

## 적정법을 이용한 제염지 중 EDTA 분석방법

홍성준, 김진길, 박성철, 이의동, 김효철, 이진화  
 하나검사기술(주), 경기도 하남시 초이동 337-10  
[sihong83@naver.com](mailto:sihong83@naver.com)

### 1. 서론

원전에서 금속 이온의 킬레이트(Chelate)로 사용되는 EDTA(Ethylene Diamine Tetra acetic Acid)는 착화(Complexation)를 통한 여러 금속이온들의 이동성을 통제·조절할 수 있다는 특징 때문에 원자력산업 분야에서 중요한 제염제로 사용되고 있다. EDTA와 같은 킬레이트 물질은 방사능을 띤 양이온 금속이온과 착화물을 유발시켜 방사성 핵종이 다른 음이온과 반응하려는 성질을 억제시키는 역할을 한다. 금속-EDTA 착화물은 최종처리가 소홀할 경우 시멘트나 다른 물질로 안정화된 양이온성 방사성폐기물의 침출성(Leachability)을 증가시켜 더 높은 이동성을 갖게 만들며, 활성탄에 의한 흡착시 지속적으로 흡착·유지를 어렵게 만들어 최종적으로 처리된 방사성폐기물의 안정성에 악영향을 주게 된다. 이러한 이유로 방사성폐기물 처분장에 폐기물 인도 시 킬레이트가 0.1wt% 이상 존재할 경우 그 화학명과 농도를 명시하여야 하며, 1wt% 이상을 함유하는 폐기물은 고형화하여야 한다. 또한 최대 8wt% 이상 함유하지 않도록 규제하고 있다. 따라서 이들 고체 폐기물의 방폐장 인수시에 반드시 킬레이트 함량 분석이 요구되고 있다. 본 연구에서는 적정법을 이용해 제염지에 함유된 EDTA 농도를 분석할 수 있는 분석법을 개발함으로써 현장에서 빠른 시간내에 제염지에 함유된 EDTA 농도를 분석할 수 있는 간이 측정법을 확립하고자 한다.

### 2. 본론

#### 2.1 분석방법

EDTA 분석은 KS M ISO 4325 방법을 바탕으로 수행되었다. 초기 제염지 중 EDTA 물질을 추출하기 위해 제염지를 80±5℃에서 24시간 충분히 건조시킨 후 약 60℃의 증류수에서 10분간 용출하였다. 이렇게 용출된 용액 100g을 채취하여 pH가 4.6±0.5가 될 때까지 5mol/L의 염산을 첨가한다. 아세트산염 완충 용액 5mL와 PAN 지시용액

0.4mL를 첨가하고, 약 60℃로 가열한 후 지시약의 색깔이 노란색에서 적포도주색으로 변할 때까지 0.01mol/L 황산구리(II) 표준 용액으로 적정한다. 이 때 EDTA 농도에 따라 적정시약인 황산구리(II) 표준 용액의 농도와 적정에 사용되는 시료량의 조절을 할 수 있다.

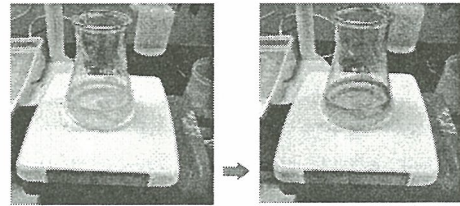


Fig. 1. Color variation of sample by titration CuSO<sub>4</sub>.

#### 2.2 계산방법

킬레이트제의 함량은 다음 식에 따라 EDTA의 질량 백분율로 산출한다.

$$\frac{VC}{10^3} \times 292 \times \frac{100}{m} \times \text{Dilution Rate} \quad (1)$$

V : 적정에 사용된 황산구리(II) 용액의 부피(mL)

C : 사용된 황산구리(II) 용액의 실제 농도(CuSO<sub>4</sub>의 mol/L)

m : 시험 시료의 질량(g)

292 : EDTA의 상대 분자량

Dilution rate : 희석배수

#### 2.3 분석방법의 신뢰성 평가

0.01mol/L EDTA용액을 제조하여 분석방법의 신뢰도를 평가하였다. 제조된 표준액 2mL를 제염지 10g에 적신 후 80±5℃에서 24시간 건조시켰다. 건조된 시료 10g에 200g의 증류수를 가한 후 pH를 조절하여 60℃ 온도에서 10분간 용출하였다.(Fig 2.) 이렇게 용출된 용액 100g을 채취하여 pH가 4.6±0.5가 될 때까지 0.5M의 염산을 첨가한후, 아세트산염 완충 용액 5mL와 PAN 지시용

액 0.4mL를 첨가하고 약 60°C로 가열한 후 지시약의 색깔이 노란색에서 적포도주색으로 변할 때까지 0.01mol/L 황산구리(II) 표준 용액으로 적정하였다.

