

## Spectrophotometer를 이용한 시멘트 고화체 중의 EDTA 측정

이승식, 안홍주, 최광순, 표형열, 손세철, 한선호  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1  
 dl95082041@empal.com

## 1. 서론

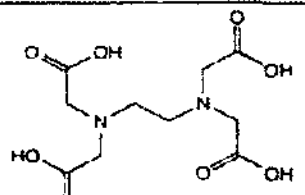
EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)는 식품 첨가제나 화장품, 합성세제, 섬유처리제 등 산업 전반적으로 널리 이용되고 있는 물질이다.[1] 특히 EDTA는 강한 킬레이트제로서 금속과 결합하여 착화합물을 형성하는 특성에 따라 증기발생기 내부에 생성된 금속산화물의 제거를 위한 세정제로써 이용되고 있다.[2] 이와 같은 경로로 발생된 세정폐액은 원자력발전소 내 별도의 탱크에 저장 중에 있으며, 세정폐액 취급 시 발생된 제염지는 별도 보관 없이 일반 가연성 잡고체 폐기물로 분류되고 있다. 최근 중·저준위 방사성폐기물 드럼 인도기준이 마련되면서 중·저준위 방사성폐기물 내 EDTA를 포함한 킬레이트제 함량에 대한 인식이 높아지고 있으며, 방사성 폐기물 제염에 사용된 시멘트 고화체나 잡고체 중의 EDTA의 분석 필요성이 증가되고 있는 추세이다. 일반적으로 EDTA를 분석하기 위한 방법으로는 착화합물 형성과 함께 spectrophotometer로의 분석법이나 polarography, chromatography 등이 있다.[3,4] 특히 ASTM method에 따르면[5] 지르코늄-자일레놀 오렌지 착물을 이용한 spectrophotometry 방법에 의한 EDTA의 검출한계는 500  $\mu\text{g/l}$ 인 것으로 소개되고 있기 때문에 본 연구목적에 부합되고 있다. 따라서 본 연구에서는 spectrophotometer를 이용하여 국내 원전 발생 가연성 잡고체 및 고화체로 이용되는 시멘트 내 EDTA 분석 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험 및 결과

## 2.1 기기 및 시약

UV-Vis 측정은 Varian사의 Cary 3E UV-Vis Spectrophotometer를 사용하여 535 nm에서 1 cm 석영셀을 사용하였다. 이 용액은 사용직전에 만든다. Xylene orange 지시약은 0.8 g 자일렌 오렌지 시약을 335 mL 염산 (비중 1.19)에 녹이고, 이 용액을 Hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) 100 g 이용하였다. 초음파 반응은 성동 초음파사의 SD-D300H를 40 kHz에서 수행하였다. 모든 시약은 analytical grade로 사용하였다. Table 1은 EDTA의 특성을 나타내었다. A-1 표준용액은 1.958 g의  $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 물에 녹인 후 이를 1000 mL 로 만든 다음 10 mL 을 취해 증류수로 500 mL 로 묽힌 후 녹아 있는 500 mL 물에 혼합 후 1000 mL 증류수로 묽히고, 이 용액을 하루 밤 방치 시킨 후 구멍크기가 10  $\mu\text{m}$  인 필터로 여과하여 사용하였다. 지르코늄 시약은 4.237 g zirconium oxychloride ( $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )를 65 mL 염산이 녹아있는 500 mL 물에 넣어 녹인 다음 1000 mL 로 희석하고, 이 용액 10 mL 과 5 mL 염산을 취해 증류수로 250 mL 로 묽혀 사용하였다.

Table 1. EDTA properties.(<http://en.wikipedia.org/wiki/EDTA>)

| Molecular Formula  | Chemical Structure  | Melting Point (°C) | Solubility in Water | Density                |
|--|---|--------------------|---------------------|------------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$<br>(M.W. 292) |  | 237 ~ 245          | 2 mg/ml<br>(22 °C)  | 0.86 g/cm <sup>3</sup> |

## 2.2 검량곡선 작성

UV-Vis를 이용하여 EDTA 검출이 가능한지를 알아보기 위해 EDTA (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mg/50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) 문헌에서 소개된 것 같이 535 nm에서 측정하다. EDTA 질량에 따른

검정곡선을 Table 2 에서 볼 수 있다. 검정곡선 재현성 실험 결과 상관계수( $r^2$ )가 0.9952, 0.9937로 나타났다. 이 결과 UV-Vis 로 EDTA 검출이 가능한 것을 알 수 있다.

