

아민화된 폴리스타이렌 디비닐벤젠 및 4-비닐피리딘계 음이온 교환수지에 의한 붕소동위원소의 농축

金東涸 · 宋海永* · 徐廷穆** · 吳濟直**

충북대학교 자연과학대학 화학과

*충남대학교 공업교육대학 재료공학과

**공주사범대학 화학교육과

(1985년 7월 11일 접수, 1985년 9월 25일 채택)

The Enrichment of Boron Isotopes by Aminated Polystyrene Divinylbenzene and 4-Vinylpyridine Divinylbenzene Series Anion Exchange Resin

Dong Won Kim, Hae Young Song*, Jung Muck Suh** and Jae Jick Oh**

*Department of Chemistry, College of Natural Sciences,
Chungbuk National University, 310, Cheongju, Korea*

**Department of Materials Science Engineering, College of Engineering
Education, Chungnam National University, 300, Daejeon, Korea*

***Department of Chemical Education, Kongju National Teacher's College, 301, Kongju, Korea*

(Received 11 July 1985; accepted 25 September 1985)

요 약

약염기성 음이온교환수지, P-4VPDVB, N-APSTDVB 및 P-APSTDVB를 사용하여 붕소동위원소를 분리하였다. 10% 과당을 포함한 0.1M 붕산을 컬럼에 통과시킨후, 순수한 물, 혹은 50% 메틸알코올 수용액으로 용리하였다. Breakthrough 및 reverse breakthrough 속도는 10 ml/hr이었다. 1 cm²×100 cm의 파이렉스컬럼을 사용하였다. 분별된 용액중의 붕산의 농도는 중화적정법으로 측정하였으며, 붕소동위원소의 동위원소 존재비는 질량분석기로 분석하였다. 실험의 결과로 부터, 물을 용리액으로 사용하였을 때, 붕소동위원소의 분리인자의 값은, P-4VPDVB, N-APSTDVB 및 P-APSTDVB에 대하여 각각 1.0050, 1.0034 및 1.0040이었다. 그리고 용리액으로 50% 메틸알코올 수용액을 사용하였을 때, N-APSTDVB에 대하여, 분리인자의 값은 1.0036이었다.

Abstract — Separation of boron isotopes was carried out using P-4VPDVB, N-APSTDVB and P-APSTDVB weakly basic anion exchangers. After 0.1M boric acid containing 10% sucrose solution was passed through the column, the boric acid band formed on the column was eluted with pure water or 50% methyl alcohol water solution. The flow rate of breakthrough and reverse breakthrough was 10ml/hr. The contents of

boric acid of the fractions were determined with neutralization titrations.

The relative mass of boron isotopes of the fractions was analyzed on a mass spectrometer. From these experiments, we found that the separation factor of boron isotopes using pure water as eluent for the P-4VPDVB, N-APSTDVB, and P-APSTDVB anion exchangers were 1.0050, 1.0034 and 1.0040, respectively. The separation factor was 1.0036 for the N-APSTDVB using 50% methyl alcohol water solution as eluent. And therefore, separation factor for the 50% methyl alcohol water solution as eluting agent is larger than value of pure water.

1. 서 론

이온교환수지를 사용한 동위원소의 분리는 많은 사람들에 의하여 이루어졌다. Glueckauf 및 그의 외의 많은 과학자들이 나트륨, 우라늄 및 칼슘 등의 동위원소를 이온교환수지에 의하여 분리하였다[1-7].

Lee[8] 및 Kim[9] 등은 코발트, 칼슘, 스트론튬, 마그네슘 및 리튬의 동위원소를 Dowex 1-X10과 Dowex 50-X12 및 다공성 스타이렌-디비닐벤젠 공중합체를 사용하여 분리하였다.

이온교환수지를 사용하여 붕소동위원소를 분리하려고 한 것은, Yoneda[10] 등에 의하여 처음 시도되었다. 그들은 강염기성 음이온교환수지, Amberlite CG-401을 유리염기형으로 하여, 붕소동위원소를 분리하였다. 그 후 Rosset[11], Uregell[12] 및 Kakhana[13-15] 등이 스타이렌계 음이온교환수지를 사용하여 붕소의 동위원소를 분리하였다.

Aida[14] 등은 약염기성 음이온교환수지인 Diaion WA-21, 25-50 mesh를 사용하여 붕소동위원소를 분리하였는데, 그들은 용리액으로 순수한 물을 사용하였고, 최적 용리속도는 $10-20 \text{ ml/hr} \cdot \text{cm}^2$ 라는 것을 알아내었다. 그리고 Sakuma[15] 등도 Aida가 사용한 이온교환수지를 사용하여 붕소동위원소를 분리하였는데, 그들은 10μ 가 봉산밴드의 꼬리부분에 농축된다는 사실을 발견하였다. 그리고 그들은 또한 분리의 최적조건으로써, 40°C 의 온도, 용리속도는 $20 \text{ ml/hr} \cdot \text{cm}^2$ 및 봉산의 농도가 0.1 M/l 가 된다는 것을 알아내었다.

