

N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 합성과 그것에 의한 방사성⁹⁰Sr(⁹⁰Y)오염제거

김성호, 전은철

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리 제도에서 사람보다 더 귀중한 보배는 없습니다.》(《김일성전집》 제27권 399페이지)

오늘 인민경제 여러 분야에서 방사성동위원소의 리용범위가 넓어지고있는것으로 하여 방사선과 방사성동위원소로 인한 피해를 막기 위한 연구사업을 강화하는것이 특별히 중요한 문제로 나선다. 특히 원자력발전소의 운영을 비롯하여 방사성물질을 취급하는 공업부문들과 과학연구기관들에서 방사성물질에 의한 사람과 주위대상의 오염[4-6]은 필연적으로 제기되며 방사성물질로 오염된 사람의 피부, 의복, 장치와 건물 등에서 방사성오염을 제거하는 문제가 중요하게 제기된다.

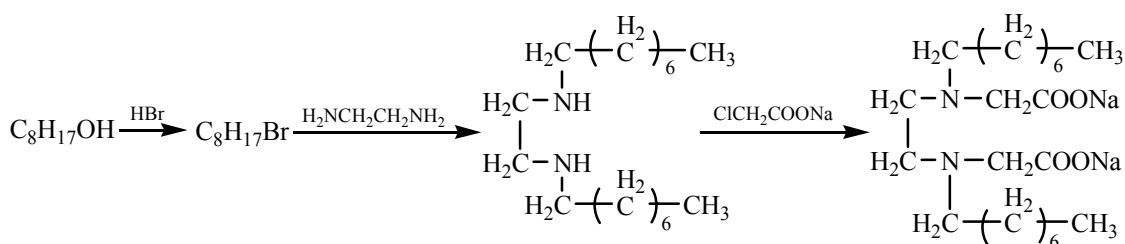
피부를 비롯한 각이한 표면에서 방사성핵분열생성물들을 제거하기 위하여 지방산아미드폴리에틸렌옥시드와 이소옥틸폴리에틸렌옥시드류산에스테르를 주성분으로 하는 계면활성제에 에틸렌디아민테트라초산을 비롯한 착화합물형성제들을 배합한 물비누세척제와 폴리에틸렌산염 등이 리용되고있다.[1, 2] 표면의 종류와 성질, 방사성핵종, 오염특성 등을 고려하여 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, ROSO_3Na , RCOONa , RSO_3Na 등의 계면활성제에 싱아산, 린산나트륨, 레몬산, 에틸렌디아민테트라초산 등의 유기 및 무기물질들을 첨가한 세척제들을 방사성오염제거제로 리용하고있다.[3-5] 최근에 방사성물질로 오염된 대상에서 방사성물질을 제거하는데서 에틸렌디아민테트라초산, 에틸렌디아민디호박산 등은 금속이온과 견고한 킬레이트결합을 형성할수 있는것으로 하여 이러한 킬레이트형성제들에 대한 연구가 심화되고있다.[6-11] 특히 킬레이트기능단을 가지고있는 계면활성제는 앙금형성을 방지하고 분산시키며 금속이온을 포집할수 있으므로 방사성물질제거에 리용할수 있다.

지방족알콜을 직접 아민화하여 합성한 베타인계, 아미노산계량성계면활성제들은 산성 및 알칼리성매질에서 세척효과가 좋으며 킬레이트형성능력으로 하여 합성세척제와 부선제로 널리 리용되고있다.[12] 그러나 킬레이트기능단을 가지고있는 계면활성제에 의한 방사성⁹⁰Sr오염제거에 대한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 킬레이트형성능력이 있는 계면활성제인 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨을 합성하고 그것의 방사성⁹⁰Sr오염제거특성을 밝혔다.

1. N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 합성

N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 합성반응은 다음과 같은 단계로 진행된다.



