Polymer(Korea). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 10, No. 1, 1986

아민화된 폴리스티렌 디비닐벤젠 및 4-비닐피리딘계 음이온 교환수지에 의한 붕소 동위원소의 농축

송 해 영 · 오 제 직* · 서 정 목* · 최 석 남*

충남대학교 공업교육대학 재료공학과
*공주사범대학 화학교육과
(1985년 11월 2일 접수)

The Enrichment of Boron Isotopes by Aminated Poly (styrene-co-divinylbenzene) and Poly (4-vinyl pyridine-co-divinylbenzene)

Hae-Young Song, Je-Jick Oh*, Jung-Mok Suh*, and Suk-Nam Choi*

Department of Materials Science Engineering, College of Engineering Education, The Chungnam National University, 300, Daejeon, Korea
**Department of Chemical Education, Kong Ju National Teacher's College, 301, Kong Ju, Korea*
(Received November 2, 1985)

Abstract: The porous and nonporous aminated poly (styrene-co-divinylbenzene) and porous poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) resin beads of 50-100 mesh were prepared by the suspension polymerization in order to separate boron isotopes ^{10}B and ^{11}B. After 0.1M boric acid containing 10% fructose solution was passed through the column, the boric acid band formed on the column was eluted with pure water. The flow rate of breakthrough and reverse breakthrough was 10ml/hr. The contents of boric acid of the each fraction was determined with neutralization titrations. The relative mass of boron isotopes of the fractions were analyzed on a mass spectrometer. ^{10}B was enriched at the rear part of chromatogram and ^{11}B was enriched at the front part of it. The separation factor of ^{10}B and ^{11}B isotopes for the P-4VPCODVB, N-ASTCODVB and P-ASTCODVB by the column chromatography were 1.0050 ± 0.003, 1.0071 ± 0.0003 and 1.0082 ± 0.0003

1. 서 론

이온교환 수지를 사용한 동위원소의 분리는 많은 사람들에 의하여 이루어졌다. Gluekauf 및 그 이외의 많은 과학자들이 나트륨, 우라늄 및 칼슘 등의 동위원소를 이온교환 수지를 이용하여 분리하였다[1~5]. Heumann[6], Lee[7], Kim[8], Powell[9] 등은 코발트, 칼슘 마그네슘 리튬의 동위원소를 Dowex 50w−x8, Dowex 50w−x12, Dowex 50w−x24등을 사용하여 분리하였다.

이온교환수지를 사용하여 붕소동위원소를 분리하려고 한 것은 Yoneda[10]등에 의하여 처음시도 되었다. 그들은 강염기성 음이온 교환수지 Amberlite CG-401을 유리 염기형으로 하여 붕소동위원소를 분리하였다.

그후 Rosset[11], Uregell[12] 및 Kakihana[13~15]등이 스티렌계 음이온 교환수지를 사용하여 붕소의 동위원소를 분리하였다. Aida[14]등은 약염기성 음이온 교환수지인 Diaion WA-21, 25~50 mesh를 사용하여 붕소동 위원소를 분리하였는데

그들의 용리액으로 순수한 물을 사용하였고 최적 용리속도는 10~20ml/hr라는 것을 알아 내었다. 그리고 Sakuma[15]등도 Aida[14]가 사용한 이온교환수지를 사용하여 붕소동위원소를 분리 하였는데 그들은 ^{10}B가 붕산밴드의 꼬리부분에 농축된다는 사실을 발견하였다. 그리고 그들은 또한 분리의 최적조건으로서 40℃의 온도, 용리속도 20ml/hr 및 붕산농도 0.1M/1임을 알아내었다. 그러나 그들은 상품화된 Amberlite, Dowex 및Diaion 등을 사용하였으므로 수지의 종류와 다공성, 비다공성 이온교환수지의 동위원소 분리효과에 대한 비교연구가 되어있지 아니하였기 때문에, 본 연구에서는 porous aminated poly(styrene-co-divinylbenzene), nonporous aminated poly (styrene-co-divinylbenzene) 및 porous poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) 음이온 교환수지를 합성하여 그들의 붕소동위원소 분리인자의 값을 비교 연구하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 기기

