

엘루션크로마토그래피에 의한 리튬 동위원소의 농축

김동원·김공수*·송해영**·양재호·김태승

충북대학교 자연과학대학 화학과

*충북대학교 공과대학 화학공학과

**충남대학교 공업교육대학 재료공학과

(1988년 2월 3일 접수, 1988년 10월 14일 채택)

The Enrichment of Lithium Isotopes by Elution Chromatography

Dong Won Kim, Kong Soo Kim*, Hae Yeong Song**, Jae Ho Yang, and Tae Seung Kim

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungbuk National University, 360-763, Cheongju, Korea

**Department of Material Science Engineering, College of Engineering Education,

Chungnam National University, 302-764, Daejeon, Korea

(Received 3 February 1988; accepted 14 October 1988)

요 약

강산성 양이온 교환수지, Dowex 50w-x8, 200-400 mesh를 사용하여 리튬동위원소를 분리하였다. 리튬동위원소의 분리인자의 값은 eluent의 pH와는 무관하고, 분포계수의 증가에 따라 증가하였다. 분포계수의 값이 약 30까지는 분리인자의 값이 급격히 증가하였으나, 그 이상에서는 점근적으로 증가하였다. 그리고 동일한 분포계수하에서 eluent 중의 coordination site 수가 증가함에 따라, 분리인자의 값이 증가하였다. 또한 같은 분포계수하에서는, eluting cation의 하전수가 증가함에 따라 분리인자의 값이 증가하였다. ${}^7\text{Li}^+$ 은 액체상에 농축되었고, ${}^6\text{Li}^+$ 은 수지상에 농축되었다.

Abstract—Elution chromatography with Dowex 50w-x8, 200-400 mesh, strongly acidic cation exchanger was used for the separation of lithium isotopes. The separation factor, α was increased with increasing distribution coefficient, K_d , and not dependent on the pH of eluents. And the optimum value of distribution coefficient to separate lithium isotopes was about 30. At the same distribution coefficient, the separation factor was increased with the number of coordination site of eluents, or charge number of eluting cations. ${}^7\text{Li}^+$ was concentrated in the liquid phase and ${}^6\text{Li}^+$ in the resin phase.

I. 서 론

이온교환 크로마토그래피에 의한 동위원소의 분리는 1938년 Taylor와 Urey[1]에 의하여 최초로 이루어졌다.

그들은 이온교환컬럼에 제올라이트를 채우고, 적당한 용리액을 사용하여 리튬동위원소를 분리하였다. 또한 그들은 ${}^6\text{Li}$ 이 제올라이트상에 모이고, 같은 시간에 무거운 동위원소 ${}^7\text{Li}$ 이 액상에 모인다는 것을 발견하였다. Glueckauf 및 그 외의 많은 과학자들이 나트륨,

우라늄 및 칼슘 등의 동위원소를 이온교환수지를 사용하여 분리하였다[2-7]. Lee[8]는 코발트, 칼슘, 스트론튬 및 마그네슘의 동위원소를 Dowex 1-x10과 Dowex 50-x12의 이온교환수지를 사용하여 분리하였다. 그는 코발트의 인공동위원소 56과 60 및 59와 60에 대한 분리에서, 각각 1.000275 및 1.00017의 분리인자를 얻었다. Heumann과 Hoffmann[9]은 염소의 동위원소를 분리하였고, Hagiwara와 Takakura[10]는 이온교환수지, Dowex 50w-x12와 Diaion SK 및 PK를 사용하여 리튬동위원소를 분리하였다. 그들은 염화리튬을 수지에 흡착시킨 후, 식초산 칼슘을 용리액으로 하여 용리하였다. Powell[11]은 양이온교환수지, Dowex 50w-x24를 사용하여 리튬동위원소를 분리하였는데, 이때 얻어진 분리인자의 값은 1.0026 ± 0.0003 이었다. Seko 등[12]은 다공성 이온교환수지가 우라늄 동위원소의 분리에 효과적임을 발표하였다. 그리고 Kakinana와 Dickeson 등[13, 14]은 displacement chromatography에 있어서의 동위원소에 대한 이론적인 고찰을 하였다. 또한 Kim 등[15-17]은 강산성 양이온교환수지인 Dowex 및 다공성 이온교환수지를 사용하여 우라늄 및 리튬동위원소 등을 분리하였고, 다공성 이온교환수지가 동위원소의 분리에 효과적임을 발견하였다.

분리인자에 영향을 미치는 인자들이 많은 과학자에 의하여 발견되었다. 이온반지름[18], 농도[19, 20], 이온교환수지의 종류[21], 엘루션 온도[22, 23] 및 이온교환수지의 cross-linking[24]과 동위원소 분리인자와의 관계가 밝혀졌으나, 어떤 것은 상반된 것도 있어, 일반적인 이론이 아직 없는 형편이다.

본 연구진은 이 점에 착안하여, 리튬동위원소의 분리인자에 미치는 분포계수, 킬레이트제 및 공존이온의 영향 등을 체계적으로 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

강산성 양이온교환수지, Dowex 50w-x8, 200-400 mesh를 분포계수 측정 및 동위원소분리에 사용하였다. 염화리튬, LiCl(p. a. Merck)을 흡착에 사용하였다. 리튬의 정량분석에는 Atomic Absorption/Flame Spectrophotometer(AA-630, Shimadzu)를 사용하였고, 분포계수 측정에는 Shaker(Edmund Bücher Co.)를 사용하였다. pH-Meter 및 Fraction Collector를 용액의 제조 및 엘루션에 사용하였다. 리튬

동위원소의 정량분석에는 Thermoionization Mass-Spectrometer(TSN-206 SA, CAMECA)를 사용하였다. LiCl, NH_4Cl , NH_4OH , HCl, NaOH 및 EDTA 등의 시약들은 Merck제 및 일본의 화광제로서 모두 분석용이었다. 또한 glycine, Na-glycine, 2Na-iminodiacetic acid(2Na-IDA), 3Na-nitrilotriacetic acid(3Na-NTA), 4Na-ethylenediaminetetraacetic acid(4Na-EDTA), KCl, CuCl_2 , BaCl_2 , AlCl_3 및 CrCl_3 등의 시약들을 실험에 사용하였으며, 모두 분석용으로서 일본의 화광제 및 독일의 Merck 회사의 시약들이었다.

2-2. Stock Solution 및 Eluent

용액의 pH가 각각 8, 9 및 10인 10^{-4}M -0.2M EDTA 완충용액을 만들었다. Glycine, Na-glycine, 2Na-iminodiacetic acid, 3Na-NTA 및 4Na-EDTA의 용액들을 10^{-4}M -1M에 걸쳐 20단계의 농도 계열로 만들었다.

Free acid들을 사용하지 않는 이유는 용해도의 문제뿐만 아니라, free acid들을 사용할 경우, 그 해당하는 농도에서의 리튬분포계수가 sodium salt들을 eluent로 사용했을 때보다 너무 크기 때문이었다. 즉 elution할 적당한 분포계수를 선택할 수 없기 때문이었다.

마지막으로 공존이온의 효과를 알아보기 위하여 HCl, KCl, CuCl_2 , BaCl_2 , AlCl_3 및 CrCl_3 의 용액들을 10^{-4}M -10M에 걸쳐 25단계의 농도 계열로 만들었다. 이들 용액들을 리튬의 분포계수 측정과 리튬동위원소의 분리에 사용하였다.

