

이온크로마토그래피에 의한 Tributyl Phosphate(TBP) 분해산물의 정량

한선호* · 이효진 · 양한범 · 박양순 · 조기수
한국원자력연구소 원자력화학연구팀
(2002. 5. 2 접수)

Determination of Tributyl Phosphate Degradation Products by Ion Chromatography

Sun Ho Han*, Hyo jin Lee, Han Beom Yang, Yang Soon Park and Kih Soo Joe
Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea
(Received May 2, 2002)

요 약 : TBP 내의 분해산물인 DBP 및 MBP²⁻의 정량을 위하여 이온크로마토그래피를 이용하였으며, AS4A-SC(Dionex) 분리관과 Na₂CO₃/NaOH 용리액을 사용하여 DBP, MBP²⁻, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 PO₄³⁻의 머무름거동을 살펴보았다. 2 mM Na₂CO₃/1 mM NaOH 용리액에서 이들의 분리가 가장 효율적이었으며, 15분 이내에 분리되었다. 5 µg/mL - 100 µg/mL의 농도범위가 측정에 적합하였으며, 이 범위에서 검량곡선은 r²=0.999로 좋은 상관관계를 보여주었다. 시료량 25 µL를 취할 경우 DBP의 검출한계는 1 µg/mL이고, MBP²⁻의 검출한계는 0.5 µg/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(MBP²⁻) and PO₄³⁻ by radioactive material. Amount of DBP and MBP²⁻ 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 DBP, MBP²⁻, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ are studied with AS4A-SC(Dionex) analytical column and Na₂CO₃/NaOH eluent by Ion chromatography. Optimum condition for these anions is 2 mM Na₂CO₃/1 mM NaOH eluent. All anions by this condition is well separated within 15min. Dynamic range is 10 µg/mL - 100 µg/mL for DBP and 5 µg/mL - 50 µg/mL for MBP²⁻, respectively. The Detection limit for AS4A-SC are 1 µg/mL for DBP and 0.5 µg/mL for MBP²⁻ in this system with a 25µL sample loop.

Key words : Ion chromatography, TBP, Gamma degradation, Determination of DBP and MBP²⁻

1. 서 론

Tributyl phosphate(TBP)는 방사성 액체폐기물의 처리시 용매추출제로 사용되고있다.¹ 추출제로 사용하는 동안 TBP는 방사성 액체폐기물내의 방사선에 의하여

분해되며, 방사선 분해산물로는 dibutyl phosphate(DBP), monobutyl phosphate(MBP²⁻) 및 PO₄³⁻ 등이 주로 생성된다. TBP내 DBP 및 MBP²⁻가 존재할 경우 이는 TBP의 분해를 의미하며, 따라서 추출효율이 저하되므로 추출제 효율을 유지하기 위해서는 사용중인 TBP내의 DBP 및 MBP²⁻의 정량이 요구된다.²

이들의 측정을 위하여 적정법,^{3,4} gas chromatography,^{5,6} ion-pair chromatography,⁷ mass spectrometry,⁸ 이온크로마

*Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8154 Fax : +82-(0)42-868-8149

E-mail : hansh@kaeri.re.kr

토그래피^{9,10}등이 이용되어 왔다. 적정법은 시간이 많이 소요되고 검출한계가 높은 단점이 있다. Gas chromatography는 유기층을 직접 측정하는 방법으로 사용되었으나, DBP⁻ 및 MBP²⁻가 비휘발성으로 측정전에 methylation을 하여 휘발성인 유도체로 만들어 주어야하는 번거로움이 있다. Ion-pair chromatography 방법은 MBP²⁻, DBP⁻ 및 TBP를 동시에 분리 및 측정이 가능하나 TBP가 많은 실제시료에서는 적용하기가 불편하며 검출한계가 높다. 최근에 electrospray mass spectrometry에 의한 측정법이 연구되었다. 이 방법은 시료 전처리 없이 DBP⁻ 및 MBP²⁻를 측정할 수 있는 장점이 있으나, 고가의 장비라는 단점이 있다. 이온크로마토그래피 방법은 검출한계 및 분석시간 등의 측면에서 유리한 방법으로 생각된다. Lashi⁹등이 처음으로 이온크로마토그래피를 적용하였으나 단순히 DBP⁻ 및 MBP²⁻만의 분리정량에 대해 연구하였다. 최근 Doli¹⁰등은 NO₂⁻, NO₃⁻ 및 PO₄³⁻가 함께 함유되어 있는 시료에서 이온크로마토그래피를 이용하여 TBP내 DBP⁻ 및 MBP²⁻의 정량에 대하여 연구하였다. 이들은 NaOH 용리액을 사용하여 기울기용리법을 적용하고 있다. 이 방법은 CO₃²⁻의 이온이 MBP²⁻ 측정에 방해가 될 수 있고 기울기용리법으로 인하여 분리관에서 용리액의 농도의 증가하였기 때문에 다음 분석을 위하여 처음 시작 농도로 다시 조건을 맞추기 위한 시간이 필요하다.

