

원전 현장에서 적용 가능한 EDTA 분석 방법에 대한 고찰

김진길, 홍성준, 박성철, 이의동, 김효철
 하나검사기술(주), 경기도 하남시 호이동 337-10
freelying04@naver.com

1. 서론

EDTA(Ethylene Diamin Tetra Acetic acid)는 금속이온의 분석·분리·제거, 미량 금속이온분석 등 분석화학에 이용될 뿐 아니라 센물 연화, 회토 류원소의 분리, 신장결석의 제거, 비타민 C의 산화방지, 식품의 금속에 의한 변질방지, 세척제, 중금속 이온의 침전방지제 등 그 용도가 매우 넓다. 특히 원전에서는 제염(Decontamination)에 많이 사용되고 있으나 최종처리가 소홀할 경우 다른 물질로 안정화된 방사성 양이온성을 침출시켜 더 높은 이동성을 갖게 하는 등 방사성폐기물 관리에 어려움을 갖게 할 수 있다. 이러한 이유로 인해 방사성폐기물 처분장에 폐기물 인도 시 킬레이트가 0.1wt% 이상 존재할 경우 그 화학명과 농도를 명시하여야 하며, 최대 8wt% 이상 함유하지 않도록 규제하고 있다. 따라서 이들 고체 폐기물의 방폐장 인수시에 반드시 킬레이트 함량 분석이 요구되고 있으며, 이에 따라 원전에서는 방사성폐기물 중에 함유되어 있는 킬레이트를 현장에서 신속하고 경제적으로 분석할 수 있는 방법이 강구되고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 원전에서 사용되는 킬레이트제의 대부분을 차지하고 있는 EDTA의 분석법을 살펴봄으로써 실제 원전에서 사용가능한 분석방안에 대해 고찰해 보고자 한다.

2. 본론

EDTA의 분석법은 최근 많은 방법으로 연구가 되어 있다. 대표적인 방법으로는 액체크로마토그래피(Liquid Chromatography; LC)를 이용한 분석법과, 가스크로마토그래피(Gas Chromatography; GC), 전기화학분석법(Electroanalytical methods), 분광광도계법, 적정법 등이 소개되어 있으며, 각 분석법마다도 여러 가지 분석 기술이 개발되어 있다. EDTA분석법에 대한 연구가 진행되던 초기에는 분광 및 적정법이 대부분 사용되었으나, 크로마토그래피로 분석이 가능해짐에 따라, 이후 다

양한 형태의 분석법이 개발되었으며, 훨씬 더 정확하고 높은 민감도를 가진 방법이 개발되고 있다. 다음은 다양한 EDTA 분석법에 대한 고찰이다.

2.1 액체크로마토그래피법

액체크로마토그래피법은 자연수, 폐수, 퇴적물, 비료, 화학세정제, 방사성폐액 등의 EDTA분석에 많이 사용되는 분석법이다. 여기에 이온크로마토그래피(Ion Chromatography ; IC) 또는 역상-고성능크로마토그래피(Reverse Phase-HPLC)등을 통한 금속-킬레이트 분석도 이루어지고 있다. EDTA는 2가 또는 3가의 양이온 금속과 빠른 속도로 착염을 형성하는 특성이 있으며, 이를 이용하여 Free-EDTA에 Fe등을 이용한 EDTA complex를 이용하여 분석하는 방법이다. 액체크로마토그래피법을 이용한 검출한도는 약 0.8 μ g/L ~ 0.8g/L이지만 주로 ppm수준으로 분석이 가능하다. 검출기로는 UV(Ultra-Violet)를 주로 사용한다.

2.2 가스크로마토그래피법

가스크로마토그래피법은 화합물의 기화가 필요하다. 이를 위해 EDTA 및 EDTA금속 착화물은 주로 Methyl, Ethyl 등으로 변환하게 되는데, 이와 같은 전처리작업은 많은 시간의 소요와 많은 노력을 필요로 하며, 숙련이 필요하다. 가스크로마토그래피법을 이용한 검출한도는 HPLC의 1/1000수준으로 매우 낮은 분석값의 검출이 가능하다. 따라서 기체 크로마토그래피는 고감도의 분석이 가능하며, 환경시료 등의 분석에 적당하다.

2.3 전기분석(Electroanalytical)법

전기화학분석법은 폴라로그래피(전기분해자극법)를 이용한 방법을 포함하여, Differential pulse 폴라로그래피, potentiometry, one drop square-wave 폴라로그래피, differential pulse

anodic stripping voltammetry, differential pulse cathodic stripping voltammetry, potentiometric stripping analysis 등의 전위차, 전압전류차, 차등 펄스 등을 이용한 여러 가지 방법들이 고안되어 있다. 이러한 전기적 분석방법은 수질형태 시료 분석에 적합하다. 또한 여러 가지 요인에 의하여 간섭받는 등 선택성에 제한이 있지만 경제적이고, 신속하며, 간단한 분석방법이다.