2-3. 수지의 재생 및 처리[15-17]

Dowex 50w-x8, 200-400 mesh를 1M 염산으로 10여회 처리한 후, 증류수로 다시 씻어 중성으로 하였다. Oven에서 70°C 의 온도로 24시간 동안 이것을 건조하였다. 이렇게 처리한 H-form의 이온교환수지를 리튬의 분포계수 측정과 동위원소의 분리에 사용하였다. 또한, 필요에 따라 수지를 NH_4 -form으로 바꾸어 사용하였다.

2-4. 분포계수[15, 17, 25]

수지 1g을 각각 정확히 칭량하여 해당하는 농도 계열의 용액 49mL와 함께 100mL들이 폴리에틸렌병에 각각 넣었다. 그리고 1mL의 0.1M LiCl 수용액을 각각 폴리에틸렌병에 넣고, 24시간 동안 Shaker로 흔들어 주었다. 그런 다음, 이 용액을 취하여 AA로 정량분석

하였다. 리튬의 분포계수는 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot \frac{L}{W} \quad (1)$$

여기서 K_d 는 분포계수이고, C_i 와 C_f 는 LiCl 용액중의 리튬의 초기농도와 평형 후의 농도이다. 그리고 L/W 는 상수로서 간주될 수 있는 것으로, 본 실험에서 W 는 g으로 표시한 이온교환수지의 무게이며, L 은 용액의 전체 부피를 mL로 나타낸 것이다.

2-5. Elution[15-17]

일반적인 방법으로 elution하였다. Column의 크기는 $0.3\text{ cm} \times 100\text{ cm}$, $0.3\text{ cm} \times 50\text{ cm}$, $0.37\text{ cm} \times 100\text{ cm}$ 및 $0.37\text{ cm} \times 50\text{ cm}$ 였다. 흡착량은 100 cm의 column인 경우 0.1 M LiCl-0.03 M HCl 수용액 5 mL이었고, 사용한 수지는 Dowex 50w-x8, 200-400 mesh였다. 50 cm의 경우는 흡착량을 반으로 하였다. Eluent의 종류와 농도는 stock solution에서 해당된 것을 찾아 결정하였으며, elution 속도는 4.0 mL/hr로 하였다. Eluent의 종류와 농도는 분포계수와 pH에 따라 결정하였다. Eluent는 Fraction Collector로 각각 분별하였다. 그리고 분별된 용리액의 일부는 리튬의 정량분석에 사용하였고, 나머지는 리튬동위원소의 질량 분석에 사용하였다.

2-6. 정량 및 질량의 분석

리튬의 정량분석은 AA로 670 nm의 파장에서, C_2H_2 -Air Flame하에서 하였다. 그리고 모든 시료의 동위원소 존재비는 Thermoionization Mass-spectrometer, CAMECA, TSN-206 SA, France를 사용하여 측정하였다. 먼저 Li-fraction들에게 직접 과량의 질산을 가하여 LiNO_3 로 바꾼 다음, 그 농도를 2 mg/mL로 하고 Triple Filament에 없어 ^6Li 과 ^7Li 의 존재비를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분포계수

EDTA 완충용액에서의 Dowex 50w-x8, 200-400 mesh, 양이온교환수지에 대한 리튬의 분포계수가 Fig. 1에 나타나 있다. 이온교환반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

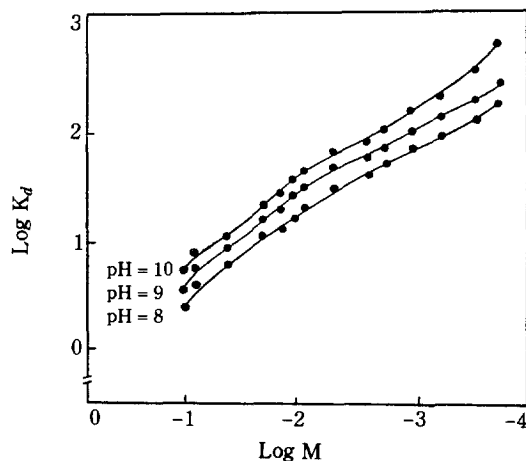


Fig. 1. Influence of EDTA buffer solution concentration at varied pH on the distribution coefficient of lithium.
Ion exchanger; Dowex 50w-x8, 200-400 mesh

그리고 평형상수, K 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{[\text{LiR}]}{[\text{LiCl}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_4\text{R}]} = K_d \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_4\text{R}]} \quad (3)$$

그러므로, K_d 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$K_d = K [\text{NH}_4\text{R}] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^{-1} \quad (4)$$

Fig. 1을 통하여 알 수 있는 바와 같이, 리튬의 분포계수는 EDTA 농도가 감소함에 따라 급격하게 증가한다. 이것은 EDTA 농도가 감소함에 따라, 용액중의 수소이온농도가 감소하여, 리튬이온의 흡착이 증가하는 방향으로 이온교환평형이 이동되는 때문이다. 같은 농도의 EDTA 완충용액일지라도 용액의 pH가 다르면 Fig. 1과 같이 분포계수가 달라짐을 알 수 있다. 또한 같은 농도, 또는 같은 pH일지라도 EDTA 완충용액중에서의 리튬분포계수는 다름을 알 수 있다. 용액의 pH가 증가함에 따라 리튬이온의 분포계수가 증가하는 현상은, 수소이온농도의 감소에 의해 금속이온의 수지에 대한 흡착이 증가한다는 것을 잘 설명해 주고 있다 [26]. Fig. 2에는 glycine, iminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid 및 ethylenediaminetetraacetic acid들의 sodium form의 수지에 대한 리튬의 분포계수가 농도에 따라 그려져 있다. 이 경우 리튬의 분포계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_d = K [\text{NaR}] \cdot [\text{Na}^+]^{-1} \quad (5)$$

여기서 K 는 평형상수이고, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

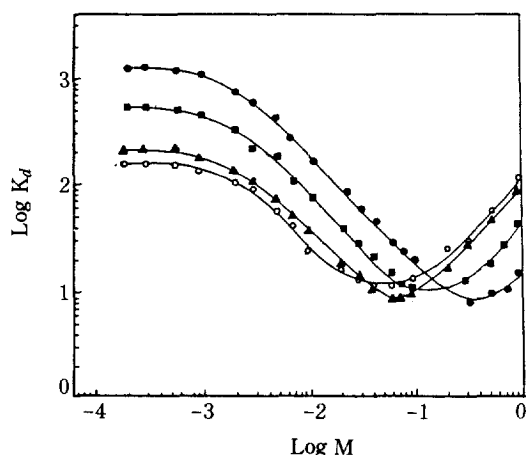


Fig. 2. Influence of glycine, iminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid, and ethylenediaminetetraacetic acid, in their sodium form on the distribution coefficient of lithium.
●; Na-glycine, ■; 2Na-IDA, ▲; 3Na-NTA, ○; 4Na-EDTA

$$K = \frac{[LiR]}{[Li^+]} \cdot \frac{[Na^+]}{[NaR]} = K_d \cdot \frac{[Na^+]}{[NaR]} \quad (6)$$

각각 다른 coordination site number를 갖는 산을 free acid 그대로 사용하지 않고, 그의 sodium 염으로 사용한 까닭은 그들의 free acid들의 용해도가 너무 작고, 또한 10^{-4} M-1 M에 걸친 여러 농도의 수용액을 만들 수 없기 때문이었다. Glycine의 경우 그의 free acid는 농도 전체에서 리튬의 분포계수가 대단히 큰 값이었다. 그러므로 glycine의 free acid는 아무런 의미가 없다. 그러나 그의 sodium 염 용액에 대한 리튬의 분포계수는 0.3 M까지 감소하다가 그 이하의 농도에서 급격히 증가하여 5×10^{-3} M 이하에서는 분포계수가 1,038로서 거의 일정함을 볼 수 있다. 모든 용액의 농도가 0.1 M보다 작아지면 리튬의 분포계수가 급격히 증가하고 있으며, 10^{-3} M 이하에서 분포계수는 거의 일정하게 된다. 그리고 그때 분포계수의 크기는 Na-glycine > 2Na-IDA > 3Na-NTA > 4Na-EDTA 순이었다.

