

## OenNtn 합성수지를 이용한 Sm, Co, U의 흡착에 관한 연구

환경위생과 조교수 노기환  
외래강사 김준태

### I. 서론

1967년 Pederson<sup>1)</sup>에 의해 crown ether류가 처음으로 합성되었으며 금속이온과 착물을<sup>2,3)</sup> 형성한다는 사실이 발표되면서 여러가지 macrocyclic polyether(I) (산소, 황, 질소를 함유하는 것등) cryptand(II), acyclic podand(III) 등 수 많은 crown 류의 합성과 이들의 착물 형성 능력에 관한 연구가 활발한데 이러한 crown 화합물은 특히 알칼리 금속, 알칼리 토금속과 같은 금속이온과 안정한 착물을<sup>4)</sup> 형성하며 그 밖에 전이금속의 양이온 및 1차 암모늄이나 디아조늄 양이온과 같은 유기이온과도 착물을 이룰 수 있음이 밝혀지고 있다.

이러한 성질을 이용하여 벤젠 속에서 KOH에 의한 비누화 반응, KMnO<sub>4</sub>에 의한 산화반응 등 유기용매에서 불용성인 염의 용해도를 증가시켜 반응속도와 수율을 높이는<sup>5)</sup> 상(相, Phase) 이동 촉매로<sup>6,7)</sup> 사용하여 유기합성 반응에 널리 응용되고 있으며, 그 외에도 생체막 속에서의 이온운반자<sup>8)</sup>의 원리에 대한 연구, 광학 이성질체 분리<sup>9)</sup>, 생화학 및 생물, 물리, 의학, 농약에의 응용에 이르기까지 광범위한 분야<sup>10-13)</sup>로 응용연구가 급속히 전개되고 있는 실정이다.

"crown"은 cyclic-polyether의 관용명으로 이 명명은 Corey-Pauling-Koltun의 분자모형에 따라서 Pedersen에 의해 처음으로 명명되었다.

IUPAC 명명법에 의해서 부른다면 너무 길어서 사용하기가 매우 불편하기에 분자모형이 왕관처럼 생겼다고 해서 "crown"이라는 특유한 명칭을 사용하여 부르게 되었던 것이다.

그 명명의 순서<sup>1)</sup>를 보면 ① 고리에 붙은 탄화수소의 종류- ② polyether 고리를 구성하는 원자의 수-③ -crown- ④ 고리안의 산소 원자의 수이다.

crown 화합물은  $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ 의 기본구조를 갖는 고리형의 polyether인데 지금까지 3~20개의 산소원자로 구성되는 ether가 합성되었으며 산소 외에 O.N.S가 함께 존재하는 crown 화합물도 많이 소개되고 있다.<sup>2)</sup>

crown 화합물은 금속이온과 착물을 형성하는 성질이 있는데 착물을 형성하는 데 있어서 가장 중요한 역할을 하는 것은 polyether 고리의 동공과 양이온의 상대적 크기로써 금속이온의 크기와 cyclic polyether 동공의 크기의 상대적인 비의 값 (즉 금속이온의 직경 / polyether 동공의 직경)이 1에 가까울 때 안정한 착염을 형성한다.<sup>14)</sup>

예를 들어 본다면  $Na^+$  이온에 대해서는 15~18-crown이,  $K^+$  이온에 대해서는 18-crown이,  $Cs^+$ 에 대해서는 18~21-crown이 가장 안정한 착물을 형성한다.<sup>15,16)</sup>

그러나 안정한 착물을 형성함에 있어 crown 화합물의 종류, 용매의 금속이온에 대한 용매화 정도, 이온세기 등의 요인이 작용하기에 안정도는 바뀔 수 있다.

Frensdorff<sup>17)</sup>는 crown ether 화합물이 어떤 물질을 추출하는 추출제로 쓰이게 되는데, 사용되는 음전하와 분극성은 커야하고, 양전하는 작아야 한다고 밝히고 있다.

액체막<sup>18,19)</sup>을 사용하여 화학적 물질을 분리하는 용매추출법이 응용되고 있으며, 액체막을 이용하여 화학분석 즉 액체 이온 교환체로 응용되고 있다.

따라서 본 연구자는 우라늄을 선택적으로 회수할 목적으로 우라늄과 안정한 착물을 이룰 수 있는 리간드를 여러가지 문헌의 방법<sup>20-22)</sup>에 따라 합성하였다.

그리고 styrene-1,4-divinylbenzene(이하 styrene-DVB라 칭함) 공중합체를 합성하여 클로로메틸화시킨 다음 거대고리 리간드, Oen Ntn- $H_4(O_2N_3)$ 와 반응시켜 새로운 이온교환수지를 합성한 다음 여러가지 이온교환수지에 대한 우라늄 금속의 흡착 특성을 조사하고, 여러가지 용리 조건에 따른 우라늄, 희토류 및 전이 금속의 흡착 특성과 이들 수지에 대한 착물의 안정도 상수 크기와의 상관 관계를 알아보고자 한다.

## II. 실험

### II-1. 시약

salicylaldehyde, 1,2-dibromoethane, 1,3-diaminopropane, uranium(VI) nitrate, cobalt(II) nitrate 등은 Fluka계 특급 시약을 sodium borohydride, borax, 무수  $Na_2SO_4$  등은 Wako 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, ligand 합성시 용매로 사용한 methanol, ethanol, acetone, ether, chloroform, methylene chloride 등은 Wako 특급 시약을 사용하였다.

styrene과 divinyl benzene(55%)은 동경 화성 공업의 특급시약이며,  $ClCH_2OCH_3$

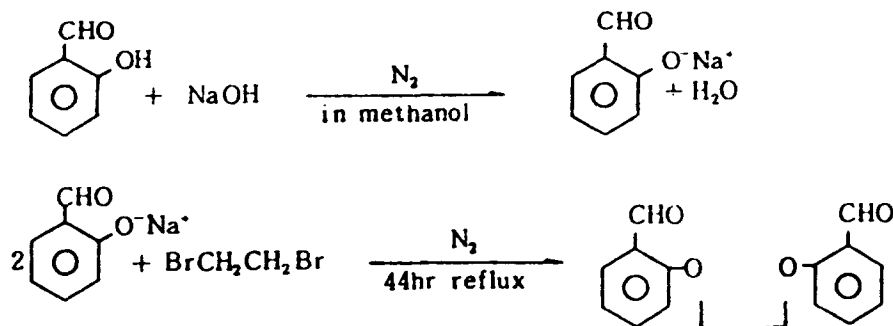
는 Merk 제 특급, benzoyl peroxide 등 합성에 사용한 기타의 시약은 특급시약을 사용하였으며, 또한 benzene, toluene, potassium iodide, samarium(III) nitrate 등은 Junser 특급 시약을 사용하였다.

## II-2. 기기

녹는 점은 Yamato melting point apparatus model MP-로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440 ( $5000\sim 300\text{cm}^{-1}$ )와 IR-420( $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ )으로, 원소 분석은 Yanaco CHN Corder MT- 3형의 원소 분석기로, pH 측정은 Tokyo electric회사의 potentiator 625의 카로멜 유리 조합전극을 사용하였고,  $\text{Cl}^-$  정량은 orion 염소 선택성 전극을 사용하였다.

## II-3. 거대고리 리간드 합성

### II-3-1. Oen[1,4-bis(2-formyl phenyl)-1,4-dioxa butane( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ )]합성



scheme 1

salicylaldehyde 0.4mole을 40ml의 methanol에 용해시키고 수산화나트륨 0.4mole을 80ml의 증류수에 용해시킨 수용액에 가한 다음  $\text{N}_2$ 기체 기류 속에서  $40^\circ\text{C}$ 로 가열 반응시켜 노란색 용액을 얻었다.

이 노란색 용액에 1,2-dibromoethane 0.2mole을 600ml methanol에 녹힌 용액을 서서히 가하고  $\text{N}_2$  기체를 통과시키면서  $79^\circ\text{C}$ 에서 44시간 동안 환류시킨 다음 용액을 4-5시간동안 냉각시켰다.

