

Selective separation of Strontium in the solution containing Calcium by Supported Liquid Membrane

Young-Woo Choi, Seung-Hyeon Moon, Chang-Woo Lee*

Kwangju Institute of Science and Technology,

함침형 액막을 이용한 Calcium 함유 용액으로부터 Strontium의 선택적 분리

최영우 · 문승현 · 이창우*

광주과학기술원 환경공학과, *한국원자력연구소

(1998년 12월 3일 접수, 1999년 3월 11일 채택)

Abstract - In order to separate Sr^{2+} selectively from environmental sample solutions containing Ca^{2+} , supported liquid membranes(SLM) were prepared and their characteristics of separation were investigated. The contents of carriers, DC18C6 and DNNS, in SLM affected the permeabilities of metal ions and selectivities of Sr^{2+} . The selectivity of Sr^{2+} reached to 93.3 % in a SLM with 0.1 M DC18C6 and 25 mM DNNS. When the ratio of Sr^{2+} to Ca^{2+} concentration in the feed solution was in the range of 1/25 to 1/50, the selectivity of Sr^{2+} was greater than 90 %. Therefore, it is considered that the SLM prepared in this study is capable of treating environmental sea-water samples for strontium measurement.

Key word : environmental radioactive sample, strontium, supported liquid membrane, carrier, crown ether

요 약 - 칼슘을 함유한 방사성 환경시료 용액으로부터 스트론튬을 분리하기 위한 방법으로 함침형 액막을 제조하여 그 분리특성을 고찰하였다. 운반체로 사용된 DC18C6과 DNNS의 농도에 따라 금속이온 투과도와 스트론튬 선택도에 영향을 미쳤으며, 특히 0.1M DC18C6과 25mM DNNS를 함침시켜 제조한 액막의 경우에서 93.3%의 스트론튬 선택도를 얻을 수 있었다. 모의용액의 스트론튬에 대한 칼슘의 함량비가 1 : 25 - 1 : 50일 때 스트론튬 선택성이 90% 이상으로 나타났으며, 따라서 본 연구에서 제조한 액막은 스트론튬 측정을 위한 해수 환경시료의 전처리에 적용 가능할 것으로 생각된다.

중심어 : 방사성 환경시료, 스트론튬, 함침형 액막, 운반체, crown ether

서 론

환경방사능 조사연구는 핵폭발 실험으로 인한 방사성 강하물을 주 대상으로 실시되어 왔으나 원자력 발전소, 핵연료 재처리, 핵폐기물 처리공장, 방사성 동위원소를 사용하는 산업 등 원자력 평화이용시설의 본격적인 가동함에 따라 이들 시설로부터 배출되는 방사성 핵종의 환경에서의 거동을 조사하여 방사능 준위를 파악할 필요성이 증가하고 있다.

원자력 폐기물 처리 공정에 있어서 환경시료로부터 ^{90}Sr 을 분리하는 것이 매우 중요한 문제로 인식되고 있다. 따라서 환경방사능에 대한 조사연구

는 다양하게 이루어져 왔고, 국외 뿐만 아니라 국내에서도 용매추출법[1], 이온교환법[2], 막분리[3] 등 실용화된 분석기술이 많이 소개되어 있다.

그러나 스트론튬과 같은 베타선원은 화학적 전처리에 의한 2차 오염원 생성 및 시료의 정확한 정량분석이 난해한 점 등 기존의 분석연구에 많은 장애 요인으로 작용해 왔다. 인체에 큰 독성을 끼치는 ^{89}Sr 와 ^{90}Sr 은 비교적 높은 핵분열 생성율을 갖는 핵종으로서, ^{137}Cs 과 함께 중요한 환경 감시 핵종 중의 하나이다[4]. ^{89}Sr 와 ^{90}Sr 은 순수한 베타 방출체로서 환경 시료 중 그 방사능 농도를 측정하려면 시료의 매질 성분으로부터 분리시킨 후 베타 방사능 계측에 방해되는 방해원소를 제거하

여야 하는 화학적 순수분리 및 정제 과정이 계속
에 앞서 선행되어야 한다.