Seki[16] 등에 의하면, 다공성 이온교환수지가 우라늄동위원소의 분리에 효과적이다. 그러나 그들은, 동위원소 분리인자의 값이, 다른 이온교환수지에 비하여 얼마만한 비로 효과적인가 하는 것에 대하여는 알아보지 아니하였다.

본 연구에서는, porous 4-vinylpyridine divinylbenzene copolymer (이하 P-4VPDVB라 칭한다), non porous aminated polystyrene divinylbenzene copolymer (이하 N-APSTDVB라 칭한다), 및 porous aminated polystyrene divinylbenzene copolymer[17] (이하 P-APSTDVB라 칭한다) 음이온 교환수지를 사용하여 붕소동위원소를 분리하게 될 것이다. 그리고 또한 다공성 이온교환수지와 비공성 이온교환수지에 대한 분리인자 값의 차이, 또는 용리액의 영향등을 알아 볼 것이다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

실험에 사용한 H_3BO_3 , CH_3OH , HNO_3 , NaOH 등은 모두 Merck 및 일제和光 등 회사제로서, 분석용 시약이었다.

이온교환컬럼은 파이렉스유리로 만들어 사용하였고, 동위원소의 질량분석에는, Thermoionization Mass Spectrometer (TSN-206SA, CAMECA, France)를 사용하였다. P-4VPDVB, N-APSTDVB, P-APSTDVB, 50-100 mesh 음이온교환수지를 붕소동위원소의 분리에 사용하였다. 모든 이온교환수지는 15% NaOH 수용액으로 세번 씻어낸 다음, 증류수로 몇 번 씻어내어 완전히 OH-form으로 바꾼 다음, 80°C 하에서 진공건조하여 사용하였다.

2-2. 동위원소 분리

단면적 1 cm^2 길이 114 cm 인 파이렉스컬럼을 분리관으로 사용하였다. 해당하는 음이온 교환수지는 100 cm 높이로 채우고, 10% 과당을 포함한 0.1 M 봉산수용액을 10 ml/hr 의 속도로 breakthrough시켰다.

산이 완전히 흡착된 후, 용리제로 증류수 혹은 50% 메틸알코올 수용액을 10 ml/hr 의 속도로 re-

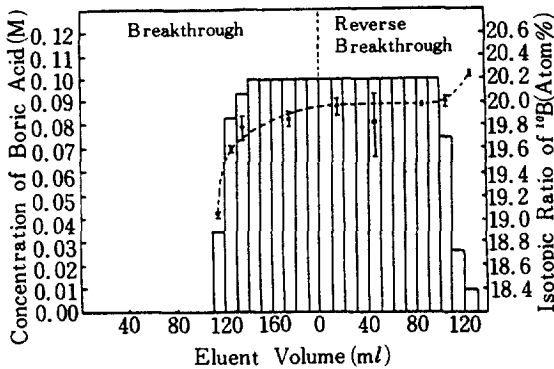


Fig. 1. Chromatogram and isotopic ratio of boron in breakthrough method.

Column; 1 cm² × 100 cm, Ion exchanger; P-4VPDVB, 50-100 mesh, Flow rate; 10 ml/hr, Eluent; Pure water.

verse breakthrough시켰다.

용액의 일부는 0.05 M - 수산화나트륨 용액으로 적정하여 붕산을 정량하는데 사용하였고, 나머지는 진한 질산과 과산화수소를 가하여 가열판 위에서 완전히 다이제스트시켜 과당을 제거한 후, 수산화나트륨을 넣고 전기로에서 가열 용융하여 보락스의 형태로 만들었다. 여기에 증류수를 소량 가하여 용해시키고, 레늄제 삼중필라멘트에 마이크로주사기를 사용하여 보락스 수용액 3 μl를 deposit시키고, 표면전리법으로 이온화하여 m/e 88 (Na, ¹⁰BO₃⁺)과 m/e 89 (Na, ¹¹BO₃⁺)의 피크로부터 동위원소비를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

동위원소 분리에 사용한 수지는, P-4VPDVB (30 %DVB), N-APSTDVB (10% DVB), P-APSTDVB (10% DVB) 음이온 교환수지로서, OH-form이었다.

