

Determination of Radiolysis Products of DHOA by GC/MS

GC/MS를 이용한 DHOA의 방사선 분해생성물 분석

Han-Beom Yang¹⁾, Eil-Hee Lee, Jae-Kwan Lim, Dong-Yong Chung,
Kwang-Wook Kim and Jong-Seung Kim*

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

*Korea University, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-701

양한범¹⁾, 이일희, 임재관, 정동용, 김광욱, 김종승*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

*고려대학교, 서울특별시 성북구 안암동 5가

(Received August 20, 2008 / Revised October 08, 2008 / Approved October 21, 2008)

Abstract

Dihexyloctanamide(DHOA) was used as an extractant or phase modifier with the diamide extractants in a solvent extraction process for a radioactive liquid waste treatment. The degradation compounds of the DHOA extractant, irradiated with ⁶⁰Co gamma ray, were octanoic acid and dihexylamine which are identified by a Fourier transform infrared(FT-IR) and gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS) analysis, and determined by the GC/MS with selected ion monitoring(SIM) mode. Retention behavior of octanoic acid, tridecane (internal standard) and dihexylamine in total ion chromatogram (TIC) were 8.65 min., 9.79 min., and 10.27 min., respectively. With increasing the absorbed dose of the γ -ray irradiated DHOA, the concentration of octanoic acid was decreased and that of dihexylamine was increased.

Key words : DHOA, Radiolysis, Dihexylamine, Octanoic acid, GC/MS.

요약

방사성 액체폐기물에 함유되어 있는 우라늄의 추출제 또는 아마이드 (amide) 화합물 추출제를 사용한 용매추출계에서 제 3상 생성 방지제로 사용되는 dihexyloctanamide(DHOA)을 합성하고, 이를 ⁶⁰Co 감마 방사선으로 조사시킬 때 생성된 방사선 분해생성물 (radiolysis product)을 정량 분석하였다. 방사선 조사된 DHOA에 대한 FT-IR 스펙트럼과 방사선 분해생성물에 대한 GC/MS 스펙트럼 그리고 GC/MS-SIM 방법으로 측정된 결과를 근거로 octanoic acid와 dihexylamine 2종의 방사선 분해생성물의 존재를 확인하였으며, 이들 2종 화합물의 표준 시약과 tridecane을 내부표준물질(ISTD)로 사용하여 GC/MS-SIM 방법으로 정량 분석하였다. 방사선 분해생성물에 대한 총 이온 크로마토그램에서 나타난 머무름 거동, 분리도 및 해상도에서 정량 분석할 수 있는 결과를 얻었으며, 총 이온 크로마토그램에서 분리피크가 나타나는 시간은 octanoic acid는 8.65분, tridecane은 9.79분 그리고 dihexylamine은 10.27분 이었다. 그리고 DHOA의 방사선 흡수선량이 증가할수록 octanoic acid의 농도

1) Corresponding Author. E-mail : nhbyang@kaeri.re.kr

는 감소하였으며, dihexylamine의 농도는 증가하였다.

중심단어 : DHOA, 방사선 분해, Dihexylamine, Octanoic acid, GC/MS

I. 서론

DHOA는 방사성 액체폐기물의 처리를 비롯한 악티늄족 금속원소의 용매추출제로 사용되고 있으며 [1-4], 산화가 +3가의 악티늄족 원소와 란타넘족 원소의 분리, 회수에 사용되는 dimethyldibutyltetradecylmalonamide(DMDBTDMA) 및 N, N-tetraoctyldiglycolamide (TODGA)와 같은 diamide 계열 추출제의 제 3상 생성을 방지하기 위한 상 보조제 (phase modifier)로도 사용되고 있다. [5-7] 방사능 준위가 높은 방사성 액체폐기물에 사용되는 유기추출제 [8-9]를 비롯한 DHOA 경우, 방사성 액체폐기물이 자체적으로 방출하는 방사선에 의한 방사선 분해 (radiolysis) 현상이 발생되므로 DHOA의 농도는 감소되는 반면에 새로운 여러 가지 성분의 방사선 분해생성물이 생성되게 된다. 이로 인해 DHOA의 효율이 저하되는 부작용이 발생한다. 그러므로 방사선 분위기하에서 사용되는 DHOA의 방사선에 대한 방사 화학적 특성시험 관련 DHOA 및 방사선 분해생성물에 대한 정량적인 분석이 요구된다.

