 ppm U(VI), Th(V), Zr(V)의 혼합 금속 이온용액을 각각 30 mL씩 가하고 24시간 동안 25°C에서 진탕시킨 후 금속 이온 농도를 ICP-AES로 측정하였다. 이때 금속 이온의 분석 조건은 Table 1과 같다.

한편, 금속 이온의 흡착에 미치는 착화제의 영향을 조사하기 위해 수지 30 mg이 들어있는 용기에 각각 10 ppm의 U(VI), Th(IV), Zr(IV)이 혼합되어 있는 용액 30 mL를 가하고 완충용액으로 pH를 5로 조절한 다음 NTA (nitritotriacetic acid), CDTA (cyclohexanediaminetetraacetic acid), NH<sub>4</sub>F와 같은 가리움제의 농도를 변화시키면서 가하고 24시간 동안 25°C에서 진탕시켰다. 수지를 거른 다음 용액 속에 남아있는 금속이온의 농도를 ICP-AES법으로 분석하여 수지에 대한 흡착량을 조사, 비교하였다.

### 2.4. 용리법에 의한 금속이온의 탈착

금속이온의 탈착조건을 조사하기 위해 증류수에 Th(IV), U(VI), Zr(IV)의 금속이온들이 각각 10 ppm씩

함유되도록 만든 혼합금속용액 12 mL를 정확히 취하고 완충용액으로 pH 5로 조절한 다음 XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO 수지가 50 mg씩 충전되어 있는 컬럼에 0.28 mL/min의 흐름속도로 흡착시켰다.

다음, HNO<sub>3</sub> 탈착용액의 농도를 변화시키면서 0.28 mL/min의 흐름속도로 흘러주면서 3 mL씩 분취하여 용출액 중에 함유된 금속이온의 농도를 측정하여 탈착율을 조사하였다.

## 2.5. 혼합금속용액 중 Zr(IV) 및 Th(IV)의 선택적인 분리

Th(IV), U(VI) 및 Zr(IV)의 이온이 각각 360 µg씩 함유되도록 만든 혼합 금속 이온 용액 12 mL를 완충용액으로 pH 5가 되도록 조절한 후 50 mg의 XAD-16-TAC 킬레이트 수지가 충전된 컬럼에 0.28 mL/min으로 흘러 주면서 흡착시킨 다음 증류수로 씻어 주었다. 다음 7 mM NH<sub>4</sub>F를 흘러주어 Zr(IV)을 탈착시켰으며, 이때 용출액은 3 mL씩 분액 분취하고 각각의 용출액 중에 함유된 Zr(IV)의 농도를 측정하여 Zr(IV)의 회수율을 구하였다.

한편 Th(IV)의 경우는 위와 같이 만든 혼합 금속 이온 용액 12 mL를 50 mg의 XAD-16-TAO 킬레이트 수지가 충전된 컬럼에 0.28 mL/min으로 흘러주면서 흡착시킨 다음 증류수로 씻어 주었다. 그리고 10 mM NH<sub>4</sub>F를 0.28 mL/min의 흐름속도로 용리시켜 U(VI)와 Zr(IV)를 탈착시킨 후 2 M HNO<sub>3</sub>를 같은 속도로 흘러주어 Th(IV)을 탈착시켰다. 이때 용출액은 3 mL씩 분액 분취하고 각각의 용출액 중에 함유된 금속이온의 농도를 측정하여 Th(IV)의 회수율을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 배치법에 의한 금속이온의 흡착

#### 3.1.1. pH의 영향에 따른 금속이온의 흡착

금속이온이 킬레이트 수지에 흡착되는 반응메카니즘은 금속이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 먼저 수지에 결합된 킬레이트 작용기로부터 H<sup>+</sup> 이온이 해리된 다음 금속이온이 수지의 작용기와 킬레이트 반응을 일으키게 된다. 그러므로 용액의 pH가 변함에 따라 H<sup>+</sup> 이온의 해리에 영향을 미치므로 그 결과 킬레이트화 반응속도, 즉 금속이온의 흡착율에 크게 영향

을 미칠 것으로 예상된다.<sup>16-18</sup>

따라서 본 연구에서는 XAD-16-TAC과 XAD-16-TAO 킬레이트 수지에 대한 pH에 따른 Th(IV)과 U(VI), Zr(IV)의 흡착 특성을 배치법으로 조사하였으며 그 결과는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 Fig. 1에 나타낸 TAC형 수지에서 세 가지 금속이온들의 흡착특성을 살펴보면 Th(IV)과 Zr(IV)은 pH 4 이상에

