

^{60}Co γ -선 조사에 의한 DEHPA와 TBP 추출제의 방사선 안전성 조사

Radiation stability test of DEHPA and TBP extractants by irradiation with Cobalt-60 gamma-rays

양한범, 한선호, 박순철, 연제원, 이일희

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

방사성 액체폐기물의 처리에 사용되는 추출제인 di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA)와 tributyl phosphate (TBP)를 ^{60}Co γ -선으로 조사시켜 얻은 이들 추출제의 분해생성물을 GC-mass, NMR, IC, IR를 측정하여 방사선 안전성을 조사하였다. DEHPA 추출제는 방사선에 의해 단계별로 DEHPA \rightarrow MEHPA \rightarrow H_3PO_4 분해되면서 MEHPA와 H_3PO_4 을 생성하였다. 그리고 TBP는 방사선에 의해 TBP \rightarrow HDBP \rightarrow H_2MBP \rightarrow H_3PO_4 로 분해되면서 HDBP, H_2MBP 및 H_3PO_4 을 생성하였다.

Abstract

This study was carried out to evaluate the radiation stability of di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (DEHPA) and tributyl phosphate (TBP) extractants by irradiation with Cobalt-60 gamma-rays. The degradation products were analysed with Gas Chromatography/Mass Spectrometer, NMR Spectrometer, Ion Chromatography and IR Spectrometer. It was found that the major radiolytic degradation products were mono-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (MEHPA) and phosphoric acid (H_3PO_4) for DEHPA (DEHPA \rightarrow MEHPA \rightarrow H_3PO_4) and dibutyl phosphate (HDBP), monobutyl phosphate (H_2MBP) and phosphoric acid for TBP (TBP \rightarrow HDBP \rightarrow H_2MBP \rightarrow H_3PO_4), respectively.

1. 서론

원자력 선진국에서는 고준위 방사성폐기물이 자연환경과 인간에 미치는 영향을 최소화하고 재활용하기 위한 장반감기 핵종 (long lived radionuclide)의 분리 및 회수 연구가 활발히 진행되고 있다. 분리방법으로는 이온교환법, 침전법, 용매추출법 등이 있으며, 그 중에서도 용매추출법에 대한 연구가 가장 활발하다.

본 연구실에서는 유기인산 계열의 추출제인 TBP (tributyl phosphate), DEHPA (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)를 사용하여 Am과 Eu의 상호 분리연구를 수행한 바 있다 [1~3]. 그러나 장반감기 핵종 분리공정에서 취급하는 방사성폐액은 일반적으로 방사능준위가 매우 높기 때문에 공정에 사용되는 유기추출제의 방사선 분해 (radiolysis)가 일어 나게되고 이로부터 생성된 여러 가지 분해생성물은 분리공정의 효

율을 저하시키는 작용을 한다. 예를 들면 TBP의 방사 분해로 생성되는 HDBP는 U 및 Zr 과 착화합물을 형성하여 TBP와 희석제 용액 중에 안정한 화합물 형태로 존재하게 되며 따라서 U 과 Zr이 완전하게 분리되지 않는다. 방사선 분해는 유기추출제 뿐 아니라 함께 사용되는 희석제에 관하여서도 일어나게 된다. 따라서 실제 공정에서는 일정 주기마다 용매추출제를 세척하여 일정 순도를 유지토록 하고 있다. 용매추출 공정에 사용되는 추출제인 DEHPA 및 TBP, 그리고 희석제인 도데칸를 대상으로 고방사선 분위기에서의 열화현상, 내방사선 특성 및 분리효율에 미치는 영향에 대한 방사화학적 특성 시험이 필요하다.

본 연구는 ^{60}Co γ -선을 조사한 TBP와 DEHPA의 방사선 분해생성물을 대상으로 IR, NMR, IC 등과 같은 기기분석 방법등으로 분석하여 이들 추출제에 대한 방사화학적 특성을 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

DEHPA, TBP 및 dodecane는 Merck 제품, Dibutyl phosphate(97%)와 Diethyl phosphate(75%)는 Acros organics Co 시약을 사용하였다.

