

## 우라닐이온선택전극의 개발동향

독고윤경, 전순진

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《선진과학기술을 받아들이는것은 나라의 과학기술을 빨리 발전시키기 위한 중요한 방도의 하나로 됩니다.》(《김정일선집》증보판 제15권 500페이지)

스펙트르분석법이나 형광분석법과 같은 고전적인 우라늄분석방법들은 실시간적인 분석이 어려운것으로 하여 우라늄생산공정의 자동조종과 운영을 원만히 보장할수 없는 부족점을 가지고있다. 그러나 이온선택전극분석법은 분석시간이 짧은것으로 하여 실시간적인 분석이 가능하고 농도측정범위가 넓다. 이 방법은 또한 불순물의 영향을 적게 받고 선택성과 정확성, 정밀도가 높으며 측정장치의 가격이 낮다. 그러므로 이 방법은 우라늄생산공정의 현대화에 널리 리용되고있으며 이로부터 여러가지 우라닐이온선택전극을 개발하기 위한 연구가 많이 진행되고있다.

본문에서는 현재까지 개발리용된 우라닐이온선택막들과 그에 기초한 우라닐이온선택전극들의 개발동향을 논의하였다.

### 1. 우라닐이온선택막

우라닐이온선택막은 우라닐이온에 선택적으로 응답하는 막이다. 우라닐이온선택막에서는 측정용액속의 우라닐이온을 선택투과시키는 작용, 우라닐이온과 착화합물을 형성하는 과정, 이온교환과정 등이 가역적으로 진행된다. 우라닐이온선택막에서 우라닐이온과 선택적으로 호상작용하는 물질을 이온수송체라고 하는데 그것이 액체인가 고체인가에 따라 우라닐이온선택막을 액체막과 고체막으로 나눈다.

#### 1) 액체우라닐이온선택막

액체이온선택막개발에서 이룩된 중요한 성과는 중합물을 리용한 막제조방법이 제안된 것이다. 이 방법의 원리는 적당한 용매에 용해시킨 폴리염화비닐을 액체상태의 이온수송체 및 가소제를 비롯한 첨가제와 혼합하여 막을 제조하는것이다. 액체이온선택막제조에 쓰이는 용매는 이온수송체에 대한 용해성이 좋고 점성이 비교적 커야 하며 막이 수용액과 접촉할 때 용해되지 않도록 하는 성능을 가져야 한다.

초기에 개발된 우라닐이온선택막은 2-에틸린산에스테르를 이온수송체로 하는 폴리염화비닐(PVC)막이었다.

그후 우라닐이온에 대한 선택성을 높일 목적으로 많은 이온수송체들에 대한 검토가 진행되었는데 그 대부분은 린산에스테르[5-8], 아린산염[9], 포스핀옥시드[10], 디포스핀디옥시드[11, 12]와 같은 유기린추출제들이었다. 한편 우라닐이온과의 착화합물형성능이 좋은 5, 6, 7, 8-테트라히드로-8-티옥소피리도[4', 3', 4, 5]티에노[2, 3-d]피리미딘-4(TTPTP, 그

림의 1)) [17]와 2, 2'-(1, 2-에탄디일비스(니트릴로에틸리덴))-비스(1-나프탈린)(Salen I, 그림의 2)) [18], 디메틸설폭시드(DMSO) [13]를 이온수송체로 리용하는 PVC막도 연구되었다.

