

HPLC-MS에 의한 Tri-Octyl Amine(TOA)의 방사선 분해산물 정량

양한범★ · 이일희 · 문형실¹

한국원자력연구소, ¹한국화학연구원
(2005. 2. 26 접수, 2005. 4. 13 승인)

Determination of radiolysis products in Tri-Octyl Amine by high performance liquid chromatography-mass spectrometer

Han-Beom Yang★, Eil-Hee Lee and Hyung-Sil Moon¹

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O Box 105, Yuseung, Taejon 305-600, Korea

¹Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O Box 107, Yuseung, Taejon 305-600, Korea

(Received Feb. 26, 2005, Accepted Apr. 13, 2005)

요 약 : TOA의 방사선 분해산물중 TOA, DOA 및 MOA 함량을 액체크로마토그래피-질량분석기로 정량 분석하였다. Phenomenex LUNA-C₁₈ 분리관에서 CH₃OH와 H₂O(50 mmol CH₃COONH₄) 혼합용액을 이동상으로 하여 TOA, DOA 및 MOA의 머무름 거동을 살펴보았으며, 이동상의 부피비가 85 : 15일 때 방사선 분해산물의 분리가 가장 효율적이었다. MOA, DOA 및 TOA의 분리용우리는 각각 2.7분, 4.3분, 그리고 16.6분에서 나타났으며, 측정 농도범위는 30~160 µg/mL가 적합하였다. 이 범위에서 검량곡선은 $r^2 = 0.999$ 의 좋은 상관관계를 보여주었으며, 시료량 20 µL를 취할 경우에 SCAN mode에서 TOA, DOA의 검출한계는 각각 0.1 µg/mL, 1 µg/mL이었고, SIM mode에서 MOA의 검출한계는 0.1 µg/mL이었다.

Abstract : Tri-octyl amine (TOA) is used in solvent extraction process for radioactive waste. This compound may be degraded to di-octyl amine (DOA), mono-octyl amine (MOA) by radioactive materials. Amount of TOA, DOA and MOA in TOA must be monitored because they production of these compounds means degradation of which leads to a decrease in the extraction yield. Retention behavior for TOA, DOA and MOA are studied with Phenomenex LUNA-C₁₈ (4.6 mm×25 cm) analytical column and CH₃OH : H₂O (50 mmol CH₃COONH₄) eluent by liquid chromatography. Optimum condition for these compounds is CH₃OH : H₂O (50 mmol CH₃COONH₄) = 85 : 15 ratio. TOA, DOA and MOA compounds is well separated within 20 minute. Dynamic range is 30~160 µg/mL for TOA, 5~100 µg/mL for DOA and 0.1~5 µg/mL for MOA, respectively. The detection limit are 0.1 µg/mL for TOA, 1 µg/mL for DOA (in SCAN mode) and 0.1 µg/mL for MOA (in SIM mode) in this system with 20 µL sample loop.

Key words : LC-MS, TOA, DOA, MOA, gamma degradation

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8636 Fax : +82+(0)42-868-2042

E-mail: nhbyang@kaeri.re.kr

1. 서 론

아민은 무기산과 금속염의 추출 및 정제에 널리 사용되는 추출제로서, 특히 Tri-Octyl Amine(TOA)는 방사성 액체폐기물 처리시 용매추출제로 사용되고 있다.^{1,2} 추출제로 사용하는 동안 TOA는 방사성 액체폐기물내의 방사선에 의하여 분해되며, 이로 인해 TOA의 농도는 감소되는 반면에 방사선 분해(radiolysis)에 의한 방사선 분해산물로서 Di-Octyl Amine(DOA) 및 Mono-Octyl Amine(MOA) 성분이 새로 생성되게 된다. 이는 TOA의 분해를 의미하며 이로인해 추출효율에 대한 변화를 초래하므로 공정상에서 추출제의 효율적인 관리를 위해서는 사용중인 TOA, DOA 및 MOA의 정량적인 분석이 요구된다.