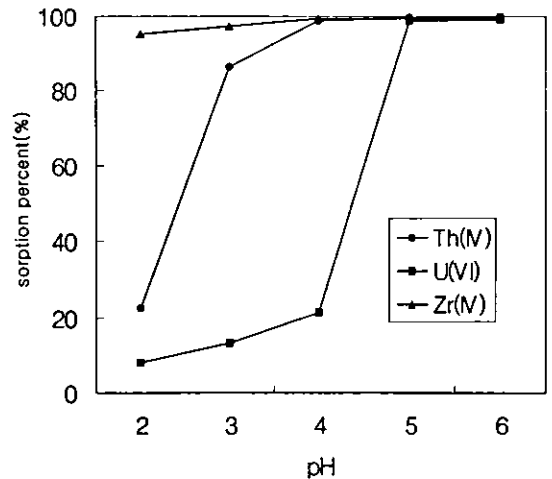


Fig. 1. Effect of pH on sorption of metal ions with XAD-16-TAC chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

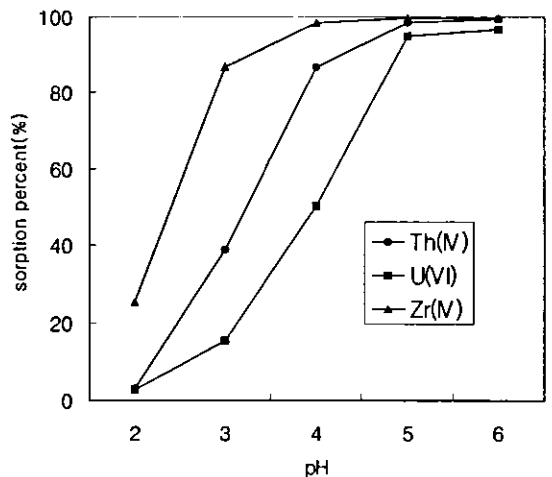


Fig. 2. Effect of pH on sorption of metal ions with XAD-16-TAO chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

서, U(VI)의 경우는 pH 5 이상에서 100%의 흡착율을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 2의 TAO형 수지를 살펴 보면 Zr(IV)은 pH 4 이상에서 100%, 그리고 Th(IV)과 U(VI)은 pH 5 이상에서 99% 이상의 흡착율을 보이고 있다. 이와 같이 pH가 높아짐에 따라 금속이온의 흡착율이 증가함을 알 수 있으며 최적흡착 pH 범위는 5-6이었다.

### 3.1.2. 가리움제에 따르는 금속이온의 흡착

여러 가지 혼합금속용액으로부터 특정 금속이온만을 선택적으로 분리 농축하기 위해서는 대부분의 금속이온들과 착물을 잘 형성하는 착화제를 가함으로써 특정 금속이온만을 선택적으로 수지에 흡착시킬 수 있다. 이를 위해 본 연구에서는 대부분의 금속 이온들과 비교적 안정한 킬레이트를 형성하는 NTA, CDTA, NH<sub>4</sub>F를 가리움제로 선택하고 이들의 농도를 변화시키면서 킬레이트에 대한 세 가지 금속이온의 흡착특성을 뱃치법으로 조사한 결과를 Figs. 3-8에 나타내었다.

먼저 Fig. 3 및 4와 같이 NTA 농도를 0.1-10 mM로 변화시키면서 이에 따른 금속이온의 흡착특성을 보면, XAD-16-TAC 수지에서 Th(IV)과 Zr(IV)는 흡착경향이 매우 비슷하지만, 3 mM 이상에서는 전혀 흡착이 일어나지 않았으며, U(VI)도 점차적으로 흡착율이 감소하였다. 그리고 XAD-16-TAO 수지의 경우 Zr(IV)

은 NTA 농도 3 mM 이상에서 전혀 흡착이 일어나지 않았으며, Th(IV) 또한 10% 정도의 매우 낮은 흡착율을 보이고 있다. 그러나 U(VI)의 경우 3 mM까지는 98% 정도의 높은 흡착율을 나타내었으나, 그 이상의 농도에서는 서서히 감소하였다.