지금까지 발표된 아미드화합물의 방사선 분해생성물에 대한 자료는 Ruikar 등이 방사선 조사시킨 아미드 화합물에 대한 적외선 분광법에 의한 연구[10-11], Gasparini 등이 수행한 octanamide의 전위차적정과 방사선 분해에 의한 octanamide 농도의 GC 분석 [12], Suga가 발표한 diamide 화합물인 TODGA에 대한 방사선 분해생성물에 대한 연구 [13], Cuillerdier 등이 수행한 diamide 추출제의 가수분해 및 방사선분해에 의한 ¹³C-nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR)을 이용한 메카니즘 연구[14], Wimer의 전위차적정에 의한 아미드 분석[15], Delavente 등이 보고한 아미드 화합물의 GC/MS, GC/FT-IR에 의한 열적 산화물의 분석 등이 있다[16]. 이상의 발표 논문들은 DHOA 또는 DHOA 유사한 아미드 계열 화합물의 방사선 분해산물에 대한 단편적인 분석결과에 대한 발표사례들로서, DHOA의 방사선 분해생성물인 octanoic acid와 dihexylamine에 대한 분석결과에 대해서는 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 합성 화합물인 DHOA를 한국원자력연구원의 방사선 조사시설에서 ⁶⁰Co (95,000 Ci) 감마 방사선원으로 방사선 조사 시켜 생성된 방사선 분해생성물을 FT-IR 스펙트럼 및 GC/MS로 확인하고 GC/MS-SIM 방법으로 정량 분석한 결과에 대하여 논하였다.

II. 실험

가. DHOA 합성 및 표준시약

본 연구에 사용한 DHOA는 Fig. 1과 같은 방법으로 합성하였다 [17]. DHOA 합성은 octanoic acid에 과량의 SOCl₂(thionyl chloride)를 넣고 용매로 디클로로메탄을 사용하여 반응온도 0~10℃에서 반응시켜 octanoyl chloride를 1차로 합성한다. 반응용기에 1차 합성된 octanoyl chloride를 넣고 dihexylamine을 첨가한 후 디클로로메탄을 사용하여 반응 온도 0~10℃에서 약 24시간 반응시키면 dihexyloctanamide (DHOA)가 합성된다. 회전 증발건조기로 디클로로메탄을 증발시키면 불순물이 함유된 DHOA만 남는다. DHOA 정제는 5% HCl과 디클로로메탄을 각각 100mL씩 넣고 DHOA를 유기층으로 추출한 다음 유기층에 잔존하는 수분을 무수 황산마그네슘으로 제거한다. 침전된 무수 황산마그네슘을 여과하여 제거한 다음 회전증발건조기로 디클로로메탄 용매를 제거하고 관 크로마토그래피를 이용하여 정제하면 투명한 노란색의 오일의 순수한 DHOA를 얻을 수 있었으며, 이때 수득율은 약 70% 되었다[17]. 그리고 방사선 분해생성물의 분석용 표준물질로 사용한 octanoic acid (99.5+%), dihexylamine (97%), tridecane (99+%)은 Aldrich사의 특급시약을 구입하여 정제하지 않고 직접 사용하였다.

나. DHOA의 ⁶⁰Co γ-선 조사

DHOA의 γ(gamma) 방사선 조사는 한국 원자력연구원의 방사선 조사시설에서 상온의 공기 분위기 상태에서 조사하였으며, 방사선 조사선원은 ⁶⁰Co (95,000 Ci)을 사용하였다. 조

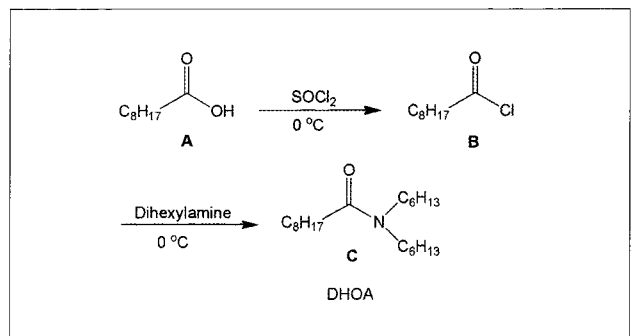


Fig. 1. Synthesis of the DHOA (N,N-dihexyloctanamide).

사조건은 유기재료의 방사선에 대한 일반적으로 피로화 되는 문턱값(threshold level)을 고려하여 최대 조사시간과 조사선량을 결정하여 조사하였다. 조사실험은 방사선 분석용기로 사용되는 섬광계수기용 유리용기(scintillation glass vial)에 순수한 DHOA 20mL 씩을 각각 취한 다음, DHOA 조사시료에 대한 감마 흡수선량이 $1 \times 10^3 \text{ Gy} \sim 2 \times 10^6 \text{ Gy}$ (Gray)가 되도록 조사하였다.

