

## OenNdien 수지에 의한 금속 이온의 흡착

강영식 · 노기환 · 김준태  
광주보건대학 환경행정과

## Adsorption of Metal Ions on OenNdien Resin

Young-Shik Kang, Gi-Hwan Rho, Joon-Tae Kim  
*Dept. of Environmental Administration, Kwangju Health College, Kwangju, Korea*

### Abstract

The ion exchange resins have been synthesized from chlormethyl styrene - 1,4 -divinylbenzene(DVB) with 1%, 4%, and 10%-crosslinking and macrocyclic ligand of cryptand type by copolymerization method and the adsorption characteristics of uranium(VI), calcium(II) and lutetium(III) metallic ions have been investigated in various experimental conditions. The synthesis of these resins was confirmed by content of chlorine, element analysis, and IR-spectrum. The effects of pH, time, dielectric constant of solvent and crosslink on adsorption of metallic ions were investigated. The uranium ion was showed fast adsorption on the resins above pH 3. The optimum equilibrium time for adsorption of metallic ions was about two hours. The adsorption selectivity determined in ethanol was in increasing order uranium ( $UO_2^{2+}$ ) > calcium( $Ca^{2+}$ ) > lutetium( $Lu^{3+}$ ) ion. The adsorption was in order of 1%, 4%, and 10% crosslink resin and adsorption of resin decreased in proportion to order of dielectric constant of solvents.

Keywords : divinylbenzene(DVB), cryptand, crosslink, styrene, macrocyclic ligand

### I. 서 론

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 최대한으로 보전하면서 에너지를

구할 수 있는 항구적인 해결책의 하나가 우라늄을 이용한 원자력 산업의 등장이다.

국내에서도 정읍산, 보령산, 섬진강 유역의 모나자이트 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 용매추출(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 직접형광분석<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 자원희수의 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 공중합

체를 합성하여<sup>22)</sup> 클로로메틸화 시키고 여기에 OenNdien-H<sub>4</sub> 거대고리 리간드를 화학결합시켜 새로운 기능성 수지를 합성한 다음 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Lu<sup>3+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup> 이온들의 흡착 특성<sup>29)</sup>을 알아보려고 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료 및 기기

salicylaldehyde, 1,2-dibromoethane, 2,2-diethyl-triamine, uranium(VI) nitrate, lutetium(III) nitrate, calcium(II) nitrate, ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>등은 Aldrich사 제품을 sodium borohydride, borax, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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.

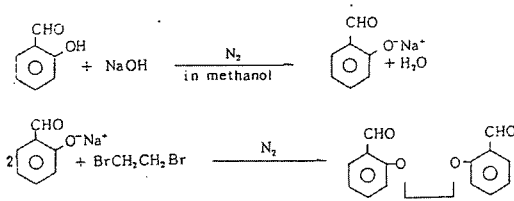
녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440(5000~300 cm<sup>-1</sup>)와 IR-420(4000~400 cm<sup>-1</sup>)으로, 원소 분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였으며, pH 측정은 Tokyo electric회사의 potentiostat 625의 카로멜 유리 조합전극을 사용하였고, 합성수지의 NMR 측정은 Bruker nmr spectrophotometer(80 MHz)를 이용하여 얻었으며, Cl<sup>-</sup>정량은 orion 염소 선택성 전극을 사용하였다. 그리고 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Lu<sup>3+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup> 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<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)]합성(scheme 1)

salicylaldehyde 0.4 mole을 40mL의 methanol에 용해시키고 수산화나트륨 0.4mole을 80mL의 증류수에 용해시킨 수용액에 가한 다음 N<sub>2</sub>기체 기류속에서 40°C로 가열 반응시켜 노란색 용액을 얻었다. 이 노란색 용액에 1,2-dibromoethane 0.2 mole을 600mL methanol에 녹인 용액을 서서히 가하고,



Scheme 1.