다음 CDTA의 농도에 따른 흡착은 Fig. 5 및 6에 나타낸 바와 같이 Th(IV)의 경우 XAD-16-TAC 수지

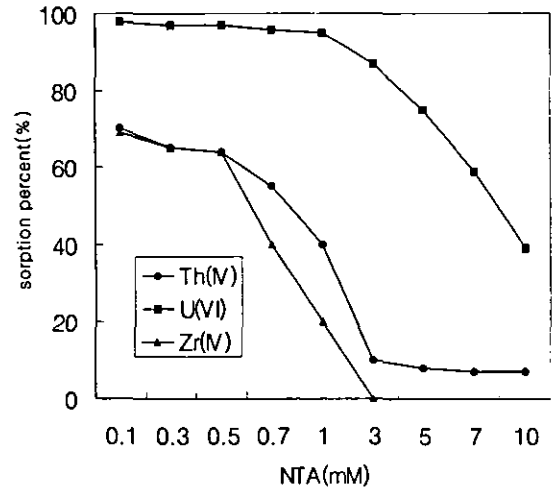


Fig. 4. Effect of NTA on sorption of metal ions with XAD-16-TAO chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

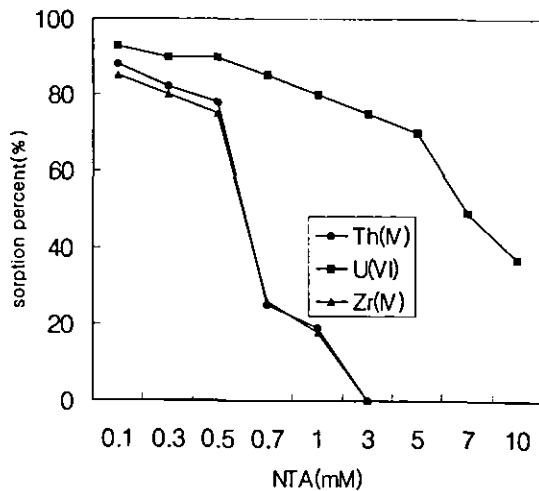


Fig. 3. Effect of NTA on sorption of metal ions with XAD-16-TAC chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

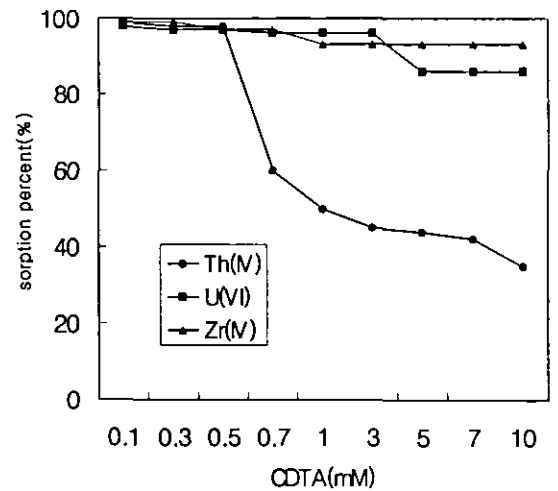


Fig. 5. Effect of CDTA on sorption of metal ions with XAD-16-TAC chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

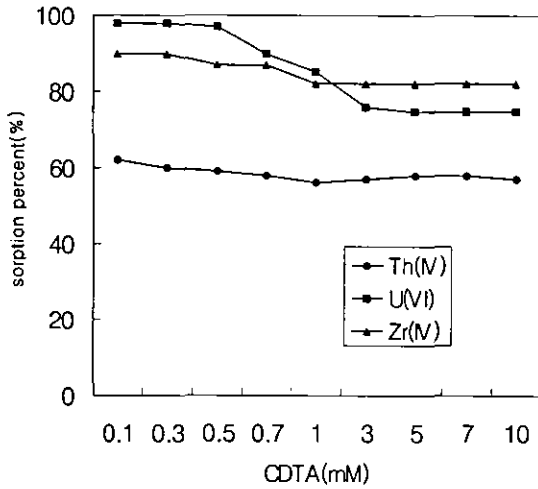


Fig. 6. Effect of CDTA on sorption of metal ions with XAD-16-TAO chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

에서는 50%, XAD-16-TAO 수지에서는 60%의 흡착율을 나타내고 있으며, U(VI)과 Zr(IV)의 경우는 두 종류 수지 모두에서 CDTA 농도가 1 mM이 될 때까지는 흡착율이 약간 감소하지만 거의 일정한 흡착량을 나타내고 있었다. 이 결과로 미루어 볼 때 CDTA를 이용하여 Th(IV)과 U(VI) 및 Zr(IV)의 분리는 어려울 것으로 판단된다.