다. 표준시료의 준비 및 분석

DHOA 및 방사선 분해생성물 분석에 사용한 화합물의 표준용액은 다음과 같이 제조하였다. 합성한 DHOA 화합물과 시약급의 octanoic acid와 dihexylamine의 표준물질 및 내부 표준물질(ISTD)로 시약급 tridecane을 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 농도로 희석하여 만들고 각각 2mL vial에 1000 µg/mL의 내부 표준용액을 2 µL 씩 spike 한 후 최종 부피를 1mL로 만들어 사용하였다. 검정곡선은 각 검정곡선의 내부 표준물질에 대한 피크 면적 비 (ratio)와 농도 비의 상관관계를 표시하는 표준 검정곡선을 작성하였다. DHOA의 방사선 분해생성물 중 octanoic acid와 dihexylamine 함량을 분석하기 위하여, 감마방사선을 조사시킨 DHOA를 메탄올에 용해시켜 만든 시료에 1000 µg/mL인 내부 표준용액을 2µL 씩 취하고 최종부피가 1mL 되도록 만든 다음 GC/MS의 SIM 방법으로 분석하여 크로마토그램의 피크를 측정 후 면적을 구한 다음 표준 검정곡선으로부터 농도를 구하여 함량을 계산하였다.

라. 분석기기 및 조건

합성한 DHOA 물질의 구조분석 및 물성측정에 사용한 기기는 1H-NMR spectrometer는 Bruker AF-400, 13C-NMR spectrometer는 Bruker AF-100, FT-IR spectrometer는

Perkin-Elmer 1600 series를 사용하였다. DHOA 분석에 사용한 기기는 Hewlett Packard 5890 series II gas chromatograph와 Agilent technology 사의 6890N GC/5973 MSD, FT-IR Spectrometer는 Bomem Model M-13 series를 사용하였으며, 자세한 GC 및 GC/MS 측정조건은 각각 Table 1 및 Table 2와 같다.

III. 결과 및 고찰

가. DHOA 합성 및 구조분석

최종생성물에 대한 Fig. 2의 수소 핵자기공명 (1H-NMR) 스펙트럼에서는 tetramethyl silane(TMS)을 내부 기준물질로 하고, 용매를 deuterium chloroform (CDCl3)으로 하였을 때 3.38-3.14 ppm에서 OCNC2H4의 4개의 수소가 존재한다는 것을 알 수 있으며, 2.39-2.21 ppm에서 CH2CO의 2개의 수소, 1.71-1.23 ppm에서 26개의 수소, 0.98-0.81 ppm에서 CH2CH3의 9개의 수소가 존재한다는 것을 알 수 있었다. Fig. 3의 탄소 핵자기공명 (13C-NMR) 스펙트럼에서는 내부기준물질로 TMS, 용매로 CDCl3로 하였을 때, 172.9 ppm에서 NC=O의 탄소 피크, 47.8 ppm에서 C-N에 의한 탄소 피크, 그리고

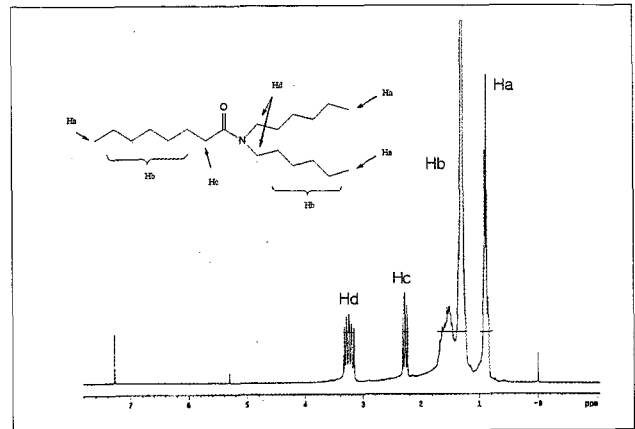


Fig. 2. 1H-NMR spectrum of DHOA.

