

액체크로마토그래피-질량분석법에 의한 TBP 방사선 분해산물 정량

Determination of Radiolysis Products in Tributyl Phosphate
by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

양한범, 이일희

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

문형실

한국화학연구원
대전광역시 유성구 장동 100

요 약

방사성 폐기물에 함유되어 있는 금속원소의 용매추출제로 사용되는 tributyl phosphate(TBP)를 ^{60}Co γ -선 조사시설을 사용하여 인위적으로 조사시킨 다음, TBP의 방사선 분해생성물에 함유되어 있는 TBP, dibutyl phosphate(DBP) 및 monobutyl phosphate(MBP)의 함량을 액체크로마토그래피-질량분석기(LC-MS)로 정량 분석하였다. C_{18} (4.6 mm x 25 cm) 컬럼에서 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (50 mmol $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)를 이동상으로 하여 TBP, DBP 및 MBP의 머무름 거동을 살펴보았다. 분리의 경우 TBP와 DBP는 80 : 20 용리액, MBP는 70 : 30 용리액에서 이들의 분리가 가장 효율적이었으며, 분리피크가 나타나는 시간은 TBP는 16.3분, DBP는 4.9분, 그리고 MBP는 3.8분이었다. 측정 농도범위는 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ - 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 적합하였으며 이 범위에서 검량곡선은 $r^2 = 0.9997$ 로 좋은 상관관계를 보여주었다. 시료량 20 μL 를 취할 경우에 SCAN mode에서 TBP의 검출한계는 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이고, DBP의 검출한계는 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이고, SIM mode에서 MBP의 검출한계는 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었다.

Abstract

Tributyl phosphate(TBP) is used in solvent extraction process for radioactive waste. This compound may be degraded to dibutyl phosphate(DBP), monobutyl phosphate(MBP) by radioactive materials. Amount of TBP, DBP and MBP in TBP must be monitored because they production of these compounds means degradation of which

leads to a decrease in the extraction yield. Retention behavior for TBP, DBP and MBP are studied with C_{18} (4.6 mm x 25 cm) analytical column and $CH_3OH : H_2O(50 \text{ mmol } CH_3COONH_4)$ eluent by liquid chromatograph-mass spectrometry. Optimum eluent condition of $CH_3OH : H_2O(50 \text{ mmol } CH_3COONH_4)$ are 80 : 20 ratio for TBP and DBP, and 70 : 30 ratio for MBP. TBP, DBP and MBP compounds are well separated within 20 min. Dynamic range is 10 - 200 $\mu\text{g/mL}$ for TBP, 10 - 100 $\mu\text{g/mL}$ for DBP and 0.5 - 50 $\mu\text{g/mL}$ for MBP, respectively. The detection limit are 0.1 $\mu\text{g/mL}$ for TBP, DBP(in SCAN mode) and 0.1 $\mu\text{g/mL}$ for MBP(in SIM mode) in this system with 20 μL sample loop.

1. 서 론

원자력 선진국에서는 고준위 방사성폐기물이 자연환경과 인간에 미치는 영향을 최소화하고 재활용하기 위한 장반감기 핵종(long lived radionuclide)의 분리 및 회수 연구가 용매추출법을 중심으로 이루어지고 있다. 그리고 Tributyl phosphate (TBP)는 방사성 액체 폐기물에 함유되어 있는 방사성 핵종의 회수 및 처리에 중요한 용매추출제로 사용되고 있다. 장반감기 핵종분리에서 취급하는 방사성핵종은 방사능준위가 높기 때문에 실험에 사용되는 용매추출제의 방사선 분해(radiolysis)가 일어나게 되고 이로부터 생성된 여러 가지 분해생성물은 분리효율을 저하시키는 작용을 하며, TBP 추출제의 방사선 분해산물로는 DBP, MBP 및 PO_4^{3-} 등으로 알려져 있다. TBP의 방사선분해에 인한 영향을 보면, 첫째는 TBP의 실질적인 유효농도가 감소하게 되어 방사성핵종의 분리효율을 저하시키는 작용을 하게된다. 둘째는 분해생성물이 금속이온과 반응하여 부반응(side reaction) 및 제 3상 형성의 원인이 된다. 이와같은 사례를 보면 TBP의 방사 분해로 생성되는 DBP는 U 및 Zr 과 착화합물을 형성하여 TBP와 희석제 용액 중에 안정한 화합물 형태로 존재하게 되며 따라서 U 과 Zr이 완전하게 분리되지 않는다. 방사선 분해는 TBP 추출제 뿐만 아니라 함께 사용되는 희석제에 관하여서도 일어나게 된다. 따라서 공정 관리 측면에서 일정한 주기마다 TBP 추출제를 세정하여 추출효율의 저하를 방지하고 있다. 따라서 금속원소의 용매추출에 사용되는 TBP 추출제에 대한 방사선 분위기에서의 열화현상, 내방사선에 대한 방사 화학적 특성시험 및 TBP 및 TBP의 분해 생성물에 대한 정성 및 정량분석이 요구된다.