이 용액에서 침전된 생성물을 여과하고 이 침전물을 chloroform으로 녹힌 다음 ethylether로 재결정시켜 13.2g의 Oen을 얻었다.

이때 생성된 Oen의 녹는 점은  $129^\circ\text{C}$ 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.

그리고 생성물의 확인을 위한 IR스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

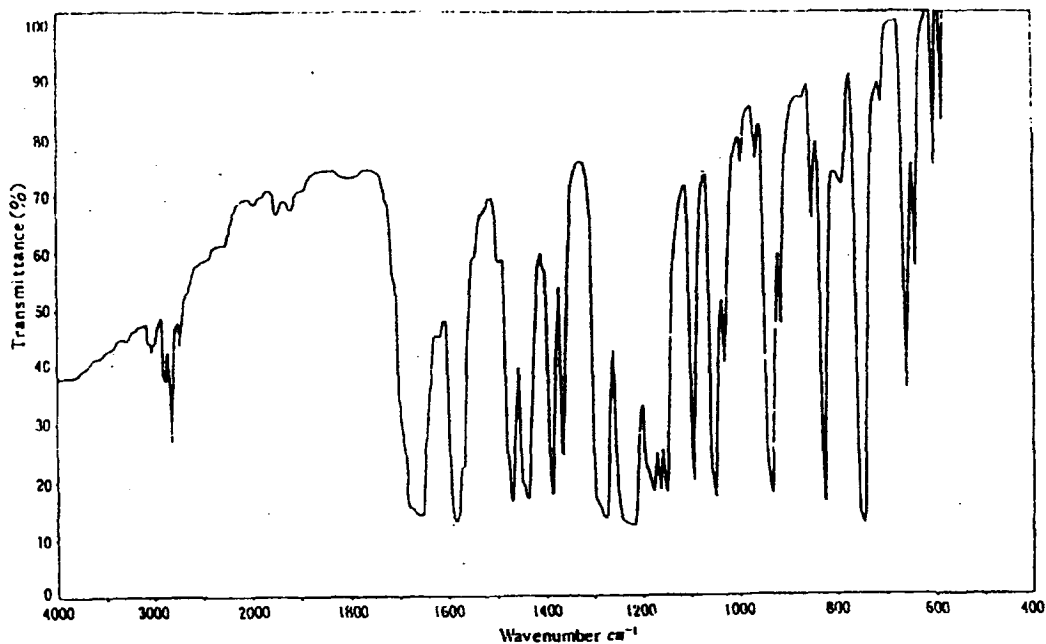


Fig. 1 IR-spectrum of the Oen

Fig. 1에서 방향족 C-H, C-C, C-O-C 및 C=O의  $\nu_s$ 는 각각  $3040\text{cm}^{-1}$ ,  $1590\text{cm}^{-1}$  및  $1710\text{cm}^{-1}$  등의 특성 피이크를 나타냈고 salicylaldehyde가 가지는 O-H의  $\nu_s$ 는 넓은  $3333\text{cm}^{-1}$ 의 특성 피이크는 나타나지 않았다.

또 NMR 스펙트럼( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm))은 Fig. 2와 같다.

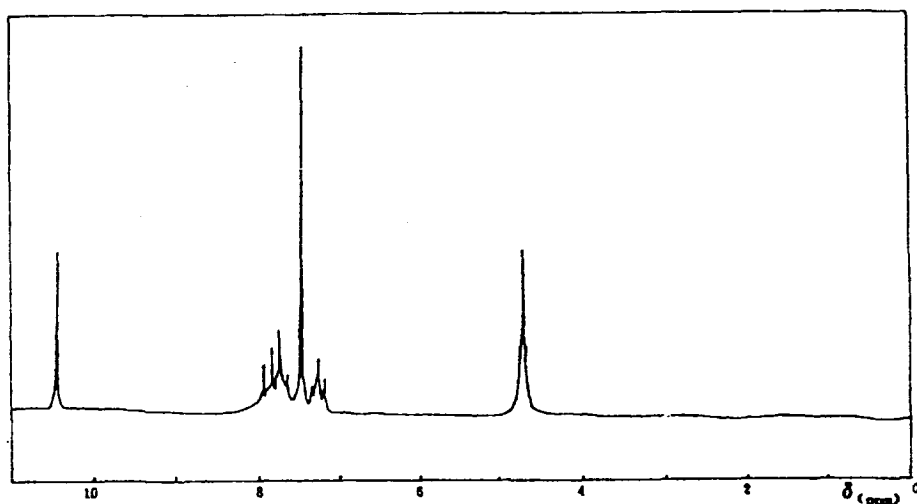


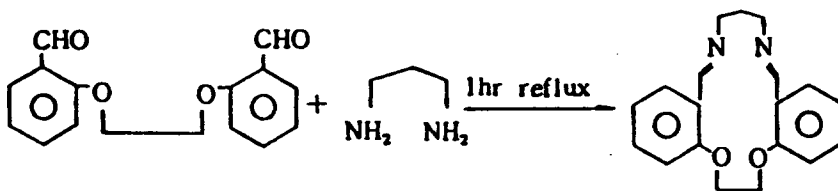
Fig. 2 NMR-spectrum of the Oen

Fig. 2에서 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 피이크가 타나났다.

이상의 원소분석과 IR 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼의 결과를 문헌치와 비교하여 종합하면 합성된 생성물은 Oen임을 확인 할 수 있다.

II-3-2. OenNtn-H<sub>4</sub>[3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclo pentadecane (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)]  
합성

1) 3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclo pentadeca-1,11-dien[C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OenNtn]



scheme 2

Oen 0.04mole을 600ml의 methanol에 녹이고 여기에 1,3-diamino propane 0.04mole을 120ml의 methanol에 녹인 용액을 첨가하여 혼합하였다.

혼합용액을 1시간 이상 환류하여 상온으로 냉각시킨 다음 800ml의 증류수를 첨가하고 다시 0℃로 냉각시켜 여과하고 chloroform/ether로 다시 재결정시켜 OenNtn 11.6g을 얻었다.

생성된 OenNtn을 원소 분석한 결과는 C : 73.7%, A : 6.7%, N : 9.2%이었으며 이론치(C : 74%, H : 6.5%, N : 9.1%)와 잘 일치하였다.

또 생성물의 확인을 위한 IR분광 스펙트럼은 Fig. 3과 같다.

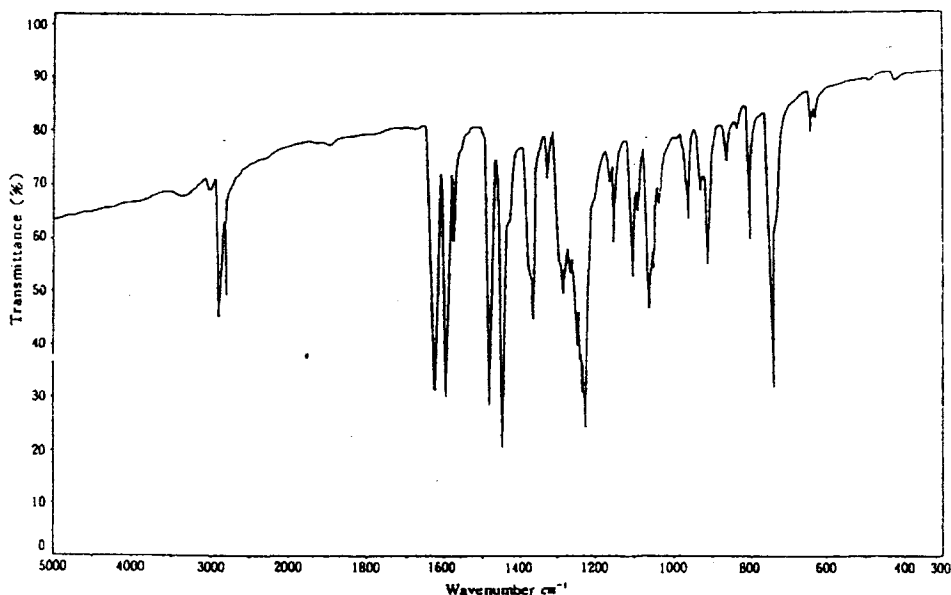


Fig. 3 IR-spectrum of the OenNtn

Fig. 3에서 메틸렌 C-H의  $\nu_s$ 가  $2950\text{cm}^{-1}$ , imine C=N의  $\nu_s$ 가  $1590\text{cm}^{-1}$  등의 특징적 피이크가 나타났다.