Table 2. Operating condition of gas chromatograph/mass spectrometer for the determination of radiolysis products in γ-irradiated DHOA

GC/MSD	Condition
System	Agilent Technologies 6890N Gas Chromatograph/5913 Mass Selective Detector
Analytical column	HP-1MS (30 m x 0.25 mm x 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)

Table 1. Operating condition of gas chromatograph for the determination of DHOA

GC	Condition
System	Hewlett-Packard 5890 series II Gas Chromatograph
Analytical column	DB-1HT (15 m x 0.32 mm x 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

32.5, 32.2, 32.1, 29.5, 29.3, 27.4, 26.3, 23.1, 14.0 ppm에서 탄소 피크를 확인하였다. 또한 질량스펙트럼을 측정된 결과 m/z (M+) 311.0으로 DHOA의 분자량 계산값 311.55와 일치하였다. 따라서 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 및 질량 스펙트럼을 통하여 DHOA의 구조와 합성물질을 확인할 수 있었다.[17]

나. 방사선조사에 따른 DHOA의 IR 스펙트럼 및 농도 분석

방사선 흡수선량이 1×10⁶ Gy 되도록 ⁶⁰Co 감마선을 조사시킨 DHOA와 방사선을 조사시키지 않은 DHOA에 대한 FT-IR 스펙트럼 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. DHOA 고유 특성을 나타내는 1088 cm⁻¹의 C-C 피크, 1468 cm⁻¹의 C-N 피크, 1640 cm⁻¹의 C=O 신축피크 등이 측정되었다. 그리고 3470 cm⁻¹의 아민 영역에서 피크 수가 1개인 2차 아민 (secondary amine) 피크는 방사선을 조사시키지 않은 DHOA에서 측정되지 않았던 피크로서 DHOA가 방사선조사에 의해 방사선 분해 (radiolysis) 현상으로 생성된 방사선 분해생성물에 의한 피크로 판단된다.

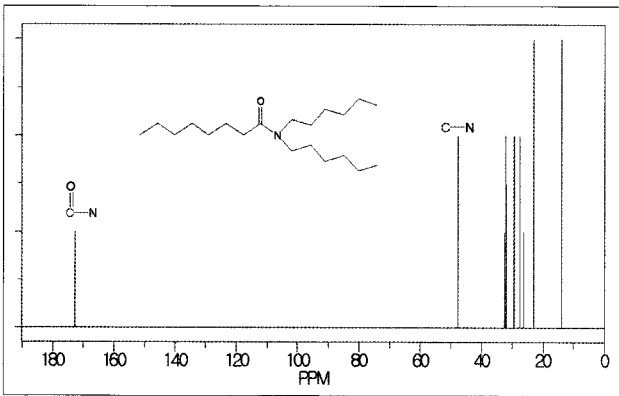


Fig. 3. ¹³C-NMR spectrum of DHOA.

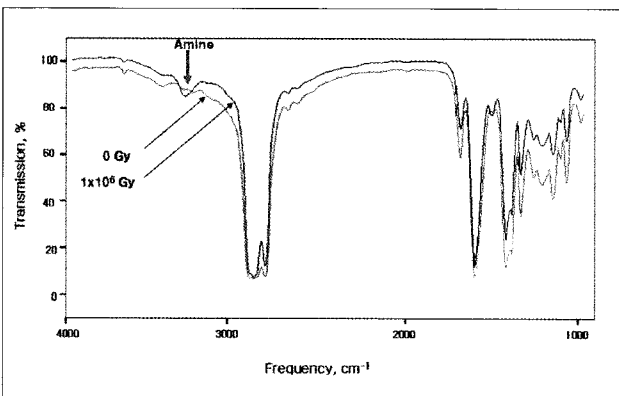


Fig. 4. FT-IR spectra of γ -irradiated DHOA.

다. DHOA 방사선 분해생성물의 GC/MS 스펙트럼 및 예상화합물

1×10⁶ Gy로 방사선 조사시킨 DHOA 시료에 대한 GC/MS 스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. GC/MS 스펙트럼에서 나타난 주요 방사선 분해생성물에 대한 분자량(숫자로 표기)에 해당되는 생성 가능한 방사선 분해생성물은 DHOA[CH₃(CH₂)₄CH₂CH₂CON [CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃]₂ : FW311] 화합물의 구조를 근거로 예상해 보면, [(CH₂)₄:FW43], [CH₃(CH₂)₃CH₂:FW71], [CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃:FW85], [C₇H₁₅:FW99], [C₇H₁₅C:FW114], [CH₃(CH₂)₅CH₂CO:FW127], [CONCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃:FW155], [N[CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃]₂:FW184], [CON[CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃]₂:FW212] 화합물이 생성될 수 있다고 가정할 수 있다. 그러나 실제적으로 방사선 조사에 의해 생성되는 분해생성물은 단순한 결합의 파괴에 의한 화합물외에도 카르복실산과 알코올과 같은 파생 화합물이 생성되기도 하므로 예상되는 방사선 분해생성물에 대해서는 이들 화합물까지도 실험하였다. 그리고 본 실험에서는 분자량이 작은 분해생성물은 기체 상태로 증발되므로 실험 대상에서 제외하였다.