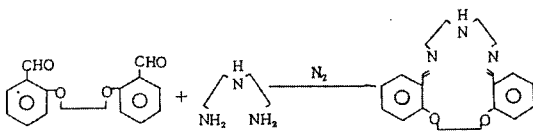
N<sub>2</sub> 기체를 통과시키면서 79℃에서 44시간 동안 환류를 시킨 다음 용액을 4~5시간 동안 냉각시켰다. 이 용액에서 침전된 생성물을 여과하고 이 침전물을 chloroform으로 녹인 다음 ethylether로 재결정시켜 13.2 g의 Oen을 얻었다. 이때 생성된 Oen의 녹는점은 129 ℃이었고, 수율은 85%이었다. 생성된 Oen을 원소 분석한 결과 C : 70.9%, H : 5.2%로써 이론치(C : 71.1%, H : 5.2%)와 잘 일치하였다.

방향족 C-H, C-C, C-O-C 및 C=O의 V<sub>S</sub>는 각각 3040 cm<sup>-1</sup>, 1590 cm<sup>-1</sup> 및 1710 cm<sup>-1</sup> 등의 특성 피크를 나타냈고, salicylaldehyde가 가지는 O-H의 V<sub>S</sub>는 넓은 3333 cm<sup>-1</sup>의 특성 피크는 나타나지 않았다.

또 NMR 스펙트럼(CDCl<sub>3</sub>, δ (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 피크가 나타났다. 이상의 원소분석과 IR 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼의 결과를 문헌치와 비교하여 종합하면 합성된 생성물은 Oen임을 확인할 수 있다.

2.2. 3,4:9,10-dibenzo-1,12,15-triaza-5,10-dioxacycloheptadecane-1,12-dien [C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, OenNdien] 합성 (scheme 2)

Oen 0.04 mole을 methanol에 녹인 용액과 2,2-diethyltriamine 0.04 mole을 80 mL의 methanol에 녹인 용액을 혼합하고 78 ℃에서 3시간 이



Scheme 2.

상 환류한 다음 다시 0 ℃로 냉각시켜 백색 고체의 침전물이 충분히 생길 때 까지 증류수를 첨가하고 15시간 동안 방치한 다음 여과하고 chloroform/ether로 재결정시켜 OenNdien 8.56 g을 얻었다.

생성된 OenNdien을 원소 분석한 결과 이론치와 잘 일치하였고, IR분광 분석 결과 OenNdien임을 확인 할 수 있었다.

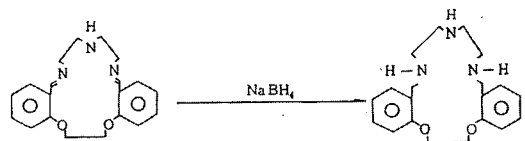
2.3. 3,4:9,10-dibenzo-1,12,15-triaza-5,8-diozacycloheptadecane [C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, OenNdien-H<sub>4</sub>] 합성 (scheme 3)

OenNdien 0.04 mole을 methanol 600 mL에 용해시키고 여기 2,2-diethyltriamine 0.04 mole을 80 mL의 methanol에 녹인 용액을 혼합하고 78 ℃에서 3시간 이상 환류한 다음 borax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O) 0.08mole을 넣고 1 시간 이상 환류시킨 후 NaBH<sub>4</sub> 0.1mole을 가하고 2시간 환류 하였다. 환류시킨 용액을 단순 증류시켜 용액의 총량이 1/2정도 남게한 다음, 상온으로 냉각시켜 800 mL의 증류수를 첨가하고 24시간 이상 0℃로 방치한 후 침전물을 여과 회수하여 다시 chloroform/ether로 재결정시켜 백색의 OenNdien-H<sub>4</sub> 6.8g을 얻었다.

