(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0128774
(43) 공개일자 2021년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 30/68 (2006.01) *G01N 21/31* (2006.01)
G01N 30/02 (2006.01) *G01N 30/06* (2006.01)
G01N 30/88 (2006.01) *G01N 33/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 30/68 (2013.01)
G01N 21/314 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0046856
(22) 출원일자 2020년04월17일
심사청구일자 2020년04월17일

(71) 출원인
한국수력원자력 주식회사
경상북도 경주시 문무대왕면 불국로 1655
(주)미시간기술
울산광역시 중구 종가로 15, 기술혁신비동 502호 (다운동, 울산테크노파크)
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
양성봉
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
유미선
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
남정환
강원도 동해시 대학로 31, 3동 1403호(삼성아파트)
(74) 대리인
이원희

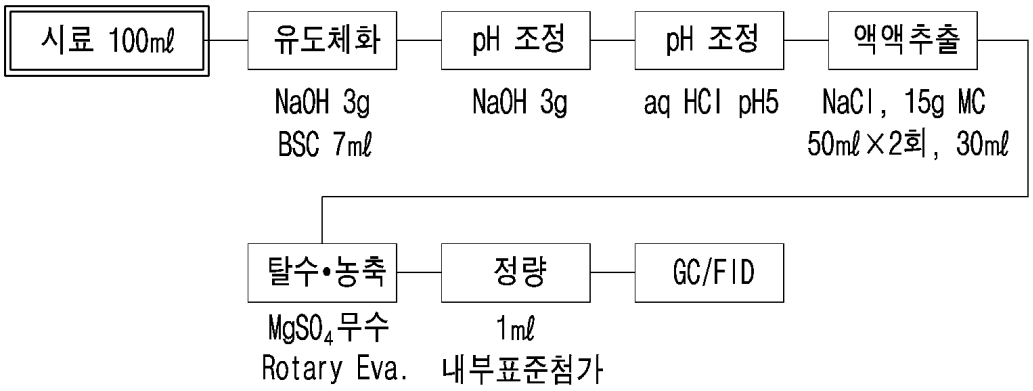
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **알카놀아민의 정량 분석 방법 및 알카놀아민의 정량 분석용 키트**

(57) 요 약

피검사체 내의 알카놀아민의 정량 분석 방법으로, 상기 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이고, 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 알카놀아민을 유도체화하는 단계; 및 피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 정량 분석하는 단계;를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석 방법이 개시된다. 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 암모니아 및 알카놀아민을 구별하여 정량 분석할 수 있으며, pH가 낮거나, 산화물이 많이 존재하는 조건 하에서도 간편히 정량 분석이 가능하다는 효과가 있다.

대 표 도 - 도14



(52) CPC특허분류
G01N 33/1826 (2013.01)
G01N 2021/3155 (2013.01)
G01N 2030/025 (2013.01)
G01N 2030/067 (2013.01)
G01N 2030/884 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

피검사체 내의 알카놀아민의 정량 분석 방법으로,

상기 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이고,

벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 알카놀아민을 유도체화하는 단계; 및

피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 정량 분석하는 단계;

를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폐수의 pH는 6 이하인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알카놀아민은 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 및 디에탄올아민(diethanolamine, DEA)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유도체화하는 단계에 의하여 벤젠술포닐 알카놀아미드가 형성되는 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알카놀아민의 정량 분석 방법은 알카놀아민 및 암모니아의 정량 분석을 동시에 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

알카놀아민의 정량 분석 방법의 검출 한계는 0.1 mg/L 이상인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

알카놀아민의 정량 분석 방법의 정량 한계는 0.1 mg/L 이상인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유도체화하는 단계 후에 pH를 조정하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 pH를 조절하는 단계 후에 유기 용매로 상기 피검사체 내의 유기물질을 추출하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기물질을 추출하는 단계 후에 상기 유기물질을 포함하는 용액을 탈수 및 여과하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폐수는 원자력발전소에서 배출되는 원수, 상기 원수에 포함된 알카놀아민을 분해하는 과정 중의 처리수 및 상기 원수에 포함된 알카놀아민을 분해하는 과정이 종료된 후의 처리수로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 12

피검사체 내의 알카놀아민의 정량 분석 방법으로,

상기 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이고,

벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 유도체화하는 단계;

UV 분광광도계를 이용하여, 피검사체 내 알카놀아민을 1차 정량 분석하는 단계; 및

피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 2차 정량 분석하는 단계;

를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석 방법.

청구항 13

제1항의 방법으로 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수 내 알카놀아민을 정량 분석 하기 위한 알카놀아민의 정량 분석용 키트로,

알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride); 및

내부 표준물질인 나프탈렌;

를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 폐수의 pH는 6 이하인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 알카놀아민은 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 및 디에탄올아민(diethanolamine, DEA)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 알카놀아민 및 암모니아의 정량 분석을 동시에 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 폐수는 원자력발전소에서 배출되는 원수, 상기 원수에 포함된 알카놀아민을 분해하는 과정 중의 처리수 및 상기 원수에 포함된 알카놀아민을 분해하는 과정이 종료된 후의 처리수로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트.