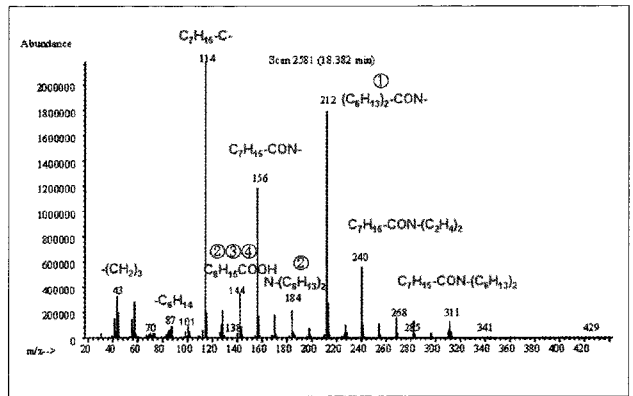


Fig. 5. GC/MS spectrum of γ -irradiated DHOA (1 × 10⁶ Gy).

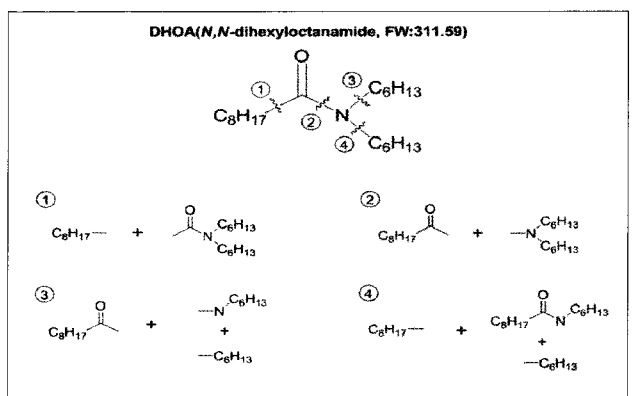


Fig. 6. Schematic diagram of the radiolysis degradation of DHOA.

DHOA의 방사선분해는 아마이드 결합이 끊어지면서 2차 아민과 carboxylic acid가 생성되는 것을 비롯한 작용기를 가진 결합이 쉽게 끊어질 것으로 예상된다. FT-IR 스펙트럼 측정결과인 Fig. 4에서 나타난 2차 amine 화합물, 그리고 Fig. 5의 GC/MS 스펙트럼에서 나타나는 화합물들을 근거로 하여 DHOA의 방사선 분해생성물을 예상해 보면 Fig. 6과 같이 괄호에 숫자로 표시한 분자량에 따라서 ①~④와 같이 화학 결합이 절단 (bond cleavage) 된다고 예상할 수 있다.

- ① $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2:\text{FW}99]$
+ $[\text{CON}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2:\text{FW}212]$,
- ② $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CO}:\text{FW}127]+[\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$
: $\text{FW}184]$,
- ③ $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CO}:\text{FW}127]+[\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
: $\text{FW}99]+[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3:\text{FW}85]$,
- ④ $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2:\text{FW}71]+[\text{CONCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
: $\text{FW}155]+[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3:\text{FW}85]$,

DHOA 보다 분자량이 작은 아마이드 화합물, 알킬화합물, alcohol 화합물, 카르복실산 화합물 등이 생성될 것으로 예측된다. 이상의 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6의 자료를 바탕으로 예상되는 방사선 분해생성물에 대한 시약을 구입하여 표준시료를 만든 다음 방사선 조사시킨 DHOA에 함유되어 있는 방사선 분해생성물을 GC/MS-SIM으로 분석하였다.

라. 방사선 조사 DHOA 시료의 농도 분석

Table 3은 DHOA를 ⁶⁰Co (95,000 Ci) 감마선을 방사선흡수 선량이 1×10³~2×10⁶ Gy 되도록 조사시킨 다음 Table 1의 조건에서 GC로 DHOA의 농도를 분석한 결과이다. DHOA의 방사선분해는 1×10³~1×10⁶ Gy까지는 서서히 진행되다가 방사선 조사선량이 증가할수록 2×10⁶ Gy에서는 DHOA 오일의 색상은 황갈색으로 변색되어 DHOA의 방사선분해가 방사선 조사선량에 비례하여 진행되고 있음을 색상변화에서도 알 수 있었다. 그러나 DHOA의 방사선 분해생성물은 DHOA와 외형적으로는 균일한 액체 (homogeneous liquid)를 이루고 있었다. 그리고 방사선 흡수선량이 증가할수록 DHOA 농