알데히드의 특정 피이크인  $1710\text{cm}^{-1}$ 는 나타나지 않았다. 또 NMR 스펙트럼 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm))은 Fig. 4와 같았다.

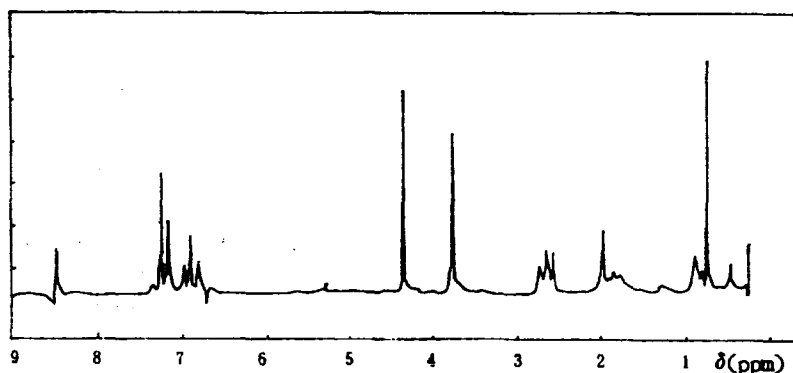
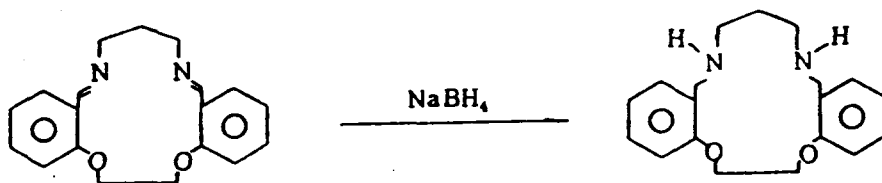


Fig. 4 NMR-spectrum of the OenNtn

Fig. 4에서 2.29(q,2H,-CH<sub>2</sub>-), 3.63(s,4H,N-CH<sub>2</sub>), 4.35(s,4H,O-CH<sub>2</sub>), 6.6~8.0(m,8H,Ar-H), 8.7(s,2H,CH=N)등의 피이크가 나타났다.

이상의 원소분석과 IR 분광 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼의 실험결과를 문헌치와 비교하여 종합하면 합성된 생성물은 Oen-Ntn임을 확인할 수 있다.

③3, 4, : 9, 10-dibenzo-1, 12-diaza-5, 8-dioxacyclopentadecane ( $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , Oen-Ntn- $\text{H}_4$ )



scheme 3

Oen-Ntn 0.04mole을 methanol 400ml에 용해시키고 여기에 borax( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 0.08mole을 첨가하여 15분 이상 환류한 다음 환류를 계속하면서  $\text{NaBH}_4$  0.1mole을 서서히 넣고 10분 정도 환류하였다.

환류시킨 용액을 단순증류시켜 용액의 총량이 1/2 정도 남게한 다음, 상온으로 냉각시켜 800ml의 증류수를 첨가하고 6시간 이상 0℃로 방치한 후 침전물을 여과 회수하여 다시 chloroform/ether로 재결정시켜 백색의 Oen-Ntn- $\text{H}_4$  11.2g을 얻었다.

Oen-Ntn- $\text{H}_4$ 의 녹는점은 149℃였고 비율은 89.1%였다.

생성된 Oen-Ntn- $\text{H}_4$ 를 원소분석한 결과는 C=72.8%, H=7.8%, N=9.1%로서 이 문헌치(C=73.0, H=7.8%, N=9.1%)와 잘 일치하였다.

또 생성물의 확인을 위한 IR 분광 스펙트럼은 Fig. 5와 같다.

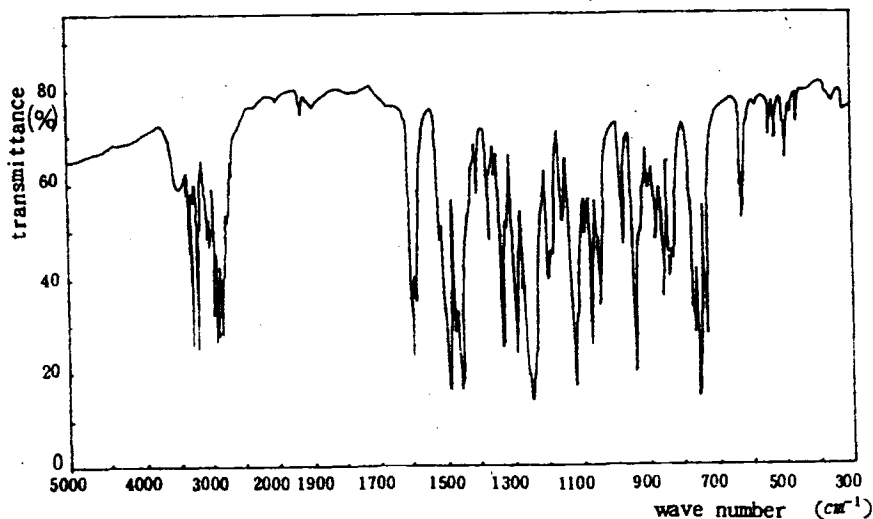


Fig. 5 IR-spectrum of the OenNtn-H<sub>4</sub>

Fig. 5에서 N-H의  $\nu_s$ 인  $3295\text{cm}^{-1}$ 와  $3180\text{cm}^{-1}$ 의 특정 피이크가 잘 나타나나 Oen-Ntn에서 나타났던  $1650\text{cm}^{-1}$ 의 imine C=N 피이크는 찾아 볼 수 없었다.

또 NMR 스펙트럼( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm))은 Fig. 6과 같다.

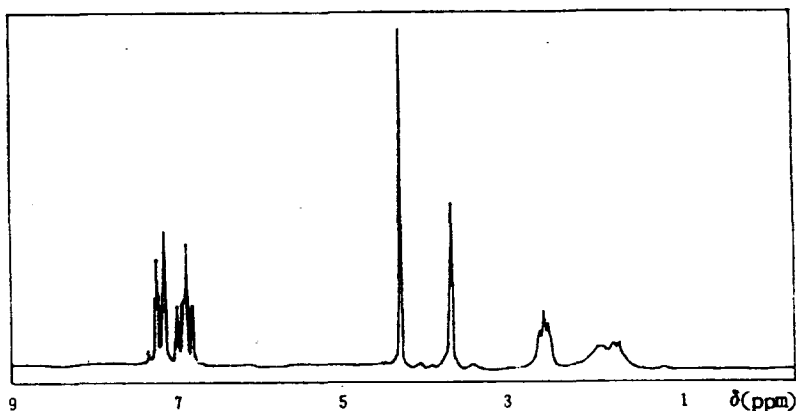


Fig. 6 NMR-spectrum of the OenNtn-H<sub>4</sub>

Fig. 6에서  $1.72(\text{q}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)$ ,  $2.12(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH})$ ,  $2.63(\text{t}, 4\text{H}, \text{NH-CH}_2)$ ,  $3.72(\text{s}, 4\text{H}, \text{Ar-CH}_2)$ ,  $4.31(\text{s}, 4\text{H}, \text{O-CH}_2)$ ,  $6.70\sim 7.40(\text{t}, 8\text{H}, \text{Ar-H})$  등의 피이크가 나타났다.