한편,  $\text{NH}_4\text{F}$  농도를 0.1-20 mM로 변화시키면서 이들 세 가지 금속이온들에 대한 흡착율을 조사한 결과를 Fig. 7 및 8에 나타내었다. 먼저 XAD-16-TAC형 수지를 살펴보면, Th(IV)과 U(IV)은  $\text{NH}_4\text{F}$  농도가 증가하여도 흡착율은 거의 변화가 없었으며, Zr(IV)의 경우는 3 mM에서부터 흡착율이 급격히 감소하여 10 mM에서는 전혀 흡착되지 않았다. 그리고 XAD-16-TAO수지에서 Th(IV)은 역시  $\text{NH}_4\text{F}$ 의 농도가 20 mM까지 증가하여도 그 흡착율이 95% 이상이었다. 한편 Zr(IV)은 3 mM 이상에서 전혀 흡착을 일으키지 않았고, U(VI)의 경우는 흡착량이 점차적으로 감소하다가 10 mM부터는 20% 정도의 낮은 흡착율을 나타내었다. 이와같이  $\text{NH}_4\text{F}$ 에 의해 Zr(IV)이 완전히 가리워지는 것은  $\text{F}^-$  이온과의 착물 안정화 상수가 크기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 가리움제로  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 이용하면 선택적인 흡착 및 분리가 가능할 것으로 판단된다.

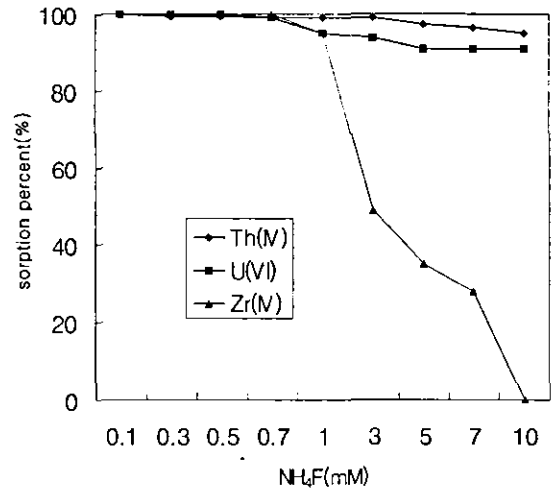


Fig. 7. Effect of  $\text{NH}_4\text{F}$  on sorption of metal ions with XAD-16-TAC chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

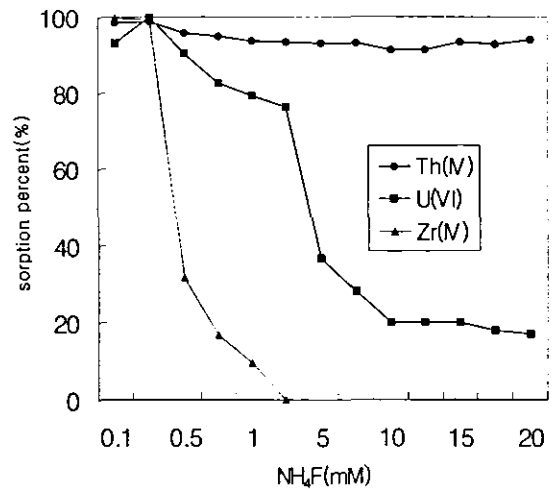


Fig. 8. Effect of  $\text{NH}_4\text{F}$  on sorption of metal ions with XAD-16-TAO chelating resin. Resin weight : 30 mg, Conc. of each metal ion : 10 ppm/30 mL, Shaking time : 24 hr.

### 3.2. 용리법에 의한 금속이온의 탈착

용리법으로 금속이온을 용리시킬 때 용리액의 흐름 속도에 따라 금속이온의 킬레이트 수지에 대한 머무름 시간이 달라지게 되므로 금속이온의 흡착에 영향을 미치게 된다. 본 연구와 같은 조건에서 실험한 Lee 등<sup>16</sup>은 용리액의 흐름속도가 0.28 mL/min에서 최대흡

착용량이 가장 크게 나타난다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 흐름속도를 0.28 mL/min로 정하여 금속이온의 흡착과 탈착을 시도하였다.