2.2 기기

본 실험에 사용한 분석기기는 Ion Chromatography : Dionex - 100 (DX-100), Gas Chromatography/Mass Spectrometer : Jeol Co의 JMX-SX 100A with HPGC, NMR 측정은 Bruker사의 DMX600 (600 MHz) 그리고 I.R 스펙트럼 측정은 적외선분광기 (Beckman model IR-4200)를 사용하였다.

2.3 시약 정제

DEHPA Cu 염의 침전법[4]을 이용하여, MEHPA는 Peppard가 제시한 방법[5]으로, 그리고 TBP는 Tuck가 사용한 방법[6]으로 각각 정제 하였다.

2.4 ^{60}Co γ -선 조사

TBP 및 DEHPA는 시약급과 정제한 시약을 각각 20ml 씩 취한 다음 동일한 조건에서 조사선량이 1×10^3 rad, 1×10^5 rad, 1×10^7 rad, 1×10^8 rad 및 2×10^8 rad 조사하였다. 방사선 조사선원은 ^{60}Co (95,000 Ci)을 사용하였으며, 조사조건은 일반적인 조사대상인 추출제들의 피로화 되는 값 (threshold level)이 약 10^6 rad 이상인 점을 고려하여 이를 기준으로 최대 2×10^8 rad 까지 상온의 공기분위기 상태에서 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TBP의 분해생성물 분석

^{60}Co γ -선으로 조사시켜 얻은 TBP의 분해생성물은 GC-mass, NMR, IC, IR를 측정하여 분석하였다.

3.1.1. 질량 스펙트럼 분석

TBP의 질량 스펙트럼은 Gas Chromatography/Mass Spectrometer (Jeol Co의 JMX-SX 100A) 측정하였으며 [Fig. 1], TBP 스펙트럼의 특성은 다음과 같다.

- (1) m/e 268에서 나타나는 피이크는 모이온(parent ion)에 P=O 결합에 H 원자가 붙어서(addition) 형성된 TBP의 $[(C_4H_9O)_3PO^+]$, HDBP의 $[(C_4H_9O)_2PO^+]$, H₂MBP의 $[C_4H_9OPO^+]$, phosphate의 $P(OH)_4^+$, 그리고 $C_4H_9^+$ 에 해당하는 분자이온의 존재 가능성을 질량수 (mass number)로부터 확인할 수 있었다.
- (2) m/e 211과 99에서 나타나는 이중피이크의 재배열은 각각 HDBP의 $[(C_4H_9O)_2PO^+]$ 과 $P(OH)_4^+$ 에 해당하며 하나 또는 두개의 알킬기가 H 원자로 치환되고 P=O 결합에 하나의 H 원자가 붙어서 형성된다.
- (3) m/e 155에서 나타나는 이중피이크의 재배열은 P=O 결합에 하나의 H 원자가 붙어서 형성된 H₂MBP의 $[C_4H_9OPO^+]$ 에 해당된다.

조사전의 TBP와 조사시킨 TBP에 대한 질량스펙트럼 분석결과를 보면 HDBP, H₂MBP, phosphate에 해당하는 상대적인 피이크의 세기가 증가하는 것을 보여주고 있다.

3.1 2. 이온 크로마토그래피 분석

TBP, DBP, H₃PO₄ 그리고 TBP의 ⁶⁰Co 방사선 조사로 분해되어 생성된 유기인산물을 추출하기 위하여 각 시료 1 ml를 취하여 5 ml의 CCl₄에 녹인 후, 3mM NaOH 5 ml를 가하여 잘 흔들어준 후 하루를 방치하여 수층과 유기층을 상분리시킨 다음, 수층으로부터 분석시료를 취하여 Ion Chromatography에 의하여 방사분해에 의한 생성물을 분석하였다. 이온관크로마토그래프 장치는 Dionex사의 DX-100를 사용하였으며, 장치구성 및 조건은 아래와 같다.