Table 3. DHOA concentration on absorbed dose irradiated γ -ray analyzed by GC

γ -ray Irradiation, Gy	DHOA, %
0	100.0
1x10 ³	99.72
1x10 ⁴	99.69
1x10 ⁵	99.60
1x10 ⁶	92.99

도는 감소하였으며, 감소된 DHOA 해당 농도만큼 방사선 분해생성물이 생성되는 것으로 보이며, 1×10⁶ Gy 이상부터 방사선분해가 급격히 진행되어 2×10⁶ Gy 일 때 DHOA 농도는 약 7% 감소하는 현상을 보였다.

마. DHOA의 방사선 분해생성물의 정량분석

DHOA의 방사선 분해생성물 분석은 앞에서 언급한 FT-IR 스펙트럼 (Fig. 4) 및 GC/MS 스펙트럼(Fig. 5) 측정결과와 예상 생성물(Fig. 6)을 대상으로 구입 가능한 표준물질을 조사하였다. 아마이드 화합물에 해당하는 상용시약이 없어 확인할 수 없었으나, 구입 가능한 시약을 표준물질로 사용하고 tridecane을 내부 표준물질(ISTD)로 사용한 모의용액에 대하여 HP-1MS 분리관 (30m×0.25mm×0.25 μ m)을 사용하여 GC/MS-SIM으로 확인 실험을 하였다. 2차 아민 화합물인 dihexylamine (FW;185)과 카르복실 화합물의 octanoic acid(FW;144)의 2종 화합물의 표준시료를 만들어 GC/MS-SIM으로 분석한 총 이온 크로마토그램(TIC) 결과(Fig. 7)와 1×10⁶ Gy로 방사선 조사된 DHOA 시료의 총 이온 크로마토그램 분석결과(Fig. 8)에서 나타난 방사선 분해생성물과 일치하므로, 이들 화합물이 방사선 분해생성물임을 확인할 수 있었다. Fig. 7과 Fig. 8의 총 이온 크로마토그램(TIC)에서 분리피크가 검출되는 시간을 보면, octanoic acid는 8.65분 그리고 dihexylamine은 10.27분에서 검출되었으며 내부표준물질(ISTD)인 tridecane은 9.79

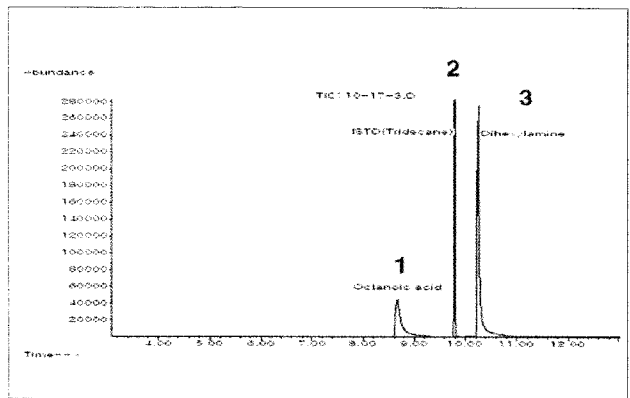


Fig. 7. Total ion chromatogram(TIC) of standard compounds of DHOA radiolysis products.(Peak No: 1.Octanoic acid, 2.Tridecane(ISTD), 3.Dihexylamine) .

Table 4. Concentration of radiolysis degradation products of DHOA analysed by GC/MS-SIM

Irradiation (Gy)	Irradiation (Gy)	octanoic acid (ppm)
1x10 ⁴	600	5630
1x10 ⁵	590	5600
1x10 ⁶	930	2500
2x10 ⁶	3215	1450

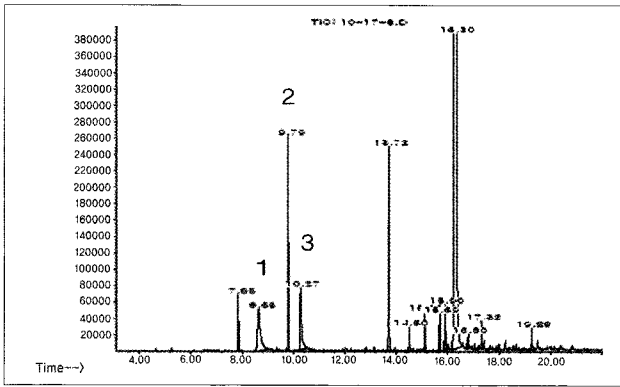


Fig. 8. Total ion chromatogram (TIC) of γ -ray irradiated DHOA (at 1×10^6 Gy). (Peak No : 1. Octanoic acid, 2. Tridecane (ISTD), 3. Dihexylamine).