본 실험에서는 Na₂CO₃/NaOH 용리액과 등용매용리법을 사용하여 DBP⁻, MBP²⁻ 및 6가지 음이온들의 머무름거동을 살펴보고 최적조건을 찾고 이 조건에서 검출한계 및 정량에 대해 검토하고자한다.

2. 실험

2.1 시약 및 용액제조

표준용액제조를 위하여 DBP⁻는 Merck사 제품(97%)을 회석하여 사용하였으며, MBP²⁻는 DBP:MBP = 6:4로 혼합된 Merck사 제품을 회석하여 사용하였다. DBP⁻ 및 MBP²⁻의 회석제로는 CCl₄(Merck Co, pro analysis)를 사용하였다. 무기음이온(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻)들은 AccuStandard사 제품(1000 µg/mL)을 탈이온수로 회석하여 사용하였다. 용리액은 Na₂CO₃ (Aldrich Co, 99.95%) 및 NaOH(Merk Co, pro analysis)를 각각 20 mM 용액이 되도록 제조하였다. 모든 용액 및 용리액 제조에는 Milli-Q 시스템을 통과한 물(18 MΩ)을 사용하였다.

2.2 실험방법

TBP의 ⁶⁰Co γ선 조사 :

TBP(Merck Co, pro analysis)의 방사선 조사는 한국 원자력연구소의 방사선 조사 시설에서 조사하였으며, 방사선 조사선원은 ⁶⁰Co(95,000 Ci)를 사용하여 수행하였다. 조사조건은 유기재료의 방사선에 대한 일반적인 문턱값(threshold level)이 10⁶ - 10¹⁰ rad 인것을 고려하여 최대 조사시간 및 조사량을 결정하였다. 조사 실험은 방사선 분석용기로 사용되는 20 mL 섬광계수기용 유리용기 (sintillation glass vial)에 순수한 TBP 20mL 씩을 각각 취한 다음, TBP 조사시료에 대한 감마흡수선량이 1 X 10⁶, 1 X 10⁷, 1 X 10⁸ 및 2 X 10⁸ rad가 되도록 조사하였다.

DBP⁻ 및 MBP²⁻의 추출:

DBP⁻와 MBP²⁻를 이온크로마토그래피에서 측정하기 위하여 TBP로부터 이들을 수용액층으로 분리하여야 한다. 분리용기에 10 mL CCl₄ 와 1 mL TBP를 가하고, 3 mM NaOH를 10 mL 가한 다음 이들 용액을 5 분간 잘 흔들어준다. TBP는 물보다 가벼우나 CCl₄가 물보다 무거워 CCl₄에 TBP를 용해했을 경우 수용액층이 상등액이되어 수용액을 취하기가 편리하다. 유기층과 수용액층을 분리하기 위하여 30분간 방치한 후 상등액(3 mM NaOH)을 취하여 시료용액으로 사용하였다. DBP⁻와 MBP²⁻의 표준용액도 CCl₄로 용해한 후 TBP와 같은 방법으로 수용액으로 추출하여 사용하였다. 필요시 추출한 시료용액을 3 mM NaOH용액으로 적당히 희석하여 사용하였다.

