

DMDBTDMA의 합성 및 방사선 분해산물의 GC/MS 분석

양한범^{1, *} · 이일희¹ · 박교범²

¹한국원자력연구원, ²한국화학연구원
(2008. 8. 19. 접수. 2008. 10. 9. 승인)

Synthesis of DMDBTDMA and determination of radiolysis products by GC/MS

Han-Beom Yang^{1, *}, Eil-Hee Lee¹ and Gyo-Beom Park²

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseung-gu, Daejeon, 305-353, Korea

²Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O Box 107, Yuseung-gu, Daejeon, 305-600, Korea

(Received August 19, 2008, Accepted October 9, 2008)

요 약: 방사성 액체폐기물의 용매추출 공정에서 발생하는 방사선 분해현상을 연구하기 위하여 추출제로 사용되는 dimethyldibutyltetradecylmalonamide (DMDBTDMA)를 합성하고, 합성된 DMDBTDMA를 ⁶⁰Co 감마 방사선으로 조사시킬 때 생성되는 방사선 분해산물을 정량 분석하였다. 방사선 조사된 DMDBTDMA에 대한 FT-IR 스펙트럼과 EI-질량스펙트럼 및 GC/MS-SIM 방법으로 측정된 결과를 바탕으로 *n*-methylbutylamine, tetradecane, 1-tetradecanol 3종의 방사선 분해산물의 존재를 확인하였다. 3종의 방사선 분해산물 농도는 이들 표준물질과 *n*-dodecane을 내부표준물질(ISTD)로 사용하여 GC/MS-SIM 방법으로 정량 분석하였다. 방사선 분해산물에 대한 총 이온 크로마토그램에서 나타난 머무름 거동, 분리도와 해상도 측면에서 만족스런 결과를 얻었으며, 총 이온 크로마토그램에서 *n*-methylbutylamine, *n*-dodecane, tetradecane 및 1-tetradecanol 각각의 성분에 대한 피크 검출시간은 각각 2.35분, 8.83분, 10.68분 및 12.75분이었다. 그리고 tetradecane은 방사선 분해산물의 농도가 DMDBTDMA의 방사선 흡수선량과 비례하는 상관관계를 확인하였다.

Abstract: Dimethyldibutyltetradecylmalonamide (DMDBTDMA) extractant was used in a solvent extraction process for a radioactive liquid waste treatment. For the study of radiolysis phenomena, DMDBTDMA was synthesized and the degradation compounds (*n*-methylbutylamine, tetradecane, 1-tetradecanol) in the DMDBTDMA extractant, irradiated with ⁶⁰Co gamma ray, were identified and determined as radiolysis products by a Fourier transform infrared (FT-IR), gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS) analysis and GC/MS with selected ion monitoring (SIM) mode. Retention behavior of *n*-methylbutylamine, *n*-dodecane, tetradecane and 1-tetradecanol in the total ion chromatogram with the standard materials and *n*-dodecane as the internal standard (ISTD) were 2.35 min., 8.83 min., 10.68 min. and 12.75 min., respectively. In the case of tetradecane, there was a linear relationship between the concentration of the tetradecane and the absorbed dose of the γ -ray irradiated DMDBTDMA.

Key words : DMDBTDMA, radiolysis, degradation products, GC/MS

★ Corresponding author

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

E-mail : nhbyang@kaeri.re.kr

1. 서 론

DMDBTDMA는 친환경 용매추출제로 주목을 받고 있는 diamide 계열의 추출제로서 고준위 방사성 액체 폐기물에 함유되어 있는 악티늄 원소와 란타늄 원소의 분리 및 회수에 사용되고 있다.^{1,2} 고준위 방사성 액체폐기물은 방사능 준위가 높기 때문에 사용되는 용매추출제는 방사성 액체폐기물 자체에서 방출되는 방사선에 의해서 용매추출제의 방사선 분해(radiolysis) 현상이 발생하여 추출제 DMDBTDMA의 농도는 감소되는 반면에 새로운 여러 가지 종류의 방사선 분해 산물이 생성된다. 이로 인해 DMDBTDMA 추출성능을 저하시킬 뿐만 아니라, 생성된 방사선 분해생성물은 금속이온과 착물을 형성하거나 제 3상 생성 현상이 발생하여 용매추출 효율을 저하시키는 작용을 하게 된다. 그러므로 방사선 분위기하에서 사용되는 추출제의 방사선에 대한 방사 화학적 특성시험으로서 DMDBTDMA 및 방사선 분해산물에 대한 정량적인 분석이 요구된다.