OenNdien-H<sub>4</sub>의 녹는점은 148℃였고 비율은 46.8 %였다. 생성된 OenNdien-H<sub>4</sub>를 원소분석한 결과는 C : 70.4%, H : 8.02%, N : 12.3%로서 이론치(C : 70.4%, H : 7.9%, N : 12.3%)와 잘 일치하였다.

생성물의 확인을 위한 IR 분광 스펙트럼은 N-H의 V<sub>S</sub>인 3400 cm<sup>-1</sup>와 2850 cm<sup>-1</sup>, C-H의 V<sub>S</sub>가 2700 cm<sup>-1</sup>, C-O-C의 V<sub>S</sub>가 1245 cm<sup>-1</sup> 에서 특정 피크가 나타나고 imine(C=N)의 피크는 소멸되고 amine기로 바뀌어 진다는 사실을 알 수 있다.

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,



Scheme 3.

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 OenNdien-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 스틸렌 99 mL/DVB 1.82 mL, 4% 경우는 스틸렌 96 mL/DVB 7.28 mL, 10%경우는 스틸렌 90mL/DVB 18.2mL을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5 g 아라비아 고무를 가한 후 1500rpm으로 교반하면서 85°C에서 6시간 반응시켰다. 냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 100 mL의 메탄올을 가하여 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 세척 후 증류수로 여러 번 세척하고 다시 메탄올로 세척하였다. 가교도가 10%인 경우는 다공성수지(macroporous resin)로서 다공성을 갖추게 하기 위해서 14.5mL의 헵탄과 58mL의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

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

50mL의 ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>에 4 g의 ZnCl<sub>2</sub>을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 기울여서 버리고 100mL의 dioxane-water(70 : 30)에 가하여 30분간 교반하면서 공중합체를 세척하였다. 같은 방법으로 여러 번 세척 한 다음 증류수와 메탄올로 세척하고 건조기에서 50°C로 2일간 건조시켰다.

이와 같이 클로로메틸화시킨 1%, 4% 그리고 10% 가교도를 가진 styrene-DVB 공중합체 5g씩

에 100mL의 벤젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 기울여 따라 버렸다. 그리고 100 mL의 톨루엔과 1.5g의 KI를 OenNdien-H<sub>4</sub> 7g에 가하고 질소 분위기에서 55°C로 20시간 각각 교반 환류하여 실온에서 냉각 후 여과하고 2M 염산, 증류수, 1M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 세척한 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 세척하여 공기중에서 건조시켜 얻은 1%, 4% 그리고 10%의 가교도를 가진 OenNdien-styrene-DVB 수지는 100-200mesh였다.

### 4. 실험방법

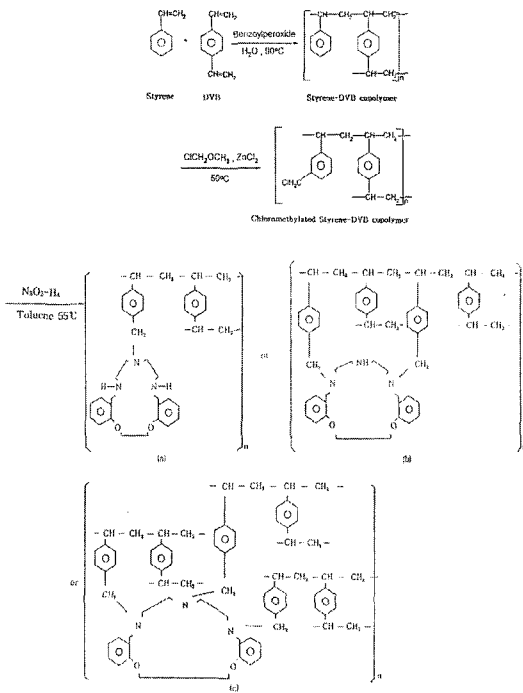
수지의 합성과정에서 가교도 결합에 따른 염소의 함량을 측정하기 위하여 염화이온 선택성 전극을 사용하여 염소의 함량을 측정하고, 수지들의 함성은 KBr 원판법에 의한 IR-스펙트럼으로 확인하였으며, 최종 합성수지인 1%, 4%, 10%의 가교도를 가진 수지들은 원소분석기로 C, H, N, O원소들의 함량을 분석하였다. 또한 pH, 시간, 가교결합도, 용매의 유전상수 크기에 따른 금속 이온의 흡착특성을 조사하기 위하여  $2.0 \times 10^{-3}$  M의 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 과 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액 일정량을 취하여 묽은 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 1% 가교도의 수지 0.1 g씩을 가한 후 실온에서 2시간 동안 저은 후 이것을 여과한 다음 여액에 남아있는 우라늄, 루테튬 및 칼슘 이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. OenNdien 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 scheme 4와 같은 합성 경로에 따라 수지를 제조하였다.<sup>30)</sup>