분에서 검출되었다. Dihexylamine과 octanoic acid의 생성 경로를 유추해 보면 Fig. 6의 ②에 해당하는 경우로서 DHOA가 방사선 분해되어 dihexylamine과 octanoic acid가 생성되는 과정에서 생성되었다고 판단된다. Table 4는 방사선 흡수선량이 1×10^4 Gy, 1×10^5 Gy, 1×10^6 Gy 및 2×10^6 Gy 되도록 방사선을 조사시켜 만든 DHOA 시료를 HP-1MS 분리관(30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)을 사용하여 GC/MS-SIM 방법으로 방사선 흡수선량에 따른 4개 시료에 대한 분석결과이다. 방사선 분해생성물 중 dihexylamine 농도는 방사선 흡수선량이 증가할수록 증가하는 반면에, octanoic acid의 농도는 감소하는 현상을 보이고 있다. 이와 같이 방사선 흡수선량 변화에 대하여 dihexylamine 농도와 octanoic acid 농도 변화가 서로 상반되는 현상을 보이는 원인으로부터 다음과 같은 해석이 가능하다. DHOA가 방사선 분해에 의하여 생성되는 dihexylamine과 octanoic acid 농도는 방사선 흡수선량이 증가할수록 증가할 것으로 생각된다. 그러나 1차 방사선 분해로 생성된 dihexylamine과 octanoic acid 화합물의 계속되는 방사선 조사에 의하여 2차 방사선 분해가 발생하는 과정에서 방사선에 대한 내방사성이 octanoic acid의 카르복실 작용기 보다는 dihexylamine의 아미드 작용기가 더 크다고 판단된다. 따라서 방사선 흡수선량이 1×10^5 Gy 이상 영역에서 octanoic acid 경우는 octanoic acid 생성량 보다 2차 방사선 분해에 감소되는 양이 크게 증가하므로 전체적인 octanoic acid 농도는 감소하였으며, dihexylamine의 경우 dihexylamine 생성량이 2차 방사선 분해에 감소되는 양 보다 더 크게 증가하므로 전체적인 dihexylamine 농도는 증가하였다고 판단된다. 그러나 명확한 해석을 위해서는 2차 방사선 분해현상뿐만 아니라 여러 원인에 의한 가능성도 고려한 방사선 분해 현상에 대한 연구가 추가로 요구된다.

IV. 결론

감마 방사선 ^{60}Co (95,000 Ci)으로 감마선 흡수선량이 1×10^3 Gy \sim 2×10^6 Gy 되도록 인공 조사시킨 DHOA의 농도를 GC로 분석하고, DHOA의 방사선 분해생성물 분석을 위하여 FT-IR 스펙트럼 및 GC/MS 스펙트럼 측정하였다. 그리고 생성 가능한 방사선 분해생성물에 대한 예상 생성물을 예측하여 방사선 분해생성물인 octanoic acid와 dihexylamine을 선정한 후 이들 방사선 분해생성물을 분석하는 새로운 분석기법을 사용하였다. 정량분석은 내부 표준물질로 tridecane을 사용하여 HP-1MS 분리관 (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)을 사용하여 GC/MS-SIM 방법으로 분석하였다. 총 이온 크로마토그램에서 나타난 머무름 거동, 분리도와 해상도 측면에서 정량 분석할 수 있는 결과를 얻었으며, octanoic acid, tridecane 및 dihexylamine 각각의 성분에 대한 피크가 나타나는 시간은 8.65분, 9.79분 그리고 10.27분으로 전체적인 분리시간은 약 15분 소요되었다. DHOA 농도는 감마선 흡수선량이 증가할수록 감소하였으며, DHOA의 방사선 흡수선량이 증가할수록 방사선 분해생성물 중 octanoic acid의 농도는 감소하는 반면에, dihexylamine의 농도는 증가하였다. DHOA의 방사선 조사에 의해 생성되는 방사성분해 생성물인 dihexylamine 및 octanoic acid 함량을 GC/MS-SIM 방법으로 분석하는데 여러 가지 방법들 중 간편하고 적합한 방법이라고 판단된다.