금속 이온의 흡착은 금속이온과 H<sup>+</sup> 이온과의 경쟁 반응으로서 수지에 흡착된 금속 이온은 산으로 용리시키거나 금속이온과 착물을 잘 형성하는 음이온을 함유하는 용액을 용리시킴으로서 수지에 흡착된 금속 이온을 탈착시켜 회수할 수 있을 것이다. 그러므로 적당한 탈착제를 사용하여 수지에 흡착된 금속 이온을 정량적으로 탈착시킨다면 미량 금속이온의 분리 정량 뿐만 아니라 농축과 회수에 유용한 방법으로 이용될 수 있으며, 수지를 재생시켜 사용할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 탈착제로 HNO<sub>3</sub>를 택하고 탈착제의 농도를 변화시키면서 금속 이온의 탈착율을 조사하여 Table 2 및 3에 수록하였다. 결과에서 보는 바와 같이 HNO<sub>3</sub>의 농도가 증가함에 따라 탈착율이 높아지는데, XAD-16-TAC과 XAD-16-TAO 킬레이트 수지에서 모두 Th(IV)과 U(VI)은 2 M HNO<sub>3</sub>에서 100% 탈착되었으며, Zr(IV)은 각각 21%와 25% 정도 탈착되었다. 따라서 혼합 금속 이온으로부터 특정 금속 이온을 분리하기 위해 금속 이온들을 킬레이트 수

지에 흡착시킨 다음 적당한 킬레이트제로 용리시키거나 또는 착화제의 가리움 효과를 이용하여 탈착시키면 이들 금속 이온들의 상호 분리가 가능할 것이다.

### 3.3. 혼합 금속 이온 중의 Th(IV) 및 Zr(IV)의 선택적인 분리

앞에서 조사한 뱃치법과 용리법으로 얻은 결과를 토대로 XAD-16-TAC 킬레이트 수지를 이용하여 Th(IV), U(VI) 및 Zr(IV)이 혼합된 금속이온들로부터 Zr(IV)을, 그리고 XAD-16-TAO 킬레이트 수지를 이용하여 Th(IV)의 분리를 시도하였다. 그 결과를 Fig. 9 및 10에 나타내었으며, 아울러 각 금속 이온의 회수율은 Table 4 및 5에 수록하였다.

먼저 Fig. 9에서 보는 바와 같이 XAD-16-TAC 킬레이트 수지에 혼합 금속 용액을 흡착시킨 후 7 mM의 NH<sub>4</sub>F을 용리시킨 결과, 용출액의 부피가 18 mL에서 Zr(IV)이 완전히 탈착되었으며, Th(IV)과 U(VI)는 전혀 탈착되지 않으므로 Zr(IV)만을 선택적으로 분리할 수 있었다. 또한, 이들 금속 이온의 흡착량을 변화시켜 Zr(IV)의 회수율을 측정된 결과 Table 4에서 보는 바와 같이 금속이온의 흡착량에 따라 96-100%의 높은 회수율을 나타내고 있음을 확인하였다.

한편 XAD-16-TAO 킬레이트 수지의 경우 Fig. 10에서 보는 바와 같이 혼합 금속이온 용액을 흡착시킨 후 10 mM NH<sub>4</sub>F를 사용하여 용리시킨 결과 탈착액의 부피가 12 mL에서 U(VI)과 Zr(IV)은 완전히 용출되었으며, 수지에 남아있는 Th(IV)이온은 2 M HNO<sub>3</sub>으

Table 2. Desorption characteristics of metal ions on various concentration of HNO<sub>3</sub> with XAD-16-TAC chelating resin

Metal ion	Recovery (%)		
	0.1 M HNO <sub>3</sub>	1 M HNO <sub>3</sub>	2 M HNO <sub>3</sub>
U(VI)	24	94	100
Th(IV)	14	94	100
Zr(IV)	2	8	21

Conc. of metal ions : each 30 ppm/12 mL, Sorption flow rate : 0.28 mL/min, Desorption agent volume : each 12 mL, Resin weight : 50 mg

Table 3. Desorption characteristics of metal ions on various concentration of HNO<sub>3</sub> with XAD-16-TAO chelating resin

Metal ion	Recovery(%)		
	0.1 M HNO <sub>3</sub>	1 M HNO <sub>3</sub>	2 M HNO <sub>3</sub>
U(VI)	66	97	100
Th(IV)	6	82	100
Zr(IV)	1	9	25