지금까지 발표된 아미드화합물의 방사선 분해산물에 대한 자료는 DMDBTDMA 및 방사선 분해산물에 대한 분석결과,^{3,5} 최대 방사선 흡수선량이 0.7M Gray (Gy)로 조사된 dimethyldioctylhexylethoxymalonamide에 대한 분해산물에 대한 농도 분석,⁶ Sugo가 발표한 diamide 화합물인 TODGA에 대한 방사선 분해 산물에 대한 연구,⁷ Cuillerdier 등이 diamide 추출제의 가수분해 및 방사선 분해에 의한 ¹³C-nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR)을 이용한 메카니즘 연구,⁸ Gasparini 등이 octanamide의 전위차적정과 방사선분해에 대한 octanamide 농도의 GC 분석,⁹ Ruikar 등이 방사선 조사 시킨 amide 화합물에 대한 적외선 분광법에 의한 연구,^{10,12} Delavente 등이 아미드 화합물의 GC/MS, GC/FT-IR에 의한 열적 산화물의 분석이 보고된 바 있다.¹³ 그리고 DMDBTDMA와 유사한 diamide 계열 화합물의 방사선 분해산물에 대한 단편적인 분석결과에 대해서 발표된 사례는 있으나^{6,8} DMDBTDMA에 대한 체계적인 분석결과에 대해서는 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 방사성물질을 용매 추출할 때 발생하는 방사선 분해현상을 연구하기 위하여 DMDBTDMA를 합성하고, 합성한 아미드 추출제 DMDBTDMA를 한국원자력연구원의 방사선 조사시설에서 ⁶⁰Co (95,000 Ci) 감마 방사선원으로 인공적으로 방사선 조사시킨 DMDBTDMA 시료를 대상으로 FT-IR 스펙트럼, GC/MS 및 GC/MS-SIM 방법으로 측정하여 DMDBTDMA

의 잔류농도 분석 및 방사선 분해산물의 종류를 확인과 농도 정량분석 결과에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 DMDBTDMA 합성

본 연구에 사용한 DMDBTDMA는 합성하여 제조한 시약을 사용하였으며, DMDBTDMA 합성은 diethylmalonate와 methylbutylamine을 고압 하에 coupling 반응으로 *N,N'*-dimethyl- *N,N'*-dibutylmalondiamide인 중간화합물을 1단계 합성하고, 2단계 합성에서는 α -위치에 C₁₄H₂₉ 기를 도입하여 얻은 노란색 오일의 DMDBTDMA를 합성하였다.² DMDBTDMA 정제는 용매 tetrahydrofuran을 회전 증발건조기로 완전히 제거한 후 물과 염화메틸렌을 이용하여 DMDBTDMA를 유기층으로 추출한다. 유기층의 잔류 수분을 황산 마그네슘으로 제거한 다음 회전 증발건조기를 사용하여 염화메틸렌을 제거하면 얻은 갈색의 DMDBTDMA 생성물이 얻어진다. 이를 실리카-겔(SiO₂)의 관 크로마토그래피로 정제하면 최종 DMDBTDMA 생성물 얻을 수 있었으며, 이때 수득율은 65% 이었다. 방사선 분해산물 분석용 표준물질로 사용한 tetradecane (99+%), *n*-methylbutylamine (96%), 1-tetradecanol (97%)은 Aldrich시약, *n*-dodecane (>99%)은 Merck 시약을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다.

2.2. DMDBTDMA의 ⁶⁰Co γ 선 조사

DMDBTDMA의 γ (gamma) 방사선 조사는 한국 원자력연구소의 방사선 조사시설에서 조사하였으며, 방사선 조사선원은 ⁶⁰Co (95,000 Ci)을 사용하였다. 조사 조건은 유기재료의 방사선에 대한 일반적으로 피로화되는 문턱값(threshold level)을 고려하여 최대 조사시간과 조사선량을 결정하여 조사하였다. 조사실험은 방사선 분석용기로 사용되는 섬광계수기용 유리용기(scintillation glass vial)에 순수한 DMDBTDMA 20mL 씩을 각각 취한 다음, DMDBTDMA 조사시료에 대한 감마 흡수선량이 1×10³ Gy~3×10⁶ Gy가 되도록 상온의 공기 분위기 상태에서 조사하였다.

2.3. 표준시료의 준비 및 시료의 분석

DMDBTDMA 및 방사선 분해산물 분석에 사용한 화합물의 표준용액 제조방법은 다음과 같다. 합성한 DMDBTDMA 화합물과 시약급 *n*-methylbutylamine, tetradecane, 1-tetradecanol의 표준물질 및 내부 표준물

Table 1. Operating conditions of gas chromatography for the determination of DMBDMDMA

GC	Condition
System	Hewlett-Packard 5890 series II Gas Chromatograph
Analytical column	DB-1HT (15 m×0.32 mm×0.1 μm) capillary
Oven temp.	100°C (1 min. to 350°C (10 min.)), rate : 10°C. min.
Detector	Flame ionization detector (FID)
Injector temp.	250°C
Detector temp.	300°C

Table 2. Operating conditions of gas chromatograph/massspectrometer for the determination of radiolysis products in γ-irradiated DMBDMDMA

GC/MSD	Condition
System	Agilent Technologies 6890N Gas Chromatograph/5973 MSD
Analytical column	HP-1MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) capillary
Oven temp.	100°C (1 min. to 350°C (10 min.)), rate : 10°C.min.
Detector	5973N mass selective detector (MSD)
Injector temp.	250°C
Ionization energy	70 eV
Ionization temp.	200°C
Ionization mode	Electron impact (EI)