참고문헌

[1] V.K. Manchanda, P.K. Ruikar, S. Spiram, M.S. Nagar, P.N. Pathak, K.K. Gupta, R.R. Singh, R.R. Chitnis, P.S. Dhama, and A. Ramanujam, "Distribution behavior of U(VI), Pu(IV), Am(III), and Zr(IV) with N,N-dihexyloctanamide under uranium - loading conditions", Nucl. Technol., 134, pp.231-240 (2001).

[2] K.K. Gupta, V.K. Manchanda, M.S. Subramanian, and R.R. Singh, "N,N-dihexyl octanamide: A promising extractant for nuclear fuel reprocessing", Sep. Sci. Technol., 35(10), pp.1603-1617(2000).

[3] K.K. Gupta, V.K. Manchanda, M.S. Subramanian, and R.R. Singh, "Solvent extraction studies on U(VI), Pu(IV), and fission products using N,N-dihexyl octanamide", Solvent Extr. Ion Exch., 18(2), pp.273-292 (2000).

- [4] E.A. Mowafy, and H.F. Aly, "Extraction of actinides and selected fission products from nitric acid medium using long chain monoamide", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 19(4), pp.929-641 (2001).
- [5] H. Suzuki, Y. Sasaki, Y. Sugo, A. Apichaibukol, and T. Kimura, "Extraction and separation of Am(III), and Sr(II) by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA)", *Radiochim. Acta*, 92, pp.463-466 (2004).
- [6] S.Tachimori, Y.Sasaki, and S.-I.Suzuki, "Modification of TODGA-n-dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III)", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 20(6), pp.687-699 (2002).
- [7] 이일희, 김광욱, 양한범, 문제권, 정동용, 임재관, 권선길, 김원호, 조기수, 김응호, 한윤주, 권지영, 김성민, "방사화학분리기술 개발", KAERI/RR-2709/2006, 한국원자력연구원 (2007).
- [8] 이일희, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱, "(Zr-DEHPA)/n-dodecane-HNO₃ 금속함유 추출계에 의한 악티나이드(III) 및 RE의 공추출 및 상호분리", 방사성폐기물학회지, 5(2), pp.123-132 (2007).
- [9] 이일희, 임재관, 정동용, 양한범, 김광욱, "(TBP-TOA)/n-dodecane-HNO₃ 추출계에 의한 Tc, Np, U의 공추출 및 순차분리 평가", 방사성폐기물학회지, 5(2), pp.133-143 (2007).
- [10] P. B. Ruikar, M.S. Nagar, M.S. Subramanian, K.K. Gupta, N. Varadarajan, R.R. Singh, "Extraction behavior of uranium(VI), plutonium(IV), zirconium(IV), ruthenium(III) and europium(III) with γ -pre-irradiated solutions of N,N'-methylbutyl substituted amides in n-dodecane", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 201(2), pp.125-134 (1995).
- [11] P. B. Ruikar, M.S. Nagar, M.S. Subramanian, K.K. Gupta, N. Varadarajan, and R.R.Singh, "Extraction behavior of uranium(VI), plutonium(IV) and some fission products with gamma pre-irradiated n-dodecane solutions of N,N'-dihexyl substituted amides", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 196(1), pp.171-178 (1995).
- [12] G. M. Gasparini, and G. Grossi, "Long chain disubstituted aliphatic amides as extracting agents in industrial applications of solvent extraction", *Sol. Extr. and Ion Exch.*, 4(6), 1223-1271 (1986).
- [13] Y. Sugo, Y. Sasaki, and S. Tachimori, "Studies on hydrolysis and radiolysis of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide", *Radiochim Acta*, 90, 161-165 (2002).
- [14] C. Cuillardier, C. Musikas, P. Hoel, L. Nigond, and X. Vitart, "Malonamides as new extractants for nuclear waste solutions", *Sep. Sci. and Tech.*, 26(9), pp.1229-1244 (1991).
- [15] D.C. Wimer, "Potentiometric determination of amides in acetic anhydride", *Anal. Chem.*, 30, pp.77-80 (1958).
- [16] F.Delavente, J.M. Guillot, O.Thomas, L.Berthon, A.Nicol, "Thermal oxidation of two malonamides, extractants for minor actinides in nuclear fuel reprocessing", *J. Anal. Applied Pyrolysis*, 58-59, pp.589-603 (2001).
- [17] 김종승, 최정규, 이연옥, 윤준희, "악티늄족금속의 산화가별 선택적 분리를 위한 환경 친화적 아미드 유도체 합성", KAERI/CM-1003/2006, 한국원자력연구원 (2007).