이상의 원소분석과 IR 분광 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼의 결과를 문헌치와 비교하여 종합하면 합성된 생성물은 Oen-Ntn-H<sub>4</sub>임을 확인할 수 있다.

#### II-4. 거대고리 리간드 작용기를 갖는 이온교환수지 합성

스틸렌-DVB 공중합체를 합성하기 위한 장치로는 환류 냉각기와 온도계를 장치한 1000ml의 플라스크에 질소가스 도입관을 연결하고 교반 속도를 알 수 있는 교반기를 사용하였다.

이와 같은 장치에 400ml의 증류수를 가하고 수지의 다리결합도에 따라 1%의 경우는 스틸렌 99ml/DVB 1.82ml, 5% 경우는 스틸렌 95ml/DVB 9.10ml, 20%경우는 스틸렌 80ml/DVB 36.4ml을 가하고 개시제로 1g의 benzoyl peroxide, 안정제로 20g의 NaCl, 0.5g의 gelatin 및 1.5g의 아라비아 고무를 가한 후 1500 rpm으로 교반하면서 85℃에서 6시간 반응시켰다.

냉각시킨 다음 상등액을 기울여 버리고 100ml의 메탄올을 가하여 공중합체를 씻었다.

같은 방법으로 메탄올로 2번 반복하여 씻은 후 증류수로 여러 번 씻고 다시 메탄올로 씻었다.

다리결합도가 20%인 경우는 다공성수지 (macroporous resin)로서 다공성을 갖추게 하기 위해서 14.5ml의 헵탄과 58ml의 톨루엔을 반응 혼합물에 더 첨가하여 반응시켰다.

이와 같이 합성한 스틸렌-DVB공중합체를 110℃에서 24시간동안 건조시킨 다음 15g을 취하여 500ml의 플라스크에 넣고 300ml의 플라스크에 넣고 300ml의  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 을 가하여 실온에서 3시간동안 팽윤시켰다.

50ml의  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 에 4g의  $\text{ZnCl}_2$ 을 녹여서 플라스크에 가하고, 방치한 후 상등액을 기울여서 버리고 100ml의 dioxane-water(70:30)에 가하여 30분간 교반하면서 공중합체를 씻었다.

같은 방법으로 여러 번 씻은 다음 증류수와 메탄올로 씻고 건조기에서 50℃로 2일간 건조시켰다.

이와 같이 클로로메틸화시킨 1%, 5%, 그리고 20% 다리결합도를 가진 스틸렌-DVB 공중합체 5g씩에 100ml의 벤젠을 각각 넣고 끓는 온도에서 2시간 동안 교반 환류하여 팽윤시킨 다음 벤젠을 기울려 따라 버렸다.

그리고 100ml의 톨루엔과 1.5g의 KI를 OenNtn-H<sub>4</sub> 7g에 가하고 질소 분위기에서 55℃로 20시간 각각 교반 환류하였다.

실온에서 냉각 후 여과하고 300ml의 2M 염산, 증류수, 300ml의 1M 수산화나트륨, 증류수 순으로 잘 씻은 다음 최종적으로 메탄올로 여러 번 씻어 공기중에서 건조시켰다.

## II-5. 금속이온의 흡착 특성

### II-5-1. pH변화에 따른 수지의 흡착 특성

pH변화에 따른 수지의 흡착 특성을 조사하기 위하여 30ml들이 beaker에 20ml의  $5 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 와  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 의  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ , 그리고  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  용액을 취하여 질산 또는 수산화나트륨으로 pH를 조절하고 100mesh의 1% 다리결합도를 가지는 수지 0.1g 씩을 가하여 실온에서 2시간동안 저었다.

이것을 여과한 다음 여액중의 우라늄과 사마륨 및 코발트를 질산용매하에서 아르세나조III로 발색시킨 다음 655nm에서 흡광 분석하거나 ICPAS에 의해서 정량 분



석하였다.

II-5-2. 수지의 다리 결합도에 따른 흡착 특성

최적 pH와 흡착시간을 고정시킨 다음 결합도에 따른 수지의 금속 이온 흡착 특성을 조사하기 위하여,  $5 \times 10^{-4} M$ 의 우라늄과 사마륨 및 코발트를 사용하여 위와 같은 방법으로 수지의 다리결합도에 따른 흡착 실험을 하였다.

II-5-3. 용매에 따른 흡착 특성

흡착 용액을 만들때 사용한 용매의 종류에 따라 흡착 특성을 알아 보기 위하여 유전 상수의 크기가 다른 물, 아세토니트릴 및 에탄올 용액중에서  $UO_2^{2+}$  이온과  $Sm^{3+}$  이온 그리고  $Co^{2+}$  이온의 흡착 특성을 실험하였다.

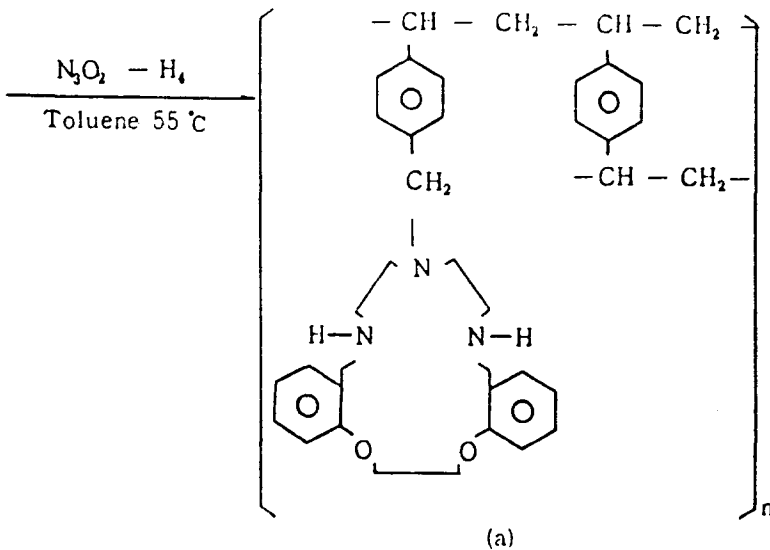
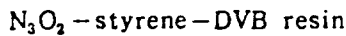
III. 결과 및 고찰