Resins with macrocyclic ligands  
Scheme 4.

styrene-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환 수지의 합성에 많이 사용하는 benzoyl peroxide를 개시제로 하는 수용액에서 서스펜션중합에 의

Table 1. IR-spectrum of 1%, 4%, and 10%-crosslinked styrene-DVB resin(A) and 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin(B)

kinds of resin function groups	Frequency(cm-1)	
	(A)	(B)
Aromatic (C-H)	3000~3200	3000~3200
Aliphatic (C-H)	2850~2970	2850~2970
Benzene ring (C=C)	1450~1520	1450~1520
C-O-C C-N-C	-----	1240
Mono Substitution (4 peaks)	1750~2000	1750~2000
C-Cl	700	-----
C-N	-----	1080

Table 2. Contents of chlorine in copolymer (3-chloromethyl-styrene-DVB)

crosslinked(%)	percent of chlorine
1	24
4	21
10	18

해 합성하였다. 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로써 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 가교도인 DVB를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 가교도가 클수록 공중합체 입자는 구형을 잘 이룬다.

Table 1은 KBr 원판법으로 얻은 가교도 1%, 4%, 10%의 공중합체 IR-스펙트럼으로 클로로메틸화된 styrene-DVB에 OenNdien-H<sub>4</sub>를 결합시키면 700cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-Cl의 흡수 피크가 보이지 않는 것으로 보아 OenNdien-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 피크와 1080cm<sup>-1</sup>에서 예민한 C-N의 새로운 신축진동 피크를 각각 볼 수 있다.

클로로메틸화 과정에서 CCl<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>은 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 가교도 1% 공중합체는 CCl<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응 중 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 측정할 염소의 함량을 Table 2에 실었는데 가교도가 낮은 수록 염소함량이 증가함을 알 수 있다.

Table 3에서 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.

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

crosslinked(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	73.05	7.74	8.97	10.24
4	73.96	8.01	7.70	10.25
10	74.31	8.07	6.92	10.70

## 2. 금속이온의 흡착 특성

### 2.1. pH의 영향

수지에 대한 금속 이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 2.0×10<sup>-3</sup>M의 우라늄, 루테륨 및 칼슘 이온을 에탄올 용매에서 2시간 동안 저으면서 대표적으로 1% 가교도를 가진 수지의 pH 변화에 따른 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 수지를 이용한 우라늄 이온의 흡착율은 pH 2~3 사이에서 서서히 증가하다가 pH 3 이상에서 급격히 증가되고, 칼슘 이온의 흡착율은 pH 3~4 사이에서 서서히 증가하다가 pH 4 이상에서 급격히 증가됨을 나타내는데, 이는 cryptand 수지가 염기성 아민이므로 강산성(pH < 2) 용액에서는 수지의 질소 원자가 양성자화되어 금속 양이온의 흡착을 방해하고, 약산성(pH > 3) 용액으로 갈수록 우