질(ISTD)로 시약급 *n*-dodecane을 메탄올에 용해시켜 각각의 농도가 1000 μg/mL인 표준용액을 만들었다. 그리고 100 μg/mL인 표준용액은 1000 μg/mL 표준용액을 메탄올로 희석하여 만들었으며, 내부 표준용액은 1000 μg/mL 표준원액을 그대로 사용하였다. 그리고 검정곡선을 작성하기 위한 표준 검정용액은 이미 만든 100 μg/mL의 표준용액을 0.01, 0.05, 0.5, 2.0, 10.0 μg/mL의 농도범위에서 희석하여 만들고 각각을 2 mL vial에 1000 μg/mL의 내부 표준용액을 2 μL 씩 spike 한 후 최종 부피를 1 mL로 만들어 사용하였다. 검정곡선은 각 검정곡선의 내부 표준물질에 대한 피크 면적 비로 농도 비의 관계를 표시하는 표준 검정곡선을 작성하였다. DMBDMDMA의 방사선 분해산물 중 *n*-methylbutylamine, tetradecane, 1-tetradecanol 함량을 분석하기 위하여, 감마방사선을 조사시킨 DMBDMDMA를 메탄올에 용해시켜 만든 시료에 1000 μg/mL인 내부 표준용액을 2 μL 씩 취하고 최종부피가 1 mL 되도록 만든 다음 GC/MS의 SIM 방법으로 분석하여 크로마토그램의 피크를 측정 후 면적을 구한 다음 표준 검정곡선으로부터 농도를 구하여 함량을 계산하였다.

2.4. 분석기기 및 조건

합성한 DMBDMDMA 물질의 구조분석 및 물성측정에 사용한 기기는 ¹H-NMR spectrometer는 Bruker

AF-400, ¹³C-NMR spectrometer는 Bruker AF-100, FT-IR spectrometer는 Perkin-Elmer 1600 series을 사용하였다. DMBDMDMA 분석에 사용한 기기는 Hewlett Packard 5890 series II gas chromatography와 Agilent technology 사의 6890N GC/Agilent 5973 mass selective detector (MSD), FT-IR Spectrometer는 Bomem Model M-13 series를 사용하였으며, 자세한 GC 및 GC/MS 측정조건은 각각 Table 1 및 Table 2에 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DMBDMDMA 합성물질 확인 및 구조분석²

최종생성물에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 tetramethylsilane (TMS)을 내부 기준물질로 하고 용매를 deuterium chloroform (CDCl₃)으로 하였을 때 0.8-0.95 ppm에서 각각 3개의 수소적분비로 총 9개의 수소가 존재한다는 것을 알 수 있으며, 이는 아미드기의 끝에 있는 두 개의 메틸기와 tetradecyl 기의 끝에 있는 메틸기를 의미하며, 1.1~1.3 ppm에서 출발물질에는 없는 새로운 등근 피크가 나타나는 것으로부터 원하는 생성물이 합성되었음을 알 수 있었다. 여기에서의 수소 적분비는 아미드기의 부틸기에서 한 쌍의 methylene(4개의 수소) 그리고 tetradecyl의 26개 수소가 한꺼번에 나오므로 크고 등근 피크로 측정되었다.

1.4 ppm에서 카르보닐기의 β -위치의 탄소에 있는 두 개의 수소 피크, 2.9-3.0 ppm에서 아미드기의 두 질소에 있는 한 쌍의 메틸기를 나타내며, 3.2-3.5 ppm에서 아미드기의 α -위치에 있는 탄소의 수소 피크임을 확인하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 내부기준물질로 TMS, 용매로 CDCl_3 로 하였을 때, 15 ppm에서 두 개의 메틸기, 20 ppm에서 tetradecyl 기에 의한 피크, 50 ppm에서 카르보닐기의 α 위치의 탄소, 170 ppm에서 아미드 카르보닐기의 탄소 피크를 확인하였다. FT-IR 스펙트럼에서 KBr로 pellet을 만들었을 경우, 1642 cm^{-1} 에서 아미드기에 의한 강한 C=O 신축 피크, 1468 cm^{-1} 과 1088 cm^{-1} 부근의 C-N과 C-C의 신축 피크가 관찰되었다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, 및 FT-IR 스펙트럼을 통하여 합성물질의 구조분석과 합성물질을 확인하였으며, 박막 크로마토그래피와 가스 크로마토그래피로 확인해 본 결과 출발물질과 용매는 없고 순수하게 최종물질만 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 방사선조사에 따른 DMDBTDMA의 IR 스펙트럼 및 잔류농도 분석

DMDBTDMA를 ^{60}Co 감마선을 방사선 흡수선량이 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6\text{ Gy}$ 되도록 조사시킨 다음 FT-IR 스펙트럼 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. DMDBTDMA 고유 특성을 나타내는 1088 cm^{-1} 의 C-C 피크, 1468 cm^{-1} 의 C-N 피크, 1640 cm^{-1} 의 C=O 신축피크 등이 측정되었다. 그리고 3470 cm^{-1} 의 아민영역에서 피크

Table 3. Determination of DMDBTDMA concentration by GC in γ -ray irradiated DMDBTDMA

γ -ray Irradiation, Gy	Concentration of DMDBTDMA, %
0	100.0
1×10^3	99.98
1×10^4	99.95
1×10^5	99.93
1×10^6	95.92
2×10^6	90.38

수가 1개인 2차 아민(secondary amine) 피크는 방사선 조사 DMDBTDMA에서 측정되지 않았던 피크로서 방사선 흡수선량이 증가할수록 피크의 크기도 증가하는 것으로 보아 방사선 분해산물에 의한 피크로 판단된다.