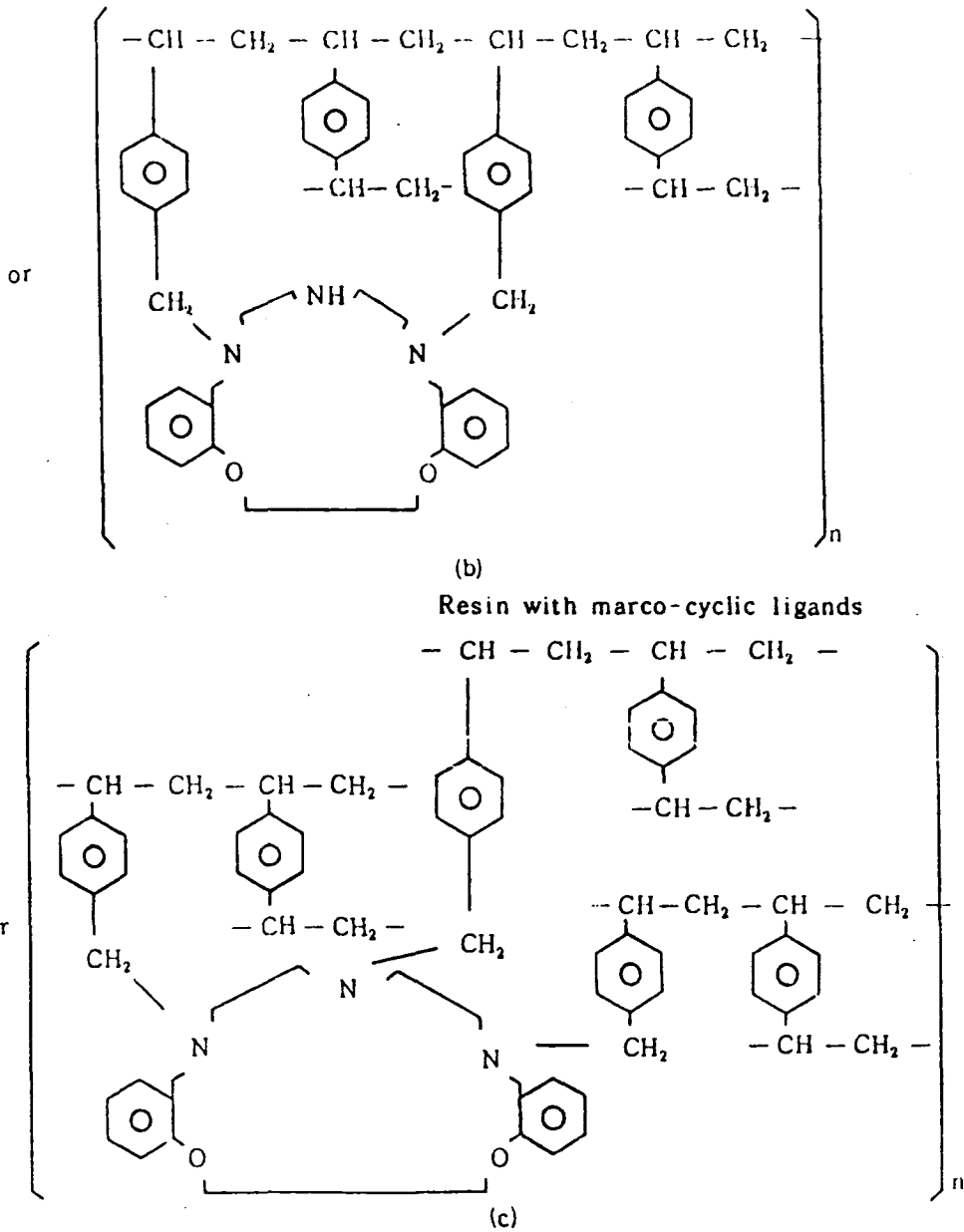
III-1. Oen-Ntn 거대고리 리간드 작용기 수지의 특성 및 응용

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 다음과 같은 합성 경로에 따라 수지를 제조하였다.





scheme 4

styrene-DVB 공중합체는 기존의 중합형 이온교환 수지의 합성에 많이 사용하는 benzoyl peroxide를 개시제로 하는 수용액에서 서스펜션중합에 의해 합성하였다.<sup>23)</sup> 다리결합도 20%의 다공성 공중합체의 합성에서는 세척과정에서 헵탄과 톨루엔이 빠져 나옴으로써 중합체내의 공동이 일그러지지 않도록 하기 위해서 다리결합제인 DVB 20%를 충분히 가하였다. 공중합체의 색깔은 백색이며 다리결합도가 클수록 공중합체 입자는 구형을 잘 이룬다.

Fig. 7,8,9는 KBr 원판법으로 얻은 다리결합도 1%, 5%, 20%의 공중합체 IR-

스펙트럼으로  $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 의 방향족 C-H,  $2850\sim 2980\text{cm}^{-1}$ 의 지방족 C-H,  $1480\sim 1520\text{cm}^{-1}$ 의 벤젠고리 C—신축진동 등이 나타난다. 그리고  $1700\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 에서 mono-치환체의 특성을 나타내는 4개의 흡수피이크와  $650\text{cm}^{-1}$ 에서  $\nu_{\text{C-Cl}}$  신축진동에 관련되는 강한 흡수 피이크를 확인 할 수 있다.