이것은 위 용액들의 농도가 감소함에 따라, 용액중에 존재하는 수소이온과 나트륨 이온의 수가 감소함으로써 리튬이온의 흡착이 증가하는 방향으로 이온교환평형이 이동되는 때문이다. 그리고 Na-glycine에서 4Na-EDTA 쪽으로 갈수록 같은 농도하에서 리튬의 분포계수가 감소하는 까닭은 분자당 분배되는 나트륨 이온의 수가 증가하는 때문이다.

또한, 이것은 ion exchange affinity가 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ 순으로 증가한다는 사실과도 일치한다 [27]. 용액들의 농도가 0.5 M일 때, 리튬의 분포계수는 Na-glycine, 2Na-IDA, 3Na-NTA 및 4Na-EDTA에 대하여 각각 9.32, 18.6, 44.6 및 52.9임을 Fig. 2로부터 알 수 있다. 3Na-NTA 및 4Na-EDTA는 7×10^{-2} M 및 6×10^{-2} M 용액에서, Na-glycine 및 2Na-IDA 수용액들은 0.1 M 및 8×10^{-2} M에서, 용액의 농도증가에 따라 분포계수가 다시 증가하고 있음을 볼 수 있다. 아마도 이것은 전한 농도의 수용액중에서 수소이온들의 절대수가 적기 때문에 생겨나는 현상이라 여겨진다. 그리고 그 경향은 Na-glycine에서 4Na-EDTA 쪽으로 갈수록 더 묽은 농도의 영역에서부터 먼저 일어난다는 사실이 이를 잘 반증하고 있다고 생각되는 것이다.

Fig. 3, 4 및 5에 HCl, KCl, $CuCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$ 및 $CrCl_3$ 용액중에서의 리튬의 분포계수가 그려져 있다. Fig. 3, 4 및 5에 있는 리튬의 분포계수의 값들은 이들 전해질 농도가 10^{-4} M에서 10 M의 범위에 걸쳐 있는 것이고, 경우에 따라서는, 전해질의 용해도가 작은 것들은 1 M 농도의 용액까지 측정된 것이다. 그러므로 HCl에 대해서는 10^{-4} M-10 M, KCl에 대해서는 10^{-4} M-4 M, $CuCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$ 및 $CrCl_3$ 에 대해서는 10^{-4} M-1 M까지의 농도에 걸쳐 있다.

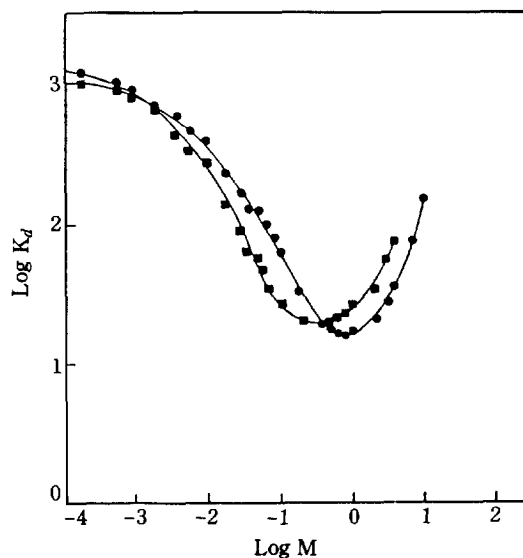


Fig. 3. Distribution coefficient of lithium on Dowex 50w-x8, 200-400 mesh at various electrolyte solution concentrations.

●; HCl, ■; KCl

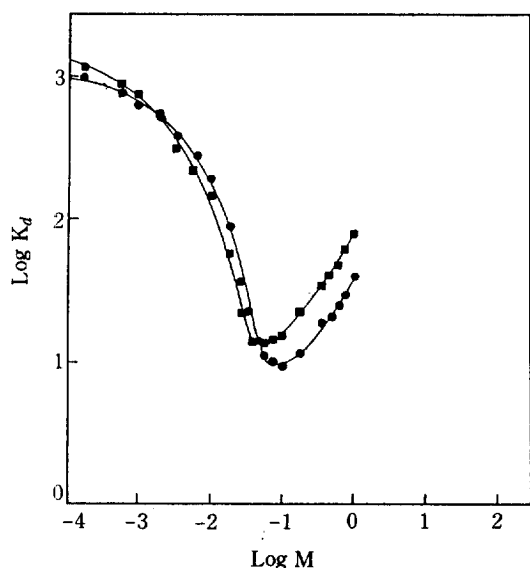


Fig. 4. Distribution coefficient of lithium on Dowex 50w-x8, 200-400 mesh at various electrolyte solution concentrations.
●; CuCl₂, ■; BaCl₂

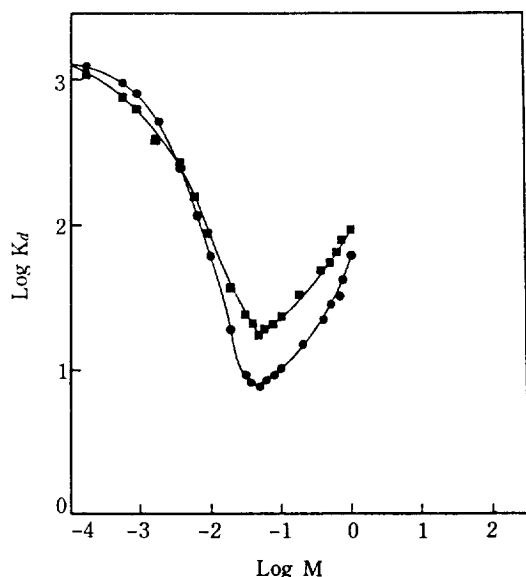


Fig. 5. Distribution coefficient of lithium on Dowex 50w-x8, 200-400 mesh at various electrolyte solution concentrations.
●; AlCl₃, ■; CrCl₃

금속이온의 이온반경은 수화와 밀접하게 연관되어 있어 흡착에 많은 영향을 끼친다. 그리고 이온반경에는 Pauling이 구한 것과 Goldschmidt이 구한 것이 있다