대부분의 환경시료에는 칼슘의 양이 상대적으로
많이 함유되어 있으며 스트론튬의 정확한 회수율
을 구하기 위해서는 칼슘으로부터의 분리가 충분
히 이루어져야 하나, 스트론튬과 칼슘의 화학적
유사성 때문에 그 과정이 용이하지 못하다. 발연
질산을 이용한 용해도 차이로 인한 칼슘과 스트론
튬의 침전분리법이 가장 널리 행해지고 있지만[5,
6] 충분한 분리를 얻기 위해서는 여러차례의 침전
분리 과정이 요구되며 토양 및 해수와 같이 칼슘
이 풍부한 시료에 대해서는 분리과정 중 스트론튬
의 손실이 많을 뿐만 아니라 칼슘으로부터의 분리
도 충분히 이루어지지 않는다. 특히 유독한 발연
질산의 사용으로 분석자의 건강에 해를 미칠뿐 아
니라 취급상의 어려움이 따른다. 이러한 단점을
보완하기 위한 분리방법이 활발히 연구되어 왔고
이중에서도 액막을 이용한 다양한 방사성 물질들
의 선택적 분리가 최근들어 심도있게 연구되고 있
다[7,8].

액막(Liquid Membrane)은 종래의 고분자 분리
막을 능가하는 새로운 기능막으로서 주목되고 있
다. 액막의 연구는 생체막의 고도한 수송기능을
인공적으로 재현시키는 개념에서 시작되었다고 볼
수 있다. 생체막의 수송기능에는 수동수송, 능동수
송, 촉진수송 등이 있다. 액막에서 이런 생체막과
유사한 수송기능을 처음으로 실현한 것은 1960년
Scholander 등에 의해 Hemoglobin을 운반체
(carrier)로 하는 O_2 촉진수송이었다.[9] 촉진수송
은 막 중의 운반체를 매체로 하여, 특정 화학종
만을 선택적으로, 보다 빨리 수송시키는 수송방법
이다. 1962년에 Rosano 등은 액막중에 phosphatidyl
ethanolamine을 운반체로 사용하여 K^+ 의 화학전
위차를 구동력으로 Na^+ 를 능동수송시킬 수 있다
고 발표했다[10].

액막이란 서로 섞이지 않는 2종의 유체 사이에
형성된 얇은 용액상의 격막이며, 이 액막상에서는
용질의 선택적 포착, 투과, 방출이 동시에 일어남
으로 소량의 운반체 사용으로 가능하다. 따라서
투과 용질에 따라 적당한 운반체를 사용하면 높은
투과선택성을 갖는 액막 시스템을 구축할 수 있으
며, 추출과 역추출과정이 각각 다른, 기존의 용매
추출법 및 이온교환법을 대체할 수 있는 새로운
분리법으로 연구가 활발히 진행되고 있다[11].
분리 대상도 희소금속, 생물제품, 환경시료 등 다
양한 적용이 가능하다. 본 연구에서는 종래의 고
분자막을 사용한 방법보다 막의 비표면적이 크므

로 용질의 투과속도가 빠르다는 장점을 가지고 있
는 함침형 액막(Supported Liquid Membrane, SLM)
을 다공성 평막에 액막상을 고정화시켜 제조하였
다. 또한 이를 이용하여 칼슘이 함유된 모의 환경
시료 용액으로부터 스트론튬을 선택적으로 분리하
였으며 기존의 발연질산법의 단계를 거치지 않는
직접적인 스트론튬 분리 방법을 제시하고자 하였다.

실험장치 및 방법

선택성 : 분리막의 합성을 위해 운반체로 사용된
Dicyclohexano-18-crown-6(DC18C6, cis-syn-cis 와 cis-anti-cis
isomer의 혼합물)은 Aldrich사 제품을 정제하지 않고 그대로
사용하였으며, Dinonylnaphthalenesulfonic acid(DNNS)
은 heptane과 50% 용액상태로 미국의 Alfa사로부터
구입하였다. DNNS는 상온에서 진공건조법으로
heptane을 제거하였으며, 다시 methylene chloride에
50%로 희석한 용액을 사용하였다. 각 화학물질의 분
자구조는 그림 1에 나타내었다.