지금까지 발표된 아민의 정량분석 방법으로는 Ruch³는 1차 및 2차 아민이 공존하는 경우에 3차 아민을 분석하였으며, Umbreit⁴는 spectrophotometric method로 2차 아민을 분석하였다. Elias⁵는 MOA, DOA 및 TOA를 pH-적정법으로 분석하였다. Critchfield⁶는 1차 및 2차 지방족아민을 탄소와 반응시키는 분석기법을 사용하여 분석하였다. Wagner과 Kauffman⁷는 1차, 2차 및 3차 아민 혼합물을 상호분리한 후 적정법으로 정성 및 정량 분석하였다. 그러나 이상의 적정법 또는 분광법들은 분석시간의 과다소요 및 검출한계가 높은 단점이 있다. 또한 ion chromatography 방법⁸을 이용하여 TOA 분해산물을 분석할 경우 시료의 전처리가 필요하고 TOA, DOA 및 MOA 성분의 동시분석이 불가능하다는 단점이 있다. 따라서 기존에 발표된 분석방법이 갖는 여러가지 문제점을 해결하기 위하여 최근에 각광받고 있는 electrospray mass spectrometry에 의한 측정법으로 di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid의 zirconium 염에 대한 방사선 분해산물의 정량분석 결과⁹가 발표된 바 있는데 이 방법은 활용하여 TOA 분해산물을 분석할 경우 시료 전처리 없이 방사선 분해산물들을 동시에 정량분석이 가능하다고 판단하였다.

본 연구에서는 TOA를 방사선 조사시설에서 ⁶⁰Co (95,000 Ci) 감마 방사선원으로 인공적으로 방사선분해시켜 얻은 TOA와 방사선 분해생성물인 DOA, MOA 시료를 사용하여 HPLC-MS(High Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry) 법으로 TOA, DOA 및 MOA 성분에 대한 머무름 거동과 최적 용리조건, 측정농도범위, 검출한계 및 정량분석 결과에 대해 논하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 용액제조

TOA(98%), DOA(98%) 및 MOA(99%)는 Aldrich 시약을 사용하였으며, 검정곡선 작성 실험에 사용한 용액은 표준용액을 아세톤으로 희석하여 사용하였다. 용리액은 HPLC 급 CH₃OH와 H₂O(50 mmol CH₃COONH₄)를 85 : 15 부피비의 혼합용액을 만들어 사용하였다. 그리고 본 실험에 사용한 시약은 모두 시약급 이상을 사용하였으며, 모든 용액 제조에는 Milli-Q 시스템을 통과한 물(18 MΩ)을 사용하였다.

2.2. TOA의 ⁶⁰Co γ-선 조사

TOA의 방사선 조사는 한국 원자력연구소의 방사선 조사시설에서 ⁶⁰Co(95,000 Ci)을 방사선 조사선원으로 사용하여 조사하였다. 조사조건은 유기재료의 방사선에 대한 일반적으로 피로화 되는 문턱값(threshold level)이 약 10⁶~10¹⁰ rad인 점을 고려하여 최대 조사시간과 조사량을 결정하였다. 조사실험은 방사선 분석용기로 사용되는 섬광계수기용 유리용기(scintillation glass vial)에 순수한 TOA 20 mL씩 각각 취한 다음 TOA 조사시료에 대한 감마 흡수선량이 1×10⁴ rad, 1×10⁵ rad, 1×10⁶ rad, 1×10⁷ rad, 및 1×10⁸ rad가 되도록 상온의 공기분위기 상태에서 조사하였다.

2.3. 시료 및 표준용액 제조

TOA, DOA 및 MOA의 표준용액은 TOA, DOA 및 MOA 각각의 무게를 화학저울로 측정된 다음 아세톤으로 용해한 농도가 TOA 농도 1600 µg/mL DOA 농도 1000 µg/mL, MOA 농도 50 µg/mL 되도록 만들어 사용하였으며, 검정곡선은 TOA, DOA 및 MOA 각각의 표준용액을 아세톤으로 희석하여 최종농도가 32 µg/mL, 76 µg/mL, 120 µg/mL 그리고 160 µg/mL인 용액을 만들어 측정하였다. 시료용액은 시료무게를 화학저울로 측정된 다음 아세톤으로 용해한 농도가 70 µg/mL, 50 µg/mL, 1 µg/mL 되도록 만든 다음 LC-MS로 분석하였다.