DMDBTDMA를 ^{60}Co (95,000 Ci) 감마선을 방사선 흡수선량이 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6\text{ Gy}$ 되도록 조사시킨 다음 Table 1의 조건에서 GC로 DMDBTDMA 농도 분석한 결과를 Table 3에 수록하였다. 분석결과를 보면 DMDBTDMA의 방사선분해는 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6\text{ Gy}$ 까지는 서서히 진행되다가 $1 \times 10^6\text{ Gy}$ 부터 방사선 조사선량이 증가할수록 DMDBTDMA 오일의 색상은 짙은 황갈색으로 변색되어 DMDBTDMA의 방사선분해가 방사선 조사선량에 비례하여 진행되고 있음을 색상변화에서도 알 수 있었다. 그러나 DMDBTDMA의 방사선 분해산물은 DMDBTDMA와 외형적으로는 균일

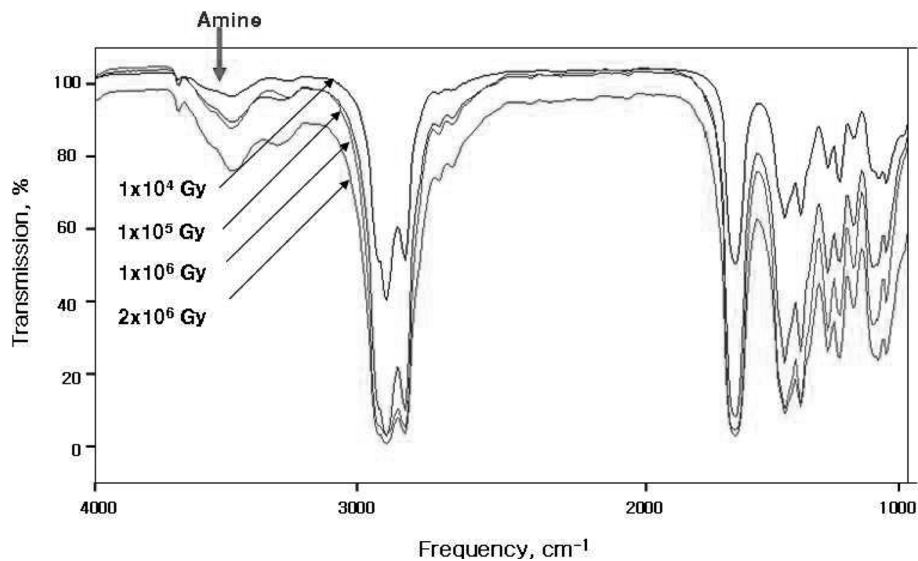


Fig. 1. FT-IR spectra of γ -irradiated DMDBTDMA.

한 액체(homogeneous liquid)를 이루고 있었다. Table 3에 수록한 방사선 흡수선량 변화에 대한 DMBTDMA 정량분석 결과를 보면, 방사선 흡수선량이 증가할수록 DMBTDMA 농도는 감소하였으며, 감소된 DMBTDMA 해당 농도만큼 방사선 분해산물이 생성되는 것으로 보이며, 1×10^6 Gy 이상부터 방사선 분해가 급격히 진행되어 2×10^6 Gy 일 때 DMBTDMA 농도는 약 10% 감소하는 현상을 보였다.

3.3. DMBTDMA 방사선조사 생성물의 GC/MS 스펙트럼 및 예상화합물

1×10^6 Gy로 방사선 조사시킨 DMBTDMA 시료에 대한 GC/MS 스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 주요 방사선 분해산물에 대한 분자량을 기준으로 $C_{14}H_{29}$ 기를 중심으로 대칭적인 분자구조 형태인 DMBTDMA ($C_4H_9NCH_3COCC_{14}H_{29}COCH_3NC_4H_9$: 438.73) 구조로부터 생성 가능한 분해산물을 보면 $C_4H_9(57)$, $C_4H_9NCH_3(86)$, $C_4H_9NCH_3CO(114)$, $C_{14}H_{29}(198)$, $C_4H_9NCH_3COCCONC_4H_9(242)$, $C_{14}H_{29}CONCH_3CC_4H_9(324)$, $OCC_{14}H_{29}CONCH_3CC_4H_9(352)$, $CH_3NOCC_{14}H_{29}CONCH_3CC_4H_9(381)$ 8종 화합물이 예상된다. 그러나 실제로 방사선 조사에 의해 생성되는 분해산물은 단순한 결합의 파괴에 의한 화합물외에도 카르복실산과 알코올과 같은 파생 화합물이 생성되기도 하므로 예상되는 방사선 분해산물에 대해서는 이들 화합물까지도 고려하였다. 그리고 본 실험에서는 분자량이 작은 분해산물은 기체상태로 증발되므로 실

험 대상에서 제외하였으나 휘발성 분해산물을 분석이 필요한 경우에는 GC/MS와 연결이 가능하도록 설계된 기체포집이 가능한 장치를 제작하여 방사선조사를 시켜 분석할 수 있다.