- Analytical Column : Dionex Ion Pac AS 14 (4mm×250mm)
- Eluant : 0.003M Na₂CO₃ + 0.001M NaOH, - Detector : Conductivity Detector
- Flow rate : 1.2 mL/min, - Injection Volume : 20μl
- Sensitivity : 100μs, - Standard Sample : 10ppm PO₄⁻³
- AUTO Sampler

시약 TBP와 ⁶⁰Co γ-선으로 방사선 조사시킨 TBP (조사선량 : 0 rad, 1x10³ rad, 1x10⁵ rad, 1x10⁷ rad, 1x10⁸ rad, 2x10⁸ rad)에 대한 TBP의 방사선 분해생성물에 대한 분석결과로부터 TBP의 방사선 조사선량과 TBP 분해생성물(PO₄⁻³)의 상관관계를 도시하면 Fig. 2와 같다. 전체적으로 조사선량에 비례하여 PO₄⁻³의 생성량이 점진적으로 증가하는 것을 알 수 있으며, 이들 상관관계를 이용하면 방사선 조사선량에 따른 분해생성물의 생성량을 추정할 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 TBP의 방사선 분해는 초기에는 서서히 진행되다가 방사선 흡수선량이 늘어나면서 점차 가속화되고 있다. 이것은 방사분해 생성물이 TBP의 분해를 촉진시키는 것으로 생각할 수 있다.

방사선을 조사시키지 않은 TBP, HDBP, H₃PO₄와 ⁶⁰Co으로 방사선 조사시킨 TBP 시료에 대한 이온크로마토그래피의 분석결과를 보면 방사선 분해에 의해 생성된 분해생성물의 생성량은 매우 적음을 알 수 있었다. 조사선량이 1x10⁷ rad까지 조사시킨 TBP의 경우 Fig. 3에서와 같이 용리시간 2분 20초 부근에서 TBP 중 alkyl기(C₄H₉O)가 하나 떨어져 나간 분해생성물의 피이크가 나타나는데 이 피이크는 HDBP로 해석된다. 그리고 2분 50초 부근에서 TBP 중 alkyl기(C₄H₉O)가 2개 떨어져 나간 분해생성물의 피이크가 나타나는데 이 피이크는 H₂MBP로 판단된다. 그리고 8분 10초

에서 나타나는 피이크는 PO_4 로 분석되었다. 이와같은 분석결과의 근거는 TBP, DBP 그리고 H_3PO_4 표준용액과 ^{60}Co 으로 방사선 조사시킨 TBP 시료를 이온 크로마토그래피를 사용하여 동일한 분석방법으로 얻은 분석결과를 상호 비교해 보면 동일한 용리 시간에 피이크가 검출되었다는 사실로 입증할 수 있었으며 앞에서 언급한 TBP의 질량스펙트럼 결과에서도 TBP, HDBP 및 H_3PO_4 화합물의 생성 가능성으로도 본 해석에 대한 타당성을 확인할 수 있었다. 이는 Lash등[7]이 발표한 이온 크로마토그래피법으로 음이온 전관 (Precolumn, $3 \times 150\text{mm}$), 음이온 분리관 ($3 \times 500\text{mm}$), 억제관 ($6 \times 250\text{mm}$)을 사용하여 $0.003\text{M Na}_2\text{CO}_3 + 0.001\text{M NaOH}$ 혼합용액으로 용리하여 HDBP, H_2MBP , phosphate를 20분 내에 분리 측정할 수 있는 방법의 결과와도 일치하고 있다. 조사선량이 1×10^8 rad 이상 조사시킨 경우에는 다양한 종류의 분해생성물이 검출되었다. 이것은 방사 분해로 생성된 여러 가지 유기물 파편들이 공기중의 산소와 반응하여 생성된 저급 알콜류 또는 유기물 파편들끼리 서로 중합된것으로 보여진다.

3.1.3. ^{31}P -NMR 스펙트럼 분석

^{60}Co γ -선으로 방사선 조사시킨 TBP의 ^{31}P -NMR 스펙트럼은 Bruker사의 DMX600 (600 MHz)로 측정하였다. 조사선량이 1×10^3 rad, 1×10^5 rad, 1×10^7 rad까지는 TBP 피이크만 -0.78 ppm에서 측정되었다. 그러나 1×10^8 rad를 조사시킨 TBP에서는 TBP (-0.808 ppm), HDBP (0.253 ppm), H_2MBP (1.446 ppm) 그리고 H_3PO_4 (2.194 ppm)의 피이크가 측정되었다[Fig. 4]. 피이크의 크기도 예상한 대로 $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{MBP} < \text{HDBP} < \text{TBP}$ 의 순서로 나타났다. 그리고 2×10^8 rad를 조사시킨 TBP에서는 피이크의 모양이 한층 뚜렷하게 측정되었다. 이와같은 분석결과는 Creech[8]의 NMR 분석자료와도 일치하였다. 그러므로 TBP의 ^{31}P -NMR 스펙트럼 분석결과는 앞에서 서술한 질량분석스펙트럼 분석결과 및 이온 크로마토그래피를 이용한 분석결과와도 상호 일치를 알 수 있었다.