실험에 사용한 스티렌, 디비닐벤젠, 4-vinylpyridine 벤젠, 붕산, 아세톤, BPO, 클로로메틸에테르, 메틸아민은 Merck제 및 도꾜 Kasei제 였으며 사용된 기기는 shaft stirrer(RW18 S6 30-2,400rpm), thermoionization mass spectrometer(TSN-206SA CAMESA France), ion meter(Horiba N-7), pyrex column(1㎝ 114㎝), 이온교환수지는 P-4VPCODVB, N-ASTCODVB, P-ASTCODVB 50~100mesh의 OH-form 약염기성 음이온 교환수지이었다.

2-2. N-ASTCODVB P-ASTCODVB[16~20] 및 P-4VPCODVB[21~23]의 합성

1ℓ 삼구 플라스크에 환류냉각기와 젓기를 장치하고 증류수 500ml에 폴리비닐알코올과 아라비아고무를 가한다음 스티렌에 부피비 30% 에 해당하는 디비닐벤젠을 가하고, 희석제로 몰분율 FM=0.5가 되도록 헵탄을 가하고 개시제로 BPO를 가하여 질소기류하에서 생성입자가 50~100mesh가 되도록 교반기의 속도를 500~1,000rpm으로 조절하면서 물중탕에서 85℃로 유지하면서 12시간동안 반응시킨 후 실온에서 냉각하였다. 생성된 수지를 아세톤, 메탄올 및 증류수로 씻고 80℃로 건조시켜 porous poly (styrene-co-divinylbenzene)을 합성하였다. 같은 방법으로 희석제인 헵탄을 가하지 않고 non-porous poly(styrene-co-divinylbenzene)을 합성하였다. 30g의 합성된 porous poly(styrene-co-divinylbenzene)에 클로로 메틸에테르 300g을 넣고 1시간 이상 팽윤시킨 후 여기에 클로로메틸에테르 200ml에 염화아연 10g을 녹인 용액을 가하고 교반을 하면서 온도가 50℃이상 되지 않도록 6시간동안 반응시킨 다음 6시간 이상 상온에서 방치하였다. 합성수지를 10%염산, 70% 디옥산수용액, 메탄올, 증류수로 세척한 후 50℃에서 건조시켰다. 이때 얻어진 클로로메틸화 다공성 폴리스티렌 디비닐벤젠 50g에 디옥산 120ml을 넣고 1시간동안 가온팽윤시킨 후 실온까지 냉각하였다. 이 용액에 요드화나트륨 30g을 가하고 2시간동안 저은 후 메틸아민 125g을 넣고 상온에서 24시간동안 반응시킨 후 가끔 흔들어 주면서 48시간 동안 방치하였다. 합성된 수지를 벤젠, 10%염산, 및 증류수로 씻은 후 24시간이상 85℃에서 진공건조시켜 P-ASTCODVB 및 N-ASTCODVB를 합성하였다. 이들은 15% NaOH로 충분히 씻고 증류수로 씻어 교환수지를 OH-form으로 만든 후 80℃에서 48시간 진공건조 시켰다. 또한, 위와 같은 서스펜션 중합 방법으로 4-vinylpyridine과 30%에 해당하는 divinylbenzene 그리고 n-헵탄, 안정제, 개시제로부터 85℃에서 6시간이상 반응시켜 얻어진 P-4VPCODVB를 아세톤과 증류수로 씻었다.