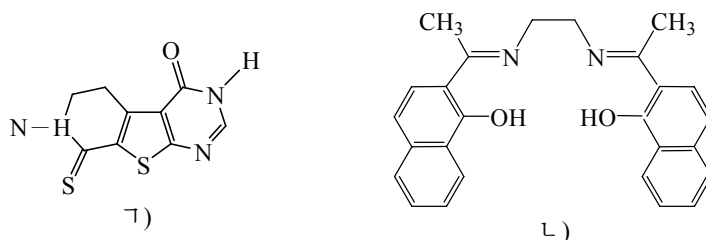


그림. 이온수송체로 리용된 TTTP(1))와 Salen I(2))의 구조

가소제의 종류와 함량은 우라닐이온선택막의 비전기전도도와 이온수송분자의 류동성, 배위자의 상태에 영향을 미친다. 실험으로 PVC-Salen I막에서 가소제의 함량이 PVC의 2배일 때 우라닐이온선택전극의 응답특성이 좋으며 가소제들가운데서 프탈산디옥틸에스테르(DOP)가 가장 적합하다.[18] 한편 음이온배착제로 첨가되는 테트라페닐붕산나트륨(NaTPB)은 테트라키스(4-클로로페닐)붕산칼리움(KTCIPB)보다 성능에서 우월하며 NaTPB가 2%일 때 우라닐이온선택전극은 네른스트식을 잘 만족시키고 선택성과 안정성이 개선된다. 이로부터 PVC-Salen I막의 최적조성은 PVC : DOP : Salen I : NaTPB=30.5 : 63.5 : 4.0 : 2.0(질량비)이라고 볼수 있다. 이 막으로 제작한 우라닐이온선택전극에서 내부비교용액의 적합한 농도는  $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  이고 시료용액의 적합한 pH는 3~4이며 이때 응답시간은 20s이하이다.

DMSO를 이온수송체로 리용하는 경우에는 DMSO 0.88%, NaTPB 0.44%, DOP 65.8%, PVC 32.9%의 조성을 가진 혼합물을 2mL의 테트라히드로푸란(THF)에 용해시킨 다음 바닥직경이 30mm인 유리접시에 넣고 48h동안 방온도에서 증발시켜 두께가 0.2mm인 우라닐이온수감막을 제조한다.[13] 다음 PVC-THF혼합용액을 접착제로 리용하여 이 막을 내경이 10mm인 PVC관의 한끝에 붙이고 염화칼리움과 질산우라닐의 혼합용액을 관에 채운 다음 은-염화은전극을 꽂으면 우라닐이온선택전극의 제작이 완성된다.

액체우라닐이온선택막들은 이온수송체의 안정성과 조성물질들의 상용성으로 하여 시간이 지남에 따라 우라닐이온에 대한 응답특성이 나빠지기때문에 수명이 짧은 결함을 가지고있다.

## 2) 고체우라닐이온선택막

고체막전극은 액체막전극에 비하여 선택성이 높고 안정하며 수명이 긴것으로 하여 사용에서 우월하다. 그러나 고체우라닐이온선택막의 제조가 상대적으로 어려운것으로 하여 발표된 자료는 비교적 적다.

PVC를 지지체로 하는 고체우라닐이온선택막에서 이온수송체로는 히드록시아세토페논옥심-티오뇨소-트리옥산수지[3]와 디히드록시프로피오페논옥심포름알데히드수지[14], 에틸바이올레트-벤조인산-우라닐착화합물[15], 카르복시벤조트리아졸(CBT)[2]이 리용되었다.

한편 우라닐이온에 대한 선택성이 높은것으로 알려진 아미독심계킬레트막을 리용하여 제작한 고체우라닐이온선택전극의 특성에 대한 기초연구가 진행되었다.[1]

고체우라닐이온선택막제조방법의 한가지 실험[2]는 다음과 같다. N, N-디메틸포름아미드 0.5mL와 THF 5.5mL의 혼합용매에  $\text{UO}_2^{2+}$ -CBT착화합물 0.02g을 용해시키고 프탈산디

부틸에스테르 0.4mL와 PVC 0.17g을 첨가한 다음 투명하고 균일한 점성액체가 얻어질 때까지 교반하고 평탄한 유리그릇에서 용매를 증발시킨다.

## 2. 우라닐이온선택전극

우라닐이온선택전극은 우라닐이온에 선택적으로 네른스트응답하는 전극이다.

우라닐이온선택전극들의 구성은 일반적으로 유사하며 그 실례는 다음과 같다.

Ag, AgCl|KCl(3mol/L)|0.1mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  ||PVC막||시료용액|KCl<sub>포화</sub>|AgCl, Ag

Ag, AgCl|KCl|시료용액||PVC막|| $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 10^{-3}$  mol/L KCl|AgCl, Ag

우라닐이온선택전극은 일반적으로 접착제를 리용하여 우라닐이온선택막을 유리판이나 염화비닐판에 붙인 다음 내부비교용액을 채우고 그안에 은-염화은전극을 설치하는 방법으로 제작한다. 실례로 Salen I을 착화합물형성제로 하는 우라닐이온선택전극은 다음과 같이 제작한다.[4] Salen I 4.0mg과 PVC분말 30.5mg, DOP 63.5mg, NaTPB 2.0mg을 THF 2.0mL에 용해시킨 다음 용액이 끈적끈적해질 때까지 용매를 서서히 증발시키고 이 용액속에 내경이 3mm인 파이렉스유리관의 밑면을 약 10s동안 살짝 잠근다. 그러면 관의 밑면에 두께가 0.3mm인 막이 형성되는데 그 상태로 약 2h동안 방온도에서 놓아둔 다음  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/L  $\text{UO}_2^{2+}$  용액(내부비교용액)을 관안에 채우고 은-염화은전극을 설치한다. 이 전극은  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/L  $\text{UO}_2^{2+}$  용액속에 1일 동안 놓아둔 다음 리용한다.