TBP의 정성 및 정량분석은 지금까지 여러가지 방법이 사용되었으며, 주요 분석방법을 살펴보면, gas chromatography, liquid chromatography, ion-pair chromatography, ion chromatography, paper chromatography, thin layer chromatography, mass spectrometry, IR spectrometry, UV-Vis spectrometry, titrimetry, NMR spectroscopy, 그리고 다양한 물리 화학적 분석법 [1-11]이 사용되었으며, 본 연구팀에서는 여러가지 분석방법을 사용하여 TBP 및 분해산물에 대한 분석을 수행한 바 있다 [12-13].

본 연구에서는 TBP 추출제를 ^{60}Co γ -방사선 조사시험시설에서 인위적인 방법으로 조사시킨 다음, TBP 및 TBP의 방사선 분해생성물중 금속원소의 추출에 영향을 미치는 DBP와 MBP 성분 함량을 LC-MS 방법으로 정량분석하였다.

2. 실험

2.1 시약

TBP 및 MBP (DBP 60%와 MBP 40% 혼합시약), dodecane는 Merck 제품, DBP (97%)는 Acros organics Co. 시약을 사용하였다.

2.2 시약 정제

TBP는 Tuck가 사용한 방법 [14]으로 정제하였다. 우선 상용 시약 TBP 100ml를 0.5% NaOH 500ml와 1시간 reflux 시킨다. 그리고 혼합물을 약 200ml가 포집될 때까지 증류시켜서 저온 휘발물질을 제거한다. 잔유 TBP를 증류수와 1:1의 부피비로 6회 세척한다. 이때 최종 세척한 수용액의 pH는 약 6.8 이다. Watman 1PS 상분리 여과지로 TBP를 여과하여 수분을 제거시킨다. 정제한 TBP는 갈색 유리용기에 담아 보관하며 Molecular Sieve 3A (1/16" bead, Aldrich Co.)를 일정량 넣어 잔여 수분을 완전 제거시킨다.

2.3 TBP의 ^{60}Co γ -선 조사 및 분석

TBP(Merck Co. pro analysis), 정제 TBP 및 TBP/dodecane의 방사선 조사는 한국 원자력연구소의 방사선 조사시설에서 조사하였으며, 방사선 조사선원은 ^{60}Co (95,000 Ci)을 사용하여 수행하였다. 조사조건은 유기재료의 방사선에 대한 일반적으로 피로화 되는 문턱값 (threshold level)이 약 $10^6 \sim 10^{10}$ rad인 점을 고려하여 최대 조사시간과 조사량을 결정하였다. 조사실험은 방사선 분석용기로 사용되는 섬광계수기용 유리용기 (scintillation glass vial)에 순수한 TBP 20ml 씩을 각각 취한 다음, TBP 조사시료에 대한 감마 흡수선량이 1×10^4 rad, 1×10^5 rad, 1×10^6 rad, 1×10^7 rad, 3×10^7 rad, 7×10^7 rad, 1×10^8 rad 및 2×10^8 rad가 되도록 상온의 공기분위기 상태에서 조사하였다.