2-3. 동위원소의 분리

단면적 1㎠ 길이 114㎝인 파이렉스 컬럼에 위에서 합성된 OH-form의 음이온 교환수지를 100㎝ 높이로 채우고 10%과당을 포함하는 0.1M

붕산 수용액을 10ml/hr의 속도로 유하(breakthrough)[14,15,23] 시켰다. 이때 컬럼을 통과하여 나오는 붕산의 농도가 처음농도와 같아질때까지 계속 유하시켜 붕산을 완전히 흡착시킨 후 용리제로 증류수를 10ml/hr 속도로 흘려서 reverse breakthrough시켰다. 그리고 컬럼을 통과하여 나오는 붕산용액을 10ml씩 작은병에 모아 이들 각 분획액중의 일부는 0.05M 수산화나트륨 표준용액으로 적정하여 각 분획액의 붕산 농도를 구하는데 사용하였고 그 나머지 용액을 사용하여 질량분석으로 붕소동위원소 ^{10}B과 ^{11}B의 원자비(%)를 구하였다. 이때 붕산수용액에 진한 질산과 과산화수소를 넣고 가열판 위에서 완전히 digest시켜 이온화에 방해되는 과당을 제거한 후 수산화나트륨을 넣고 전기로에서 600 ℃ 이상으로 가열하여 붕사로 만든 다음 증류수로 녹여 표면전리법으로 이온화시켜 ($Na_2^{10}BO_2^+$) 88와 ($Na_2^{11}BO_2^+$) 89의 m/e 비에 대응하는 질량 스펙트럼으로 부터 질량분석을 20~30회 측정하여 그 평균값을 ^{10}B의 원자비로 하였다. 이때, 산소동위원소 ^{16}O (99.76%), ^{17}O (0.04%) 및 ^{18}O (0.2%) 때문에 생길 수 있는 질량분석 오차는 보정하여 주었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 붕소의 동위원소 분리

동위원소 분리에 사용한 수지는, P-4 VPCODVB (30% DVB)와 N-ASTCODVB (30% DVB) 및 P-ASTCODVB (30% DVB) 음이온 교환수지이었다.

Fig. 1에 P-4VPCODVB을 사용하여 얻어진 붕소동위원소 분리에 관한 chromatogram을 나타내었다. 이 chromatogram의 전단부에는 ^{11}B가 농축되었고, 후단부에는 ^{10}B가 농축되었음을 알 수 있다.

또한 국부농축인자 R값은 다음식에 의하여 구하였다[25,26].

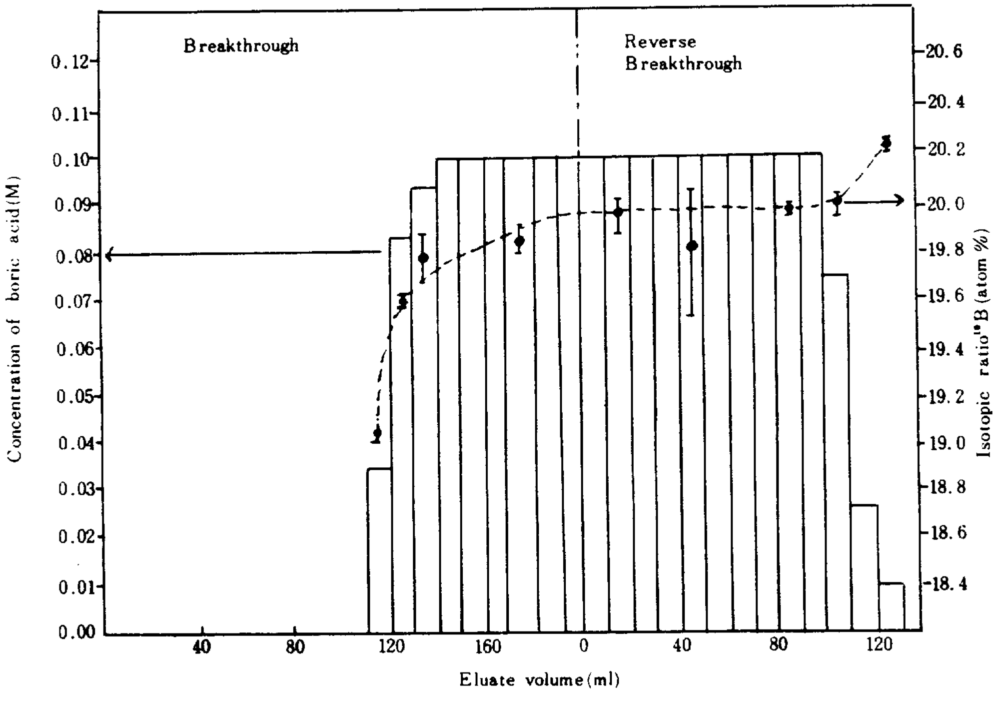

Fig. 1. Chromatogram and isotopic ratio of boron in breakthrough method at flow rate 20ml/hr.