[28]. K⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺에 대한 Pauling 이온반경은 각각 1.33, 1.35 및 0.50Å이다[28]. 그리고 K⁺, Cu⁺⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺ 및 Cr⁺⁺⁺의 Goldschmidt 이온반경은 각각 1.33, 0.72, 1.43, 0.45 및 0.53Å이다 [28]. 따라서 분포계수와 금속이온의 이온반경과의 관계를 논할 때는 편의상 Pauling 이온반경을 가지고 할 것이며, 특정이온에 있어서 Pauling 이온반경이 없을 때는, Goldschmidt의 것을 사용할 것이다. H⁺이온은 proton이므로 이온반경이 구해져 있지 않고, 다만 H⁻이온에 대하여 Pauling 이온반경이 2.08Å, Goldschmidt 이온반경이 1.54Å이다[28]. Fig. 3, 4 및 5를 보면 리튬금속이온의 분포계수가 최소값을 갖는 점은 각각 HCl, KCl, CuCl₂, BaCl₂, AlCl₃ 및 CrCl₃에 대하여 0.8, 0.2, 0.08, 0.05, 0.04 및 0.05 M이다. 이 점들은 약 log M = -1.5 - log M = 0에 걸쳐 있으며 전해질 용액 등에 존재하는 공존이온의 하전이 증가함에 따라 HCl→CuCl₂→CrCl₃의 순으로 농도가 감소하고 있음을 보게 된다. 이것은 HCl→CuCl₂→CrCl₃의 순으로 갈수록 공존이온의 하전이 증가하기 때문에, 이와 같은 사실이 Li⁺의 흡착을 방해하는 힘으로 작용하게 되고, 따라서 HCl→CuCl₂→CrCl₃쪽으로 갈수록 용액의 농도는 감소해야 되는 것이다. 그리고 이 점들에서의 리튬의 분포계수는 9-19에 걸쳐 거의 비슷한 값들을 갖고 있다. 이 점들에서의 리튬의 분포계수는 각각 0.8 M HCl; K_d=16, 0.2 M KCl; K_d=19, 0.08 M CuCl₂; K_d=9, 0.05 M BaCl₂; K_d=13, 0.04 M AlCl₃; K_d=9, 0.05 M CrCl₃; K_d=15이다. 그리고 이 극소점들의 오른쪽에서는 공존이온의 농도가 같을 때, 리튬의 분포계수가 HCl<KCl, CuCl₂<BaCl₂, AlCl₃<CrCl₃으로 된다. 예를 들면 1M의 HCl, KCl 용액에서 리튬의 분포계수가 17 및 33이고, 1M의 CuCl₂, BaCl₂ 용액에서 분포계수가 39 및 73, 그리고 1M의 AlCl₃, CrCl₃ 용액에서는 분포계수가 62 및 92이다. 또한 비교적 진한 농도에서 공존이온의 흡착이 전하의 증가에 따라 감소하고 있으며, 공존이온의 이온반경이 증가함에 따라 공존이온의 흡착이 감소하고 있음을 이러한 사실로부터 알 수 있다.

공존이온, 즉 K⁺, Cu⁺⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺ 및 Cr⁺⁺⁺의 이온반경은 각각 1.33, 0.72, 1.35, 0.50 및 0.53Å이다[28]. 강산성 이온교환수지에 대한 금속이온들의 selectivity는 다음과 같다[27, 29]. Li⁺<H⁺<Na⁺<NH₄⁺<K⁺<Rb⁺<Cs⁺<Ag⁺<Tl⁺, Mn⁺⁺<Mg⁺⁺<Zn⁺⁺<Co⁺⁺<Cu⁺⁺<Cd⁺⁺<Ni⁺⁺<Ca⁺⁺<Sr⁺⁺<Pb⁺⁺<Ba⁺⁺ 및 Al⁺⁺⁺<Sc⁺⁺⁺<Y⁺⁺⁺<

$\text{Eu}^{+++} < \text{Sm}^{+++} < \text{Nd}^{+++} < \text{Pr}^{+++} < \text{Ce}^{+++} < \text{La}^{+++}$ 이다.

이와 같이 selectivity는 이온의 전하수에 비례하고, 같은 전하수일 때는 이온반경에 비례하기 때문에, 이 사실을 통하여 본 연구에 사용한 공존이온의 selectivity는 다음 순서임을 알 수 있다. 즉 $\text{H}^+ < \text{K}^+ < \text{Cu}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Al}^{+++} < \text{Cr}^{+++}$ 의 순서가 바로 그것이다. 그리고 Li^+ 은 이 공존이온중에서 가장 작은 selectivity를 갖는다. 이들 이온에 대한, 10^{-3} M 의 전해질 용액중에서의 리튬의 분포계수는 각각 950, 1150, 783, 719, 700 및 505인데, 이것은 공존이온의 selectivity의 순서에 역비례하는 것이다. 이와 같은 사실은 공존이온의 흡착이 증가할 때 리튬이온의 흡착이 감소한다는 것을 잘 설명하여준다, 그리고 수소이온은 proton이므로 다른 이온의 성질과 구별되어서 흡착에 특별한 경향을 띤다. 또한 1 M CuCl_2 , BaCl_2 용액중에서의 리튬의 분포계수는 각각 39 및 73인데, 이것은 selectivity로 볼 때는 반대현상이나 이온반경과 그의 하전분포로 볼 때는 합리적 현상이라 여겨진다. Cu^{++} 와 Ba^{++} 의 이온반경은 각각 0.72 및 1.35 \AA 으로 묶은 용액중에서 수화가 $\text{Cu}^{++} > \text{Ba}^{++}$ 로 될 것이나, 1 M 처럼 진한 용액에서는 수화현상이 감소하기 때문에 BaCl_2 용액의 분포계수가 CuCl_2 용액중에서의 분포계수보다 클 것이라 기대되는 것이다.

3-2. 분리인자

엘루전크로마토그래피 방법에서 동위원소 분리인자의 결정은 다음과 같이한다. 두 개의 동위원소 이온의 분리에 대한 분리인자의 값은 상대적인 elution volume의 비와 같다[30, 31].

$$\alpha = 1 + \epsilon = \frac{V_{\max 2}}{V_{\max 1}} \quad (7)$$

여기서 ϵ 는 1보다 매우 작다. ϵ 가 0.2보다 큰 값을 가질 때 분리인자의 값은 상대적인 $V_{\max 1}$ 과 $V_{\max 2}$ 로부터 직접 구할 수 있다[32].

한편 elution 부피로부터 국부농축인자, R은 다음과 같이 주어진다[33].

$$R = \frac{C_2 C_1^0}{C_1 C_2^0} = (1 + \epsilon) \exp \left\{ \frac{N}{2} \left\{ \frac{(V_{\max 2} - V)}{V_{\max 2} \cdot V} - \frac{(V_{\max 1} - V)}{V_{\max 1} \cdot V} \right\} \right\} \quad (8)$$

N은 이론단수이고, C_1/C_2 는 어느 고유한 분별용액 중에 있는 동위원소 1과 2의 비율 표시한다. C_1^0/C_2^0 는 최초 시료중에 존재하는 동위원소의 비율이다. 용리곡

선으로부터 이론단수, N을 얻을 수 있는데, N은 다음 식에 의하여 계산할 수 있다[34].

$$N = 8 \cdot \left(\frac{V_{\max}}{\beta} \right)^2 \quad (9)$$

여기서 V_{\max} 는 용리곡선의 부피이고, β 는 $C = C_{\max}/e$ 점에서의 용리곡선의 폭이다. C는 리튬의 농도이고, e는 자연대수의 저인 2.718이다. C_{\max} 는 용리곡선에서의 리튬량, 즉 리튬의 최대농도이다. 국부농축인자, R은 다음 식에 의하여 계산한다[35].

$$R = \frac{^6\text{Li}}{^7\text{Li}} \cdot \left(\frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_0 \quad (10)$$

여기서 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 는 어느 특정한 fraction에서의 리튬 동위원소의 상대적인 비이고, $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_0$ 은 흡착용액중에 존재하는 무거운 동위원소의 가벼운 동위원소에 대한 비이다. 이 비가 곧 자연중에 존재하는 리튬 동위원소의 존재비인 것이다. 리튬 동위원소의 분리인자를 얻기 위하여 probability paper에 $(R-1) \cdot 100\%$ 대 $\Delta m/m$ 을 plot한다. 이때 기울기의 값이 곧 $\epsilon\sqrt{N}$ 이다. 그리고 분리인자, α 는 $1 + \epsilon$ 이다[9, 30, 31, 36]. R, $(R-1) \cdot 100\%$, $\Delta m/m$ 및 특정한 fraction에서의 동위원소의 상대적 존재비 값을 통하여 분리인자를 얻는다. m은 흡착된 리튬의 전체 양이고, Δm 는 어느 특정한 fraction에서의 리튬의 양이다.