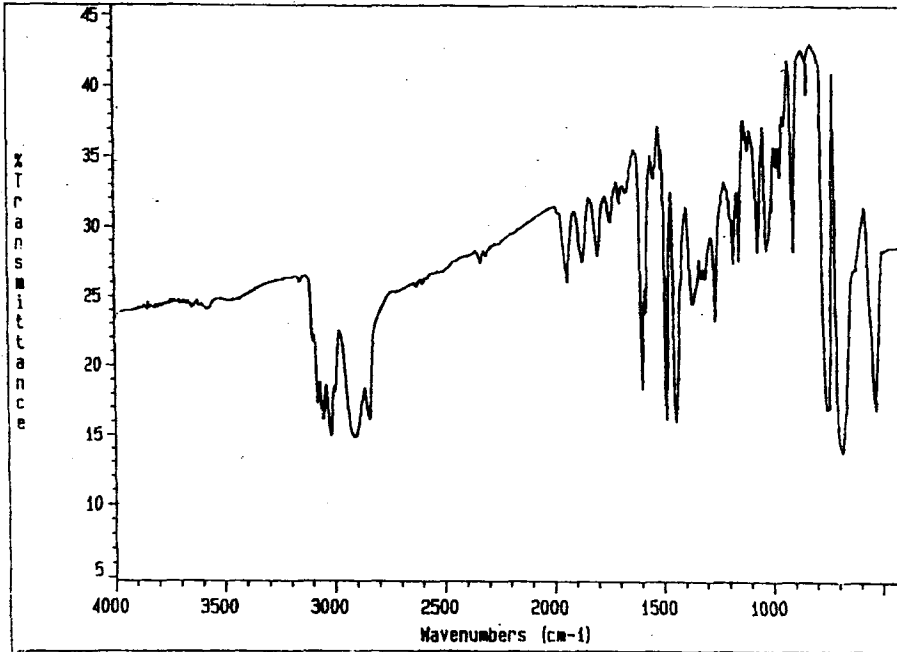


Fig. 7 IR-spectrum of 1% crosslinked styrene-DVB resin

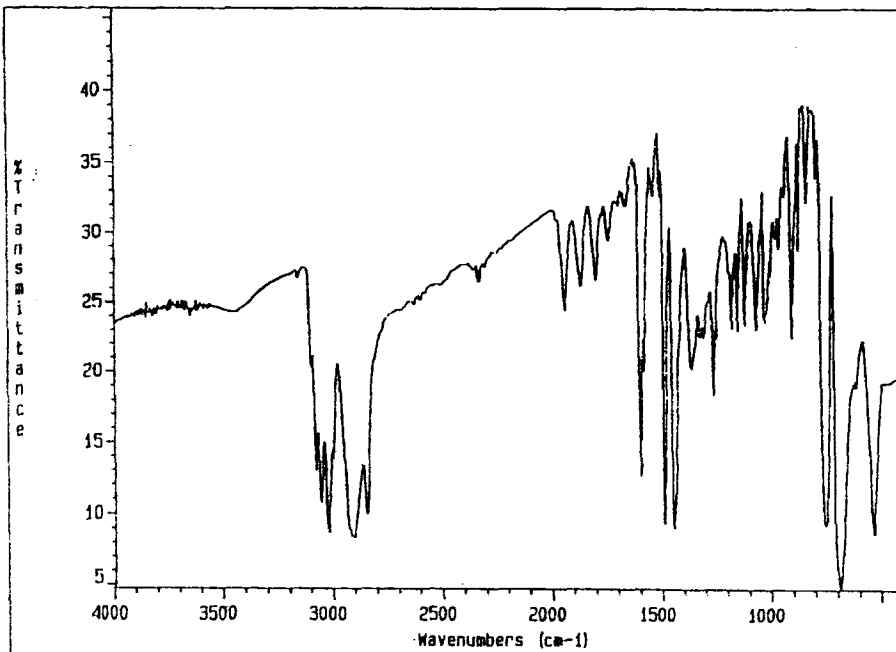


Fig. 8 IR-spectrum of 5% crosslinked styrene-DVB resin

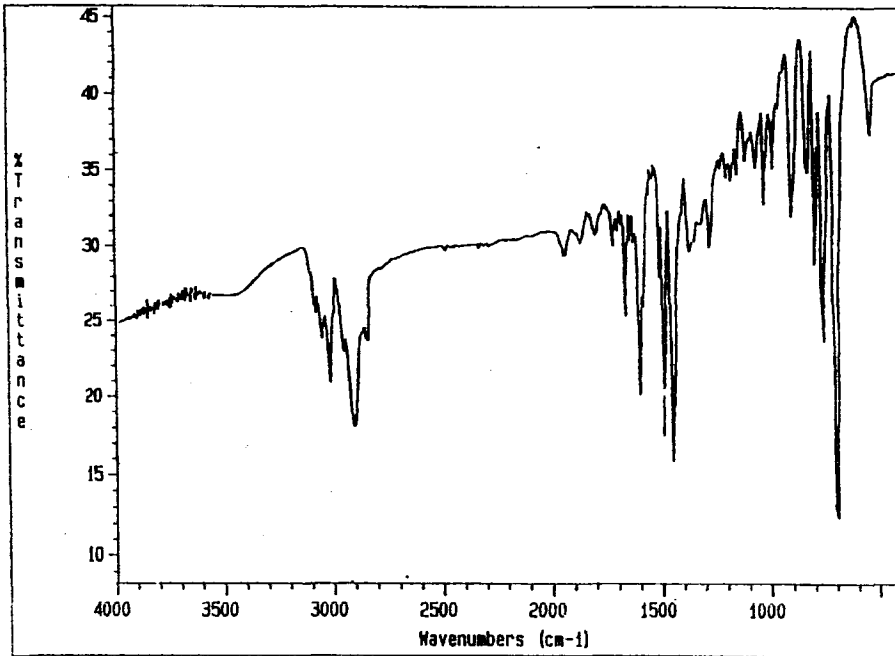


Fig. 9 IR-spectrum of 20% crosslinked styrene-DVB resin

클로로메틸화 과정<sup>24)</sup>에서  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 은 클로로메틸화제와 용매의 역할을 한다. 다리결합도 1% 공중합체는  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 에 의해 크게 팽윤되기 때문에 반응중 겔화되어 구형을 잃게 되고 클로로메틸화된 공중합체는 다리결합도가 낮으면 연한 황색을 띠는 백색이지만 20%의 공중합체의 경우는 밝은 갈색을 띤다.

한편, 열가수분해시켜 생성되는  $\text{HCl}$ 을 증류수에 흡수시키고 염화이온 선택성 전극을 이용하여 측정된 염소의 함량을 Table 1에 실었는데 다리결합도가 낮을수록 염소함량이 증가함을 알 수 있다.

Table 1. Contents of chlorine in poly (3-chloromethyl-styrene-DVB) resins

crosslinked (%)	percent of chlorine
1	24
5	20
20	16

Fig. 10은 KBr 원판법으로 얻은 다리결합도 1%인 최종 OenNtn-styrene-DVB 스펙트럼을 대표적으로 나타내었다.

$650\text{cm}^{-1}$ 의  $\nu_{\text{C-Cl}}$  흡수피크가 완전히 사라졌으며,  $3400\text{cm}^{-1}$  부근의 N-H피이

크는 약화되거나 사라졌으며,  $1240\text{cm}^{-1}$  부근의 강하고 넓은  $\nu_{\text{C-O-C}}$ 와  $\nu_{\text{C-N-C}}$ 의 거대고리 리간드의 도입으로 인한 흡수피이크를 확인 할 수 있다.

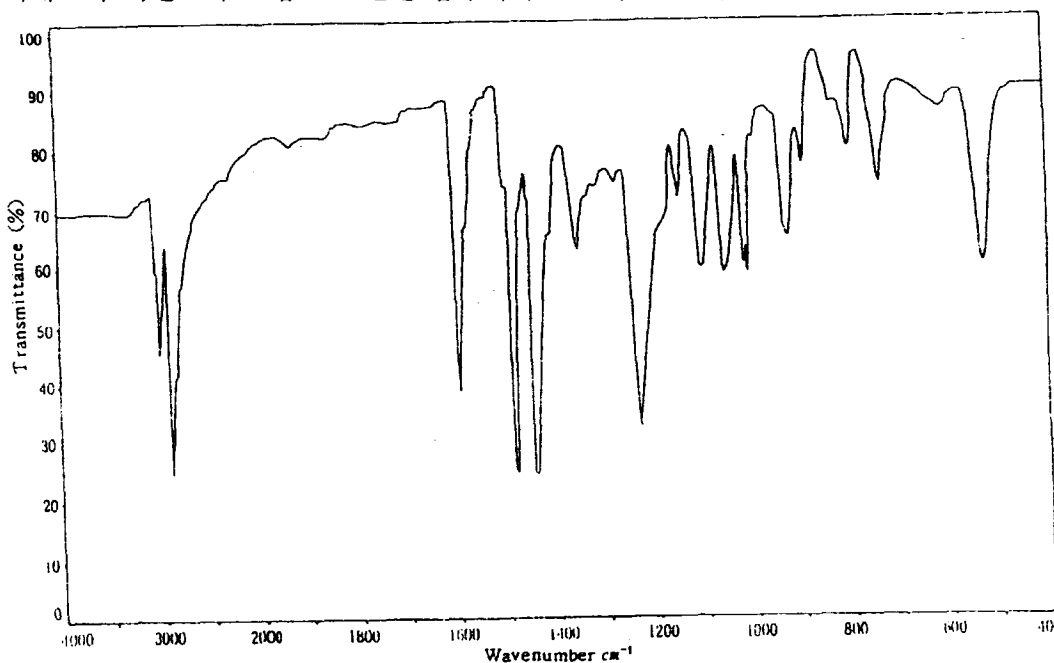


Fig. 10 IR-spectrum of 1% crosslinked OenNtn - styrene - DVB resin

Table 2. Composition of copolymer resin of OenNtn-H<sub>4</sub> type with various crosslinked

crosslinked(%)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
1	73.05	7.74	8.97	10.24
5	73.96	8.01	7.70	10.25
20	74.72	8.11	6.87	10.30

Table 2에서 다리결합도가 증가함에 따라 질소 함량이 줄어든다. 이와같은 결과는 다리결합도가 증가함에 따라 치환반응 과정에서 상당양의 거대고리 리간드가 (a), (b) 나 (c)의 형태로 많은 양이 도입된다는 것을 알 수 있다.

다른 거대고리 리간드를 갖는 수지에서도 다리결합도 증가에 대하여 비슷한 현상을 보여주고 있다.

### III-2. 금속이온의 흡착 특성

### III-2-1. pH 영향

흡착대상 이온으로  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  및  $\text{Co}^{2+}$  이온을 택하여 합성수지의 흡착특성을 조사하였다.

여기에서 합성수지중의 작용기인 거대고리 리간드와  $\text{Co}^{2+}$  이온은  $\text{UO}_2^{2+}$  이온과 더불어 안정한 착물을 만들고  $\text{Sm}^{3+}$  이온은 착물을 만들지 못하므로<sup>25-28)</sup> 그 대상이온으로 선택하였다.

수지의 작용기인 cryptand형의 거대고리 리간드들은 diamine이므로 센 산성용액에서는 양성화되어 다른 양이온을 흡착하기 어려울 것이다.

그러므로 수지에 대한 금속이온의 흡착 가능한 산도 영역을 확인하기 위하여 pH 변화에 따른  $\text{UO}_2^{2+}$  이온의 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 11과 같다.