### 2.3 Cement 내 EDTA 분석방법 검토

Portland cement 내 EDTA 분석법은 Cement 침출수와 반응과 Cement와의 반응 두 가지로 나누어 검토하였다. 첫째, Cement 1 g을 ultrasonic에서 1 시간 침출하고(pH ≃ 11), 침출수 10 mL와 EDTA와의 착물 반응 결과 침출수와 EDTA가 착물을 형성하였다가 Zr에 의해 EDTA가 전부 회수되는 것을 알 수 있었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 침출수 내의 금속함량을 ICP-AES를 통해 확인하였다. K가 가장 높은 것을 알 수 있다. 둘째, Cement 1 g 과 EDTA 약 0.2 g을 100 mL 증류수를 가한 후 Ultrasonic에서 30 min 간 착물 반응 시켰다. (pH ≃ 11) 그 결과 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 검정곡선의 결과를 바탕으로 반응물의 착물 형성 결과를 얻을 수 있었다. 이는 침출수 + EDTA와의 반응과 같은 결과를 보였다.

Table 2. Metals content in Portland cement leachate.

| Metal | Measurement (μg/mL) | Metal | Measurement (μg/mL) |
|-------|---------------------|-------|---------------------|
| Si    | 25                  | Na    | 31                  |
| Al    | 26                  | K     | 341                 |
| Fe    | N.D                 | Mn    | 0.1                 |
| Ca    | 5.7                 | Cr    | 5.1                 |
| Mg    | 0.3                 |       |                     |

N.D : Not Detected

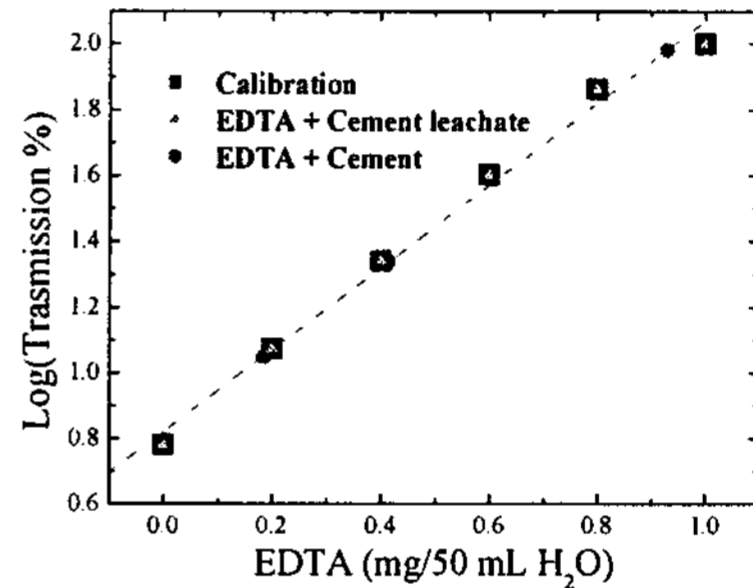


Fig. 1. EDTA and Cement complex calibrated EDTA curve.

### 3. 결 론

시멘트 고화체 중의 EDTA를 측정하기 위해 실험을 수행한 결과 시멘트 중의 EDTA는 Zr에 의해 전부 회수되는 것을 확인하였다. EDTA가 단일로 존재할 경우 Spectrophotometer를 이용하여 시멘트 고화체 중의 EDTA의 측정이 가능하다. 세정폐액 취급 시 발생된 가연성 잡고체 폐기물 중의 EDTA 분석에 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 4. 참고문헌

- [1] Ye L, Lucy CA, Anal Chem, Vol.67, p. 2534 ~ 2538, 1995.
- [2] Loyaux-Lawniczak S, Douch J, Behra P, Fresenius J Anal Chem, Vol.364, p. 727 ~ 731, 1999.
- [3] Mika Sillanpää, Marja-Liisa Sihvonen, Analysis of EDTA and DTPA, Talanta, Vol.44, p. 1487 ~ 1497, 1997.
- [4] Parkash R, Bansal R, Rehani SK, Dixit S, Talanta, Vol.46, p. 1573 ~ 1576, 1998.
- [5] ASTM, Annual book of ASTM standards, Standard test methods for sodium salts of EDTA in water, D 3113-80, p. 140 ~ 142, 1980.