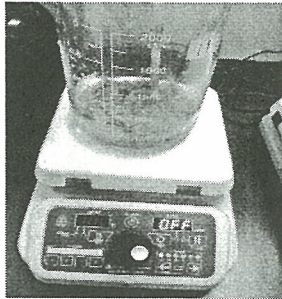


Fig. 2. EDTA extraction from wipes.

2.4 분석결과

제염지 중의 EDTA 분석결과는 적정용액인 CuSO<sub>4</sub>가 사용된 양은 Blank값이 0.1mL였으며, 제염지로부터 용출된 시료에 대한 적정용액 소요량은 1.0mL 이었다. 이에 대하여 Blank값에 대한 보정을 하였고, 계산식에 의하여 산출된 값은 평균 5.1E-02wt% 였으며, 제염지에 함유된 EDTA의 농도를 이론적으로 계산하였을 때 5.84E-02wt%로 예측 되었다.

결과값에 대한 신뢰도 평가 결과, 표준편차는 3.0E-03wt% 으로 나타났고, 95% 신뢰구간은 5.15E-02±2.63E-03wt% 였으며, 이론적인 EDTA 계산값에 대한 회수율은 평균 88.2% 수준으로 나타났다. (Table 1, 2)

Table 1. Results of EDTA analysis.

| 시료명   | 적정용액 (CuSO <sub>4</sub> mL) | Blank 보정 | EDTA농도 (wt%) | EDTA 이론적 농도(wt%) |
|-------|-----------------------------|----------|--------------|------------------|
| Blank | 0.1                         | 0        | -            | -                |
| 제염지1  | 1                           | 0.9      | 5.52E-02     | 5.84E-02         |
| 제염지2  | 0.9                         | 0.8      | 4.91E-02     |                  |
| 제염지3  | 0.9                         | 0.8      | 4.91E-02     |                  |
| 제염지4  | 0.9                         | 0.8      | 4.91E-02     |                  |
| 제염지5  | 1                           | 0.9      | 5.52E-02     |                  |
| 평균    | -                           | 0.84     | 5.15E-02     |                  |

Table 2. Confidence assesment of analysis results.

| 시료명      | 편차        | 편차계급     | 분산                | 표준편차     |
|----------|-----------|----------|-------------------|----------|
| 제염지1     | -3.68E-03 | 1.35E-05 | 9.02E-06          | 3.00E-03 |
| 제염지2     | 2.45E-03  | 6.02E-06 |                   |          |
| 제염지3     | 2.45E-03  | 6.02E-06 |                   |          |
| 제염지4     | 2.45E-03  | 6.02E-06 |                   |          |
| 제염지5     | -3.68E-03 | 1.35E-05 |                   |          |
| 95% 신뢰구간 |           |          | 5.15E-02±2.63E-03 |          |
| 회수율(%)   |           |          | 88.2%             |          |

3. 결론

제염지 중의 EDTA분석법을 위와 같이 실험하였을 때, 회수율은 약 88.2%정도로 나타났으며, 반복실험에 의한 재현성도 신뢰성 있는 것으로 나타났다. EDTA농도는 약 5.15E-02wt% 수준까지 문제 없이 분석이 가능한 것으로 나타났다. 현재 방사성폐기물 인도시 기준은 0.1wt%이므로, 기준치 이하의 농도에 대한 분석이 가능함에 따라, 제염지 중의 EDTA 간이 측정법으로 사용이 용이할 것으로 판단된다. 간이법의 특성상 정확한 수치를 얻기보다는 기준치 내외를 분류하는 것을 목표로 하지만, 보다 신뢰도를 높이는 방안으로는 황산구리의 수용액, 분석시료의 양 및 희석배율 조절 등의 방법을 통해 적정시약 사용 범위를 보다 늘림으로써 신뢰도를 높일 수 있을 것으로 판단된다. EDTA이외에 DTPA, NTA, 옥살산 등의 킬레이트의 총 함량에 대한 평가는 원전에서 사용되는 킬레이트제의 대부분에 해당되는 EDTA의 분석값에 해당 분율을 적용하여 Total chelate의 함량을 평가 할 수 있을 것이라고 판단된다. 이러한 간이 측정법의 도입 및 적용을 통해 보다 경제적이고 신속한 제염지중의 EDTA분석이 가능할 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

[1] 한국산업규격 KS M ISO 4325, 2003.  
 [2] 한국방사성폐기물학회 2008 추계학술발표회 논문요약집, pp.162-163, 2008.  
 [3] ASTM manual D3113-92, 1998.