$$R = \frac{M_1}{M^2} \cdot \frac{(M_2)_0}{(M_1)_0} \qquad (1)$$

여기서 R : 국부농축인자

M_1 : 각 분획액중의 가벼운 동위원소의 원자비

M_2 : 각 분획액중의 무거운 동위원소의 원자비

$(M_1)_0$: 처음 시료중의 가벼운 동위원소의 원자비

$(M_2)_0$: 처음 시료중의 무거운 동위원소의 원자비

Table 1의 시료번호 15에서 ^{10}B의 동위원소 원자비가 18.253%이고 따라서 ^{11}B의 원자비는 81.747%임을 알 수 있다.

또한, 표준 흡착용액중의 ^{10}B와 ^{11}B는 각각 19.108% 및 80.892 %이므로 식 (1)에 의하여 $R = \frac{18.253}{81.747} \cdot \frac{80.892}{19.108} = 0.945$이다.

그러므로 R값이 1보다 작기 때문에 ^{10}B의 농축도가 전단부에는 감소되고 ^{11}B의 농축이 증가됨을 알 수 있다.

이온교환 평형에서 용액내의 이온과 수지에 흡착된 이온의 수화도의 차가 클수록 동위원소 효과는 크다[27].

이와 같은 사실은 다음과 같이 표현할 수 있다.

Table 1. Standard Deviation and Local Enrichment Factors for Isotopic Ratios of Boron on the Anion Exchanger N-ASTCODVB by the Breakthrough Method
Flow rate : 10ml/cm² hr,
Load : 0.1mol/ 1 boric acid

Fraction No	^{10}B (Atom%)	^{11}B (Atom%)	Standard deviation	R
15	18.253	81.747	±0.147	0.945
19	18.613	81.387	±0.098	0.968
25	18.939	81.061	±0.062	0.989
Original	19.108	80.892	±0.012	1.000
47	19.349	80.655	±0.126	1.015
53	19.621	80.379	±0.057	1.034
55	19.853	80.147	±0.042	1.049

$$M'(H_2O)_n^{z+} + \overline{M(H_2O)_{n'}^{z+}} \rightleftharpoons M(H_2O)_n^{z+} + \overline{M'(H_2O)_{n'}^{z+}} \qquad (2)$$

여기서 M은 무거운 동위원소, M′은 가벼운 동위원소를 나타내며 n과 n′은 수화된 H_2O 분자수, —는 수지상, z는 이온의 하전수를 나타낸다. 위식에서 일반적으로 n>n′이다. 이것은 수지의 가교제인 DVB%가 증가 할수록 소수성이 커져 n′값이 감소하므로 가교밀도가 커질수록 동위원소 분리효과가 커진다는 것을 의미한다. 그러므로 본 연구에서는 DVB를 30% 부피비로 하여 합성한 이온교환 수지를 붕소동위원소 분리에 이용하였다. 또한, 실험결과를 처리하여 분리인자(S)를 구할 수 있는 식은 다음과 같다[23].

$$^{10}_{11}S = 1 + \frac{\sum (R_i - R_o) f_i}{QR_o(1 - R_o)} = \varepsilon + 1 \qquad (3)$$

여기서 S는 분리인자이고 f_i는 fraction, i속에 포함된 붕산양(m mol) R_i와 R_o는 각각 분획액 i 중에 포함된 ^{10}B의 원자비값 및 표준시료중의 ^{10}B의 원자비값이고 Q는 수지에 흡착된