운반체의 친유성 용매(lipophilic solvent)로서
o-Nitrophenyl octyl ether(NPOE)를 그리고 지지
막으로서 Cellulose tri-acetate(CTA) 특급시약을
각각 Aldrich로부터 구입하여 분리막 합성에 사용
하였다. 또한 모의 방사성 동위원소 금속으로 사
용된 칼슘질산염과 스트론튬 질산염과 stripping
용액에 사용된 질산은 일본 Yakuri사로부터 특급
시약을 구입하였으며 공급액(feed solution)과 회수
용액(stripping solution)의 제조를 위해 전기전도
도 $0.3 \mu S$ 이하의 고순수를 사용하였고, 초기 공
급액의 경우 표준 NaOH 용액(Merk사제) 0.1 M
로 적정하여 pH 6.5 - 7.0가 되도록 하였다. 표 1
에 두 액상의 특성을 나타내었다.

선택성 분리막으로 사용된 액막은 Sugiura에 의해
제시된 방법[12]을 개선하여 그림 2와 같은 방법으로
제조하였으며 운반체의 조성변화에 따른 스트론튬의
선택성을 관찰하기 위해 DC18C6과 DNNS의 농도를
각각 0.01 - 0.5 M, 0 - 0.15 M로 변화를 주었다.

합성된 점성용액(viscous solution)을 직경 9cm
의 평판형 유리접시(petri dish)에 붓고 유리두께
으로 덮은 다음 상온에서 24시간 동안 건조시킨
후 막두께가 약 100-150 μm 인 박막을 얻을 수
있었다.

제조된 막은 촉진수송 실험을 위해 자체 제작한
셀장치를 이용하였는데 셀의 재질은 아크릴이며 2
실로 구성되었다. 각 실의 용액부피는 200 ml이었
으며 두 실은 제조된 막과 개스킷으로 분리하였다.
이때 막 제조시 대기 중에 노출된 면을 공급액과

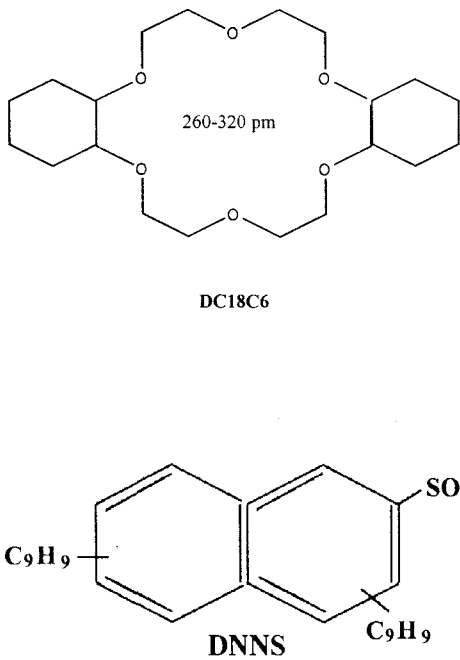


Fig. 1. Chemical structures of DC18C6 and DNNS.

반응하도록 설치하였다. 제조된 막의 유효면적은 20cm²(4cm × 5cm)였고 실험 중 교반속도에 의한 수송 속도(transport rate)에 영향을 주지 않기 위해 약 650 rpm으로 일정하게 교반을 해 주었다. 실험 중 향류수송(counter-transport)에 의한 촉진수송의 변화를 관찰하기 위해 시간 변화에 따른 공급액의 pH와 전기전도도를 측정하였다. 또한 두 실의 시료를 주기적으로 7 ml씩 추출하여 시간변화에 따른 스트론튬과 칼슘의 거동을 관찰하였다. 스트론튬과 칼슘의 분석은 ICP(Inductivity coupled argon plasma atomic emission spectrometer, USA Thermo Jarrell ash, IRIS/AP)로 측정하였다.