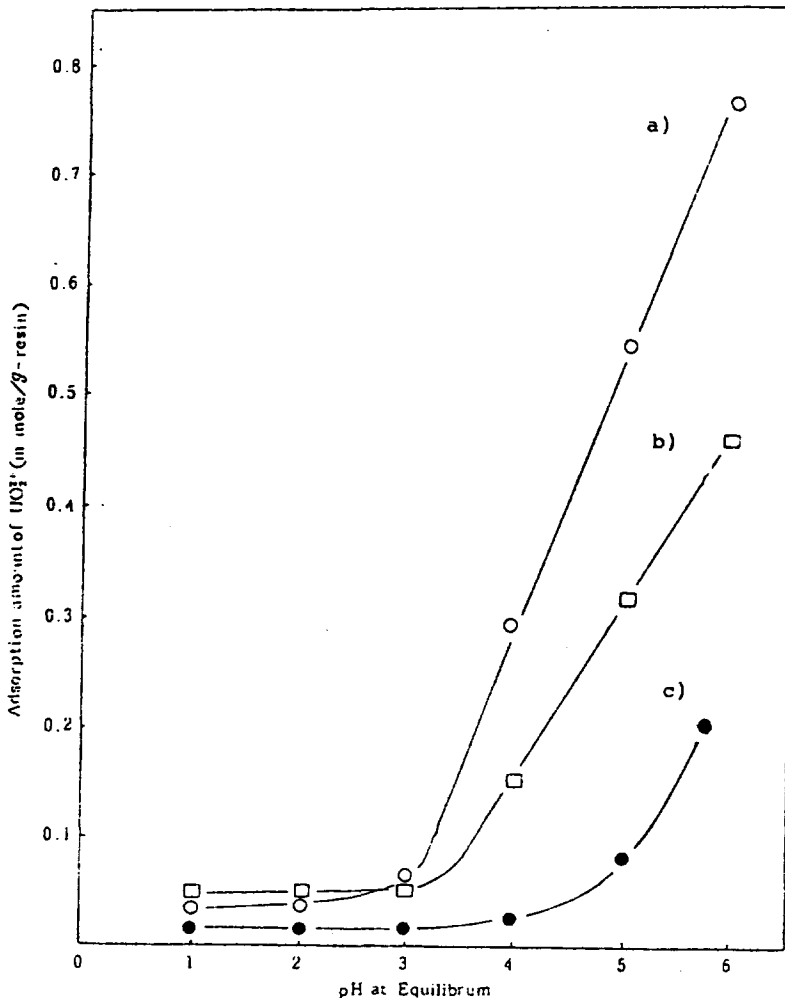


Fig. 11 Amount of a)  $\text{UO}_2^{2+}$ , b)  $\text{Co}^{2+}$ , c)  $\text{Sm}^{3+}$  adsorbed on 1% crosslinked resins at various pH in ethanol solution

Fig. 11은 1%, 5%, 그리고 20%의 다리결합도를 가진 공중합체에 pH를 변화시

키면서  $UO_2^{2+}$  이온을 흡착시켰더니 pH 3.0 이하에서 모든 합성수지는  $UO_2^{2+}$  이온을 흡착하지 못하지만, pH 4.0이상에서는 흡착 능력이 급격히 증가함을 나타내고 있다.

### III-2-2. 수지의 다리 결합도 영향

Fig. 11에서  $UO_2^{2+}$  이온에 대한 최적 흡착조건은 pH 4.0이상, 흡착시간 2시간 이상, 수지 종류는 Oen- Ntn-H<sub>4</sub>인 조건을 실험조건으로 하고 수지의 다리 결합도에 따른 흡착 특성과 흡착 용량을 알아보기 위하여 얻은 흡착 곡선은 Fig. 12와 같다.

1% 수지는 묽은 용액에서도  $UO_2^{2+}$  이온을 잘 흡착하지만, 5%와 20%수지는 묽은 용액에서도 흡착도가 매우 낮고 진한 용액에서는 1% 수지에 거의 가까운 흡착도를 보여준다. U(VI) 농도가 0.003M에서 급격한 흡착력을 보이는 것은 U(VI)농도에 따라서 수지에 대한 U(VI)이온의 확산속도가 수지의 흡착 효과를 증가하기 때문이다. 다리결합도가 증가 할수록 흡착도가 감소한 것은 수지의 다공성이 커지므로 수지 내부에서 이온의 이동이 용이하게 되고 양이온의 결합 능력이 떨어지기 때문으로 볼 수 있다.

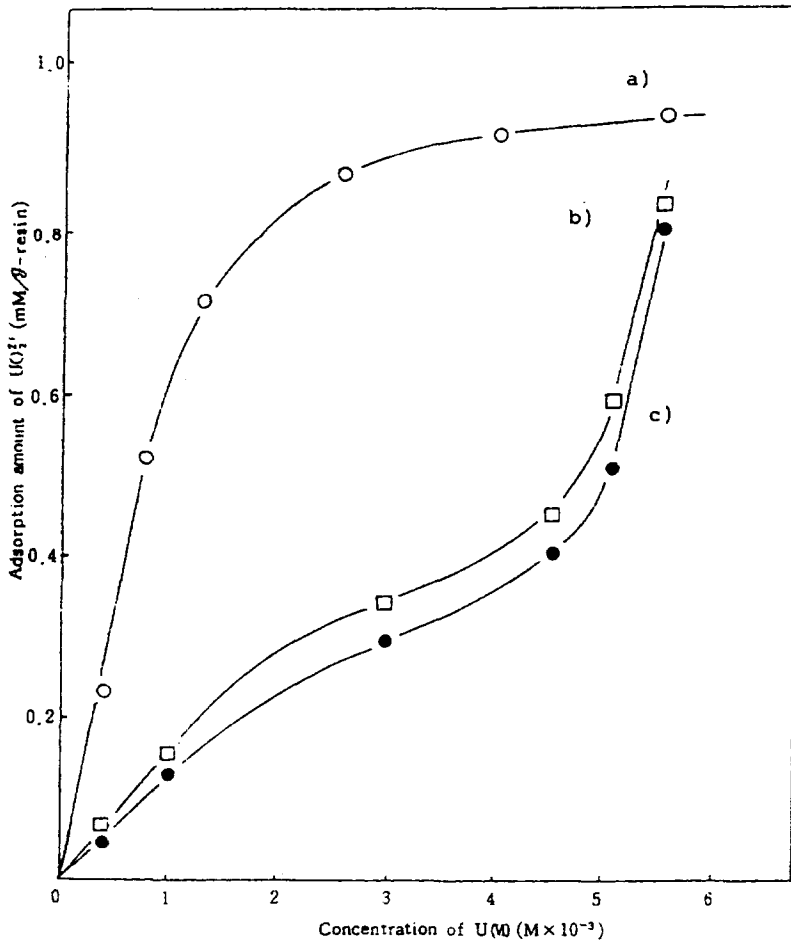


Fig. 12 Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on a) 1% b) 5% c) 20% crosslinked OenNtn - styrene - DVB resin

## III-2-3. 용매 종류의 영향

흡착 용액을 만들 때 사용한 용매의 종류에 따른 흡착 특성을 알아보기 위하여 유전 상수의 크기가 다른 물, 아세토니트릴 및 에탄올 용액중에서  $UO_2^{2+}$  이온과  $Sm^{3+}$  이온, 그리고  $Co^{2+}$  이온의 흡착 특성을 조사한 결과는 Fig. 13과 같다.

Fig. 13은 1%의 수지를 사용하였다. Fig 13에서  $UO_2^{2+}$  이온의 흡착율은 수용액, 아세토니트릴 및 에탄올 용액 순서로 증가하였으며, 이는 유전 상수가 감소하면 수지내의 작용기인 거대고리 리간드와 결합한 금속 착물의 양이온과 용매간의 상호작용이 증가하여 더욱 안정한 착이온을 만드므로 흡착력이 증가한 것으로 보인다.