2.4 TBP, DBP 및 MBP의 표준용액 및 시료용액 제조

TBP, DBP 및 MBP의 표준용액은 TBP(< 97%), DBP(< 97%) 및 MBP(DBP 60%와 MBP 40% 혼합시약)을 각각 164, 98, 274 mg를 화학저울로 측정된 다음 acetone 10 ml에 용해시켜 약 10,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 표준원액이 되도록 제조하였다. 이 표준원액은 아세톤을 사용하여 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 표준용액으로 희석하여 사용하였으며 만든 표준용액은 -4°C 이하의 냉장고에 보관하여 사용하였다. 분석용 시료는 표준시료 제조방법과 동일한 방법으로 약 100, 500, 1,000 mg 시료를 화학저울로 측정된 다음 acetone 10 ml에 용해시켜 LC-MS로 분석하였다.

2.5 분석기기 및 측정

분석기기는 Hewlett-Packard 1100 series system (U.S.A), 분리관은 Phenomenex LUNA-C18(4.6 mm x 25 cm), 용리액은 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (50 mmol $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 혼합용액을 사용하였으며, 분리된 성분은 ESI(electrospray ionization)로 측정하여 분자량을 확인하였다. 데이터 분석은 HP G1033A 데이터 처리 시스템을 사용하였다. 그리고 검출기는 HP

G1946A MSD(mass selective detector)이 부착된 HP G1315A diode array UV/VIS 검출기를 사용하였다. 상세한 LC-MS의 측정조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Liquid chromatography-mass spectrometer condition for the determination of TBP, DBP and MBP in γ -irradiated TBP

System	Hewlett-Packard 1100 series
Analytical column	Phenomenex LUNA-C18 (4.6 mm x 25 cm)
Eluent (for TBP, DBP)	Methanol : H ₂ O(50 mmol CH ₃ COONH ₄) = 80 : 20
Eluent (for MBP)	Methanol : H ₂ O(50 mmol CH ₃ COONH ₄) = 70 : 30
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

3. 결과 및 고찰

3.1 TBP, DBP 및 MBP 모의용액의 분석

TBP, DBP 및 MBP 모의용액의 분석은 분석기기는 Hewlett-Packard 1100 series, 분석관은 Phenomenex LUNA-C18, 용리액은 CH₃OH : H₂O(50 mmol CH₃COONH₄) 혼합용액을 사용하여 만족스런 머무름과 분리와 정량분석 결과를 얻었다. TBP, DBP 및 MBP 모의용액의 총 이온 크로마토그램은 Fig. 1과 같다.

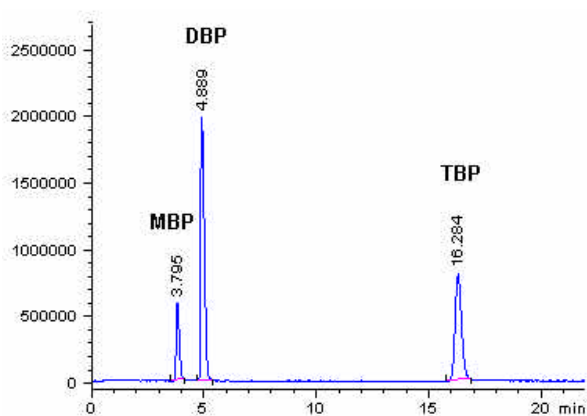


Fig. 1. Total ion chromatogram for MBP, DBP and TBP in synthetic solution

3.2 재현성과 검정곡선

TBP, DBP 및 MBP의 재현성을 검토하기 위하여 TBP의 81 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 와 DBP의 48 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 그리고 MBP의 22 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 를 각각 5회 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. TBP, DBP 및 MBP 모두 머무름 시간과 피크 면적에 대한 재현성이 0.11 - 1.67%로써 만족할만한 결과를 보여주고 있다. 이들의 검출한계를 측정된 결과 SCAN mode에서 TBP, DBP는 각각 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 와 SIM mode에서 MBP는 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었다.

Table 2. Precision for the determination of TBP, DBP and MBP in liquid chromatography

	TBP (81 $\mu\text{g}/\text{mL}$)		DBP (48 $\mu\text{g}/\text{mL}$)		MBP (22 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	
	Retention time (min)	Area	Retention time (min)	Area	Retention time (min)	Area
1	16.29	11798790	4.93	11600100	4.06	5876600
2	16.33	11822120	4.89	11389890	4.05	5649070
3	16.36	11587820	4.91	11426890	4.05	5838300
4	16.31	11436130	4.91	11836130	4.06	5581400
5	16.34	11732390	4.90	11716910	4.06	5660960
Average	16.34	11644615	4.90	11592455	4.06	5682433
Std. Dev.	0.01803	146547	0.0083	189282.1	0.005	94968.9
RSD %	0.11	1.25	0.17	1.63	0.12	1.67