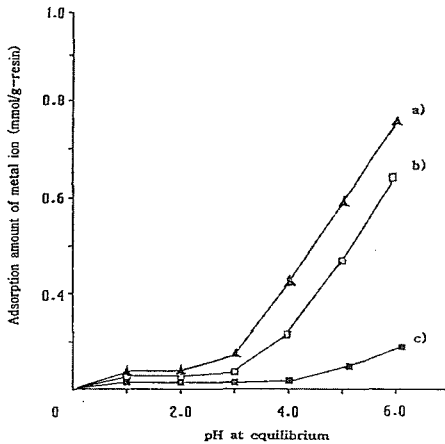


Fig. 1. Amount of a) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> b) Ca<sup>2+</sup> c) Lu<sup>3+</sup> adsorbed on 1% crosslinked OenNdiestyrene-DVB resin at various pH in ethanol(concentration : 2.0×10<sup>-3</sup> M, time : 2 hrs).

라늄과 칼슘 이온은 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나타낸다. 반면, 루테륨 이온은 높은 pH 영역(산성)에서도 착물을 형성하지 못함을 보이고 있는데, 이는 +3가의 희토류원소 이온들은 강하게 수화되어 있어 cryptand 수지와 착물을 형성하기 위해서는 이 수화에너지를 극복해야 되므로 착물 형성이 쉽지 않은 것으로 생각된다. 착물을 잘 형성하는 우라늄과 칼슘 이온의 수화엔탈피<sup>31)</sup>는 각각 -2991kJ/mole, -3122kJ/mole인데 비하여 착물을 잘 형성하지 못하는 루테륨 이온의 경우는 -4516 kJ/mole이다. 그리고 본 연구에서는 cryptand 수지가 염기성이므로 pH 6 이하인 산성 용액에서만 금속 이온의 흡착 실험을 수행하였다.

### 2.2. 평형도달 시간의 영향

수지로써 갖추어야 할 조건중의 하나는 흡착 평형에 빨리 도달해야 하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 에탄올 용매 pH 6.0에서 1% 가교도를 가진 수지에 2.0×10<sup>-3</sup>M의 우라늄, 루테륨 및 칼슘 이온들의 흡착평형 시간에 대하여 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수지와 착물을 잘 형성하는 우라늄과 칼슘 이온은 흡착율이 75%와 64%로 크며, 루테륨 이온은 27%정도로 cryptand계 수지와 착물을 잘 형성하지 못함을 보여준다. 그리고 수지에 대한 각 금속 이온의 흡착율은 우라늄 > 칼슘 > 루테륨 이온의 순서인데, 이는 금속 이온의 크기와 수지 공동의 비가 0.70~0.90 정도면 정전기적 상호작용이 매우 커 안정한 착물을 형성<sup>32)</sup>한다는 이론에 의하여 우라늄(2.00 Å), 칼슘(2.28 Å), 루테륨(2.24 Å) 이온의 크기 대 수지 공동(2.50 Å)의 비를 살펴보면 0.80(우라늄), 0.91(칼슘), 0.90(루테륨)로 모두 착물을 잘 형성할 것 같지만, 루테륨 이온은 수화에너지의 영향으로 낮은 흡착율을 보인다. 그리고 이러한 금속 이온들은 각 흡착율에 관계없이 1% 수지와 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되기 때문에 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달한다. 이것으로 보아 질소 원자를 주계 원자로 가지고 있는 cryptand형 금속 착물의 경우는 이온 직경-공동 반경 개념<sup>33)</sup> 뿐 아니라 금속 이온과 수지간의 공유결합성, 금속이온의 수화에너지 등이 복합적으로 작용됨을 알 수 있다.