Conc. of metal ions : each 30 ppm/12 mL, Sorption flow rate : 0.28 mL/min, Desorption agent volume : each 12 mL, Resin weight : 50 mg

Table 4. Recovery of Zr(IV) ion from mixed metal ions by XAD-16-TAC chelating resin

Added (μg)	Found (μg)	Recovery (%)
40	38.5	96
120	120	100
360	360	100

Table 5. Recovery of Th(IV) ion from mixed metal ions by XAD-16-TAO chelating resin

Added (μg)	Found (μg)	Recovery (%)
40	39	97
120	120	100
360	360	100

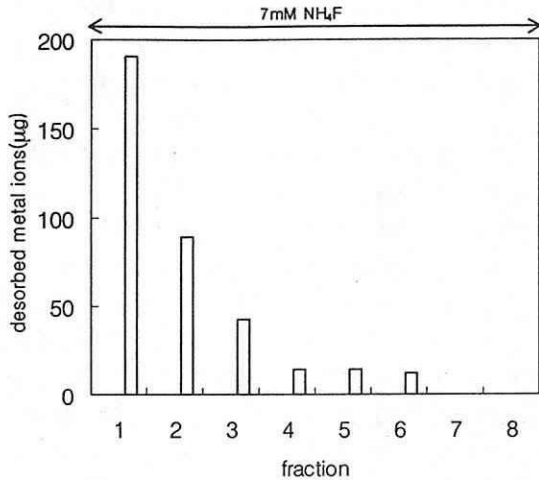


Fig. 9. Separation of Zr (IV) from mixed metal ions with XAD-16-TAC chelating resin. Flow rate : 0.28 mL/min, Resin weight : 50 mg, Sorption metal ions : 30 ppm/12 mL, 1 Fraction : 3 mL.

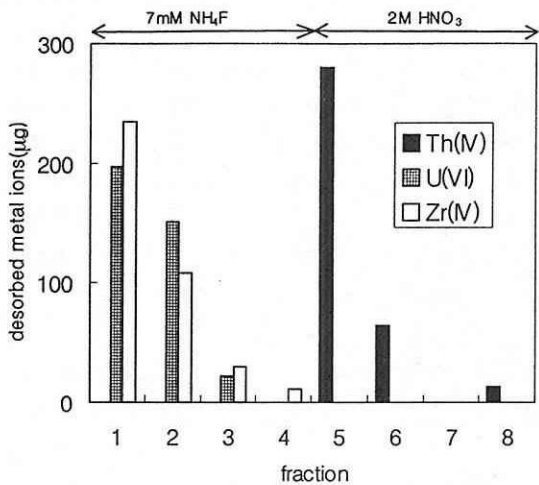


Fig. 10. Separation of Th (IV) from mixed metal ions with XAD-16-TAO chelating resin. Flow rate : 0.28 mL/min, Resin weight : 50 mg, Sorption metal ions : 30 ppm/12 mL, 1 Fraction : 3 mL.

로 탈착시켜 선택적으로 분리할 수 있었다. 또한, Th (IV)의 회수율을 구한 결과 Table 5와 같이 97-100%로서 대단히 높았다.

따라서 본 연구에서 합성한 XAD-16-TAC 및 XAD

-16-TAO수지를 이용하면 상호분리가 어려운 Th (IV), U (VI) 및 Zr (IV)이온이 혼합된 금속 용액으로부터 Zr (IV) 또는 Th (IV)을 선택적으로 분리 회수할 수 있는 결과를 얻음으로서, 이들 금속이 함유된 실제 시료의 분리 농축에 본 연구에서 합성한 킬레이트 수지를 충분히 응용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 미량 금속 이온을 선택적으로 분리하기 위하여 표면적과 다공성이 큰 XAD-16 수지에 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC) 및 4-(2-thiazolylazo)-orcinol (TAO)를 화학적으로 결합시켜 킬레이트 수지를 합성하고 배치법과 용리법으로 Th (IV), U (VI) 및 Zr (IV)의 흡착 및 탈착 특성을 조사하였다. 그리고 두 킬레이트 수지를 이용하여 Th (IV), U (VI) 및 Zr (IV)이 혼합된 금속이온 용액에서 각각 Th (IV) 또는 Zr (IV)이온의 분리를 시도하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 배치법으로 pH를 2-6으로 변화시키면서 이에 따른 Th (IV)과 U (VI) 및 Zr (IV)이온들의 흡착율을 조사한 결과 pH 5-6 범위에서 최대의 흡착율을 나타내었다.