아미드화합물인 DMBTDMA의 방사선분해는 amide 결합이 끊어지면서 2차 아민과 carboxylic acid가 생성되는 것을 비롯한 작용기를 가진 결합이 쉽게 끊어질 것으로 예상된다. FT-IR 스펙트럼 측정결과인 Fig. 1에서 나타난 2차 amine 화합물, 그리고 GC/MS 스펙트럼 측정결과를 근거로 하여 DMBTDMA의 방사선 분해산물을 예상해 보면 Fig. 3과 같이 괄호에 숫자로 표시한 분자량에 따라서 [1]~[4] 결합이 절단된다고 예상할 수 있다.

- [1] $C_4H_9(57) + CH_3NCOCHC_{14}H_{29}COCH_3NC_4H_9(381)$.
- [2] $C_4H_9NCH_3(86) + OCC_{14}H_{29}CONCH_3C_4H_9(352)$.
- [3] $C_4H_9NCH_3CO(114) + C_{14}H_{29}CHCONCH_3C_4H_9(324)$.
- [4] $C_{14}H_{29}(197) + C_4H_9NCH_3COCH_2COCH_3NC_4H_9(241)$.

DMBTDMA 보다 분자량이 작은 diamide 화합물과 monoamide 화합물 그리고 알킬화합물과 alcohol 화합물 등이 생성될 것으로 예상된다. Fig. 1의 FT-IR 스펙트럼에서 관측되는 2차 아민화합물과 Fig. 2의 GC/MS 스펙트럼에서 나타나는 화합물 그리고 Fig. 3의 DMBTDMA 방사선 분해산물에 대한 자료를 바탕으로 예상되는 방사선분해산물에 대한 시약을 구입하여 표준시료를 만든 다음 방사성 조사시킨 DMBTDMA 시료중에 함유되어 있는 실제 분해산

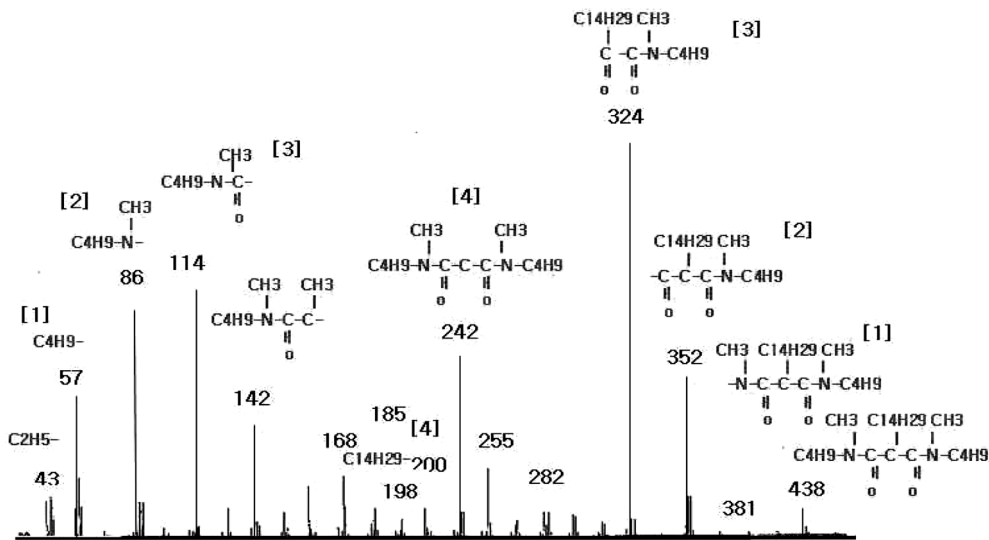


Fig. 2. Mass spectrum of γ -irradiated DMBTDMA (1×10^6 Gy).

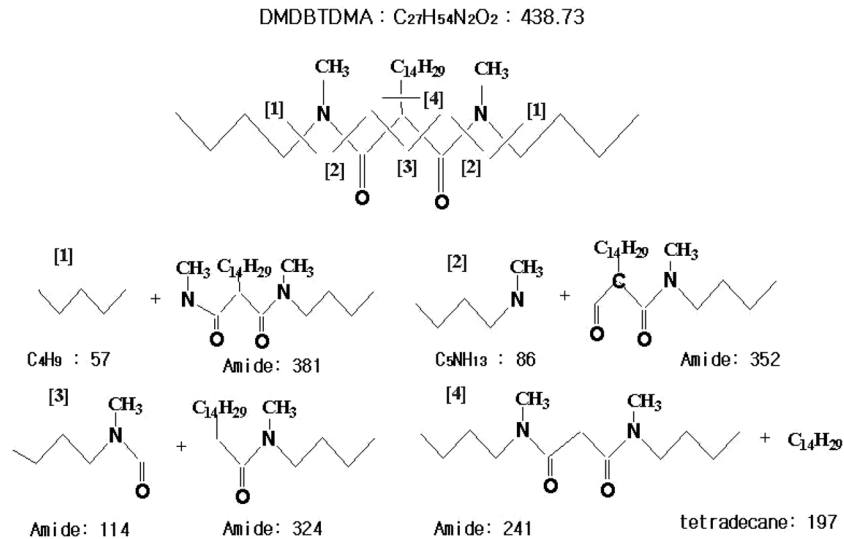


Fig. 3. Schematic diagram of the radiolytic degradation of DMDBTDMA.