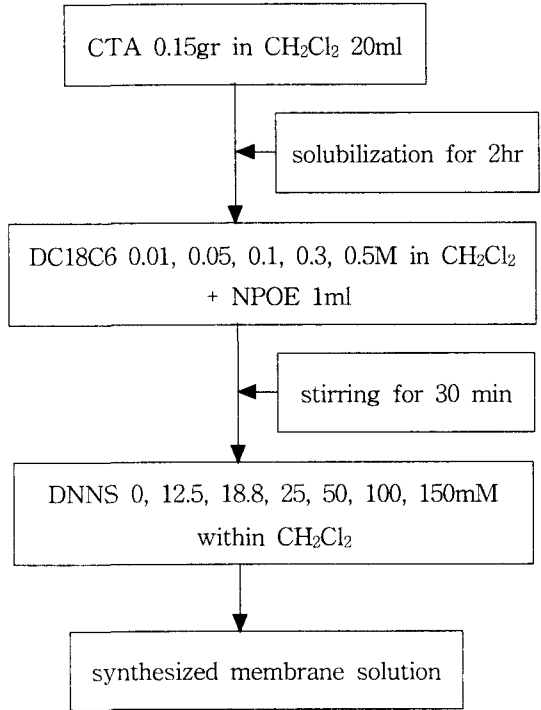


Fig. 2. Preparation of the supported liquid membranes.

결과 및 고찰

액막에서의 금속이온 이동현상

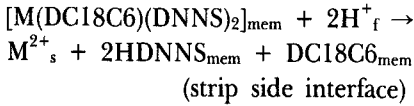
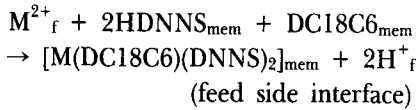
촉진수송(coupled facilitated transport)에 의한 이동현상을 공급액측의 pH, 전도도 및 스트론튬 농도변화의 관계로서 그림 3과 같이 나타났다.

3 N HNO₃을 함유한 회수용액과 pH 6.5 -7.0 인 공급액 사이에 높은 수소이온 농도구배가 발생하게 되고 이에 따라 수소이온이 공급액측으로 이동하므로써 pH와 전도도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이 때 수소이온 농도구배가 구동력으로 작용하여 공급액측 금속이온을 회수용액으로 수송하

Table 1. Compositions of the feed and strip solutions.

	Feed solution	Strip solution
component	Sr(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂	3 N HNO ₃
pH	6.5 - 7.0	about -0.23
concentration of Sr ²⁺	10 - 20 ppm	-
concentration of Ca ²⁺	20 - 2000 ppm	-

는 향류 촉진수송이 다음과 같은 기작으로 발생한다. 즉,



여기서, f = feed side, s = strip side, mem = membrane을 나타낸다.

10시간 이후에 공급액 측의 스트론튬 이온 농도가 초기 농도에 대해 현저히 감소하여 더 이상 이동할 이온이 없음에도 불구하고, 전도도가 계속적으로 상승하고 있는데 위 기작이 수송이온 농도구배가 평형에 이를 때까지 비가역적으로 발생하게 됨을 알 수 있다.

시간의 변화에 따른 금속이온농도의 액막 투과도 변화를 그림 4에 나타내었다. 스트론튬 이온의 경우, 시간에 따른 농도변화에 무관하게 투과도가 약 10^{-3} cm/s로서 일정함을 보였는데 이론식 $\ln(C_s/C_0) = -(A/V)Pt$ [13]과 일치하고 있음을 알 수 있었다. 즉 그림 5와 같이 스트론튬 이온 농도가 지수 함수적으로 감소하며 그때의 기울기값으로 상수값인 투과계수를 얻을 수 있다. 그러나 칼슘 이온의 경우 스트론튬과는 다른 양상을 보이고 있는데 10시간 이전의 칼슘 이온 투과도는 계속적

으로 상승하지만 회수용액 측으로 스트론튬 이온이 거의 이동하는 10시간 이후에서의 칼슘 이온 투과도는 일정하게 나타나고 있다. 이것은 금속이온이 액막을 투과할 때 운반체에 대한 스트론튬과 칼슘의 경쟁효과(competition effect)에 기인한 것으로 판단된다. 그림 3, 4, 5의 관계로부터 제조된 액막을 이용하여 칼슘함유 용액에서 스트론튬 이온을 선택적으로 분리하게 위해서는 스트론튬과

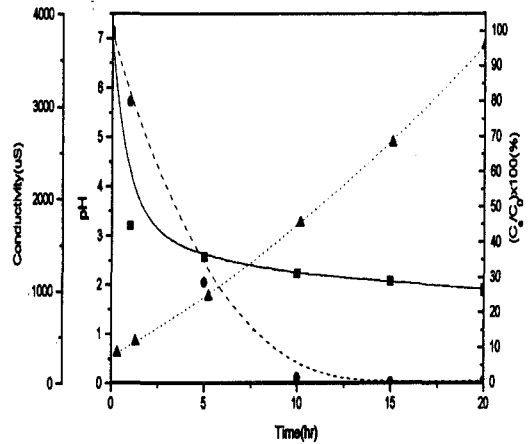


Fig. 3. Profiles of pH, conductivity and coupled facilitated transport of Sr^{2+} through a SLM at 0.1 M DC18C6 and 50 mM DNNS with the contacting time. ■: pH, ▲: conductivity, ●: Sr^{2+} concentration in feed solution.