2.4. 분석기기 및 측정조건

HPLC-MS 분석기기는 Hewlett-Packard 1100 (Hewlett-Packard, U.S.A)를 사용하였으며 상세한 기기구성 내용은 다음과 같다. 자동시료 장치는 HP G1313A, 펌프는 HP G1311A, 컬럼 온도조절기는 HP G1316A(설정온: 30°C), 검출기는 HP G1315A DAD(Diode Array Detector) 검출기와 HP G1946A MSD(Mass Selective Detector) 검

Table 1. Liquid chromatography/mass spectrometer conditions for the determination of TOA, DOA and MOA in γ -irradiated TOA

System	Hewlett-Packard 1100 series
Analytical column	Phenomenex LUNA-C ₁₈ (4.6 mm×25 cm)
Eluent (mixture)	CH ₃ OH : H ₂ O (50 mmol CH ₃ COONH ₄) = 85 : 15 (v/v)
Flow rate	0.7 mL/min
Ionization mode	ESI positive
Fragmentor voltage	100 V
Drying gas flow	10 L/min
Drying gas Temp.	350°C
Drying gas pressure	40 psi

출기를 사용하였다. 그리고 분석 데이터 처리는 HP G1033A 프로그램이 장착된 컴퓨터를 사용하였다. 그리고 γ -방사선 조사 TOA 분석시료에 사용된 LC-MS 분석조건을 요약하면 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TOA, DOA 및 MOA의 분리거동

TOA, DOA 및 MOA의 모의 혼합용액에 대해 분리관은 LUNA-C₁₈(4.6 mm×25 cm)을 사용하였고, 이동상은 HPLC급 CH₃OH 시약과 50 mmol CH₃COONH₄이 함유된 H₂O를 부피비로, 85:15의 혼합용액을 사용할 경우 분리능이 좋은 결과를 얻었다. HPLC-DAD로는 각 성분이 검출되지 않았지만, HPLC-MS 분석하였을 경우 각각의 성분이 동시에 낮은 농도까지 검출되었다. HPLC-MS의 총 이온 크로마토그램 결과는 Fig. 1과 같다. 총이온 크로마토그램에서 나타난 머무름 거동, 분리도와 해상도 측면에서 만족할만한 결과를 얻었으며, MOA, DOA 및 TOA 각각의 성분별에 대한 봉우리가 나

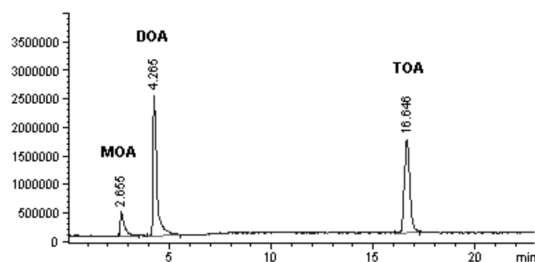


Fig. 1. Total ion chromatogram for TOA, DOA and MOA in synthetic solution.

타나는 시간은 2.7분, 4.3분 그리고 16.6분으로 전체적인 분리시간은 약 20분 정도 소요되었다.

3.2. 재현성과 검정곡선

TOA, DOA 및 MOA의 재현성을 검토하기 위하여 TOA 70 μ g/mL, DOA 50 μ g/mL 그리고 MOA 1 μ g/mL를 각각 5회 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. TOA, DOA 및 MOA 모두 머무름 시간과 봉우리 면적에 대한 재현성이 0.1~0.8%로써 만족할만한 결과를 보여주고 있다.