기기 및 측정 :

사용기기와 이온크로마토그래피의 측정조건은 Table 1에 실었다. DX-300의 펌프는 4가지 용리액을 각기 달리 사용할 수 있는 기울기용리 펌프이며, 분리관은 AS4A-SC(4 x 250 mm)과 보호관 AG4A-SC(4 x 50 mm)을 함께 사용하였다. 이 분리관은 이온교환수지내의 functional group이 alkanol quaternary ammonium으로 구성되어있으며, capacity는 24 µeq/column(분리관 20 µeq/column, 보호관 4 µeq/column)이다. 용리액은 물, 20 mM Na₂CO₃ 및 20 mM NaOH을 사용하여 비율을 조절하므로 원하는 용리액의 농도가 되도록하였다. 분리된 이온은 suppressor(Anion Self-Regenerating Suppressor-I, Dionex)와 전기전도도를 이용하여 측정하며, 측정 데이터는 ACI (Advanced Computer Interface,

Dionex)와 Peaknet 소프트웨어(ver 4.3, Dionex)를 통하여 수집되고 처리하였다.

Table 1. Chromatographic condition for the separation of DBP and MBP²⁻ including some inorganic anions

System	Dionex 300
Analytical Column	IonPac AS4A-SC(4 X 250 mm, Dionex)
Guard Column	IonPac AG4A-SC(4 X 50 mm, Dionex)
Eluent	Water 20 mM Na ₂ CO ₃ 20 mM NaOH
Eution mode	Isocratic elution
Detection	Conductivity
Suppressor	ASRS(Anion Self-Regenerating Suppressor-I)
Injection volume	25 μ L
Flow rate	1.2 mL/min

3. 결과 및 고찰

3.1 DBP⁻, MBP²⁻ 및 몇가지 무기음이온들의 머무름거동

AS4A-SC 분리관에서 수용액중 일반적인 음이온분석을 위하여 사용되는 용리액은 1.8 mM Na₂CO₃/1.7 mM NaHCO₃ 이다. 이 용리액에서 DBP⁻ 및 MBP²⁻의 추출시 사용한 3 mM NaOH 용액에 대한 크로마토그램의 바탕선을 검토하였으나 바탕선이 좋지 않았다. 이는 Na₂CO₃/NaHCO₃의 용리액에 시료용액의 3 mM NaOH가 유입되므로 과량의 OH⁻ 이온에 의하여 용리액의 pH 변화가 일어나고 이로 인하여 용리액의 전기전도도 변화가 생겨 나타나는 현상으로 생각된다. 시료의 용액과 같은 용액을 용리액으로 사용이 가능하면 이러한 현상을 줄일 수 있다. Na₂CO₃/NaHCO₃ 혼합용리액중 NaHCO₃를 시료용액과 같은 NaOH용액으로 교체하였다. Na₂CO₃/1 mM NaOH 용액으로 교체한 결과 바탕선이 안정하게 되었다.

AS4A-SC 분리관에서 Na₂CO₃/NaOH 용리액으로 Na₂CO₃의 농도에따라 DBP⁻, MBP²⁻ 및 6가지 무기음이온(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻)의 머무름거동을 검토하였다. 방사성폐기물의 용매추출시 흔히 사용하는 산은 질산매질 이기때문에 TBP 유기용매와 수용액층의 NO₃⁻가 접촉하여 TBP내에 NO₃⁻이 함유되며, 그 이외 함유될 가능성이 있는 것은 일반적인 무기음