Fig. 1에 P-4VPDVB 이온교환수지를 사용하여 붕소동위원소를 분리한 chromatogram이 그려져 있다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 chromatogram의 전단부에서는 ¹¹B가 농축되었고, 후단부에서는 ¹⁰B가 농축되었음을 알 수 있다. 표준시료의 isotopic ratio of ¹⁰B는 19.108%였다. 국부농축인자, R은 [18]

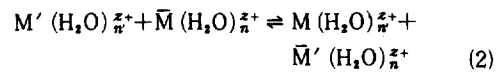
다음 식에 의하여 구하였다.

$$R = \frac{M'}{M} \cdot \frac{M^o}{M'^o} \quad (1)$$

여기서 M'/M은 어느 특정한 fraction에서의 무거운 동위원소에 대한 가벼운 동위원소의 비이고, M'^o/M^o는 같은 동위원소의 표준 용액중의 동위원소 비이다.

이온교환 평형에서 용액내의 이온과 수지에 흡착된 이온의 수화도의 차가 클수록 동위원소 효과는 크다[19].

이와 같은 사실을 다음과 같이 표현할 수 있다.



여기서 M은 무거운 동위원소, M'는 가벼운 동위원소를 나타내며, n과 n'는 수화된 H₂O 분자수, -는 수지상, Z는 이온의 하전수를 나타낸다.

앞 식에서 일반적으로 n' > n이다. n'와 n의 차이가 클수록 진동에너지의 차이가 커지므로 교환반응의 효과는 더욱 커진다. 이것은 수지의 가교제인 DVB %가 증가할수록 소수성이 커져 n값이 감소하므로, 가교밀도가 커질수록 동위원소 효과가 커진다는 것을 의미한다.

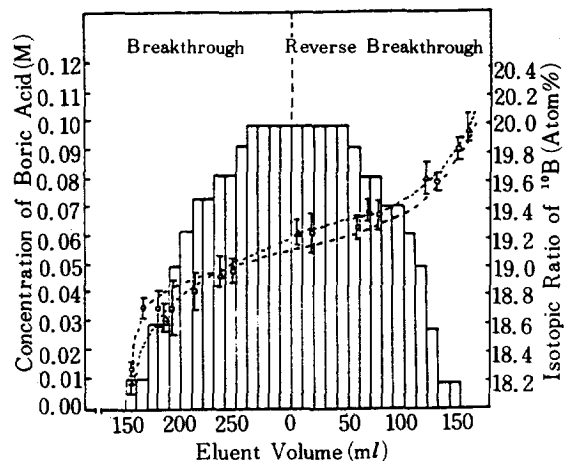


Fig. 2. Chromatogram and isotopic ratio of boron in the breakthrough method.

Column; 1 cm² × 100 cm, Ion exchanger; O; N-APSTDVB, △; P-APSTDVB, 50-100 mesh, Flow rate; 10 ml/hr, Eluent; Pure water.

분리인자는 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다[19].

$$\alpha = \frac{\sum f_i(R_i - R_o)}{QR_o(1 - R_o)} + 1 = \epsilon + 1 \quad (3)$$

여기서 α 는 분리인자이고, f_i 는 fraction i 속에 들어있는 붕소의 양을 나타낸다. 그리고 R_i 와 R_o 및 Q 는 각각, fraction i 중에 들어있는 10_B 의 원자%, 표준시료 중의 10_B 의 원자% 및 이온교환수지의 전체이온 교환용량을 표시한다.

Fig. 2에는 N-APSTDVB, 및 P-APSTDVB를 사용하여 붕소동위원소를 분리한 결과가 나타나 있다. 여기서 알 수 있는 것은, P-APSTDVB를 사용했을 때가 N-APSTDVB를 사용했을 때보다 동위원소 분리에 더 효과적이라는 사실이다. 전자의 경우 10_B 의 원자%가 시료번호 15에서 1.163% 감소한데 반하여, 후자의 경우엔 겨우 0.855% 밖에 감소되지 않았기 때문이다.

시료번호 15는 그림에서 breakthrough의 첫번째 단계로, eluent volume 150 ml를 나타내고 있다. 오른쪽으로 감에 따라 시료번호의 숫자는 증가한다.

Fig. 3에는, 용리액으로 50% 메틸알코올 수용액을 사용하여 붕소동위원소를 분리하였을 때의 실험 결과들이 나타나 있다. 이때 사용한 이온교환수지

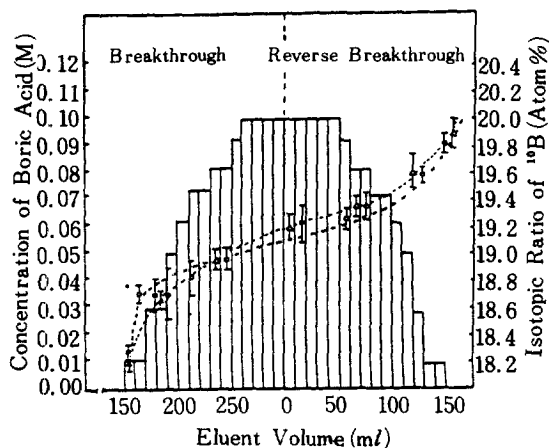


Fig. 3. Chromatogram and isotopic ratio of boron in the breakthrough method.