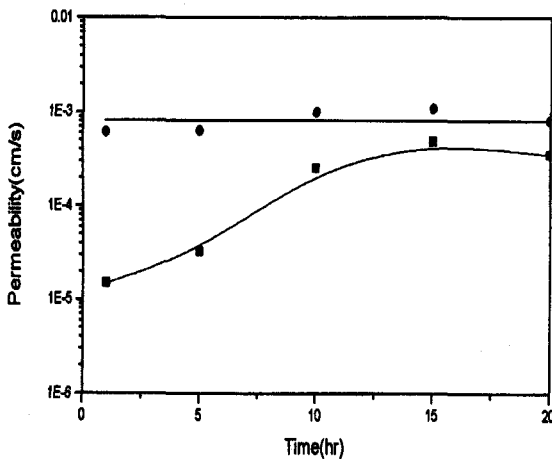


Fig. 4. Membrane permeability(P) change of metal ions through a SLM at 0.1 M DC18C6 and 50 mM DNNS with the contacting time. ■: Ca^{2+} , ●: Sr^{2+}

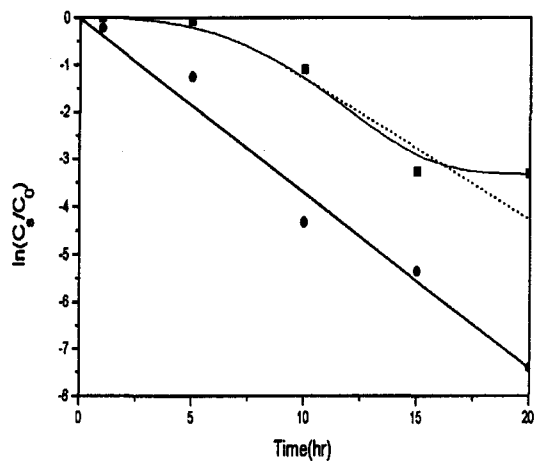


Fig. 5. Kinetics of metal ion transport through a SLM at 0.1 M DC18C6 and 50 mM DNNS with the contacting time. ■: Ca^{2+} , ●: Sr^{2+}

칼슘의 투과도 차이가 크고 스트론튬 이온의 투과가 충분히 이루어지는 10시간 이전에 반응을 완결시켜야 할 것으로 사료된다.

DNNS가 스트론튬 투과도에 미치는 영향

산성 운반체로 작용하는 DNNS의 농도가 스트론튬 선택성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 DNNS 농도를 0-150mM 사이에서 다양하게 변화하여 함침형 액막을 제조 하였다. 이때 DC18C6의 농도는 0.1M로 고정하였다. 그림 6과 7에 스트론튬 및 칼슘의 평균투과도와 농도변화를 나타내었다.

그림 6에서 DNNS의 농도가 50mM까지 증가함에 따라 금속이온의 투과도 또한 전반적으로 증가하는 경향을 나타냈으나 50mM이상의 농도에서는 더 이상 투과도가 증가하지 않고 일정하게 유지되었다. 따라서 DNNS의 농도가 50mM을 초과할 경우 칼슘에 대한 스트론튬의 선택성을 향상시킬 수 없음을 알 수 있었다. 실제로 DNNS의 농도가 25mM일 경우에서 스트론튬과 칼슘의 투과도 차이가 가장 큰 것으로 나타났으며 이 때 칼슘에 대한 스트론튬의 선택도는 최대 93.3 %를 얻을 수 있었다. 그러나 그림 7로부터 DNNS를 함유하지 않은 DC18C6만의 함침형 액막은 두 금속 이온 모두 투과되기 어려운 것을 알 수 있는데, 이것은 DNNS를 함침시키지 않은 액막은 두 금속에 대한 친화력(affinity)이 현저히 저하된 것으로, 수소이온 농도구배에 의한 구동력이 발생되어도 중성 운반체인 DC18C6만으로는 투과도가 증가되지 않음을 나타낸다.