3.1.4. IR 스펙트럼 분석

시약 TBP와 ^{60}Co γ -선으로 방사선 조사시킨 TBP (조사선량 : 0 rad, 1×10^3 rad, 1×10^5 rad, 1×10^7 rad, 1×10^8 rad, 2×10^8 rad)에 대한 IR 스펙트럼은 적외선분광기 (Beckman model IR-4200)를 사용하여 측정하였다. 그런데 TBP, HDBP, H_2MBP 의 IR 스펙트럼이 매우 유사하여 구별하기 어렵기 때문에 특별한 특징적인 변화를 찾을 수 없었다. 그러나 TBP 고유의 특성을 나타내는 밴드[9], 즉 2950 Cm^{-1} 의 CH_3 의 비대칭 신축에 의한 밴드, 1280 Cm^{-1} 의 $\text{P}=\text{O}$ 신축에 의한 밴드, 1030 Cm^{-1} 의 $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 결합의 $\text{C}-\text{O}$ 신축에 의한 밴드들이 측정되었다 [Fig. 5].

3.2 DEHPA의 분해생성물 분석

^{60}Co γ -선으로 조사시켜 얻은 DEHPA 추출제의 분해생성물도 TBP와 마찬가지로 GC-mass, NMR, IC, IR를 측정하여 분석하였다.

3.2.1. 질량스펙트럼 분석

DEHPA의 질량 스펙트럼은 Gas Chromatography/Mass Spectrometer (Jeol Co의 JMX-SX 100A) 측정한 결과는 Fig. 6 및 Table 1과 같다. 그리고 DEHPA 질량

스펙트럼 특성은 다음과 같다.

- (1) 모이온(parent ion)인 $(RO)_2P(O)(OH)^+$ 분자이온의 강도가 약했다. 그리고 모이온(parent ion)에 P=O 결합에 H 원자가 붙어서(addition) 형성된 $(RO)_2P(OH)_2^+$ 분자이온에 해당하는 m/e 323에서의 피이크에 가려진다. (R=2-ethylhexyl)
- (2) m/e 211과 99에서 나타나는 이중피이크의 재배열은 각각 $(RO)P(OH)_3^+$ 과 $P(OH)_4^+$ 에 해당하며 하나 또는 두개의 알킬기가 H 원자로 치환되고 P=O 결합에 하나의 H 원자가 붙어서 형성된다.
- (3) m/e 153에서 $(C_2H_5O)_2PO_2H$ (diethyl phosphate=DEP)의 피이크가 약하게 나타났다. 그리고 m/e 181에서 나타난 피이크는 $(C_2H_5O)_3PO$ (triethyl phosphate=TEP)의 의한 피이크로 추정된다.

이러한 현상은 S. Tachimori [10]의 분석결과와 유사한 특성을 나타내었다. 피이크의 이중 재배열(double rearrangement)은 Quayle와 McLafferty가 trialkyl phosphate의 질량 스펙트럼에서 발견하였다. 그리고 DEHPA의 P-OR 결합이 파괴된다면, RO^+ 와 같은 파편의 분자이온들이 m/e 129의 RO^+ 와 m/e 130의 ROH^+ 가 형성될 수 있으나, 본 질량 스펙트럼에서는 검출할 수 없었다. 그러므로 DEHPA는 에스테르 결합(C-O)의 β 위치에서 주로 분열 해리하는 경향을 보인다는 결론을 내릴 수 있었다. $P(OH)_4^+$ 이온은 질량스펙트럼에서 재배열 이온들의 피이크중에서 가장 강한 세기의 피이크를 보여주고 있다. S. Tachimori[10]에 의하면 입사전자들의 에너지가 증가함에 따라서 $P(OH)_4^+$ 이온 피이크 세기와 상대적인 비교에서 $(CH_3O)P(O)(OH)_2^+$ 토막이온(fragment ion) 피이크 세기의 성장하고, octyl 이온($C_8H_{16}^+$ 또는 $C_8H_{17}^+$) 피이크 세기는 감소하며, $(CH_3O)P(O)(OH)_2^+$ 토막이온의 형성은 모분자의 해리에 의한 것이 아니라 phosphate 이온에 CH_3 가 덧 붙여져서 형성된 것이라고 보았다. $C_8H_{16}^+$ 이온(m/e 112)의 세기는 가장 강한 피이크의 하나이며, $C_8H_{16}^+$ 의 해리 생성물보다 작은 알킬 토막이온이 증가함에 따라서 그 세기는 점진적으로 당연히 감소할 것이다..