2.4 적정법

적정법은 많은 이화학 분석에서 사용되는 기초적인 방법이다. 한국산업규격 KS M ISO 4325에서의 킬레이트제 함량의 측정법을 살펴보면 시험 시료를 녹이고 pH 범위를 맞춘 후 1-(2-피리달아조)-2-나프톨을 사용하여 황산구리(II) 표준액으로 표준 용액에 대해서 적정하는 원리로 분석하고 있으며, EDTA와 Zirconium의 complex를 이용하여 Eriochrome black indicator를 통해 적정하는 방법 등이 있다. 이와 같은 적정법은 한번 시약 제조로 많은 시료의 분석이 가능하고, 시약 제조 및 전처리 과정이 간단하며 신속한 분석이 가능하고, 분석농도에 따라 적정 시약의 희석 및 샘플량 조절을 통해 분석 범위의 조절이 가능하다는 장점이 있으나, 앞에서 설명한 크로마토그래피 등의 방법보다는 측정값의 신뢰도 및 재현성이 약간 떨어진다고 볼 수 있으며, 높은 민감도를 기대하기는 어려운 단점이 있다.

2.5 분광광도법

강산성 조건하에서 free-EDTA, 또는 metal-EDTA 착화물은 빨간색의 Zirconium-xyleneol orange와 반응하여, 보다 안정한 형태의 Zirconium-EDTA를 형성한다. 이때, 색깔의 변화정도를 분광광도계(Spectrophotometer)를 이용하여 약 535-nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 EDTA 함량을 산출하며, 방법에 따라서는 검량선을 작성하여야 하는 경우도 있다. 분석가능범위는 ppm(mg/L)수준이다.

3. 결론

위에서 언급된 액체크로마토그래피 분석법은 분석 데이터의 정확성 및 용이성에 있어서 기체 크로마토그래피 분석법이나, 전기화학분석법보다 EDTA를 분석하기에 있어 용이한 분석법이다. 기

체 크로마토그래피 분석법은 정확한 정량 및 정성 분석이 가능하나 시료를 기화시키기 위한 전처리 과정이 소요된다. 적정법은 비교적 정확한 분석데이터 취득은 어렵지만 신속하고, 특별한 전처리 과정이나 분석장비를 사용할 필요가 없어 누구나 분석할 수 있으며, 신속하다는 장점이 있다. 따라서 원전 현장에서 간이적으로 분석하고자 하는 경우 EDTA 분석법을 적용하고자 하는 경우에는 적정법을 적용하는 것이 적절하다고 판단된다. 원전에서 방사성폐기물을 방폐장 인도시 킬레이트 함량 기준은 0.1wt%이므로, 이 함량 기준에 대해 이상인 폐기물과 미만인 폐기물로 분류하는 간이 측정법의 확립이 중요할 것으로 판단된다. 다량의 시료를 LC 또는 GC로 분석하기에는 전문인력이 분석하여야 하고, 전처리 과정 및 장비 운용에 따른 문제점이 발생되며, 이는 경제적으로 많은 비용과 시간이 소모된다. 이에 반해 적정법은 누구나 분석할 수 있는 방법이며, 별도의 분석장치가 필요하지 아니하고, 신속하게 현장에서의 분석이 가능한 방법이다. 적정법은 종말점에 따라 색도에 대한 판별이 주관적으로 해석될 수 있으나, 한국산업규격 KS M ISO 4325 등에서 제시한 킬레이트 분석법을 적용하면 대부분 큰 오차 없이 분석이 가능할 것으로 판단된다. 또한 EDTA 이외의 다른 킬레이트제에 대하여서는 원전에서 사용되는 킬레이트제의 대부분은 EDTA인 점을 감안하여 적정법으로 산출한 EDTA값에 분율을 곱하여 최종 킬레이트 함량으로 산출하면 가능할 것으로 판단된다. 이러한 적정법의 응용을 통하여 방사성폐기물 중의 EDTA를 추출하고, 분석하는 간이 측정법을 확립함으로써, 보다 신속하고 경제적인 방사성폐기물 인도 프로세스가 가능할 것으로 기대된다.

4. 참고문헌

- [1] Analysis of EDTA and DTPA, Talanta 44, 1487-1497, 1997.
- [2] Standard test methods for Sodium salt of EDTA in water, D3113-92, American society for testing and materials, 1998.
- [3] 한국산업규격 KS M ISO 4325, 2003.