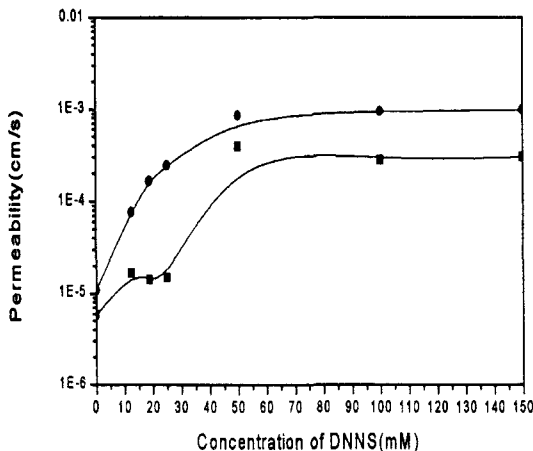


Fig. 6. Permeability change of metal ions with the content of DNNS in SLMs at 0.1 M DC18C6. ■: Ca²⁺, ●: Sr²⁺

DC18C6이 스트론튬 선택성에 미치는 영향

중성 운반체인 DC18C6의 농도변화가 스트론튬 선택성에 미치는 영향을 그림 8과 9에 나타내었다. 스트론튬 선택적 분리에 사용된 함침형 액막은 DNNS 농도를 50mM로 일정하게 하였고 DC18C6 농도를 0.01-0.5M로 변화를 주어 제조한 후 분리실험을 통하여 금속이온의 거동을 관찰하였다. 그림 10에서 전반적으로 두 금속이온의 투과도는 DC18C6 농도변화에 무관하게 일정한 양상을 나타내고 있으나 DC18C6 농도가 0.01 M 일 때를 제외하고는 두 금속에 대한 각각의 투과도에 뚜렷한 차이가 있음을 알 수 있다.

일반적으로 crown 복합체에 대한 금속이온의 선택성은 금속이온 반지름과 일치하는 crown cavity 크기에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.[14]

특히 Butler는 Dicyclohexyl-18-crown-6은 칼슘 이온보다 스트론튬 이온과 배위결합에 의해 더욱 강한 복합체를 형성한다고 발표했다.[2] 따라서 DC18C6의 cavity크기(260 - 320 pm)에 적합한 스트론튬 이온(이온반경 118pm)이 칼슘 이온(이온반경 100pm) 보다 선택성이 뛰어나기 때문에 본 실험의 투과도에 큰 차이를 보이는 것으로 해석할 수 있다. 또한 DC18C6을 거의 함유하지 않은 (0.01M) 함침형 액막인 경우 단지 DNNS의 금속 이온 친화력에 의해 투과도가 결정되기 때문에 두 금속의 투과도 차이는 볼 수 없었던 것으로 생각된다. DC18C6 0.05M을 함유한 액막의 경우에서 두 금속의 투과도 차이가 가장 큰 것으로 나타났으나 전체적인 flux의 경향으로는 DC18C6

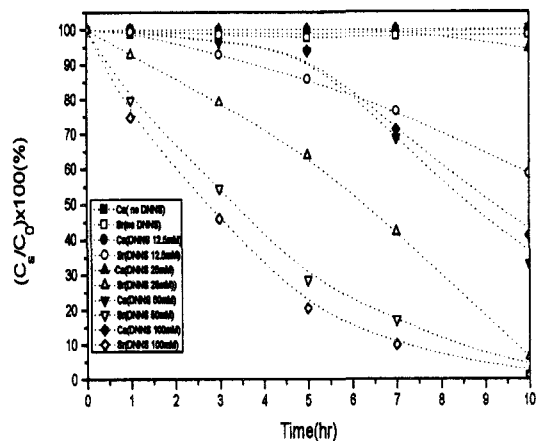


Fig. 7. Selective removal of Sr²⁺ in the feed solution containing Ca²⁺ with the various content of DNNS through SLMs at 0.1 M DC18C6.