3.2.2. 이온 크로마토그래피 분석

이온 크로마토그래피에 의한 방사선 조사 DEHPA 추출제의 방사선 분해생성물에 대한 실험은 앞에서 기술한 TBP와 동일한 방법으로 하였으며 시약 DEHPA와 ^{60}Co γ -선으로 조사시킨 DEHPA (조사선량 : 0 rad, 1×10^3 rad, 1×10^5 rad, 1×10^7 rad, 1×10^8 rad, 2×10^8 rad)에 대한 DEHPA의 방사선 분해생성물에 대한 분석결과로부터 DEHPA의 방사선 조사선량과 DEHPA 분해생성물(PO_4^{-3})의 상관관계를 도시하면 Fig. 7과 같다. 전체적으로 조사선량에 비례하여 PO_4^{-3} 의 생성량이 점진적으로 증가하는 것을 알 수 있으며, 이들 상관관계를 이용하면 TBP의 경우와 마찬가지로 방사선 조사선량에 따른 분해생성물의 생성량을 추정할 수 있을 것이다. DEHPA의 방사선 분해는 초기에는 서서히 진행되다가 방사선 흡수선량이 늘어나면서 점차 가속화되고 있다. 이러한 현상은 TBP의 경우와 유사하였다. DEHPA, DEP, H_3PO_4 그리고 ^{60}Co 으로 방사선 조사시킨 DEHPA에 대한 이온 크로마토그래피로 분석한 결과를 보면 TBP의 경우와 마찬가지로 방사선 분해에 의한 분해 생성물의 생성량은 매우 적음을 알 수 있다. ^{60}Co 으로 2×10^8 rad 방사선 조사시킨 DEHPA의 경우 Fig. 8에서와 같이 용리시간 2분 20초에서 DEHPA에서 두 개의 C_4H_7 의 alky1기가 떨어져 나간 MEHPA로 판단되는 분해생성물에 의한 피이크가 나타나고, 3분 30초에서 나타나는 피이크는 DEHPA

에서 하나의 C₈H₁₇의 alkyl기와 하나의 C₄H₇의 alkyl기가 떨어져 나간 MBP로 판단되는 분해생성물에 의한 피이크로 판단된다. 그리고 6분 20초에서 나타난 피이크는 실험적으로 아직 규명하지 못하였으나 앞에서 기술한 질량 스펙트럼을 보면 분자량 181에서 나타난 피이크가 triethyl phosphate [(C₂H₅)₃PO₄]⁻에 의한 피이크로 추정됨에 따라서 이온 크로마토그램에서 측정된 본 피이크가 triethyl phosphate에 의한 피이크로 예상된다. 7분 50초에서 diethyl phosphate [(C₂H₅O₂)₂PO₂]⁻의 피이크가 나타났으며, 그리고 10분 30초에서 PO₄⁻³의 피이크가 검출되었다. 한가지 재미있는 현상은 DEHPA가 방사선 분해되면 TBP의 방사성 분해생성물과 분자량은 같으나 구조(structure)가 다른 화합물인 MEHPA와 HDBP, 그리고 분자량과 구조가 같은 화합물인 H₂MBP가 생성되는 것으로 판단된다. 즉, DEHPA와 TBP의 질량 스펙트럼 측정결과 MEHPA와 DBP가 m/e 211에서 피이크가 나타나고 또한 이온 크로마토그램에 대한 분석결과를 보면 MEHPA와 HDBP가 거의 비슷한 용리시간에 피이크가 나타는 것으로 판단되었다. DEHPA에서도 TBP에서 생성되는 H₂MBP의 생성가능성을 살펴보면 DEHPA와 TBP의 질량 스펙트럼 측정결과 TBP의 경우에는 m/e 155에서 H₂MBP에 해당하는 피이크가 크게 나타나는 반면에 DEHPA의 경우에는 m/e 155에서 매우 약한 피이크가 나타났다. 그러나 DEHPA와 TBP 분해생성물을 분석한 이온 크로마토그램에 대한 분석결과를 보면 거의 비슷한 용리시간에 피이크가 나타는 것으로 보아 이 피이크가 H₂MBP에 의해 나타난다는 추론이 가능하다고 판단된다.