브롬화옥틸의 합성 환류기, 교반기, 적하기가 달린 3구플라스크에 브롬화칼리움 166.4g, 질은 류산 112.85mL, 물 126.7mL를 넣은 다음 *n*-옥틸알콜 71.5g을 첨가하고 5h동안 가열한다. 반응이 끝나면 반응용액을 물로 희석한 다음 분액깔때기로 짙은밤색의 생성물을 분리한다. 분리한 생성물을 류산, 탄산나트륨, 증류수로 세척하고 염화칼시움을 넣어 습기를 없앤 다음 감압증류하여 브롬화옥틸을 합성한다.

N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민의 합성 브롬화옥틸 106.6mL를 95% 에틸알콜 135mL에 희석하여 3구플라스크에 넣고 여기에 99% 에틸렌디아민 20.16mL를 44.4mL의 에틸알콜에 풀어 적하한다. 1h동안 가열한 다음 탄산나트륨으로 반응용액의 pH를 8~9로 조절하고 8h동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 증류수로 세척하고 40% 류산을 첨가하면 흰앙금모양의 류산염이 생긴다. 생성된 류산염을 분리하고 벤졸로 세척건조한 다음 가성소다로 중화시키고 생성물을 분리하여 염화칼시움으로 습기를 제거한다. 이것을 감압증류하면 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민이 얻어진다.

N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 합성 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민 25mL를 30mL의 프로필알콜에 풀고 여기에 모노클로로초산나트륨 37g과 요드화칼리움 1.75g을 각각 증류수에 풀어 적하한다. 탄산나트륨으로 반응액의 pH를 8~9로 조절하고 10h동안 가열한다.

반응이 끝난 다음 생성물을 묽은 류산으로 여러번 세척하여 불순물을 없애고 증류수로 다시 세척하고 가성소다로 중화시키면 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨이 생성된다.

단계별로 합성한 반응생성물들의 끓음점, 밀도, 거름률들은 표 1과 같다.

표 1. 단계별로 합성한 반응생성물들의 끓음점, 밀도, 거름률

반응생성물	끓음점/°C	밀도/(g · cm ⁻³)	거름률/%
브롬화옥틸	201	1.09	92.0
N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민	275	0.88	87.6
N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨	320	0.92	57.7

2. N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨에 의한 방사성⁹⁰Sr(⁹⁰Y)오염제거특성

실험기구로는 계면장력측정장치, 계수관(《CBT-7》)이 달린 환수장치를, 시약으로는 비방사능이 102~104임펄스/(min · mL)인 방사성⁹⁰Sr(⁹⁰Y)용액, 합성한 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨을 리용하였다.

계면활성제의 농도와 pH에 따르는 계면장력변화와 거품의 안정성 농도 및 pH에 따르는 계면장력변화는 최대포압법으로 결정하였다.

거품의 안정성은 거품을 발생시킨 후 일정한 높이의 거품이 완전히 없어질 때까지의 시간을 측정하여 결정하였다.

방사성오염시편은 2cm×2cm의 면적에 방사성용액 1mL를 떨어뜨리고 적외선등으로 말리워서 만들었다. 세척병에 10mL의 세척용액과 오염시편을 넣고 일정한 시간 세척한 다음 시편을 꺼내어 증류수로 씻고 말리운 다음 오염제거전과 오염제거후 시편의 방사능을 계수관이 달린 환수장치로 측정하였다.

방사성오염제거결수(DF)는 다음식으로 구하였다.

$$DF = A_0 / A_1$$

여기서 A_0 , A_1 은 각각 오염제거전과 제거후 시편의 방사능(임펄스/(min · mL))이다.

방사능은 3회 측정하여 평균값을 취하였으며 자연계수속도값을 고려하였다.

계면활성제의 농도와 pH에 따르는 계면장력변화는 그림 1, 2와 같다.