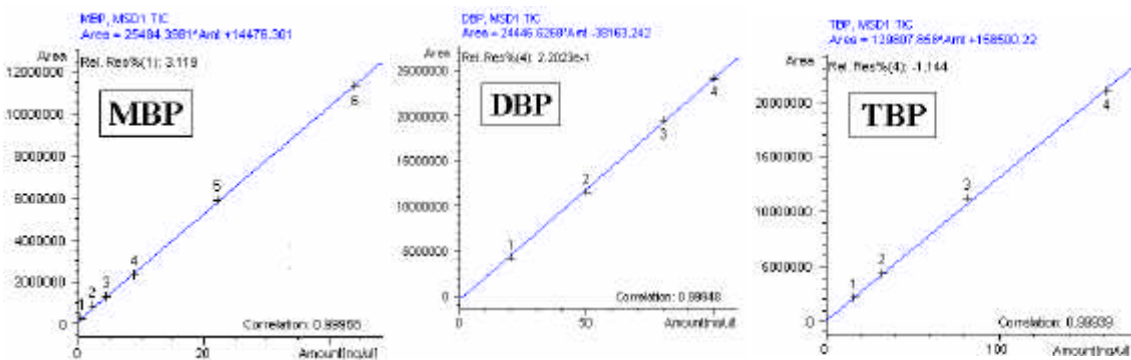


Fig. 2. Calibration curves of MBP, DBP and TBP

검량곡선을 얻기위하여 TBP는 16.2 - 162 $\mu\text{g}/\text{mL}$, DBP는 19 - 95.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, MBP는 0.44 - 44 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도범위에서 측정된 결과 Fig. 2와 같은 결과를 보여주었다. 이들의 상관관계는 TBP는 $y = 1.30\text{E}+05X + 1.59\text{E}+05$ ($r^2 = 0.9994$) 이고, DBP는 $y = 2.44\text{E}+04X +$

3.82E+04 ($r^2 = 0.9995$), MBP는 $y = 2.55E+04X + 1.45E+04$ ($r^2 = 0.9997$)의 값을 나타내었다. 따라서 시료의 농도가 이 범위일 때 측정하는 것이 가장 적합할 것으로 생각한다.

3.3. TBP 방사선 분해산물의 측정

TBP 방사선 분해산물의 측정은 TBP 시료를 감마선 흡수선량이 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ 되도록 ^{60}Co 의 감마선을 조사하여 분석하였다. Fig. 3은 1M TBP/dodecane 시료를 1×10^8 rad 조사시킨 다음 앞에서 기술한 분석방법으로 측정된 크로마토그램이다. 그리고 TBP, DBP 및 MBP에 대한 ESI-PI 질량스펙트럼 측정결과는 Fig. 4 및 Table 3에 나타내었다. 순수한 TBP와 1M TBP/dodecane를 ^{60}Co 의 감마선을 조사하여 만든 시료에 대한 LC-MS 분석법에 의한 분석결과는 Table 4, 및 Table 5에 수록하였다. 감마방사선 흡수선량이 증가할수록 TBP의 농도는 감소하였으며 DBP와 MBP의 생성농도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와같은 경향은 TBP의 분해가 $\text{TBP} \rightarrow \text{DBP} \rightarrow \text{MBP}$ 경로로 분해한다는 결과와도 상통하는 결과로 판단된다 [12-13]. 이상의 분석결과는 LC-MS 분석방법을 사용하여 방사성폐기물의 용매추출에 사용하는 TBP 추출제 관련 방사선 분해산물을 간편하게 분석함으로써 TBP 추출제의 효율적인 공정관리가 가능할 것으로 기대한다.