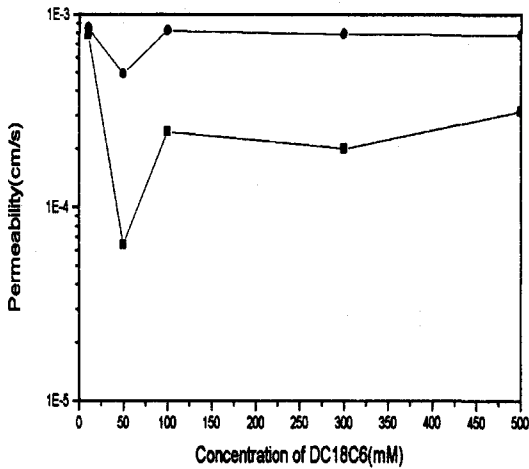


Fig. 8. Permeability change of metal ions with the various content of DC18C6 at 50 mM DNNS. ■ : Ca²⁺, ● : Sr²⁺

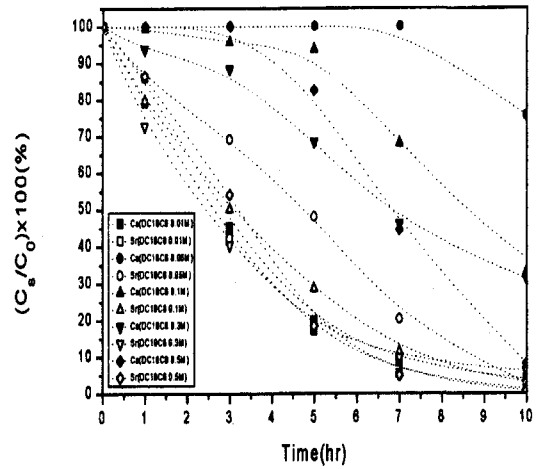


Fig. 9. Selective removal of Sr²⁺ in the feed solution containing Ca²⁺ with the various content of DC18C6 at 50 mM DNNS.

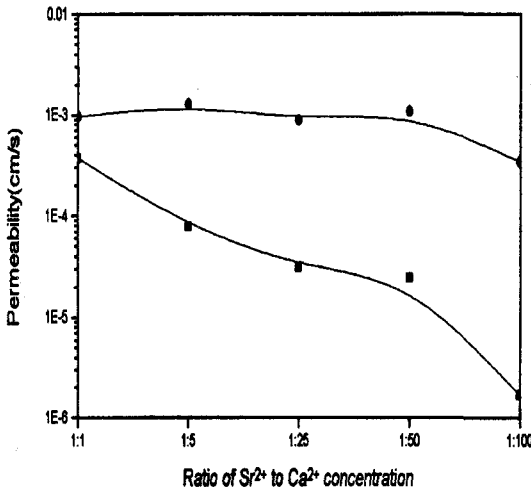


Fig. 10. Permeability change of metal ions with the ratio of Sr²⁺ to Ca²⁺ through SLMs at 0.1 M DC18C6 and 50 mM DNNS. ■ : Ca²⁺, ● : Sr²⁺

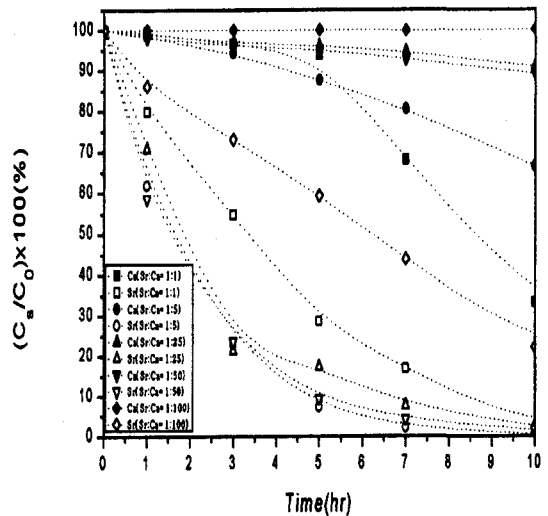


Fig. 11. Selective removal of Sr²⁺ in the feed solution containing Ca²⁺ with the ratio of Sr²⁺ to Ca²⁺ at 0.1 M DC18C6 and 50 mM DNNS.

0.1M과 DNNS 25 mM을 함유했을 때가 최적인 것으로 판단된다.