이온들이므로 이들을 연구대상에 포함하였다. 1 mM NaOH에서 Na₂CO₃의 농도가 1 mM에서 4 mM까지 변화에 따른 이들 이온들의 용량계수(k')를 Fig. 1에 나타내었다. 용리순서는 F⁻, DBP⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, MBP²⁻, SO₄²⁻ 및 PO₄³⁻ 순으로 나타났다. 그리고 Na₂CO₃/NaHCO₃ 용리액에서는 무기음이온들의 용리순서가 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ 및 SO₄²⁻ 순으로 나타나며 Na₂CO₃/NaOH 용리액과 비교할 때 PO₄³⁻와 SO₄²⁻의 순서가 서로 뒤바뀌어 PO₄³⁻가 가장 늦게 용출되고 있다. 이는 NaOH 용리액의 경우 pH가 높아져 PO₄³⁻의 화학종이 많이 존재하므로 용량계수가 커져 SO₄²⁻보다 늦게 용출되는 것으로 생각된다. 이온교환수지와 상호작용이 적은 F⁻, DBP⁻, Cl⁻, NO₂⁻ 및 NO₃⁻는 Na₂CO₃ 농도에 따라 그 변화가 크지 않음을 보여주고 있으나 상호작용이 큰 MBP²⁻, SO₄²⁻ 및 PO₄³⁻는 큰 변화를 보여주고 있다. 특히 NO₃⁻와 MBP²⁻는 1 mM Na₂CO₃ 농도에서는 용량계수가 큰 차이를 보이나, 4 mM Na₂CO₃ 농도에서 거의 비슷한 용량계수를 나타내고 있다. 분리시간과 분리도를 고려하여 2 mM Na₂CO₃/1 mM NaOH의 용리액이 가장 적합한 것으로 판단되어 이 조건에서의 음이온들의 크로마토그램을 얻었다(Fig. 2). 그림에서 보듯이 분리가 잘되고 있으며 15분 이내에 PO₄³⁻까지 분리됨을 알 수 있다.

이 방법은 2 mM Na₂CO₃/1 mM NaOH의 혼합용리액을 사용하므로 NaOH용리액과 기율기용리법을 사용할 때 발생하는 CO₃²⁻의 간섭¹⁰이 없으며, 단순용리법이기에 때문에 기율기용리펄프의 단순용리펄프에서도 적용이 가능하다.

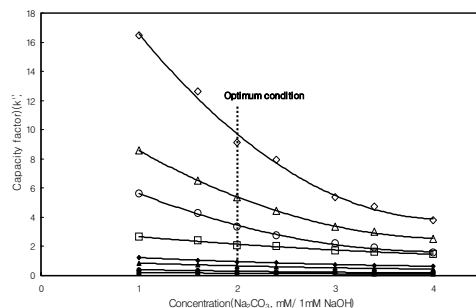


Fig. 1. Capacity factor for some anions as a function of Na₂CO₃ concentration.

t₀ = 1.47 min. other condition : same as in Table 1.
 ■ F⁻ ● DBP⁻ ▲ Cl⁻ ◆ NO₂⁻ □ NO₃⁻
 ○ MBP²⁻ △ SO₄²⁻ ◇ PO₄³⁻.

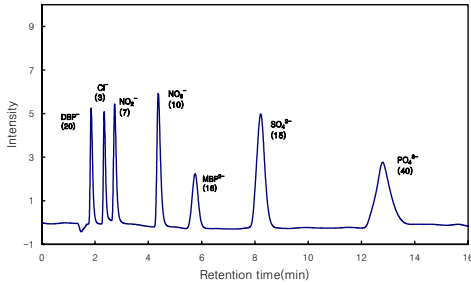


Fig. 2. Chromatogram for DBP⁻ and MBP²⁻ including some inorganic anions chromatographic condition : same as in Table 1. () : μg/mL.

3.2 F⁻와 DBP⁻의 분리

F⁻와 DBP⁻는 분리시 앞부분에서 용리되며 거의 인접하여 분리되고 있다. 따라서 F⁻의 농도에 따라 이들의 분리정도를 고려하여 DBP⁻의 정량에 미치는 영향을 검토하였다. DBP⁻ 20 μg/mL에 F⁻를 1 μg/mL, 5 μg/mL, 10 μg/mL씩 각각 혼합하여 분리한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 F⁻가 DBP⁻ 보다 많이 존

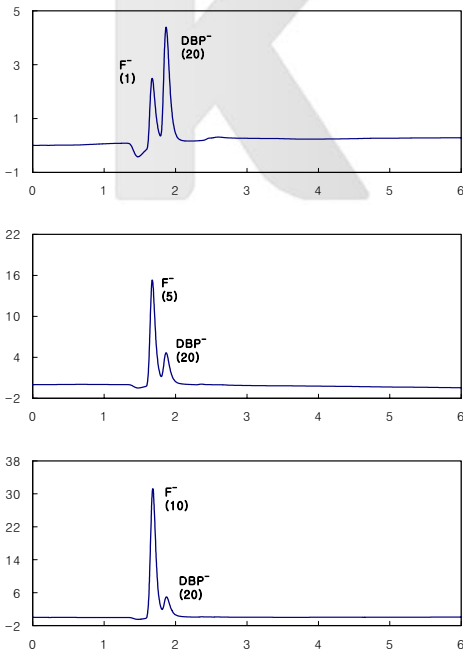


Fig. 3. Chromatogram of F⁻ and DBP⁻ for different concentration of F⁻. () : μg/mL.