이온선택전극의 기본특성량은 목적하는 이온에 대한 선택성과 그 이온의 농도에 따르는 네른스트응답특성, 측정매질의 pH범위, 응답시간, 전극의 수명이다. 현재까지 발표된 우라닐이온선택전극들의 몇가지 특성을 표 1에 주었다.

표 1. 우라닐이온선택전극들의 몇가지 특성[13]

이온수송체	측정농도/(mol·L <sup>-1</sup> )	경사도/(mV·L·pmol <sup>-1</sup> )	방해이온
비스(2-에틸헥실)린산에스테르	$1.0 \cdot 10^{-4} \sim 1.0 \cdot 10^{-1}$	24~26	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{I}^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$
비스(디(4-(1, 1, 3, 3-테트라메틸부틸)페닐)린산에스테르)	$1.0 \cdot 10^{-4} \sim 9.0 \cdot 10^{-2}$	29~31	$\text{Fe}^{3+}$
트리스(2-에틸헥실)린산에스테르	$2.0 \cdot 10^{-5} \sim 1.0 \cdot 10^{-1}$	25	없음
트리-n-옥틸포스핀옥시드	$1.0 \cdot 10^{-4} \sim 1.0 \cdot 10^{-1}$	59	$\text{Ni}^{2+}$
테트라페닐-o-실릴디포스핀 디옥시드	$1.0 \cdot 10^{-4} \sim 1.0 \cdot 10^{-1}$	26~29	없음
1, 11-비스(2-벤질옥스-5-포르밀페녹실)-3, 6, 9-트리옥산데칸	$2.5 \cdot 10^{-4} \sim 1.0 \cdot 10^{-1}$	21.6~39.4	$\text{Fe}^{3+}$
o-메틸디헥실포스핀옥시드-o'-헥실-2-에틸린산에스테르	$7.9 \cdot 10^{-4} \sim 2.0 \cdot 10^{-2}$	25~31	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{F}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$
2-히드록시아세토페논옥심-티오뇨소-트리옥산	$1.0 \cdot 10^{-5} \sim 1.0 \cdot 10^{-1}$	39	$\text{F}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$
5, 6, 7, 8-테트라히드로-8-티옥소피리도[4', 3', 4, 5]티에노[2, 3-d]피리미딘-4	$2.0 \cdot 10^{-5} \sim 1.0 \cdot 10^{-1}$	30	없음

표계속

이온수송체	측정 농도/(mol·L <sup>-1</sup> )	경사도/(mV·L·pmol <sup>-1</sup> )	방해이온
2, 2'-(1, 2-에탄디일비스(니트릴로에틸리덴))비스(1-나프탈린) 디메틸술폰시드	1.0·10 <sup>-7</sup> ~1.0·10 <sup>-1</sup>	28.5±0.8	없음
폴리아크릴로아미독심	1.0·10 <sup>-6</sup> ~1.0·10 <sup>-2</sup>	30±0.2	"
카르복시벤조트리아졸	3.0·10 <sup>-5</sup> ~6.0·10 <sup>-2</sup>	31.7	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
		28.0	없음

우라닐이온선택전극들의 선택성은 방해이온들의 선택결수(표 2)로부터 결정된다.

표 2. 방해이온들의 선택결수

선행 연구	lg K <sub>UO<sub>2</sub>, M</sub>											
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
[3]	-2.1	—	—	-2.1	-2.6	-2.8	2.0	2.2	—	—	—	-0.23
[4]	—	—	—	—	-2.0	-3.1	—	-2.8	—	—	—	0.36
[16]	-0.3	-0.47	—	-0.49	-0.49	—	-0.60	-0.6	—	-0.6	—	-0.66
[18]	-1.9	-0.2	-1.5	-1.2	-1.5	-3.1	-3.0	-2.1	-1.78	-2.9	-3.4	-1.7

PVC-DMSO막에 대한 몇 가지 금속이온들의 선택결수를 표 3에 주었다.