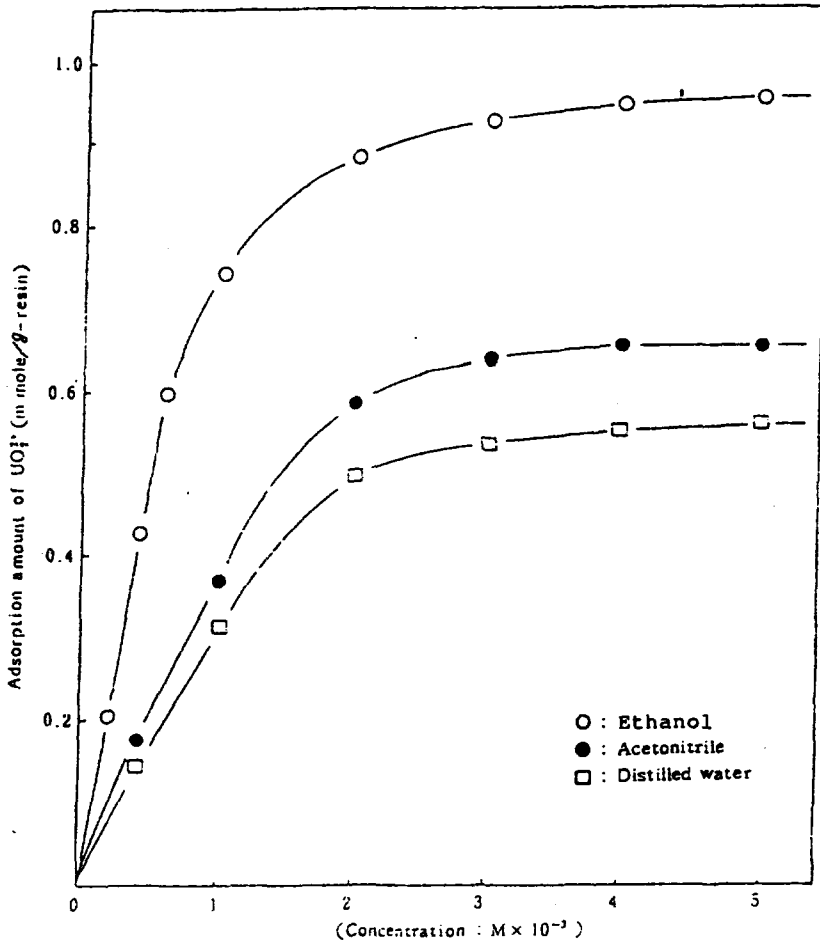


Fig. 13 Adsorption rate of  $UO_2^{2+}$  on 1% crosslinked OenNtn - styrene - DVB resin in various solvent

## IV. 결 론



이온 교환 수지법에 의한 우라늄을 선택적으로 회수할 목적으로 클로로메틸-스티렌-DVB공중합체와 cryptand형의 거대고리 리간드들을 화학 반응시켜 새로운 이온 교환 수지를 합성한 다음 여러가지 이온 교환 수지에 대한 우라늄(VI)금속의 흡착 특성을 조사하고 여러가지 용리 조건에 따른 우라늄(VI) 회토류 및 전이 금속의 흡착 특성을 알아 보았다.

그리고 이들 수지에 대한 착물의 안정도 상수 크기와의 상관 관계를 알아본 주요 결과는 다음과 같다.

1. 여러 수지들의 원소 분석 자료에서 탄소와 수소의 이론값과 실험값은 잘 일치하나, 질소 함량은 큰 차이를 보이는 것은 styrene 한 분자에 거대고리 리간드 한 분자가 도입되는 경우 치환반응 과정에서 상당량의 거대고리 리간드가 두 벤질그룹을 연결하는 다리 결합제 역할을 하기 때문이다.
2. 모든 합성수지는 pH 3이하에서는  $UO_2^{2+}$  이온을 흡착하지 못하지만, pH 4 이상에서 흡착 능력이 급격히 증가하며 흡착 평형에 완전히 도달한다.
3. 1%의 합성수지는 묽은 용액에서도  $UO_2^{2+}$  이온을 잘 흡착하지만 5%와 20%의 합성수지는 묽은 용액에서 매우 낮은 흡착도를 보여 준다.  
그리고 흡착능력은 유전상수 크기에 반비례하였다.

## 참고문헌

1. C.J. Pederson, J.Amer. Chem.Soc.,89,7017(1967).
2. J.M. Lehn, 'Structure and Bonding', 16, 1(1973).
3. B. Tummler, G. Maass, E. Weher, W. Wehner and F. Vögtle, J.Amer. Chem.Soc.,99,4683(1977).
4. R.M. Izatt and J.J. Christensen, Eds., 'Synthetic multidentate Macrocyclic compounds', Acad. Press, New York(1979).
5. D.J. San, H.E. Simmons, J. Amer.Chem.Soc., 94, 4024(1972).
6. W.P. Weber and G.W. Gokel, "Phase Transfer catalysis in organic synthesis", Springer-Verlag, Berlin(1977).
7. G.W. Gokel and W.P. Weber, J. Aber.Chem. Ed., 55, 350(1978).
8. Edmund. M.Choy, D. Fennell Evans, and E.L. Cussler, J.Amer.Chem.Soc., 96, 7085(1974).
9. D.J. Gram and J.M. Gram, Science, 183, 803(1974).
10. J.J. Christensen, J.O. Hill and R.M. Izatt, Science, 174, 459(1971).
11. C.J. Pedersen and H.K. Frensdroff, Angrew. Chem., 84, 16(1972).
12. C.J. Pedersen and H.K. Frensdroff, Angrew. Chem., Intern, Ed., 11, 16 (1972).

13. J.M. Lehn, "Structure and Bonding", 16, 1, Springer-Verlag(1973).
14. G.W. Gokel and S.H. Korzeniowski, "Macrocyclic polyether syntheses", Springer-Verlag, Berlin(1982).
15. J.J. Christensen, D.J. Eatough and R.M. Izatt Chem. Rev., 74, 351 (1974).
16. 김재상 "Dibenzo-18-crown-6와 알칼리토금속염과의 착물형성에 관한 연구" 고려대학교 화학과 석사학위 논문(1979).
17. H.K. Frensdorff, J.Am. Chem. Soc., 93, 4684(1971).
18. Y. Marcus and L.E. Asher, J. Phys. Chem., 82, 1246(1978),
19. R.P. Buck, Anal. Chem., 48, 23R(1976).
20. Y.C.Ha, J.Kor.Chem.Soc., 23, 136(1976).
21. A.Seminara, G.Siacusa and A. Cassol, Inorg.Chim, Acta. 20, 105(1976).
22. G. Bombieri, G. de Paoli and A. Immizi, J. Inorg. Nucl.Chem., 40, 799 (1978).
23. L.D.Morse, W.T.Grundner and C.Calmon, U.S.Pat., 3, 627, 708(1971).
24. G.D. Jones, Indust, Eng.Chem., 44, 2686(1952).
25. E. Blasius, K.P.Janzen, W.Adrian, W.Klein, H.Klotz,H. Luxenburger, E.Mernke, V.B.Nguyen, T. Nguyen-Tien, R.Rausch, J.Stockemer and A.Toussaint, Talanta, 27, 127(1980).
26. 정장훈, 고려대학교 대학원 석사학위논문, 19(1986).
27. L.F.Lindoy, Inorg.Chem., 19, 3360(1980).
28. K.R.Adam, J.Ader.Chem.Soc., 105, 4645(1983)

---

A study on the adsorption of Sm, Co, U using OenNtn  
synthetic resin

Rho, Gi-hwan  
*Dept of Environmental Hygiene*  
*Kwangju Health College*  
Kim, Joon-tae  
*Part-time lecturer*

> Abstract <

The ion exchange resins have been synthesized from chloromethyl styrene-1,4-divinylbenzene(DVB) with 1%, 5%, and 20%-crosslinking and macrocyclic ligand of cryptand type by copolymerization method and the adsorption characteristics of uranium(VI), cobalt(II) and samarium(III) metallic ions have been investigated in various experimental conditions.

The correlation between the adsorption characteristics of rare earths and transition metal on the resins and stability constants of complexes with macrocyclic ligand have been examined.

The  $\text{UO}_2^{2+}$  aqueous solutions are not adsorbed on the resins below pH 3.0, but the power of adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  increased rapidly above pH 4.0.

The adsorption power was in the order of 1%, 5% and 20%-crosslinked resin, but adsorptive characteristics of resins decreased in proportion to the order of dielectric constants of solvents.