재할 경우 분리도가 좋지 않아 측정에 방해가 될 수 있다. F⁻가 많이 존재할 경우 완전 분리를 위하여 용리액 조성변화 및 분리판의 특성에 관한 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

3.3 재현성과 검량곡선

DBP⁻ 및 MBP²⁻의 재현성을 검토하기 위하여 DBP⁻ 40 μg/mL 와 MBP²⁻ 32 μg/mL를 각각 5회 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. DBP⁻ 및 MBP²⁻ 모두 머무름시간과 피크면적에 대한 재현성이 0.4 - 1.8%로써 만족할만한 결과를 보여주고 있다. 이들의 검출한계(S/N = 3)를 측정한 결과 DBP⁻는 1 μg/mL, MBP²⁻는 0.5 μg/mL 이었다.

Table 2. Precision for the determination of DBP⁻ and MBP²⁻ in ion chromatography

	DBP ⁻ (40 μg/mL)		MBP ²⁻ (32 μg/mL)	
	Retention time (min)	Area	Retention time (min)	Area
1	1.84	58254970	5.61	70189709
2	1.84	58584274	5.86	70806846
3	1.83	58931067	5.63	70780264
4	1.84	58665028	5.68	70532970
5	1.85	58703006	5.75	70267951
Average	1.84	5847669	5.71	70515548
Std. Dev.	0.0071	244556	0.1016	284037
RSD%	0.38	0.42	1.78	0.40

검량곡선을 얻기위하여 DBP⁻는 10 - 100 μg/mL, MBP²⁻는 5 - 50 μg/mL 농도범위에서 5 지점의 농도를 적용하여 측정한 결과 Fig. 4와 같은 결과를 보여주었다. 이들의 상관관계는 1차식보다 2차식으로 더 좋은 관계를 얻을 수 있었으며 DBP⁻는 y = 4.380E+03X² + 1.330E+06X - 1.085E+06 (r²=0.9999)이고, MBP²⁻는 y = 1.185 E+04 X² + 1.80312E+06X + 4.593E+5 (r²=0.9998)의 값을 나타내었다. 따라서 시료의 농도가 이 범위일 때 측정하는 것이 가장 적합할 것으로 생각한다.

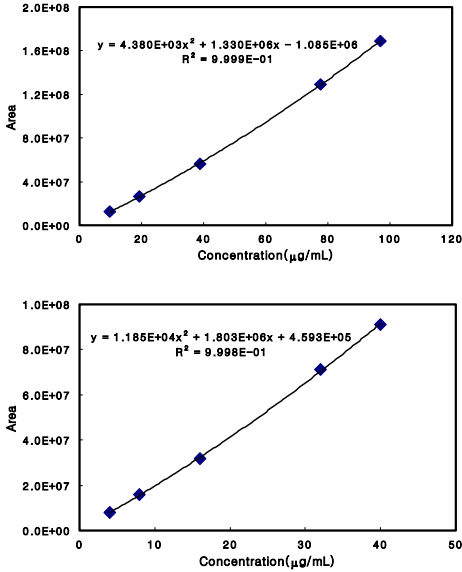


Fig. 4. Calibration curves of DBP(upper) and MBP²(lower).