검정곡선을 얻기 위하여 TOA는 30~160 μ g/mL, DOA는 5~100 μ g/mL, MOA는 0.1~5 μ g/mL 농도범위에서 4 지점의 농도를 적용하여 측정된 결과 Fig. 2와 같은 결과를 보여주었다. 이들의 상관관계는 1차식으로 표시하면 TOA는 $y = (4.23E+04)X + (9.83E+05)$ ($r^2 = 0.9993$)이고, DOA는 $y = (2.44E+04)X + (3.84E+05)$ ($r^2 = 0.9997$), MOA는 $y = (1.512E+05)X + (1.38E+04)$ ($r^2 = 0.9996$)의 값을 나타내었다. 따라서 시료농도가 이 범위일 때 측정하는 것이 가장 적합할 것으로 생각한다. TOA와 DOA의 검출한계는 SCAN mode에서 각각 0.1 μ g/mL, 1 μ g/mL이었으며, MOA는 SIM mode에서 0.1 μ g/mL이었다.

Table 2. Precision for the determination of TOA, DOA and MOA in LC-MS

	TOA (70 μ g/mL)		DOA(50 μ g/mL)		MOA (1 μ g/mL)	
	Retention time (min)	Area	Retention time (min)	Area	Retention time (min)	Area
1	16.65	3408530	4.27	1347020	2.66	162340
2	16.66	3463530	4.27	1358210	2.64	161370
3	16.68	3423030	4.26	1340770	2.66	164600
4	16.66	3456130	4.27	1351780	2.66	162130
5	16.65	3433400	4.28	1362340	2.65	163580
Average	16.66	3430272.50	4.27	1353275	2.66	163162
Std. Dev.	0.0109	16436.67	0.0071	8141.54	0.0083	1253.46
RSD %	0.06	0.48	0.17	0.60	0.31	0.77

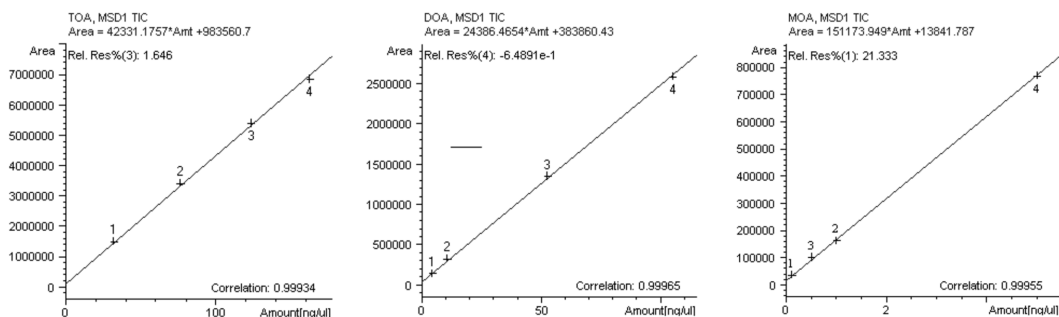


Fig. 2. Calibration curves of TOA, DOA and MOA.

3.3. TOA 분해산물의 측정

TOA에 감마선 흡수선량이 1×10^4 rad, 1×10^5 rad, 1×10^6 rad, 1×10^7 rad, 및 1×10^8 rad가 되도록 감마 방사선을 조사시켜 만든 시료물질을 앞에서 기술한 분석 방법과 같이 컬럼은 LUNA-C₁₈(4.6 mm×25 cm), 이동상은 CH₃OH 과 50 mmol CH₃COONH₄이 함유된 H₂O를 부피비로 85 : 15의 혼합용액을 사용하여 TOA, DOA 및 MOA를 분석하였다. TOA와 DOA 성분의 농도분석은 TOA 및 DOA의 total ion chromatogram(TIC)으로부터 질량스펙트럼을 확인한 다음 SCAN mode로 분석하였으며, MOA 성분의 농도분석은 MOA의 시료중 농도가 미량으로 존재하므로 시료량을 TOA 분석시보다 과량으로 취한 다음 MOA의 특성이온(130.2 m/z)을 선택하여 이온 선택 분석법(selected ion monitoring; SIM)으로 분석하였다. 시료중 대표적으로 1×10^8 rad로 방사선 조사시킨 TOA 시료에 대한 크로마토그램은 Fig. 3과