여러 개의 chromatogram들이 Fig. 6에 그려져 있다. 여기서 A는 0.2 M , B는 0.07 M , C는 0.03 M , D는 0.007 M 및 E는 0.003 M EDTA 용액을 사용하여 용리한 곡선들이다.

용리곡선들이 A에서 E쪽으로 갈수록 납작하게 되고, 꼬리가 길게 나타나는 E쪽으로 갈수록 분포계수가 증가하는 때문이다. 용리액들의 pH는 모두 9.0으로 고정하였다. 0.2 M , 0.07 M , 0.03 M , 0.007 M 및 0.003 M EDTA 용액중에서의 리튬의 분포계수는 각각 3.6, 13.3, 24.9, 52.0 및 91.8이었다. 각각 다른 pH의 EDTA 용리액을 사용하여 분리한 chromatogram은 pH 8, 9 및 10에서의 EDTA 농도가 각각 0.07 M , 0.09 M 및 0.10 M 이었고, 그때의 리튬의 분포계수가 각각 8.8, 7.9 및 8.1이었으므로 그 모양이 거의 비슷하였다. 리튬 동위원소의 분리인자 계산은 Glueckauf[3, 25, 26]의 이론에 따라 하였다. 리튬의 분포계수가 3.60일 때 측정결과와 계산결과가 Table 1과 Fig. 7에 나타나 있다. Fig. 7로부터 직선의 기울기인 $\epsilon\sqrt{N}$ 값을 얻었다. 여기서 N은 용리곡선으로부터 계산하며, 분리인자는 $1 + \epsilon$ 이다.

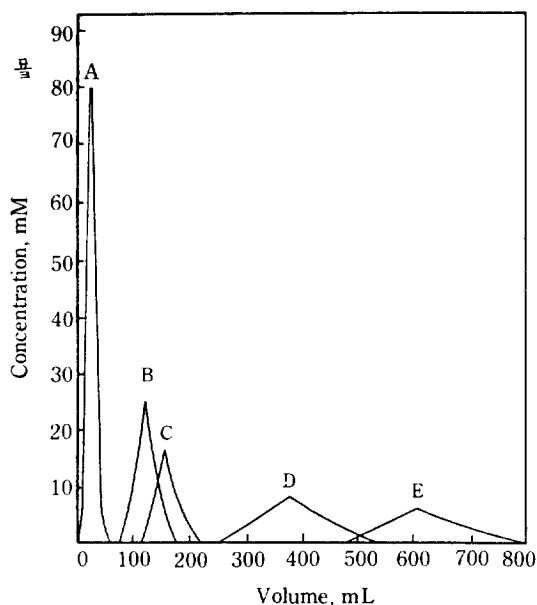


Fig. 6. Elution chromatograms of Li^+ ion with various concentrations of EDTA solution, A; 0.2 M, B; 0.07 M, C; 0.03, D; 0.007 M, and E; 0.003 M at pH 9.0.

Column; 0.3 cm \times 100 cm, Ion Exchanger; Dowex 50w-x8, 200-400 mesh, Flow rate; 4.0mL/hr

Table 1. Isotopic ratios of $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ at distribution coefficient of 3.6

Sample Number	$\Delta m/m$ (%)	Isotopic Ratio ($^6\text{Li}/^7\text{Li}) \times 10^5$	R	$(R-1) \times 100\%$
5	1.7	8170 ± 29	0.999	-0.1 ± 0.34
10	60.0	8250 ± 14	1.009	0.9 ± 0.13
16	97.2	8290 ± 18	1.014	1.4 ± 0.17

Fig. 8에는 분포계수에 따른 분리인자의 값이 그려져 있다. 그림을 통하여 알 수 있는 것처럼 리튬동위원소의 분리인자와 pH와는 관계가 없고, 다만 분포계수와 관계가 있음을 알 수 있다. 여기서 A, B 및 C의 pH는 각각 9.0, 10.0 및 8.0이었는데, 그때의 분포계수 값은 각각 7.9, 8.1 및 8.8이다. 또한 그때의 분리인자 값은 각각 1.0008, 1.0011 및 1.0012임을 볼 수 있다. 따라서 분포계수의 증가에 따라 분리인자의 값이 증가하는 것이며, pH의 증가에 따라 분리인자가 증가하는 것이 아니라는 것을 알 수 있다.

Table 2와 Fig. 9에는 pH 9에서 리튬의 동위원소 분리인자와 분포계수와의 관계가 나타나 있다. 여기서

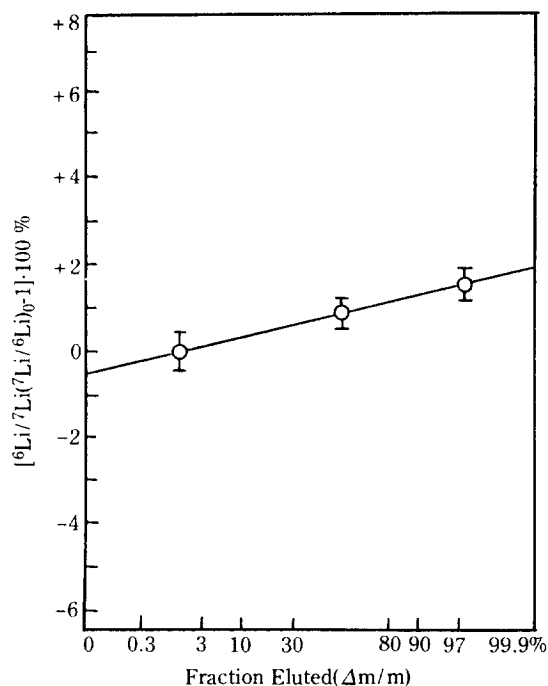


Fig. 7. Local enrichment percentages, $(R-1) \cdot 100\%$, obtained in isotope mass analysis of samples.

분리인자의 값이 분포계수의 값에 비례한다는 사실을 알 수 있다. 특히 분포계수가 24.9가 될 때까지는 분리인자가 급격하게 증가함을 볼 수 있다.

Table 2를 보면, 분포계수가 3.60, 13.3, 24.9,

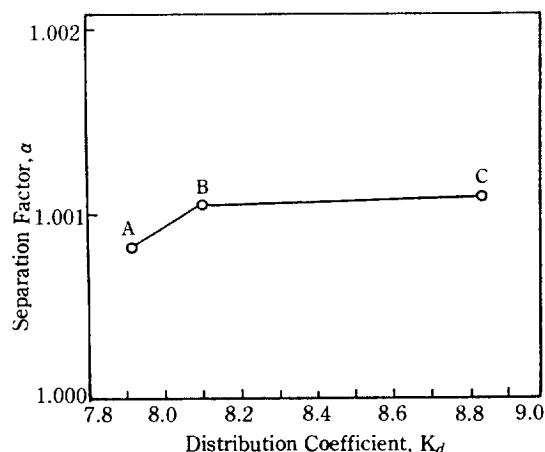


Fig. 8. Separation factor of lithium isotopes as a function of pH of eluent and distribution coefficient.