3.4 TBP 분해산물의 측정

TBP 시료에 감마조사를 시켜 감마흡수선량이 1×10^6 , 1×10^7 , 1×10^8 및 2×10^8 rad가 되도록하였다. TBP에서 분해되는 이온성물질은 $TBP \rightarrow HDBP \rightarrow H_2MBP \rightarrow H_3PO_4$ 순으로 분해하는 것으로 알려져있다.² 이 시료물질은 앞의 추출방법에 따라 3 mM NaOH로 추출한 후 측정하였으며, 감마흡수선량이 2×10^8 rad인 시료의 크로마토그램을 대표적으로 Fig. 5에 나타내었다. TBP의 이온성 주 분해산물은 DBP⁻, MBP²⁻ 및 PO₄³⁻로 알려져 있으나, 측정된 분해산물은 DBP⁻ 와 MBP²⁻ 이었으며, DBP⁻와 MBP²⁻ 측정농도 범위에서는 분해된 PO₄³⁻가 미량이기 때문에 측정할 수 없었다. 감마흡수선량에 따른 시료 4개에 대한 결과를 Table 3에 나타내었으며, 감마흡수선량에 비례하여 분해산물이 증가하는 것을 보여주고 있다. 이 방법을 사용하여 방사성폐기물 용매추출시 TBP관련 분해산물을 간편하게 분석하므로써 추출제의 추출효율을 유지할 수 있을 것으로 기대된다.

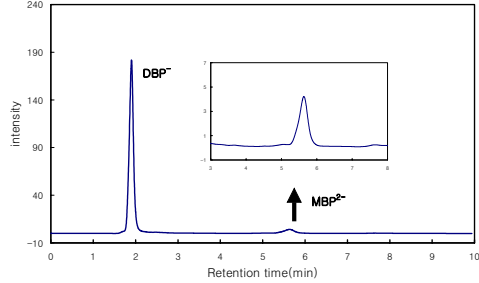


Fig. 5. Chromatogram for DBP⁻ and MBP²⁻ in γ -irradiated TBP sample solution. sample : 2×10^8 rad.

Table 3. Determination of DBP⁻ and MBP²⁻ in γ -irradiated TBP sample solution

sample	감마흡수선량 ^a	DBP ⁻ (µg/mL)	MBP ²⁻ (µg/mL)
1	1.0×10^6	573.7	13.7
2	1.0×10^7	4612.7	82.4
3	1.0×10^8	35380.8	1312.3
4	2.0×10^8	62288.5	3262.9

* 조사선원 : ⁶⁰Co Unit : Rad

4. 결론

AS4A-SC 분리관 및 Na₂CO₃/NaOH 용리액을 사용하는 이온크로마토그래피에서 TBP 분해산물의 최적분리조건은 2 mM Na₂CO₃/1 mM NaOH 용리액이었다. 이 조건에서 DBP⁻, MBP²⁻ 및 6가지 무기음이온들이 15분 이내 분리가 되었다. 시료 중 F가 DBP⁻보다 많이 존재할 경우 DBP⁻의 측정에 영향을 줄 수 있다. 시료의 측정범위는 DBP⁻는 10 - 100 µg/mL, MBP²⁻는 5 - 50 µg/mL가 적합하며, 이 범위에서의 검정곡선은 1차식보다 2차식으로 표현하는 것이 상관관계가 더 좋았다. 이 방법은 TBP의 분해산물 측정에 효율적으로 적용할 수 있다.

참고 문헌

1. W. W. Schulz, L. L. Burger, J. D. Navratil, Science and Technology of Tributylphosphate, Applications of Tributylphosphate in Nuclear Fuel Processing, Vol. 3, CRC press, 1990.
2. V. Guedon, J. C. Thiebmont, Y. Revel, J. Nucl.

- Sci. Technol.*, **31**, 48(1994).
3. R. W. Wilkinson, T. F. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4098(1961).
4. M. V. Krishnamurthy, R. Sampathkumar, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **166**, 421(1992).
5. C. J. Hardy, *J. Chromatogr.*, **13**, 372(1964).
6. A. Brigocchi, G. M. Gasparini, *Anal. Lett.*, **6**, 523(1973).
7. K. E. Grant, G. M. Mong, S. A. Clauss, K. L. Wahl, J. A. Cambell, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **220**, 31(1997).
8. C. Lamouroux, H. Virelizer, C. Moulin, J. C. Tabet, C. K. Jankowski, *Anal. Chem.*, **72**, 1186(2000).
9. R. P. Lash, C. J. Hill, *J. Liq. Chromatogr.*, **2**, 417(1979).
10. A. Dodi, G. Verda, *J. Chromatogr. A*, **920**, 275(2001).