2x10⁸ rad 조사시킨 경우에는 다양한 종류의 분해생성물이 검출되었다. 이것은 TBP의 경우와 마찬가지로 방사선 분해로 생성된 여러가지 유기물 파편들이 공기 중의 산소와 반응하여 생성된 저급 alcohols 또는 분해생성된 유기물들의 결합에 의한 것으로 사료된다. 그리고 DEHPA 시약은 H₃PO₄의 함량이 TBP 시약의 H₃PO₄의 함량보다 훨씬 많음을 알 수 있었다.

3.2.3. ³¹P-NMR 스펙트럼 분석

⁶⁰Co γ -선으로 조사한 DEHPA의 ³¹P-NMR 스펙트럼은 Bruker사의 DMX600 (600 MHz)로 측정하였다.

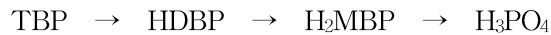
조사선량이 1x10⁵rad까지는 DEHPA 피이크만 1.18 ppm에서 측정되었다. 그러나 1x10⁷rad를 조사한 DEHPA에서는 MEHPA가 2.607 ppm에서 나타나기 시작하였다. 2x10⁸rad를 조사한 DEHPA에서는 DEHPA (1.228 ppm), DEHPA (2.397 ppm) 및 H₃PO₄ (3.027 ppm)의 피이크가 측정되었다 [Fig. 9]. 그리고 이온 크로마토그래피 분석결과에서 측정되었던 DEP(diethyl phosphate)가 ³¹P-NMR 스펙트럼에서도 0.68 ppm ~ 0.766 ppm에서 측정되었다. 그리고 피이크의 크기도 예상한 대로 방사선 조사량에 비례하여 H₃PO₄ < MEHPA < DEHPA의 순서로 나타났으며, DEHPA의 ⁶⁰Co γ -선 피폭량이 증가할수록 피이크의 모양과 크기도 한층 뚜렷하게 측정되었다. 또한 방사선 분해에 의한 분해생성물의 농도가 DEHPA에 비하여 상대적으로 작으므로 분석시에 분석시료의 주 성분이 아닌 미량의 분해생성물 피이크가 측정될 수 있는 분석조건에 초점을 맞춰야 할 것이다. 이와같은 DEHPA의 ³¹P-NMR 스펙트럼 분석결과는 앞에서 서술한 질량 스펙트럼 분석결과로부터 예측할 수 있는 분해생성물 및 이온 크로마토그래피를 이용한 분석결과와도 상호 일치함을 알 수 있었다.

3.2.4. IR 스펙트럼 분석

시약 DEHPA와 ^{60}Co γ -선으로 조사한 DEHPA (조사선량 : 0 rad, 1×10^3 rad, 1×10^5 rad, 1×10^7 rad, 1×10^8 rad, 2×10^8 rad)에 대한 IR 스펙트럼은 적외선분광기 (Beckman model IR-4200)를 사용하여 측정하였다. 그런데 DEHPA와 MEHPA의 IR 스펙트럼이 매우 유사하여 구별하기 어렵기 때문에 1×10^7 rad 까지의 조사선량에서는 특별한 특징적인 변화를 찾을 수 없었으나 DEHPA의 특성을 나타내는 2890 Cm^{-1} 의 O-H의 밴드, 1250 Cm^{-1} 의 P=O 신축에 의한 밴드, 1115 Cm^{-1} 의 C-O 신축에 의한 밴드들이 측정되었다. 그러나 1×10^8 rad의 흡수선량까지 조사시킨 DEHPA의 IR 스펙트럼에서는 $1,715 \text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 최대 흡수피크가 나타나는데, 이 피크는 C=O 신축에 해당하는 피크다 [Fig. 10]. 이러한 사실은 라디칼과 DEHPA의 산소원자와의 반응을 암시하는 것으로 일반적으로 peroxy 라디칼을 만들다가 결국에는 케톤, 카복실산 그리고 알코올을 만든다고 알려져 있다[11].