Column; $1\text{ cm}^2 \times 100\text{ cm}$, Ion exchanger; N-APSTDVB, 50-100 mesh, Flow rate; 10 ml/hr, Eluent; O; H_2O , Δ ; 50% CH_3OH + 50% H_2O .

Table 1. The separation factors of boron isotopes in the breakthrough method. Flow rate; 10 ml/hr

Ion Exchanger Eluent	P-4VPDVB	N-APSTDVB	P-APSTDVB
H_2O	1.0050	1.0034	1.0040
50% H_2O + 50% CH_3OH	-	1.0036	-

는 N-APSTDVB였다.

시료번호 15에서 우리들은 10_B 의 원자%의 감소치가 1.138%인데, 이 값은 동일한 이온교환수지와 용리액으로 순수한 물을 사용했을 때 10_B 의 원자%의 감소치, 0.855%보다 훨씬 큰 값이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 3을 보면 이것을 알 수 있다. 이것은 50% 메틸알코올 수용액이 순수한 물보다 붕소동위원소의 분리에 더 효과적임을 알려주는 것이다.

Table 1에는 각각 다른 종류의 이온교환수지와, 다른 용리액을 사용하였을 때의 분리인자 값이 나타나 있다.

분리인자의 값은 같은 조건하에서는, P-4VPDVB, P-APSTDVB 및 N-APSTDVB의 순으로 감소하고 있으며, N-APSTDVB에 있어서는, 용리액으로 순수한 물을 사용했을 때보다 50% 메틸알코올 수용액을 사용했을 때가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 다공성 이온교환수지가 붕소동위원소 분리에 적합하다는 것을 보여준다.

그리고 용리액으로서는 순수한 물보다, 50% 메틸알코올 수용액이 더 효과적이라는 사실도 알려주고 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

NOMENCLAUTRE

f_i : amount of boron in the i th fraction

- M : amount of heavy isotope in the certain fraction .
 M' : amount of light isotope in the certain solution
 M^o : amount of heavy isotope in the standard solution
 M'^o : amount of light isotope in the standard solution
 n : hydration number of the heavy isotope ion
 n' : hydration number of the light isotope ion
 Q : total capacity of the ion exchange resin
 R : local enrichment factor
 Ri : atomic ratio of the ¹⁰B in the ith fraction
 Ro : atomic ratio of the ¹⁰B in the standard solution
 Z : charge of ion
 — : resin phase

Greek Letters

- α : separation factor
 ε : $\alpha - 1$

REFERENCES

1. Glueckauf, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1203 (1958).
2. Heumann, K.G.: *Z. Naturforsch.*, **27b**, 492 (1982).
3. Kim, D.W.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 412 (1978).
4. 相田昌男, 佐又問洋一, 野村雅夫, 日本原子力学会誌, **19**, 614 (1977).
5. Ciric, M.: *Energie Nucleaire*, **10**, 376 (1968).
6. Lindner, R.: *Z. Naturforsch.*, **9a**, 798 (1954).
7. Heumann, K.G., Hoffmann, R. and Lyecke, W.: *Z. Naturforsch.*, **20b**, 478 (1975).
8. Lee, D.A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 161 (1976).
9. Kim, D.W., et. al.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **27**, 189 (1983).
10. Yoneda, Y., Uchijima, T. and Makishima, S.: *J. Phys. Chem.*, **63**, 2057 (1959).
11. Rosset, R., Fould, H., Chemla, M. and Tremillion, B.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 607 (1964).
12. Uregell, M.M., Iglesias, J. and Quintamila, M.: 3rd U.N. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, A/CONF. M. 491 (1964).
13. Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S. and Okamoto, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **50**(1), 158 (1977).
14. Aida, M., Sakuma, Y., Nomura, M. and Kakihana, H.: *J. Atom. Energ. Japan*, **19**, 614 (1977).
15. Sakuma, Y., Aida, M. and Kakihana, H.: *J. Atom. Energ. Japan*, **19**, 782 (1977).
16. Seko, M., et. al.: *U.S. Patent*, 4, 118,457 (1978).
17. Song, H.Y., Kim, D.W., Suh, J.M. and Oh, J.J.: Report to Korea Science and Engineering Foundation, 1984.
18. Aaltonen, J.: *Suomen Kemistilehti*, **B 45**, 141 (1972).
19. Yato, Y. and Kakihana, H.: *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, 127 (1975).