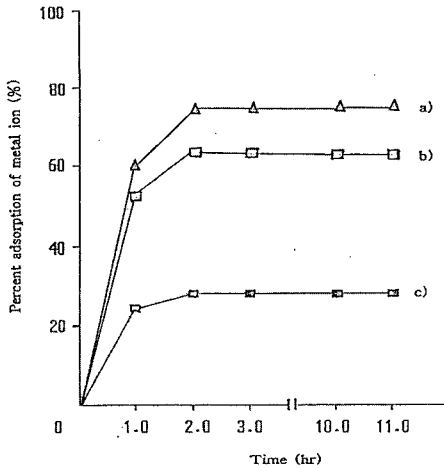


Fig. 2. Adsorption rate of a)  $UO_2^{2+}$  b)  $Ca^{2+}$  c)  $Lu^{3+}$  on 1% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin at various time in ethanol (concentration :  $2.0 \times 10^{-3}$  M, pH : 6.0)

2.3. 수지 가교도의 영향

Fig. 3은 1%, 4% 그리고 10%의 가교도를 가진 수지를 이용하여 우라늄 이온의 농도를  $0.5 \sim 6.0 \times 10^{-3}$  M 범위에서 변화시키면서 에탄올 용매에서 흡착량을 살펴보았다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 1%의 가교도를 가진 수지는  $1.0 \times 10^{-3}$  M에서 0.5 mmol/g 이상을 흡착하

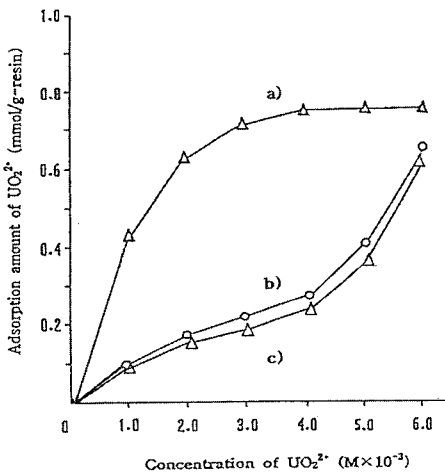


Fig. 3. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on cross-linked in ethanol a) 1% crosslinked, b) 4% crosslinked, c) 10% crosslinked OenNdien-styrene-DVB resin (time : 2hrs, pH : 6.0).

나 4%와 10%의 가교도를 가진 수지는 0.10 mmol/g 밖에 흡착하지 못하고, 1% > 4% ≈ 10%의 흡착 결과를 보이는데 이는 스티렌-DVB 공중합체 합성시 DVB의 양에 따라 가교도가 결정되며 DVB 함량이 감소할수록 수지의 가교 밀도는 감소한 반면 다공도가 높아져 1%는 4%와 10%에 비하여 수지 속으로 우라늄 이온의 확산 속도가 크기 때문이다. 그러나 우라늄 이온의 농도가 높은 ( $6.0 \times 10^{-3}$  M) 범위에서는 4%, 10%가 1%의 수지와 거의 같은 정도로 흡착된다.

Fig. 3의 흡착 곡선에서 관측된 최대 흡착량을 보이는 점이 수지의 겉보기 용량이며 1%, 4% 및 10% 수지에 대한 우라늄 이온의 겉보기 용량은 각각 0.87, 0.82, 0.77 및 0.75 mmol/g 이었다.

2.4. 용매 유전상수의 영향

용매의 종류에 따라 우라늄 이온의 흡착 영향을 알아보기 위해서 유전상수( $\epsilon$ , 25 °C)의 크기가 다른 증류수(78.54), 아세토니트릴(37.50) 및 에탄올(24.55) 중에서 우라늄 이온의 흡착율을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 3에서 4%와 10%의 가교도를 가진 수지는