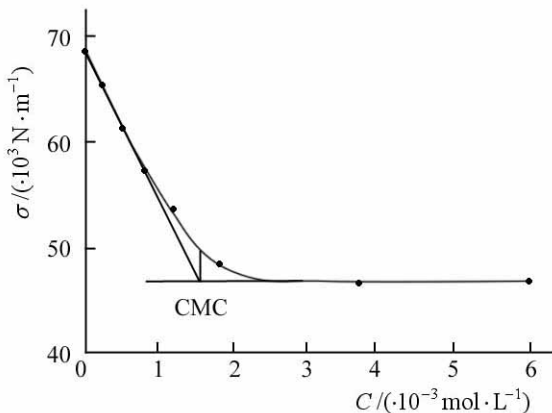


그림 1. 계면활성제의 농도에 따르는 계면장력의 변화(pH 9)

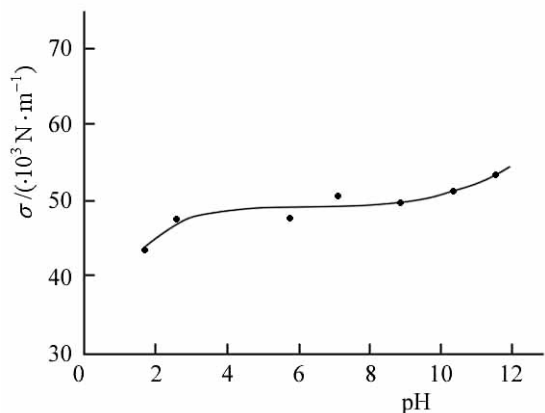


그림 2. pH에 따르는 계면장력의 변화(C 0.001 45mol/L)

그림 1로부터 결정한 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 CMC는 $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ 이다. 그림 2에서 보는바와 같이 넓은 pH구간(2~12)에서 계면장력은 일정한 값을 가지지만 산성으로 가면서 약간 낮아지는 경향이 있다. 이것은 합성한 계면활성제가 카르복실기와 아민기를 동시에 가지고있는 양성계면활성제인것과 관련된다.

계면활성제의 농도에 따르는 거품유지시간의 변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 거품유지시간은 CMC근방에서부터 급격히 높아지는데 계면활성제의 농도가 $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ (0.25%)일 때 거품유지시간은 40min이상에 달한다.

방사성 ^{90}Sr (^{90}Y)오염제거특성 여러가지 오염제거제에 의한 방사성 ^{90}Sr (^{90}Y)의 DF변화는 표 2와 같다.

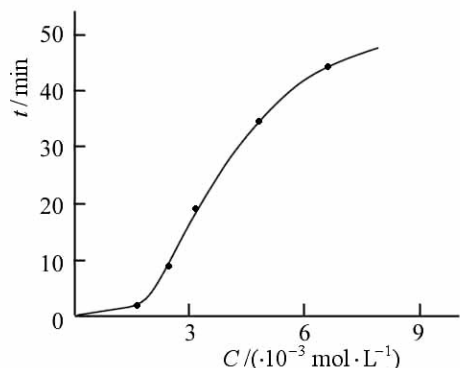


그림 3. 계면활성제의 농도에 따르는 거품유지시간의 변화(pH 9)

표 2. 여러가지 오염제거제에 의한 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 변화

종류수	수도물	0.5% 스테아린산 나트륨	0.5% 도데실술포산 나트륨	0.5% N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌 디아민디초산나트륨
1.28	1.82	1.87	1.98	6.25

세척시간 30min, 3회 세척평균값

표 2에서 보는바와 같이 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 DF 값이 제일 크다. 그것은 이 계면활성제가 금속이온과 내부착화합물을 만들기 때문이다.

N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 농도에 따르는 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 값은 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 농도가 0.2%이상 즉 CMC이상에서 급격히 높아지기 시작하며 0.8% 이상에서는 11.4정도의 일정한 값을 가지게 된다.

계면활성제의 농도 1%, 세척시간 30min일 때 용액의 pH에 따르는 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 변화는 그림 5와 같다.