같으며, API-ES(atmospheric pressure ionization with electrospray) 질량스펙트럼에서 TOA, DOA 및 MOA 성분에 대한 머무름 거동과 특성이온은 Table 3과 같다. 또한 TOA, DOA 및 MOA의 ESI-PI(electrospray ionization-positive ion) 질량스펙트럼은 Fig. 4와 같으며, 감마선 흡수선량에 따른 5개 시료에 대한 분석결과를 Table 4에 수록하였다.

Table 4의 분석결과를 보면 감마선 흡수선량에 비례하여 TOA의 농도는 감소하고 분해산물인 DOA의 농도는 증가하는 경향을 보여주고 있다. TOA가 방사선 분해되는 과정은 TBP(tributyl phosphate)의 경우^{8,10}와 유사하게 TOA → DOA → MOA 순으로 분해하는 것으로 보이며, TOA에 대한 감마선 흡수선량이 증가할수록 MOA 보다는 DOA 생성량이 증가하였다. Table 4에서 분해산물에 대한 TOA, DOA 및 MOA 분석농도의 합이 원 TOA 농도보다 작은 부분은 TOA([CH₃(CH₂)₇N]의 원자간 결합이 방사선에 의해 끊어져서 DOA 또는 MOA 분자 또는 작은 분자량의 라디칼로 분해된 부분에 해당되며, 분해산물의 분자량 따라서 액체상태 또는 기체상태로 변하게 된다. 방사선 분해산물에서 관심대상은 TOA 농도감소가 급속추출에 미치는 영향과 분해산물 성분중에서 급속원소와 결합 가능한 형태의 분해산물인 DOA와 MOA의 생성이 급속추출에 미치는 영향이므로 본 분석에서는 TOA 농도와 분해산물중 DOA와 MOA 농도만 분석하였으며 그 밖의 분해산물에 대

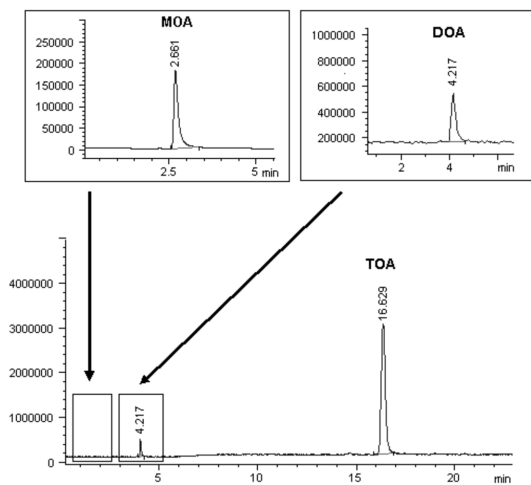


Fig. 3. Total Ion chromatogram for TOA, DOA (in SCAN mode) and MOA (in SIM mode) in γ -irradiated TOA sample (1×10^8 rad).

Table 3. Assignment of detected MOA, DOA and TOA in the ESI-PI mass spectra

Analyte	Retention time (min)	Ion cluster (m/z)	Assignment
MOA	2.7	130	(M+H) ⁺
DOA	4.3	242	(M+H) ⁺
TOA	16.6	354	(M+H) ⁺