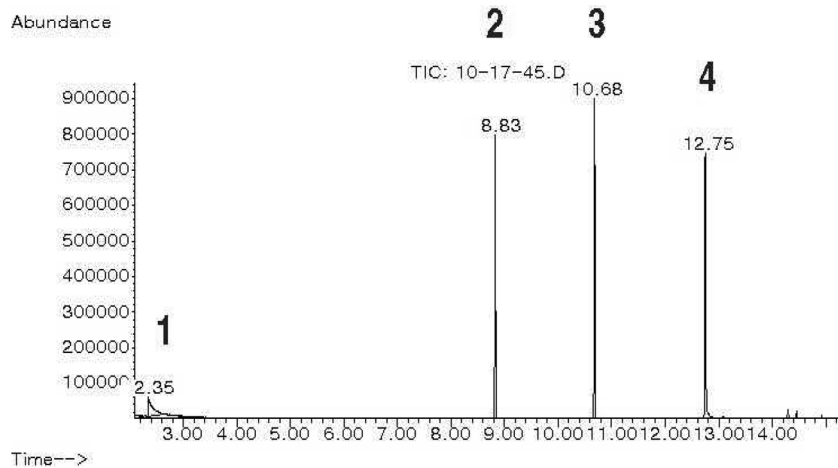


Fig. 4. Total ion chromatogram (TIC) of standards compounds obtained by GC/MS-SIM. (The peak number : 1. *n*-methylbutylamine, 2. *n*-dodecane (ISTD), 3. tetradecane, 4. 1-tetradecanol)

물을 GC/MS-SIM으로 분석하여 확인하는 과정을 요구된다.

3.4. DMDBTDMA의 방사선 분해산물의 정량분석

DMDBTDMA의 방사선 분해산물 분석은 앞에서 언급한 FT-IR 스펙트럼(Fig. 1) 및 GC/MS 스펙트럼(Fig. 2) 측정결과와 예상 생성물(Fig. 3)을 대상으로 구입 가능한 표준물질을 조사하였다. Diamide와 monoamide 화합물에 해당하는 상용시약이 없어 확인할 수 없었으나, 구입 가능한 시약을 표준물질로 사용하고 *n*-dodecane을 내부 표준물질(ISTD)로 사용한 모

의용액에 대하여 HP-1MS 분리관(30 m×0.25 mm×0.25 μm)을 사용하여 GC/MS-SIM으로 확인 실험을 하였다. 2차 아민 화합물인 *n*-methylbutylamine (87.17), 알킬 화합물의 tetradecane (198.40) 및 알코올 화합물의 1-tetradecanol (214.39)의 3종 화합물의 표준시료를 만들어 GC/MS-SIM으로 분석한 총 이온 크로마토그램(TIC) 결과(Fig. 4)와 2×10^6 Gy로 방사선 조사된 DMDBTDMA 시료의 총 이온 크로마토그램 분석결과(Fig. 5)에서 나타난 방사선 분해산물과 일치하므로, 이들 화합물이 방사선 분해산물을 확인할 수 있었다. Fig. 4의 총 이온 크로마토그램(TIC)에서 분리피

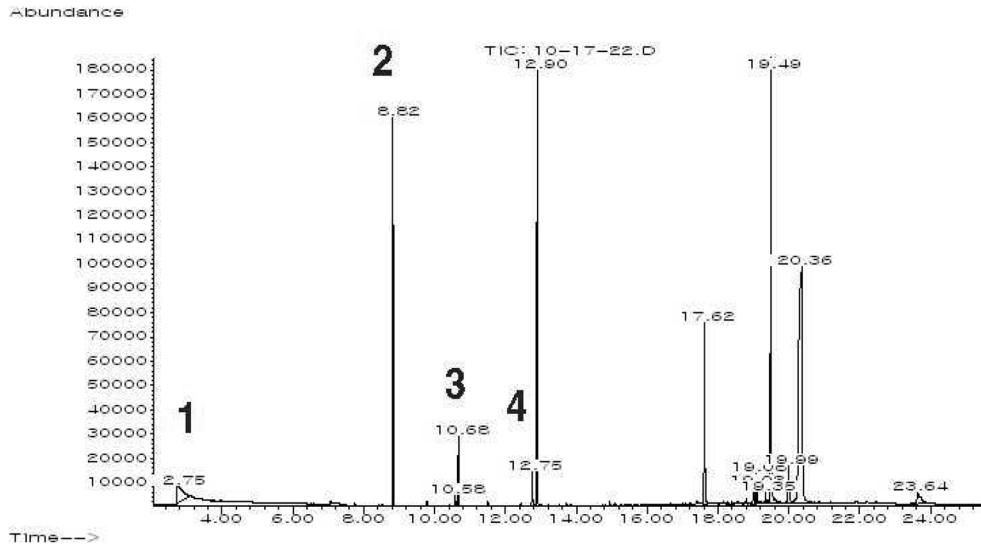


Fig. 5. Total ion chromatogram (TIC) of γ -ray irradiated DMDBTDMA (2×10^6 Gy) obtained by GC/MS-SIM. (The peak number : 1. *n*-methylbutylamine, 2. *n*-dodecane (ISTD), 3. tetradecane, 4. 1-tetradecanol)