Table 2. Isotopic Ratios of ^{10}B and Calculated Values of Several Results on the Anion Exchanger N-ASTCODVB by the Break through Method
Eluent : pure water, Flow rate : 10ml/ cm² hr, Load : 0.1mol/ 1 boric acid
f_i : amount of boric acid in fraction i (m mol)
R_i : isotopic ratio of ^{10}B (atom%) in fraction i
R_o : isotopic ratio of ^{10}B (atom%) in original

Fraction No.	mol/ 1	ml	f_i	^{10}B (atom%)	$f_i(1R_i - R_o1)$
Original		10		19.108±0.003	
15	0.0100±0.0002	10	0.100	18.253±0.003	8.58×10^{-4}
19	0.0293±0.0002	10	0.293	18.613±0.003	1.38×10^{-3}
25	0.0843±0.0002	10	0.843	18.939±0.003	1.42×10^{-3}
47	0.0843±0.0002	10	0.843	19.345±0.003	2.04×10^{-3}
53	0.0293±0.0002	10	0.293	19.621±0.003	1.50×10^{-3}
55	0.0100±0.0002	10	0.100	19.853±0.003	7.42×10^{-4}

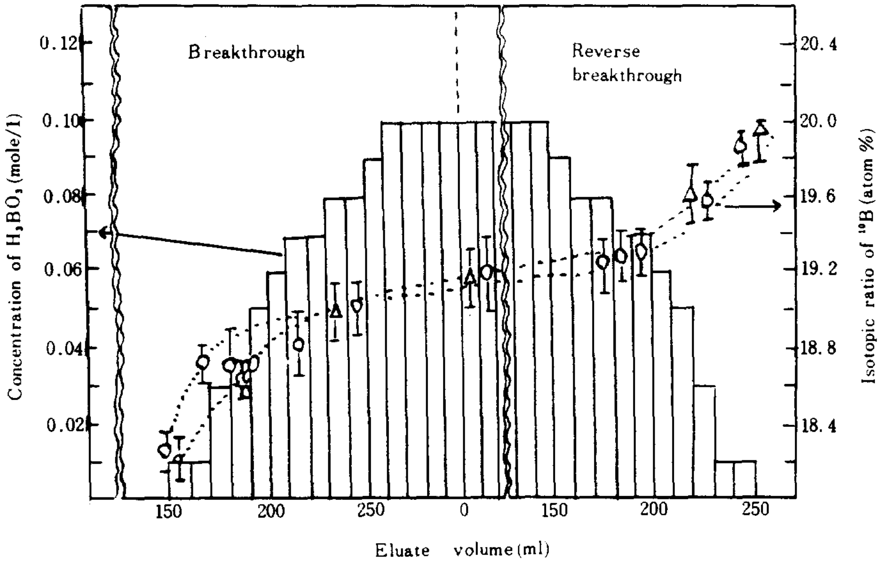

Fig. 2. Breakthrough and reverse breakthrough graph.
Column : $1\ cm^2 \times 100cm$, Eluent : pure water, Fow rate : $10ml/cm^2hr$,
Load : 0.1mol/ l boric acid
○ : N-ASTCODVB △ : P-ASTCODVB
□ : boric acid concentration in each effluent fraction
— : atomic fraction ^{10}B each effluent fraction

동위체총량(m mol), ε 는 분리 계수이다.

Table 2와 3 및 Fig. 2에서 우리는 P-ASTCODVB가 N-ASTCODVB보다 붕소동위원소 분리에 더 분리효과가 크다는 것을 알 수 있다. Table 2의 시료번호 15의 ^{10}B의 감소량을 비교하면 N-ASTCODVB에서는 0.855%인데 Table 3의 시료번호 15의 P-ASTCODVB에서는 1.163%임을 알 수 있다.