칼슘 농도의 영향

일반적으로 해수 중에는 스트론튬에 대한 칼슘의 함량비가 약 1 : 30 정도인 것으로 알려져 있으나 토양의 경우엔 지질에 따라 그 함량의 차이가 크기 때문에 본 연구에서는 모의 합성 용액의 칼슘 이온

농도를 다양하게 변화시켜 칼슘 농도가 스트론튬 선택성에 미치는 영향을 관찰하였다. 이때 사용된 액막은 DC18C6 0.1 M, DNNS 50 mM을 함유시킨 것으로서 그림 10에 스트론튬과 칼슘 함량비에 따른 투과도 변화를 나타냈다.

모의 합성액의 칼슘 이온농도가 높아질 수록 칼슘의 투과도는 현저히 감소하는 경향을 보였으나 스트론튬의 투과도는 칼슘농도에 크게 지배되

지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 스트론튬과 칼슘의 함량비가 1 : 100인 경우에 두 금속 모두 투과도가 감소하고 스트론튬 선택적 분리에 최적으로 판단되는 10시간의 반응으로는 스트론튬 선택성 또한 현저히 저하되는 것으로 나타났다.(그림 11) 따라서 스트론튬을 선택적으로 분리해 내기 위한 스트론튬에 대한 칼슘함량비가 1 : 25 - 1 : 50에서 최적임을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서 제조한 함침형 액막을 이용하여 칼슘을 함유한 환경시료 용액으로부터 스트론튬을 선택적으로 분리하는데 있어서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 금속이온의 선택적 분리는 수소이온 농도구배와 액막에 함침된 운반체에 의한 향류 촉진수송(counter facilitated transport)현상으로 증명이 가능하였다.
2. 산성 운반체로 사용된 DNNS가 금속의 투과도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며 중성 운반체인 DC18C6은 스트론튬을 선택적으로 분리하는 목적물질임이 확인되었다. 따라서 금속이온에 대한 높은 투과도와 스트론튬 선택성을 갖는 액막을 제조하기 위해 운반체로 DC18C6 0.1M에 대해 DNNS 25mM 농도가 최적임을 알 수 있었고 이 때 90%이상의 스트론튬 선택도를 얻을 수 있었다.
3. 스트론튬에 대한 칼슘의 농도비가 1 : 25 - 1 : 50에서 최적의 스트론튬 선택성을 나타냄으로써 본 연구에서 스트론튬의 선택적 분리를 위해 제조된 액막은 환경시료 중 해수에 적용 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Z. Valentova, P. Vanura, E. Makrlik, "Extraction of microamounts of strontium by a nitrobenzene solution of bis-1,2-dicarollicobaltate in the

- presence of 15-crown-5", J. of Radioanal. and Nucl. Chem, Vol. 204, 1-2, 45-48(1997).
2. F. E. Bulter, "Separation of calcium and strontium by liquid ion exchange", Anal. Chem., Vol. 35, No. 13, 2069-2071(1963).
3. Pier R. Danesi, "Separation of metal species by supported liquid membranes", Sep. Sci. and Technol., 19, 857-894(1984-5).
4. United Nations scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, report to the general Assembly(1982).
5. H. Volchok, and G De planque(Eds), EML procedure Manual, Report HASL-300 26th end, Environmental Measurement Laboratory, New York(1983).
6. A. L. Boni, "Determination of total radiostrontium in biological samples containing large quantities of calcium", Anal. Chem. 35, 744-747(1963).
7. J. D. Lamb, et al., "Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide", J. of Membrane Sci., 134, 255-259(1997).
8. Y. Nakatsuji, et al., "Synthesis of monoazacryptands and their excellent transport ability toward alkali metal cations incomparison with monoazacrown ethers", J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 29, 289-299(1997).
9. P. F. Scholander, Science, 131, 585(1960)
10. L. H. Rosano, J. H. Schulman, and J. B. Weisbuch, Ann. N.Y. Acad. Sci., 92, 457(1961).
11. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer academic publishers, Netherlands, pp. 340 - 348(1996).
12. M. Sugira and M. Kikkawa, "Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes", J. of Membrane Sci., 42, 47-55(1989).
13. Danesi, P.R., Horwitz, et al., Sep. Sci. Technol., 16, 201(1981).
14. The Merck Index, 11th Ed., No. 2605(1989).