Table 4. Radiolytic degradation products concentration of DMDBTDMA analysed by GC/MS-SIM

Irradiation, Gy	<i>n</i> -methylbutylamine (ppm)	tetradecane (ppm)	1-tetradecanol (ppm)
1×10^4	N.D	30	1610
1×10^5	8090	330	1670
1×10^6	1540	660	1900
2×10^6	3080	740	1460
3×10^6	14960	820	2120

크가 검출되는 시간을 보면, *n*-methylbutylamine은 2.35분에서 검출되었고 tetradecane은 10.68분, 그리고 1-tetradecanol은 12.75분에서 검출되었으며 내부표준 물질인 *n*-dodecane는 8.83분에서 검출되었다. 방사선 흡수선량이 1×10^4 Gy, 1×10^5 Gy, 1×10^6 Gy, 2×10^6 Gy 및 3×10^6 Gy 되도록 방사선을 조사시켜 만든 DMDBTDMA 시료를 HP-1MS 분리관(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)을 사용하여 GC/MS-SIM 방법으로 감마선 흡수선량에 따른 5개 시료에 대한 분석결과를 Table 4에 수록하였다. Table 4를 보면, 3가지 방사선 분해산물중 tetradecane은 방사선 흡수선량에 비례하여 tetradecane 농도가증가하는 상관관계를 보였으나(Fig. 6), *n*-methylbutylamine과 tetradecanol은 방사선 흡수선량과의 상관관계에 대한 명확한 해석이 불가능하였다. 일반적으로 지방족 화합물이 방향족 또는 작용기를 가진 화합물보다 안정하다고 알려져 있으며, 이와 같은 현

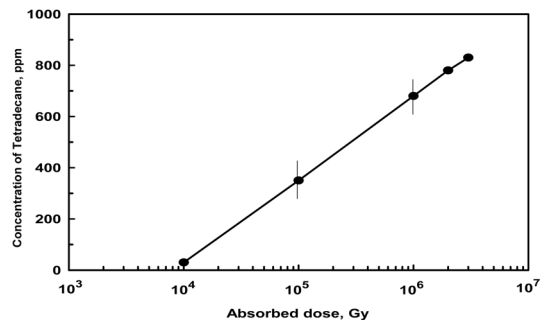


Fig. 6. Correlation of tetradecane concentration and absorbed dose level of γ -irradiated DMDBTDMA.

상이 발생하는 원인으로는 DMDBTDMA의 방사선 조사에 의해 1차로 생성된 방사선 분해산물이 지속적인 방사선 조사에 의하여 다시 분해되어 2차 방사선 분해산물이 생성될 가능성을 가정해 볼 수 있다. 그리고 tetradecane의 구조를 보면 지방족 화합물의 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{-CH}_3$ 구조로서 C-C 결합과 C-H 결합으로 구성되어 있으며 방사선에 의해 C-C 결합 절단(bond cleavage)이 될 확률이 동일하므로 방사선 분해산물이 탄소수에 따른 화합물별 농도가 동일하게 생성될 수 있다. 그러나 *n*-methylbutylamine과 tetradecanol의 구조는 각각 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_3$ 와 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}(\text{OH})$ 로서 $\text{H}_2\text{C-CH}_2$, $\text{H}_3\text{C-CH}_2$, $\text{H}_2\text{C-N}$, $\text{H}_3\text{C-N}$ 및 $\text{H}_2\text{C-OH}$ 결합으로 되어있다. 따라서 각 결합세기 및 결합절단 특성이 다르므로 그에 따른 결합절단 확률이 다른 특성이

예상된다. 이와같은 유사한 사례를 보면 tributyl Phosphate (TBP)에 대한 방사선분해 실험 결과 생성되는 butyl alcohol의 경우, 조사 대상물질인 TBP에서 방사선에 의한 O-P 결합절단 보다 생성되는 분해산물인 butyl alcohol의 C-O 결합의 방사선에 의한 절단이 더 잘 되므로 butyl alcohol의 생성량이 낮다고 Wagner 등¹⁴이 설명하고 있다. 그리고 방사선 분해산물의 생성량이 방사선 흡수선량에 비례하지 않는 이유를 설명해 주는 또 다른 보고된 사례를 보면 tributyl Phosphate (TBP)에 대한 방사선분해 실험 결과인 참고 문헌 14의 Table 2를 보면 방사선 선량이 0.67 WhL^{-1} 에서 14 WhL^{-1} 로 증가하였을 때 방사선 분해 산물인 총 산(total acid)의 생성율의 지표가 될 수 있는 G 값 (radiation reaction yield, molecules/100 eV)이 3.79에서 2.63으로 감소되는 현상을 보이고 있다. 그리고 Dibutyl Phosphate (HDBP)와 monobutyl Phosphate (H_2MBP)의 대한(HDBP+ H_2MBP)의 경우 방사선 선량이 62 WhL^{-1} 에서 124 WhL^{-1} 로 증가하였을 때, G 값은 2.85에서 2.58로 약간 감소하였다. 그리고 방사선 분해산물중 *n*-methylbutylamine과 1-tetradecanol 농도와 방사선 흡수선량과의 상관관계를 규명하기 위해서는 *n*-methylbutylamine과 tetradecane에 대한 감마 방사선분해 반응 메카니즘(γ -radiolysis reaction mechanism) 연구를 통하여 2차 방사선 분해 현상을 포함한 보다 명확한 해석이 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