Table 3. Isotopic Ratios of ^{10}B and Catculated Values of Several Results on the Anion Exchanger P-ASTCODVB by the Breakthrougth Method
Eluent : pure water, Flow rate : $10ml/cm^2hr$, Load : 0.1mol/l boric acid

Fraction No.	mol/l	ml	f_i	^{10}B (atom %)	$f_i(1R_i-R_0l)$
15	0.0100	10	0.100	17.945±0.048	1.158×10^{-3}
18	0.0293	10	0.293	18.604±0.146	1.488×10^{-3}
24	0.0843	10	0.843	18.920±0.073	1.585×10^{-3}
46	0.0843	10	0.843	19.410±0.125	2.546×10^{-3}
52	0.0293	10	0.293	19.642±0.017	1.559×10^{-3}
54	0.0100	10	0.100	19.951±0.120	0.842×10^{-3}

Table 2, 3 및 Fig. 1, 2의 결과와 식(3)을 이용하여 분리인자 값을 구한 결과는 Table 4와 같다.

4. 결 론

P-4VPCODVB, N-ASTCODVB 및 P-ASTCODVB이온 교환 수지를 합성하여 붕소 동위원소분리를 실험한 결론은 다음과 같다.

Table 4. The Separation Factors or Boron Isotopes on the Three Anion Exchange Resins

	Ion exchanger		
parameter	P-4VPCODVB	N-ASTCODVB	P-ASTCODVB
S	1.0050±0.0003	1.0071±0.0003	1.0081±0.0003

1. 분리계수로 보아 피리딘수지 보다 스티렌수지가 더 효과적이며 스티렌수지 중에서도 다공성수지가 더 효과적이다.
2. 크로마토그래피에 의한 붕소동위분리를 할 때 크로마토그램의 전단부에는 ^{11}B가 후단부에는 ^{10}B가 농축된다.
3. 약 염기성이온 교환수지를 사용하여 동위원소를 분리한다면 수지에 흡착된 음이온 화학종이 순수한 물에 의하여 쉽게 용리된다.

참 고 문 헌

1. E. Gluekauf, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1203 (1958).
2. K. G. Heumann, Z. Naturforsch., **27B**, 492 (1982).
3. D. W. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 412 (1978).
4. M. Ciric, *Energie Nucleare*, **10**, 376 (1968).
5. R. Lindner, Z. Naturforsch., 9A, 798 (1954).
6. K. G. Heumann, R. Hoffmann und W. Lyecke, Z. Naturforsch., **20B**, 478 (1975).
7. D. A. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 161 (1976).
8. D. W. Kim and H. Y. Song, *J. Kor. Chem. Soc.*, **27**, 189 (1983).
9. J. E. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 183 (1962).
10. Y. Yoneda and T. Uchijima, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2057 (1959).
11. R. Rosset, H. Fould, and M. Chemla, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 607 (1964).
12. M. M. Uregell and J. Iglesias, 3rd U. N. Int. Conf. on peasefu Uses of Atomic Energy, A/CONF., 491 (1964).
13. H. Kalihana, M. Kotaka and M. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50 (1)**, 158 (1977).
14. M. Aida, Y. Sakuma, and H. Kakihana, *J. Atom. Energ. Jpn.*, **19**, 614 (1977).
15. Y. Sakuma, M. Aida, and H. Kakihana, *ibid.*, **19**, 782 (1977).
16. G. J. Howard and C. A. Midgley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3845 (1981).
17. W. Jhrilheimer, "Synthesis Method," pp181-198 (1972).
18. G. Kühn, E. Hoyer, and R. Hering, *E. Chem.*, **4**, 462 (1964).
19. K. Choi and T. S. Chung, *Polymer (Korea)*, **7**, 39 (1983).
20. S. Tazuk and S. Okamura, *J. Polym. Sci.*, 304 (1965).
21. S. Tazuk and S. Okamura, *ibid.*, **A. 1, 4**, 2641 (1966).
22. S. Tazuk and S. Okamura, *ibid.*, **B. 1**, 1, 135 (1965).
23. H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **50**, 158 (1977).
24. H. Kakihana, *J. Anal. Mass.*, **21**, 4 (1973).
25. J. Aaltonen, Z. Naturforsch., **29B**, 190 (1974).
26. E. Gluekauf, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1203 (1958).
27. Y. Yato and H. Kakihana, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, 127 (1975).