2. 선택적인 특정 금속이온의 분리를 위하여 NTA, CDTA,  $\text{NH}_4\text{F}$  등과 같은 가리움제를 첨가하고 배치법으로 각 금속의 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과 XAD-16-TAC형 킬레이트 수지의 경우 Zr (IV)을, 그리고 XAD-16-TAO형 킬레이트 수지의 경우 Th (IV)의 선택적인 흡착에  $\text{NH}_4\text{F}$ 의 효과가 가장 큰 것으로 나타났다.

3. 그 외  $\text{HNO}_3$ 를 탈착제로 선택하고 용리법으로 탈착 특성을 조사한 결과 Th (IV)과 U (VI)의 경우 모두 100% 탈착되었으며, Zr (IV)의 경우는 탈착율이 비교적 낮게 나타났다.

4. 이상의 결과로부터 용리법에 의하여 Zr (IV), Th (IV) 및 U (VI)이온이 혼합된 용액을 분리한 결과 XAD-16-TAC 킬레이트 수지로 Zr (IV)을, 그리고 XAD-16-TAO 킬레이트 수지를 사용하여 Th (IV)의 선택적인 분리 및 회수가 가능하다는 것을 확인하였다.



## 감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비 (1998-015-D00171)에 의하여 지원되었음.

## 참고문헌

1. A. Sohair, E. I. Reefy, T. T. Selim and F. A. Hisham *Anal. Sci.*, **13**, 333 (1997).
2. K. Motojima, H. Hashitani and H. Ycshida, *Bunseki Kagaku*, **11**, 659 (1962).
3. Z. P. Moseeva, G. P. Pinchuk, A. B. Sokolov, A. G. Karabash and S. I. Deizulaev, *Zh. Analit. Khim.*, **29**, 158 (1974).
4. M. Yoshihiro, I. Shuichi, T. Hideyo and Y. Zenko, *Radiochimica Acta.*, **75**, 185 (1996).
5. D. Schumann, S. Fischer, R. Dressler, S. Taut and H. Nitsche, *Radiochimica Acta.*, **72**, 137 (1996).
6. D. Schumann, M. Andrassy, H. Nitsche, A. F. Novgorodov and H. Bruchertseifer, *Radiochimica Acta.*, **79**, 217 (1997).
7. D. Schumann, M. Andrassy and H. Nitsche, *Radiochimica Acta.*, **80**, 1 (1998).
8. M. T. Valentini, L. Maggi and V. C. Caramella, *Applied Radiochimica and Isotopes*, **51**, 21 (1999).
9. V. C. Caramella, L. Maggi and M. T. Valentini, *Applied Radiochimica and Isotopes*, **51**, 353 (1999).
10. W. Yuczhou, K. Mikio, T. Yoichi, A. Masami, N. Takashi, S. Kazuhiro, M. Akira and O. Shinobu, *J. of Nuclear and Technology*, **35**, 357 (1998).
11. Y. Tetsuya, M. Akio and N. Eizo, *Anal. Chem.*, **71**, 135 (1999).
12. V. M. Gelis, E. A. Chuveleva, L. A. Firsova, G. B. Maslova and V. V. Milyutin, *Russian. J. of Appl. Chem.*, **71**(11), 1898 (1998).
13. B. S. Garg, R. K. Sharma, N. Bhojak and S. Mittal, *Microchemical J.*, **61**, 94 (1999).
14. J. M. Suh, M. K. Kim, J. H. Lim, C. H. Lee and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**(3), 397 (1995).
15. C. H. Lee, S. E. Lee, J. H. Lim, T. Y. Eom, I. W. Kim, C. H. Kang and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **6**, 486 (1993).
16. J. H. Lim, M. K. Kim, C. H. Lee and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(3) (1996).
17. W. Lee, K. M. Seol, H. S. An, C. H. Lee and J. H. Lim, *Anal. Sci. & Tech.*, **10**(4) (1997).
18. C. H. Lee, J. S. Kim, M. Y. Sun and W. Lee, *Anal. Chim. Acta*, **339**, 303 (1997).
19. R. V. Davies, J. Kenuedy, E. S. Lane and J. L. Willans, *J. of Appl. Chem.*, **9**, 368 (1959).
20. M. Griesbach, K. Lieser and A. Makromol, *Anal. Chem.*, **90**, 143 (1980).