고준위 방사성 액체폐기물의 용매추출 처리공정에서 사용되는 추출제가 방사성폐기물 자체에서 방출되는 방사선에 의해 발생되는 방사선분해(radiolysis) 현상을 연구하기 위하여 추출제 DMBTDMA를 합성하고, ^{60}Co (95,000 Ci) 감마 방사선의 흡수선량이 $1 \times 10^3 \text{ Gy} \sim 3 \times 10^6 \text{ Gy}$ 되도록 인공 조사시킨 DMBTDMA 추출제의 잔류농도 및 방사선 분해산물의 화합물을 확인하고 정량 분석하였다. DMBTDMA의 잔류농도를 GC로 분석한 결과 방사선 흡수선량이 $2 \times 10^6 \text{ Gy}$ 일 때 DMBTDMA 잔류농도는 90.4%로 분석되었으며, 감마 방사선 흡수선량이 증가할수록 DMBTDMA 잔류농도는 감소하였다. 그리고 DMBTDMA의 방사선 분해산물을 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼, GC/MS 스펙트럼 측정 및 GC/MS-SIM 측정결과, *n*-methylbutylamine, tetradecane 및 1-tetradecanol의 3개 화합물이 확인되었다. 방사선 분해산물로 확인된 3개

화합물에 대한 표준물질과 내부 표준물질로 *n*-dodecane를 사용하여 만든 모의시료와 방사선 조사 DMBTDMA 시료에 내부 표준물질(*n*-dodecane) 첨가하여 만든 시료에 대하여 HP-IMS 분리관 ($30 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)을 사용하여 GC/MS-SIM 방법으로 정량 분석하였다. 총 이온 크로마토그램에서 나타난 머무름 거동, 분리도와 해상도 측면에서 만족스런 결과를 얻었으며, *n*-methylbutylamine, *n*-dodecane, tetradecane 및 1-tetradecanol 각각의 성분별 피크가 나타나는 시간은 2.35분, 8.83분, 10.68분 그리고 12.75분으로 전체적인 분리시간은 약 17분 소요되었다. 방사선 분해산물중 tetradecane 화합물은 방사선 흡수선량에 비례하여 tetradecane 농도가 증가하는 상관관계를 보여주고 있다.

참고문헌

1. D. Lelievre, H. Boussier, J. P. Grouiller and R. P. Bush, Perspectives and cost of partitioning and transmutation of long-lived radionuclides, EUR-17458 (1996).
2. 이일희 외, “방사화학분리기술 개발”, KAERI/RR-2709/2006, 한국원자력연구소 (2007).
3. C. Cuillerdier, C. Musikas and L. Nigond, *Sep. Sci. and Tech.* **28**(1-3), 155-175(1993).
4. G. Thiollet and C. Musikas, *Sol. Extr. and Ion Exch.*, **7**(5), 813-827(1989).
5. L. Natrajan, M. Mazzanti, L. Karmazin, J. P. Bezombes, C. Gateau and J. Pecaut, N-donor ligands for selective Actinide(+3) and Lanthanide(+3) complexation, *ACTINIDE 2005*, 2P 26, Manchester, UK (2005).
6. C. Madic, F. Testard, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, B. Christiansen, M. Ferrando, A. Facchini, A. Geist, G. Modolo, A. Gonzales-espartero and J. De Mendoza, New solvent extraction Processes for minor actinides, Final Report, CEA-R-6066 (2004).
7. Y. Sugo, Y. Sasaki and S. Tachimori, *Radiochim Acta*, **90**, 161-165(2002).
8. C. Cuillerdier, C. Musikas, P. Hoel, L. Nigond and X. Vitart, *Sep. Sci. and Tech.* **26**(9), 1229-1244(1991).
9. G. M. Gasparini and G. Grossi, *Sol. Extr. and Ion Exch.*, **4**(6), 1223-1271(1986).
10. P. B. Ruikar, M. S. Nagar, M. S. Subramanian, K. K. Gupta, N. Varadarajan and R.R. Singh, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **201**(2), 125-134(1995).

11. P. B. Ruikar, M. S. Nagar and M. S. Subramanian, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **159**(1), 167-173(1992).
12. P. B. Ruikar, M. S. Nagar and M. S. Subramanian, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **176**(2), 103-111(1993).
13. F. Delavente, J. M. Guillot, O. Thomas, L. Berthon and A. Nicol, *J. Anal. Applied Pyrolysis*, **58-59**, 589-603(2001).
14. Wallace, W. Schulz, James, D. Navratil and Andrea, E. Talbot, "Science and Technology of Tributyl Phosphate". Vol. 1, page 236-239, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A. (1984).