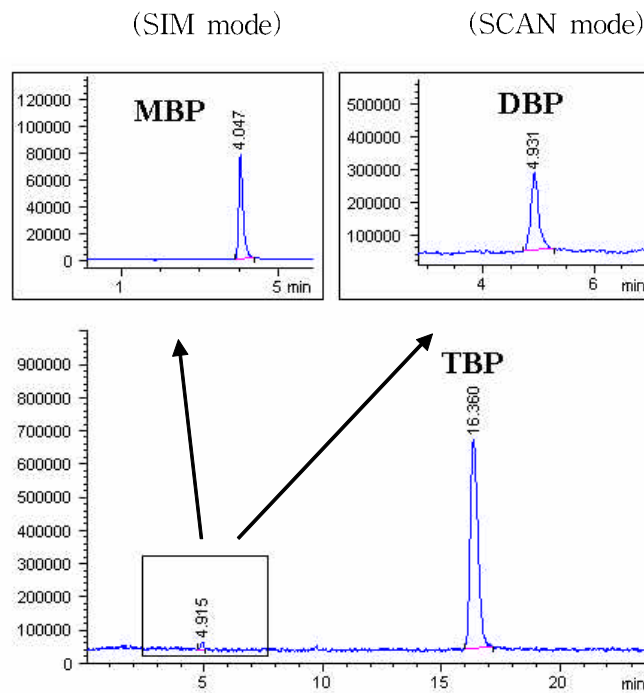


Fig. 3. Total Ion Chromatogram for MBP, DBP and TBP in ν -irradiated 1M TBP/dodecane

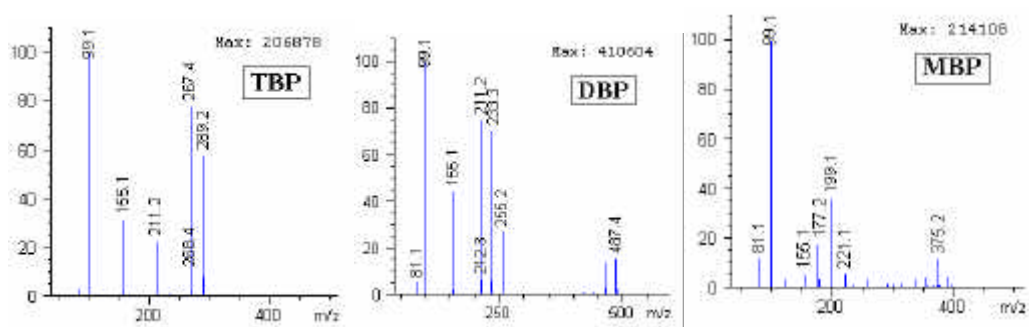


Fig. 4. ESI-PI mass spectra of TBP, DBP in a 80:20 CH₃OH:H₂O(50 mmol CH₃COONH₄) and MBP in a 70:30 CH₃OH:H₂O(50 mmol CH₃COONH₄)

Table 3. Assignment of detected MBP, DBP and TBP in the ESI-PI mass spectra

Analyte	Retention time(min)	Ion cluster(m/z)	Assignment
MBP	4.0	155	M ⁺ + H
		177	M ⁺ + Na
		199	M ⁺ + 2Na
DBP	4.9	211	M ⁺ + H
		233	M ⁺ + Na
		255	M ⁺ + 2Na
TBP	16.3	267	M ⁺ + H
		289	M ⁺ + Na

Table 4. Determination of TBP, DBP and MBP in γ -irradiated pure TBP

Compound	1x10 ⁴	1x10 ⁵	1x10 ⁶	1x10 ⁷	1x10 ⁸	2x10 ⁸
TBP(%)	99.88	97.69	95.40	93.10	86.77	79.87
DBP(%)	0.02	0.02	0.07	0.53	4.80	8.43
MBP(%)	N.D	0.0001	0.001	0.005	0.09	0.2

* : ⁶⁰Co, : rad

Table 5. Determination of TBP, DBP and MBP in γ -irradiated 1M TBP/dodecane

Compound	1x10 ⁶	1x10 ⁷	3x10 ⁷	7x10 ⁷	1x10 ⁸
TBP(%)	99.72	95.49	90.04	87.60	86.87
DBP(%)	0.05	0.19	0.46	1.06	1.50
MBP(%)	0.0004	0.001	0.005	0.01	0.02