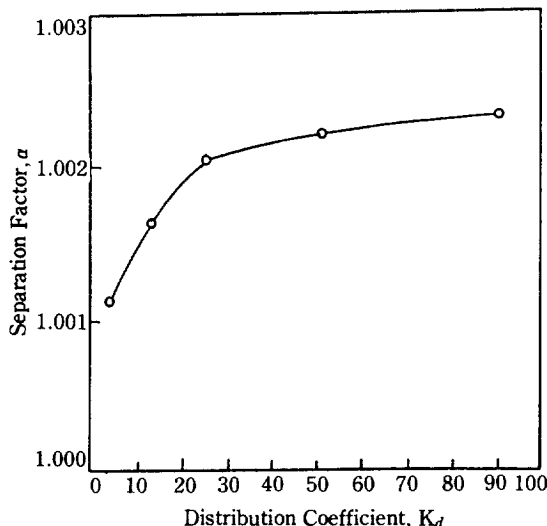
A: pH 9.0, B: pH 10.0, C: pH 8.0

Table 2. Separation factor of lithium isotopes as a function of distribution coefficient

Distribution Coefficient, K_d	Separation Factor, α
3.6	1.0011
13.3	1.0016
24.9	1.0021
52.0	1.0022
91.8	1.0024

52.0 및 91.8일 때 분리인자의 값이 각각 1.0011, 1.0016, 1.0021, 1.0022 및 1.0024이다. 분포계수값이 3.60에서 24.9가 될 때까지는 분리인자의 값이 1.0011에서 1.0021로 급격히 증가하고 있으나 24.9에서 91.8로 분포계수가 증가할 때는 분리인자의 값이 다만 1.0021에서 1.0024로 약간 증가할 뿐이다. 분포계수의 증가에 따른 분리인자의 증가는 Kim[37] 등의 연구결과와 일치하는 것이다. 그러나 그 증가의 경향은 일치하는 것이 아님을 알 수 있다.

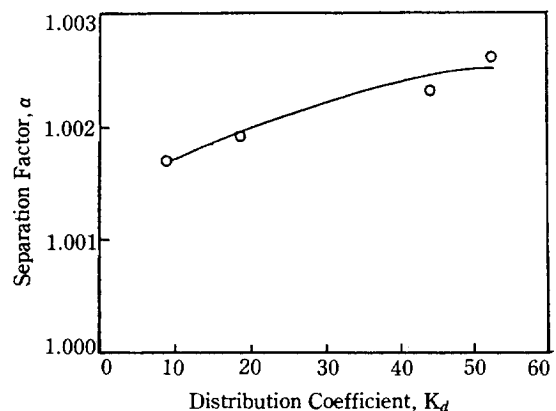
Heumann과 Lieser[38]는 Dowex와 GBHA를 사용하여 칼슘의 동위원소를 분리하였다. 그들은 수지로서 Dowex 50-x12를 사용하였고, eluent로서 0.5 M, 1.0 M 및 1.25 M 염산을 사용하였는데, 그들이 얻은 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 의 분리인자값은 각각 1.019, 1.027 및 1.048이었다. 그리고 $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 의 값은 동일한 염산 농도에 대하여 각각 1.040, 1.053 및 1.048이었다. 따라서 0.5 M, 1.0 M 및 1.25 M 염산 농도하에서의

**Fig. 9. Separation factor of lithium isotopes as a function of distribution coefficient at pH 9.0.****Table 3. Separation factor of lithium isotopes as a function of distribution coefficient in 0.5M Na-glycine, 2Na-IDA, 3Na-NTA and 4Na-EDTA solution**

Eluent	Distribution Coefficient, K_d	Separation Factor, α
Na-glycine	9.3	1.0017
2Na-IDA	18.6	1.0019
3Na-NTA	44.6	1.0023
4Na-EDTA	53.3	1.0026

칼슘의 분포계수가 각각 97.70, 22.47 및 13.69이므로 분포계수와 분리인자와의 관계가 일관성을 가진다고 할 수 없는 것이다. 그러나 분포계수가 22.47일 때 가장 효과적인 분리인자의 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 본 연구진의 실험결과와 잘 일치하는 것이다. 따라서 동위원소를 이온교환수지로 분리할 때는 분포계수의 값이 약 30내외인 eluent를 사용하여 분리하는 것이 좋다는 것을 알 수 있다. 분포계수가 증가함에 따라 elution 시간이 매우 길어진다는 사실을 생각할 때 ΔK_d 와 $\Delta \alpha$ 의 값을 비교하여 가장 적당한 분포계수값을 갖는 eluent로 동위원소를 분리한다는 것이 매우 중요하다.

Table 3과 Fig. 10을 보면, 동일한 eluent 농도인 1.5 M에서는 분리인자의 값이 Na-glycine < 2Na-IDA < 3Na-NTA < 4Na-EDTA 쪽으로 갈수록 증가한다. 그러나 이것은 그 순서에 따라 분포계수의 값

**Fig. 10. Separation factor of lithium isotopes as a function of distribution coefficient in 0.5 M Na-glycine ($K_d=9.30$), 2Na-IDA ($K_d=18.6$), 3Na-NTA ($K_d=44.6$) and 4Na-EDTA ($K_d=53.3$).**

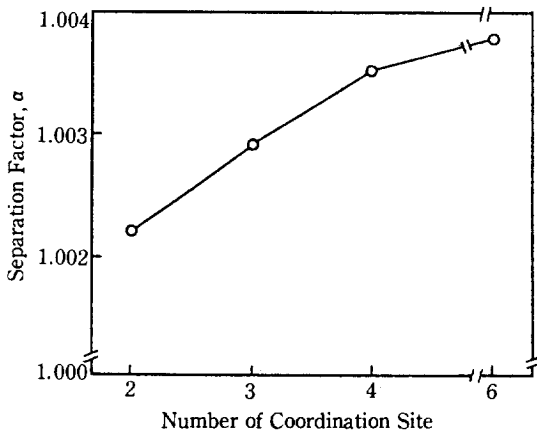


Fig. 11. Separation factor of lithium isotopes as a function of coordination site number at constant distribution coefficient.
2; Na-glycine, 3; 2Na-IDA, 4; 3Na-NTA, and 6; 4Na-EDTA

도 9, 30, 18, 6, 44, 6, 53, 3의 순으로 증가하기 때문에 분포계수의 증가에 따라 분리인자의 값도 증가한다는 사실을 말해주는 것이다. 따라서 동일한 농도의 eluent로 elution할 때는 eluent 중의 coordination site 수가 많은 것을 사용하는 것이 좋을 것이다.