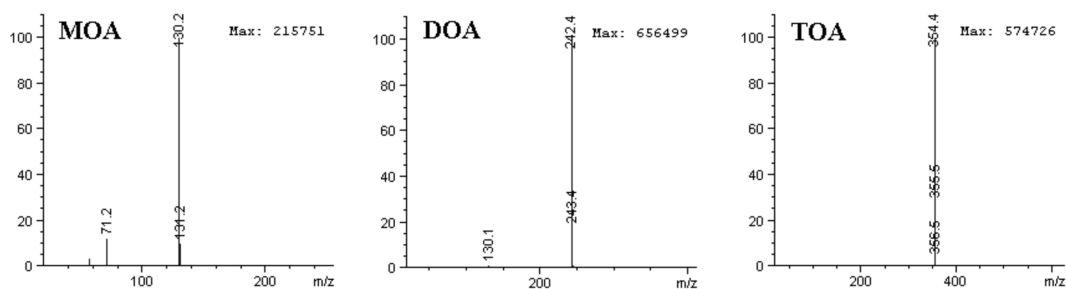


Fig. 4. ESI-PI mass spectra of TOA, DOA and MOA in a $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (50 mmol $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) = 85 : 15.

Table 4. Determination of TOA, DOA and MOA in γ -irradiated TOA sample

Compound	Rad				
	1×10^4	1×10^5	1×10^6	1×10^7	1×10^8
TOA	97.5	97.2	93.1	89.5	88.6
DOA	0.32	0.34	0.35	0.66	2.69
MOA	0.16	0.18	0.14	0.15	0.17

* TOA: 98%, Irradiation source: ^{60}Co , Absorbed dose unit: rad.

한 분석은 수행하지 않았다. 본 분석방법을 사용하면 방사성폐기물의 용매추출에 사용하는 TOA 추출제의 방사선 분해산물을 간편하게 분석함으로써 공정의 산업화 측면에서 TOA 추출제의 효율적인 품질관리가 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

감마 방사선(^{60}Co , 95,000 Ci)으로 조사시킨 TOA 중에 함유되어 있는 방사선 분해산물인 DOA, MOA와 TOA를 LC/MS 법으로 정량 분석하였으며, HPLC/MS의 최적 분석조건은 Phenomenex LUNA- C_{18} (4.6 mm \times 25 cm) 분리관 및 이동상 CH_3OH 85%와 H_2O (50 mmol $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 15%인 혼합용액이었으며, TOA, DOA 및 MOA 성분의 분리시간은 20분 이내였다. TOA와 DOA 성분분석은 MS의 SCAN mode, MOA 성분은 MS의 SIM mode로 분석하였다. 시료의 측정범위는 TOA는 30~160

$\mu\text{g/mL}$, DOA는 5~100 $\mu\text{g/mL}$, MOA는 0.1~5 $\mu\text{g/mL}$ 이 적합하며, 본 분석방법을 이용하면 TOA의 방사선 분해산물 측정에 효율적으로 적용할 수 있다고 판단된다.

참고 문헌

1. V. S. Shmidt, "Amine Extraction", Israel Program for Scientific Translations Ltd. Jerusalem, 1971.
2. A. K. De, S. M. Khopkar and R. A. Chalmers, "Chapter 10 in Solvent Extraction of Metals", Van Nostrand Reinhold Co., London, 1970.
3. J. E. Ruch and F. E., *Anal. Chem.*, **33**(11), 1569(1961).
4. G. R. Umbreit, *Anal. Chem.*, **33**(11), 1572(1961).
5. A. Elias, M. A. Didi, D. Villemin and A. Hamidi, *Hydrometallurgy*, **63**, 49(2002).
6. F. E. Critchfield and J. B. Johnson, *Anal. Chem.*, **28**(4), 430(1956).
7. W. F. Wagner and W. B. Kauffman, *Anal. Chem.*, **25**(4), 538(1953).
8. S. H. Han, H. J. Lee, H. B. Yang, Y. S. Park and K. S. Joe, *Anal. Sci. & Technol.*, **15**(4), 329(2002).
9. H. B. Yang, I. H. Lee and H. S. Moon, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **26**(15), 2593(2003).
10. Wallace Davis, Jr., "Radiolytic Behavior, in Science and Technology of Tributyl Phosphate", Vol. I, W. W. Schulz, L. L. Burger and J. D. Navratil (eds.), Chap. 7, CRC press, Boca Raton, Florida, 1984.