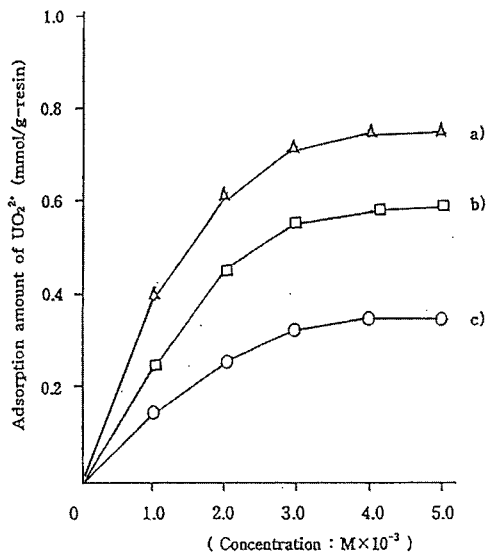


Fig. 4. Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on 1% cross-linked OenNdienstyrene-DVB resin with concentration of  $UO_2^{2+}$  in various solution (time : 2hrs, pH : 6.0). a) Ethanol b) Acetonitrile c) distilled water

1%의 가교도를 가진 수지보다 전반적으로 금속 이온의 흡착율이 저조하므로 Fig. 4에서는 1%의 가교도를 가진 수지를 선택하여 금속 이온의 농도를  $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-3}$  M로 조절하면서 우라늄 이온의 흡착율을 살펴보았더니 에탄올>아세트니트릴>증류수의 순으로 흡착율이 증가하였다. 이는 유전상수 값이 작을수록 정전기적 결합력(쿨롱의 힘)이 크기 때문이다.

### 감사의 글

본 연구는 2005년도 광주보건대학 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

### IV. 결 론

우라늄 이온을 선택적으로 분리 회수할 목적으로 이온교환 수지를 합성한 다음 여러 가지 조건에 따른 흡착 실험을 한 결과는 다음과 같다.

수지의 가교도에 따른 밀도 차이로 다공도가 달라져 염소의 함량이 변화되면서 리간드에 영향을 미쳐 질소 함량도 달라졌다. pH 2 이하(강산성)에서는 수지의 질소원자가 양성자화 되어 우라늄 이온의 흡착을 방해하나, pH 3 이상(약산성 쪽)으로 갈수록 안정한 착물을 형성하여 큰 흡착율을 나타냈다. 금속 이온의 흡착율은 금속 이온 대 수지 공동의 비, 금속 이온과 수지간의 공유결합성 그리고 금속 이온의 수화에너지 등에 영향을 받으며, 수지와 우라늄 이온의 착물 형성시 정전기적 결합과 수지의 질소 원자에 의한 공유결합이 첨가되어 2시간 정도만 지나도 흡착 평형에 도달하였다. 낮은 가교도를 가진 수지는 높은 가교도를 가진 수지에 비하여 DVB 함량이 적어 가교 밀도가 낮고 다공도가 높아져 묽은 용액에서도 수지 속으로 우라늄 이온의 확산 속도가 커서 우라늄 이온을 잘 흡착하고, 수지에 대한 우라늄 이온의 흡착율은 용매의 유전상수 크기에 반비례하였다.

### 참 고 문 헌

1. E.Blasius, K.P.Janzen, W.Adrian, W.Klein, H.

Klotz, Luxenburger, E.Mernke, V.B.Ngu yen, T.Nguyen, R.Rausch, J.Stockemer and A.T-oussaint : *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, RIJ.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, 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.Amaud-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.Kla-  
utke : J.Chromatogr. 96, 89, 1974.
28. E.Blasius and K.P.Janzen : Pure & Appl. Chem. 54, 2115, 1982.
29. S. K. Park, J. T. Kim, and G. H. Noh, J. Kor. Sani., 15(1), 77, 2000.
30. L.D.Morse, W.T.Grundner and C.Calmon : U.S.Pat. 3, 627, 708, 1971.
31. Y. Marcus, "Introduction to liquid state chemistry", John Wiley & Sons, London, 1977.
32. C. J. Pederson, J. Am. Chem. Soc., 92(2), 386, 1970.
33. H. Otsuka, H. Najima, M. Takagi, and K. Ueno, Anal. Chim. Acta, 147, 227, 1983.