Fig. 11에는 분포계수 20을 갖는 eluent와 분리인자와의 관계가 그려져 있다. 분포계수가 같으면, 거의 분리인자의 값도 같을 것이라 예견된다. 그러나 결과는 그렇게 나타나지 않았다. Table 4에 결과가 나타나 있다. 분포계수가 모두 20임에도 불구하고 coordination site number가 증가함에 따라 분리인자의 값이 증가함을 볼 수 있다. 이것은 coordination site number가 분리인자에 영향을 미치고 있음을 말해주는 것이다. Fig. 2로부터 분포계수가 20일 때 각 eluent 중의 농도는 Na-glycine ; 9×10^{-2} M, 2Na-IDA ; 4×10^{-2} M, 3Na-NTA ; 1×10^{-1} M, 4Na-EDTA ; 1.7×10^{-2} M 임을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 가벼운 동위원소는 무거운 동위원소보다

Table 4. Separation factor of lithium isotopes as a function of coordination site number at constant distribution coefficient

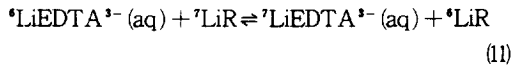
Species	Number of Coordination Site	Separation Factor, α
Na-glycine	2	1.0022
2Na-IDA	3	1.0029
3Na-NTA	4	1.0035
4Na-EDTA	6	1.0038

그의 영점에너지는 일반적으로 크기 때문에, 무거운 동위원소는 느리게 반응할 것이다[39]. 그러므로 coordination site number가 증가함에 따라 $^6\text{Li}^+$ 와 $^7\text{Li}^+$ 의 교환반응속도의 비가 증가하게 되어, 리튬동위원소의 분리인자의 값이 증가하게 되는 것이다. 그러므로 동일한 분포계수를 갖는 eluent로 동위원소를 분리할 때는 가능한 한 coordination site 수가 많은 eluent 중을 선택하는 것이 효과적이다. 또한 Table 3을 보면, 각 eluent 중에 대하여 분포계수가 9, 30, 18, 6, 44, 6 및 53, 3일 때, 분리인자의 값이 각각 1.0017, 1.0019, 1.0023 및 1.0026이다. Table 2에서 얻어진 값과 함께 이 값들은 Powell[11], Lee 및 Drury[20, 21]가 얻은 값, 1.0003-1.003의 범위에 있는 것들이다. 또한 본 연구에서 얻은 값들은 Fujine와 그의 공동연구자들[40-43]이 이온교환수지로 리튬동위원소를 분리하여 얻은 분리인자의 값, 1.001-1.005의 범위내에 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 얻은 리튬동위원소의 분리인자의 값들이 비교적 크다는 것을 알 수 있다. 분포계수의 증가에 따른 분리인자의 증가는 Kim[37] 등의 연구결과와 일치하는 것이 아님을 알 수 있다.

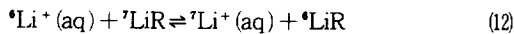
한편 Lee와 Drury[20]는 리튬동위원소의 분리인자와 eluent의 농도와의 관계를 알아 보았고, 그 결과 분리인자와 eluent 농도와는 반비례한다는 것을 발견하였다. 그들은 이온교환수지로서 Dowex 50-x12 및 Zeo Karb을 사용하였으며, eluent로서 각각 HCl, $\text{NH}_4\text{-OOCH}_3$ 및 HCl을 썼다. 그러나 이와는 반대로 Panchenkov와 그의 공동연구자들[19]은 sulphate coal 수지와 LiOH를 사용하여 리튬동위원소를 분리한 결과, 분리인자는 eluent 농도의 증가에 따라 증가한다는 사실을 발견하였다. 그런데 본 연구의 결과에서 볼 수 있는 것처럼 분리인자는 분포계수의 증가에 따라 같이 증가하는 것이며[44], 분포계수는 일반적으로 eluent의 농도에 반비례하기 때문에 Lee와 Drury[20]의 실험 사실을 잘 설명하여 주는 것이 된다. 한편으로 Panchenkov 등[19]의 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다. LiOH 수용액의 농도가 증가할수록 수소이온의 농도는 감소하므로 자연히 리튬의 분포계수가 증가할 것이고, 그것은 리튬동위원소의 분리인자 값을 증가시킬 것이기 때문이다. 따라서 단순히 eluent 농도와 분리인자의 관계를 말하는 것은 합리성이 없는 것이다. 다만, 분포계수와 분리인자의 관계에 있어서만은 합리적으로 설명할 수 있는 것으로, 본 연구의 결과로서 이와 같은 사실들이 잘 설명될 수 있다.

본 연구를 통하여, ^6Li 가 이온교환수지상에 농축되고, ^7Li 이 용액상에 농축된다는 사실을 발견하였다. 이와 같은 사실은 Lee와 Begun[24], Hagiwara와 Takakura[10] 및 Lee[45]의 결과와 일치하는 것이다.

R을 양이온교환수지인, Dowex 50w-x8, 200-400 mesh라 한다면, eluent 중인 EDTA에 대해서는 교환반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



또한 양이온교환수지, Dowex 50w-x8을 R로 표시한다면, 리튬동위원소의 교환반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이와 같은 사실은 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 의 Δr 값이 $5.0 \times 10^{-4} \text{Å}$ [46]이라는 사실을 통하여 설명할 수 있을 것이다. 따라서 ^6Li 의 반경이 ^7Li 의 그것보다 크므로 수화도가 작을 것이다. 같은 전하를 가진 이온들은 이온반경이 크면 클수록 수화가 작게 되기 때문이다. 그리고 수화도가 작으면 작을수록 수지에 흡착되기가 용이한 것이다.

한편 동일한 분포계수하에서의 리튬동위원소의 분리인자에 미치는 공존 양이온의 효과가 Table 5에 나타나 있다. 이때 모든 Li^+ 이온의 분포계수는 30이었다. Table 5의 결과를 Fig. 12에 그려 놓았다. Table 5와 Fig. 12를 통하여 알 수 있는 바와 같이 분리인자의 값은 eluting cation의 하전수가 증가함에 따라 증가하였고, 같은 하전수를 가지고 있을 때는 양이온의 Pauling 이온반경이 증가함에 따라 증가하였다. 이와 같은 사실은 리튬동위원소의 분리인자값이 eluting cation의 수화도가 증가함에 따라 증가한다는 Lee[45]의 연구 결과와 일치하는 것이다. 고도로 crosslink된 이온교환수지상의 진한 용액속에 eluent 양이온의 하전수가 2일 때, Cu^{++} 와 Ba^{++} 이온에 대한 리튬동위원소

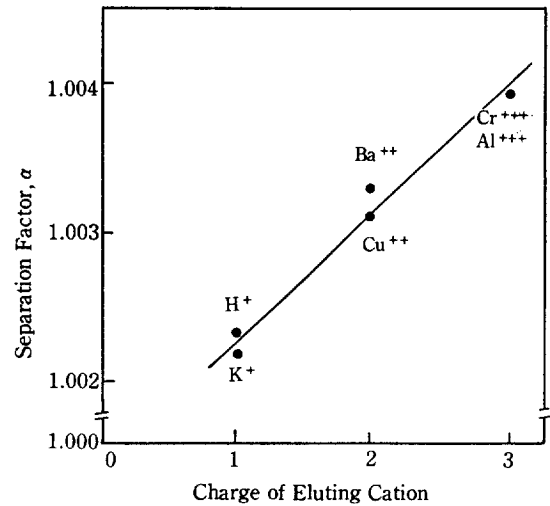


Fig. 12. Effect of the nature of the eluting cation on the separation factor of lithium isotopes at constant distribution coefficient.