표 3. PVC-DMSO막에 대한 몇 가지 금속이온들의 선택결수\* [13]

이온	lg K <sub>UO<sub>2</sub>, M</sub>			이온	lg K <sub>UO<sub>2</sub>, M</sub>		
	SSM	MSM	MPM		SSM	MSM	MPM
Ag <sup>+</sup>	-2.56	-2.15	-2.55	Cu <sup>2+</sup>	-5.96	-5.90	—
Li <sup>+</sup>	-3.11	-2.95	-3.00	Hg <sup>2+</sup>	-2.91	-2.90	-2.83
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-3.72	-3.50	-3.61	Cr <sup>3+</sup>	-4.46	-4.40	—
Ca <sup>2+</sup>	-6.43	-6.25	—	Fe <sup>3+</sup>	-4.08	-4.10	—
Ba <sup>2+</sup>	-5.46	-5.20	—	Th <sup>4+</sup>	-2.73	-2.70	-2.61

\* SSM—분리용액법, MSM—혼합용액법, MPM—포텐샬대응법

표 3으로부터 Cu(II), Fe(III), Cr(III)을 비롯한 양이온들의 PVC-DMSO계우라닐이온선택전극에 대한 방해작용은 다른 전극에서보다 매우 작다는것을 알수 있다.

우라닐이온선택전극의 응답특성은 일정한 pH범위에서만 나타난다. 그러므로 측정용액의 액성에 알맞는 우라닐이온선택전극을 개발하는것은 그것의 실천적응용에서 중요한 문제로 나선다. 그것은 용액의 액성과 응답pH범위가 차이나는 경우에 완충용액을 사용하여야 하는데 이것은 공정의 자동조종과 실시간분석에 불리하기때문이다.

주어진 대상에 알맞는 우라닐이온선택전극을 개발하기 위한 연구는 계속되고있다.

## 맺는 말

우라닐이온선택전극은 쉽게 제작할수 있고 많은 금속이온들이 존재하는 용액속에서도 선택성과 분석감도, 정확성이 높으며 신속성을 보장할수 있는것으로 하여 우라늄생산공정액의 분석에 적합한 수단으로 된다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), **49**, 8, 93, 주체92(2003).
- [2] M. A. Abu-Dalo et al.; Mater. Sci. Eng., **92**, 012023, 2015.
- [3] A. K. Jain et al.; Electroanalysis, **9**, 857, 1997.
- [4] S. Johnson et al.; Analyst, **114**, 1025, 1989.
- [5] N. V. Serebrennikova et al.; Zh. Anal. Khim., **37**, 645, 1982.
- [6] D. L. Manning et al.; Anal. Chem., **46**, 1116, 1974.
- [7] G. J. Moody et al.; Analyst, **113**, 699, 1988.
- [8] S. S. M. Hassan et al.; Talanta, **54**, 1153, 2001.
- [9] I. Goldberg et al.; Anal. Chem., **52**, 2105, 1980.
- [10] C. S. Luo et al.; Anal. Chem., **54**, 2333, 1982.
- [11] O. M. Petrukhin et al.; Analyst, **116**, 715, 1991.
- [12] M. B. Saleh; Indian J. Chem., **A 31**, 12, 1992.
- [13] M. B. Saleh et al.; Sens. Actuators, **B 114**, 199, 2006.
- [14] A. K. Jain et al.; Anal. Proc., **32**, 263, 1995.
- [15] D. Feng; Huaxue Tongbao, **3**, 15, 1984.
- [16] V. K. Gupta et al.; Electroanalysis, **11**, 573, 1999.
- [17] M. B. Saleh et al.; Sens. Actuators, **B 94**, 140, 2003.
- [18] M. Shamsipur et al.; Bull. Chem. Soc., **25**, 629, 2004.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

## Development Tendency of Uranyl Ion Selective Electrodes

*Tokgo Yun Gyong, Jon Sun Jin*

We considered the manufacture methods of uranyl ion selective films and electrodes developed up to now, and discussed their development tendencies.

Uranyl ion selective electrodes are suitable for the analysis of solutions in uranium production process.

Key words: uranyl, ion selective electrode