* : ⁶⁰Co, : rad

4. 결론

Phenomenex LUNA-C18 (4.6 mm x 25 cm) 분리관 및 CH₃OH : H₂O (50 mmol CH₃COONH₄) 용리액을 사용하는 액체크로마토그래피에서 1M TBP/dodecane 분해 산물의 최적 분리조건은 TBP와 DBP는 80 : 20 용리액, MBP는 70 : 30 용리액에서 이들의 분리가 가장 효율적이었으며, 분리피이크가 나타나는 시간은 TBP는 16.3분 DBP는 4.9분, 그리고 MBP는 3.8분으로, 이 조건에서 TBP, DBP 및 MBP는 20분이내 분리가 되었다. 측정 농도 범위는 10 μ g/mL - 200 μ g/mL가 적합하였으며 이 범위에서 검량곡선은 $r^2 = 0.9997$ 좋은 상관관계를 보여주었다. 시료량 20 μ L를 취할 경우에 SCAN mode에서 TBP의 검출한계는 0.1 μ g/mL이고, DBP의 검출한계는 0.1 μ g/mL이고, SIM mode에서 MBP의 검출한계는 0.1 μ g/mL 이었다. 시료의 측정범위는 TBP는 10 - 200 μ g/mL, DBP는 10 - 100 μ g/mL, MBP는 0.1 - 50 μ g/mL이 적합하며, 이 범위에서 TBP 및 TBP/dodecane의 분해산물 측정에 효율적으로 적용할 수 있다.

참고문헌

1. Wallace D. Jr., "Radiolytic behavior", Chap. 7, and Wallace D. Jr., James D. Navratil, Alexandra Lasztity and Zsuzsa Horvath, "Analytical Methods", Chap. 8, in Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. I, W.W. Schulz, L.L. Burger and J.D. Navratil (eds), CRC press, Boca Raton, (1990).
2. Y. Kuno, T. Hina, T. Akiyama and M. Matsui, "Simultaneous determination of tributyl phosphate and dibutyl phosphate in spent fuel reprocessing streams by gas chromatography", J. Chromatogr., 537, 489-493 (1991).
3. A. Dodi and G. Verda, "Improved determination of tributyl phosphate degradation products (mono- and dibutyl phosphates) by ion chromatography", J. Chromatogr., A.

- 920, 275-281 (2001).
4. Akliouant Z., Meddour L. and Azzouz, A., "Determination of TBP, HDEHP and TOPO complexed with ferrousthiocyanate by reversed phase liquid chromatography CDM/LSO/DSO--43 (1992).
 5. R. P. Lash and C. J. Hill, "Ion chromatographic determination of dibutyl phosphoric acid in nuclear fuel reprocessing streams", *J. Liq. Chromatogr.*, 2(3), 417 (1979).
 6. H. T. Hahn and E. M. Vander Wall, "TBP decomposition product behavior in post-extractive operations", *Nucl. Sci. and Eng.*, 17, 613-619 (1963).
 7. S. Tachimori, "Mass spectrometric study of the radiolysis of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Nucl. Sci. & Tech.*, 49, 179 (1979).
 8. S. Tachimori and Y. ITO, "Radiation damage of organic extractant in partitioning of high-level liquid waste (I), *J. Nucl. Sci. & Tech.*, 16(1), 49-56 (1979).
 9. L. L. Burger and E. D. Mcclanahan, "Tributyl Phosphate and its diluent system (Gamma Radiolysis)", *Ind. and Eng. Chem.*, 50, 153-156 (1958).
 10. Azzouz, A., Akliouat Z. and Meddour L., "Chromatographic analysis of organophosphorus extracting agents" CDM/LSO/LA-55 (1992).
 11. S. C. Tripathi, A. Ramanujam and M. N. Nadkarni, "Chromatographic assay of degradation products of tributyl phosphate" BARC-1272 (1985).
 12. S. H. Han, H. J. Lee, H. B. Yang, Y. S. Park, and K. S. Joe, "이온크로마토그래피에 의한 Tributyl Phosphate (TBP) 분해산물의 정량" *Anal. Sci & Tech.*, 15(4), 329 (2002).
 13. H. B. Yang, I. H. Lee, S. H. Han, W. H. Kim and J. H. Yoo, "⁶⁰Co γ -선 조사에 의한 TBP 추출제의 방사선 분해 특성" *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, in press (2003)
 14. D. G Tuck, "Solvent extraction studies. Part II. The system nitric acid - water - tri-n-butyl phosphate" *J. Chem. Soc.* 2783-2789, (1958)