의 분리인자의 값은 각각 1.0031과 1.0033이었다. 이것은 Cu^{++} 와 Ba^{++} 의 이온반경이 각각 0.72Å 및 1.35Å 이라는 사실로서 설명할 수 있다[28]. 하전수는 같고, 이온반경이 Cu^{++} 보다 Ba^{++} 이 더 크기 때문에 Ba^{++} 이온의 수화가 작게 되어, 그의 분리인자값이 Cu^{++} 를 eluting cation으로 사용하였을 때보다 큰 것이다. Al^{+++} 과 Cr^{+++} 의 경우는 분리인자값이 1.0039로서 같은데, 이것은 Al^{+++} 과 Cr^{+++} 의 이온반경이 각각 0.50Å 및 0.53Å 으로서[28], 그 효과가 나타나지 않는 때문이라 생각된다. 즉 두 이온의 이온반경이 거의 같은 때문이다. 1M의 HCl, KCl, CuCl_2 , BaCl_2 , AlCl_3 및 CrCl_3 수용액을 eluting agent로 사용했을 때의 분리인자값은 각각 1.0022, 1.0022, 1.0032, 1.0036, 1.0041 및 1.0048이었다. 그리고 1M의 HCl, KCl, CuCl_2 , BaCl_2 , AlCl_3 및 CrCl_3 수용액에서의 리튬의 분포계수는 각각 17, 33, 39, 73, 81 및 92이었다. 따라서, 이 경우 분리인자의 값은 eluting agent의 농도와는 관계가 없으며, 다만 분포계수의 증가에 따라 증가한다는 사실을 알 수 있다. 본 연구에서 얻은 분리인자의 값들은 Lee[45]의 값과 거의 일치한다. Lee는 Dowex 50-x2, 50-x8 및 Dowex Chelating Resin, A-1을 사용하여 1.0023-1.0050까지의 리튬동위원소의 분리인자값을 얻었다. 들어있는 양이온의 전하밀도가 증가함으로써 수화에 필요한 물분자를 빼앗기 위한 경쟁이 더욱 강하게 된다는 것을 말하여 준다. 그 결과

Table 5. Effect of the nature of the eluting cation on the separation factor of lithium isotopes at constant distribution coefficient

Eluting Cation	Separation Factor, α
H ⁺	1.0023
K ⁺	1.0022
Cu ⁺⁺	1.0031
Ba ⁺⁺	1.0033
Al ⁺⁺⁺	1.0039
Cr ⁺⁺⁺	1.0039

Li⁺이온들은 부분적으로 탈수되고 새로운 리튬종을 형성하게 된다[45]. 분리인자의 값은 $K^+ < H^+ < Cu^{++} < Ba^{++} < Al^{+++} \sim Cr^{+++}$ 순으로 증가하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 차관연구비('84-'87년도)에 의하여 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

NOMENCLATURE

C	: concentration of solute in the solution, mol/L
C _i	: initial concentration of lithium in the solution, mol/L
C _f	: concentration of lithium at equilibrium, mol/L
C _{max}	: concentration of solute at peak position, mol/L
C ₁ /C ₂	: ratio of isotopes 1 to 2 in a particular fraction volume
C ₁ ^o /C ₂ ^o	: ratio of isotopes 1 to 2 in the standard solution
e	: base of natural logarithm
K	: equilibrium constant
K _d	: distribution coefficient
L	: total volume of the standard solution, mL
m	: total amount of solute, meq
Δm/m	: proportion of amount of solute in a given part of an eluted band, %
M	: molar concentration, mol/L
N	: number of theoretical plates
r	: ionic radius, Å
Δr	: difference of ionic radii of two isotopes, Å
R	: local enrichment factor
V _{max}	: peak position of an elution curve, mL
V	: volume of eluent passed through column, mL
W	: weight of dried resin, g

Greek Letters

α	: separation factor
Δα	: difference of separation factor
β	: width of adsorption band at the concentration C _{max} /e, mL
ε	: separation factor defined as α-1

REFERENCES

1. Taylor, J. and Urey, H.C.: *J. Chem. Phys.*, **6**, 429 (1938).
2. Heumann, K.G.: *Z. Naturforsch.*, **27b**, 492 (1972).
3. Glueckauf, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1203 (1958).
4. Sakuma, Y., Okamoto, M., and Kakihana, H.: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **18**, 793 (1981).
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.*, **30b**, 478 (1975).
8. Lee, D.A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 161 (1976).
9. Heumann, K.G. and Hoffman, R.: Vortrag bei der Chemiedozententagung, am 10, April 1975 in Düsseldorf, W-Germany.
10. Hagiwara, Z. and Takakura, Y.: Recent Development in Mass Spectroscopy, 383 (1969).
11. Powell, J.E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 183 (1962).
12. Seko, M. and Kakihana, H.: U.S. Pat., 4, 118, 457 (1978).
13. Kakihana, H. and Dickeson, D.R.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **15**(4), 272 (1978).
14. Kakihana, H., Itoi, T., and Nomura, T.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **14**(8), 572 (1977).
15. Kim, D.W.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 412 (1978).
16. Kim, D.W., Maeng, K.S., Song, H.Y., and Ryu, H.I.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **27**, 189 (1983).
17. Kim, D.W.: *J. Chungbuk National University*, **25**, 13 (1983).
18. Glueckauf, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2562 (1959).
19. Panchenkov, G.M., Kuznetsova, E.M., and Kaznadzei, O.N.: *Atomnaya Energiya*, **7**, 566 (1959).
20. Lee, D.A. and Drury, J.S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1405 (1965).
21. Lee, D.A.: *J. Chem. Engng. Data*, **6**, 565 (1961).
22. Betts, R.H., Harris, W.E., and Stevenson, M.D.: *Canad. J. Chem.*, **34**, 65 (1956).
23. Carrillo, D., Urgell, M., and Iglesias, J.: *Anales de Quimica*, 847 (1968).
24. Lee, D.A. and Begun, G.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2332 (1959).
25. Heumann, K.G.: *Z. Naturforsch.*, **27b**, 492 (1972).
26. Kim, D.W. and Song, H.Y.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 160 (1981).
27. Dorfner, K.: Ionenaustauscher, Dritte Aufl., Walter de Gruyter p. 51 (1970).
28. Cotton, F.A. and Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Interscience Publishers, John Wiley & Sons, p.52(1972).
29. Blausius, E. and Jansen, K.P.: *Chemie Ing. Techn.*, **47**, 594 (1975).
30. Glueckauf, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 34 (1955).

- (1955).
31. Glueckauf, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1504 (1958).
 32. Ihle, H. and Michael, H.: Kernforschungsanlage, Jülich, Jül-402-PG Atom., D 15 (1966).
 33. Glueckauf, E.: 'Separation of Isotopes', ed. by London, H., George Newns Ltd., Sect. II, p. 209 (1961).
 34. Aaltonen, J.: *Suomen Kemistilehti*, **B44**, 1 (1971).
 35. Aaltonen, J.: *Suomen Kemistilehti*, **B45**, 141 (1972).
 36. Kim, D.W.: *Progress in Chemistry and Chemical Industry*, **17**, 404 (1977).
 37. Kim, D.W. and Park, S.R.: *J. Kor. Inst. Ind. Educ.*, **10**, 153 (1985).
 38. Heumann, K.G. and Lieser, K.H.: *Z. Naturforsch.*, **27b**, 126 (1972).
 39. Lieser, K.H.: "Einführung in die Kernchemie", Verlag Chemie, p.p. 63, 67, 68 (1969).
 40. Fujine, S.: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1049 (1982).
 41. Fujine, S., Saito, K., and Shiba, K.: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1309 (1982).
 42. Fujine, S., Saito, K., Shiba, K., and Itoi, T.: *Ibid.*, **17**, 1545 (1982).
 43. Fujine, S., Saito, K., and Shiba, K.: *Ibid.*, **18**, 15 (1983).
 44. Kim, D.W. and Kim, S.Y.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **107**, 17 (1986).
 45. Lee, D.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1801 (1961).
 46. Heumann, K.G.: IUPAC, Congress, July, Jerusalem (1975).