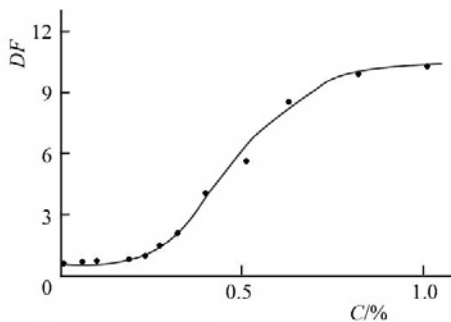


그림 4. N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민 디초산나트륨의 농도에 따르는 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 변화

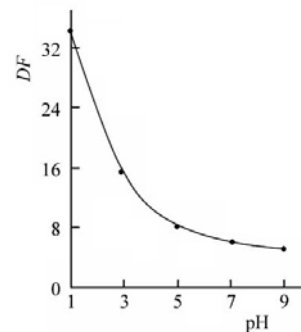


그림 5. 용액의 pH에 따르는 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 변화

그림 5에서 보는바와 같이 pH가 작을수록 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 값은 커지며 pH 3 이하에서 DF 값은 16이상이다. 그것은 pH가 작아질수록 수소양이온들에 의한 표면의 방사성 물질과의 이온교환작용이 강화되며 표면이 양전하로 대전되어 흡착된 방사성양이온을 배척하기 때문이다.

맺 는 말

N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 CMC를 결정하고 거품의 안정성, 계면장력변화에 미치는 pH의 영향을 밝혔다. N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 CMC는 $1.5 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ 이다.

또한 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 에 미치는 N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 농도 및 pH의 영향을 평가한 결과 방사성오염제거능력이 높았다.

N, N'-비스(1-옥틸)에틸렌디아민디초산나트륨의 농도가 CMC이상이고 용액의 pH가 낮아질수록 방사성 $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ 의 DF 값이 급격히 커진다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 11, 53, 1989.
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 4, 47, 1990.
- [3] Klaus Froehlich; Radioactivity in the Environment, 16, 1, 2010.
- [4] D. G. Cacuci; Handbook of Nuclear Engineering, Springer, 3257~3416, 2010.
- [5] H. Koide et al.; Journal of Environmental Radioactivity, 50, 123, 2000.
- [6] N. M. Kocherginsky et al.; Desalination, 144, 267, 2002.
- [7] S. P. Mishra et al.; Applied Radiation and Isotopes, 51, 359, 1999.
- [8] P. W. Jones et al.; Applied Radiation and Isotopes, 54, 587, 2001.
- [9] S. V. S. Rao et al.; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 246, 2, 413, 2000.
- [10] J. S. Jaworska et al.; Chemosphere, 38, 15, 3597, 1999.
- [11] J. S. Whitburn et al.; Chem. Speciation Bioavailability, 11, 3, 85, 1999.
- [12] 前田滋; 油化學, 19, 10, 984, 1970.

주체104(2015)년 1월 5일 원고접수

Synthesis of Sodium N, N'-bis(1-octyl)ethylenediaminediacetate and the Decontamination of Radioactive ^{90}Sr (^{90}Y) by It

Kim Song Ho, Jon Un Chol

We studied the synthetic method of sodium N, N'-bis(1-octyl)ethylenediaminediacetate, surfactant having chelate forming ability, and found boiling point, density and yield of the products in step. The critical micelle concentration(CMC) of sodium N, N'-bis(1-octyl)ethylene diamine diacetate synthesized is $1.5 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ and its surface tension has the constant value in the wide pH range of 2~12 because it is an amphoteric surfactant possessing carboxyl group and amino group in molecule. It was also found that the decontamination factor(DF) of radioactive ^{90}Sr (^{90}Y) increases rapidly when the concentration of sodium N, N'-bis(1-octyl)ethylenediaminediacetate is higher than CMC and DF of radioactive ^{90}Sr (^{90}Y) increases due to the influence of hydrogen ions when pH of aqueous solution is low.

Key words: radioactive decontamination, strontium, chelate, amphoteric surfactant