4. 결론

^{60}Co γ -선으로 조사한 TBP와 DEHPA에 대한 방사선 분해는 주로 인산염과 결합되어 있는 알킬기가 차례로 해리 되면서 서서히 분해가 진행 된다. TBP의 경우 방사선분해가 HDBP와 H_2MBP 를 거쳐서 H_3PO_4 (orthophosphoric acid)를 생성하는 과정으로 다음과 같이 진행된다고 판단된다.



그리고 DEHPA의 경우도 TBP와 유사하게 연속적으로 방사선 분해되면 다음과 같은 과정으로 진행되어 H_3PO_4 가 생성된다고 가정할 수 있다.



따라서 TBP와 DEHPA의 방사선 분해는 유사한 반응기구로 분해되는 것으로 추정된다. TBP의 경우 방사선 흡수선량이 $1.8 \times 10^3 \text{ rad} \sim 3.6 \times 10^8 \text{ rad}$ 범위일 때 방사선 분해 수득율(G) 1.3 ~ 2.5의 값을 가지는 것으로 알려져 있으며, 따라서 DEHPA의 경우에도 이와 유사한 값을 지닐 것으로 추정되어 방사선에 대한 내성이 비교적 우수할 것으로 판단된다. 그리고 향후 보충실험을 통하여 TBP와 DEHPA에 총 흡수선량에 대한 TBP의 분해생성물인 HDBP, H_2MBP , H_3PO_4 와 DEHPA의 분해생성물인 MEHPA와 H_3PO_4 의 생성량을 측정 및 계산하고, TBP와 DEHPA의 방사선 손상에 영향과 이들 분해생성물의 금속이온착물 형성에 따른 영향에 대해 조사할 예정이다.

감 사

본 연구에 대한 과학기술부의 원자력연구 개발사업 지원과 GC-mass와 NMR 분석하여 주신 한국 기초과학지원 연구원의 분석팀에 감사드립니다.

참고문헌

1. H.B. Yang, E.H. Lee, J.K. Lim, J.H. Yoo and H.S. Park, J of Korean Ind & Eng. Chem., 7(1), 153 (1996).
2. H.B. Yang, J.K. Lim and J.H. Yoo, "Partitioning of minor actinides from

rare earths by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid", 4th OECD/NEA international exchange meeting on partitioning and transmutation technology, 1996. Sep. 11 - 14, Mito, Japan, (1996).

3. H. B. Yang, E. H. Lee, J. K. Lim, J.G.Kim, J.S.Kim and J. H. Yoo, *J of Korean Ind & Eng. Chem.*, 8(6), 1006 (1997).
4. J. A. Partridge and R. C. Jensen, "Purification of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid by precipitation of copper(II) di(2-ethylhexyl)phosphate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2587 (1969)
5. D. P. Peppard et al., "Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 334 (1957)
6. D. G Tuck, "Solvent extraction studies. Part II. The system nitric acid-water-tri-n-butyl phosphate" *J. Chem. Soc.* 2783-2789, (1958)
7. 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)
8. E. T. Creech et. al., "Influence of uranyl phosphate on the uv/vis spectrophotometric on-line monitoring of uranium in tributyl phosphate/hydrocarbon solvent", Y/DK-354 (1983)
9. Z.J.Kolarik and E.P.Horwitz, the use of TBP as a diluent modifier, in *Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. III*, W.W. Schulz, L.L. Burger and J.D.Navrtil (eds), CRC press, Boca Raton, (1990), Chap. 6
10. S.Tachimori, "Mass spectrometric study of the radiolysis of di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid, *J. Nucl. Sci. & Tech.*, 49, 179 (1979)
11. 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 (1979)