청구항 18

제12항의 방법으로 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수 내 알카놀아민을 정량 분석 하기 위한 알카놀아민의 정량 분석용 키트로,

알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride); 및

2차 분석 시 사용되는 내부 표준물질인 나프탈렌;

를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 알카놀아민의 정량 분석 방법 및 알카놀아민의 정량 분석용 키트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 에탄올아민(ethanolamine, 2-aminoethanol, monoethanolamine, ETA, or MEA)은 $HOCH_2CH_2NH_2$ (C_2H_7NO)의 화학식을 가지는 유기화합물로 1차 아민기와 1차 알코올기의 두 가지 작용기를 갖는 것을 특징으로 하고 있다. 이 에탄올아민은 무색, 점성의 액체로 암모니아와 같은 냄새를 약간 가진다. 에탄올아민은 흔히 디에탄올아민(diethanolamine, DEA) 그리고 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA)과 구별하기 위해 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)으로 불리며, 세제(detergents), 유화제(emulsifiers), 광택제(polishes), 의약품(pharmaceuticals), 녹방지제(corrosion inhibitors) 그리고 화학약품 제조를 위한 중간체(chemical intermediates)로 사용되고 있다.

[0004] 모노에탄올아민은 약염기로 석탄 발전소나 메탄가스 연소에서 발생되는 이산화탄소를 효율적으로 제거할 수 있다는 것으로 최근에 와서 많이 사용하게 되었으며, 이는 기후변화를 완화시킬 수 있는 석탄 발전에서 바이오가스 발전으로 전환할 수 있도록 하는 계기를 만든 온실가스저감제로 알려지게 되었다.

[0005] 특히, 에탄올아민은 원자력 발전소 등의 발전소에서도 흔히 사용되고 있으며, 스팀의 재생에서 생기는 물의 알카리화(alkalinization)를 위해 이용된다. 이 물의 알카리화는 금속배관이 부식되는 것을 막기 위해 필수적이다. ETA(간혹 이 아민 대신 morphrine이 사용되기도 함)가 사용되는 이유는 이 물질이 스팀 발생기(steam generator, boiler) 내부에 축적되지 않는다는 점과 이 물질이 휘발성이라는 점에서 배관 내부에 부식이 일어나지 않는다는 이유이다. 그리고 전체 스팀 싸이클에서 비교적 내부에 고른 농도로 확산된다는 장점이 있다는 것이다. 따라서 ETA는 소위 물의 “전량 휘발성 처리(all-volatile treatment, AVT)라고 알려져 있다.

[0006] 에탄올아민은 핵발전소에서는 스팀의 리싸이클에 이용되는 물의 알카리화(alkalinization)에 이용되고 있는데, 배관 냄 금속부분의 부식을 방지하는 목적에 이용되고 있다. 이 ETA는 이 물질의 휘발성으로 인해 보일러 등의 배관에 축적되지 않는다는 점과 배관 내 전체에 같은 농도로 확산된다는 점 때문에 이용되고 있다고 알려져 있다. 따라서 이 물질을 물의 휘발성 처리(all-volatile treatment)라고도 한다.

[0007] 원자력발전소의 스팀 속에는 앞서 부식방지제로 에탄올아민이 사용됨은 앞서 설명한 바가 있다. 스팀의 응축수에는 당연히 에탄올아민과 pH 조정용 등 암모니아, 하이드라진(N_2H_6), 황산 등이 포함되어 있으며, 이 중 에탄올아민은 유기물이어서 그대로 방류할 경우 배출수 기준의 COD 기준을 맞출 필요가 있게 된다. 또한 에탄올아민의 독성은 금붕어에 대해서는 최소 170 ㎎/L, 조류에 대해서는 1.00 ㎎/L, 사람에게는 특히 모발 염색제에 사용함으로써 노출될 수 있는데 천식, 피부변화, 발열 등의 알러지 반응을 보이는 사람도 있다고 한다. 일단 방류된 에탄올아민은 물속에서의 생분해되며, 생분해성의 분해율이 83%(N의 잔류형태로 NH_3로서 산출됨)로 비교적 분해가 잘 되는 물질로 알려져 있다.

[0008] 에탄올아민은 일본의 PRTR에 의하면 전기기계기구제조업에서 가장 많이 배출되는 것으로 나타나 있으며, 대체로 하수도나 폐기물의 형태로 배출되고 있다. 아울러 일본 환경성에서는 공공수역 담수에서 평균 0.22 ㎍/L, 해수에서는 대략 0.17 ㎍/L 검출되고 있다고 보고하고 있다. 또한 카와사키시의 유해성평가에 의하면 공기 중 에탄올아민의 무독성량은 0.012 ㎎/㎥으로 보고하였다.

[0009] 작업환경 중의 에탄올아민은 노출한계가 3 ppm으로 정의해 놓듯이, 그 측정법이 국내에서도 확립되어 있으며, 에탄올아민을 1-naphthylisothiocynate(NTC)과 반응하여 얻어지는 유도체를 UV를 검출기로 한 HPLC(10㎛ C_{18}, 10 ㎝ ×7 ㎜ ID, Column)에 의해 분석을 하는 방법(미국 OSHA법)이 있다. 그러나 물속에 녹아 있는 에탄올아민에 대한 공정시험법은 아직 알려진 바가 없는 없지만, 이온크로마토그래프를 이용한 방법이 알려져 있다.

[0010] 다만, 이온크로마토그래프에 의한 분석에서는 고농도의 암모니아가 들어 있는 이들 처리수의 에탄올아민 분석에 어려움이 있음이 알려져 있다.

[0011] 따라서, 본 발명의 발명자들은 현재 국내에서 흔히 사용되고 있는 물속에서의 에탄올아민의 분석법을 검토하였으며, 발전소에서 사용된 폐수 중의 에탄올아민 함량의 분석에 있어서의 문제점을 논의하고, 이를 개선할 수 있는 방법을 고안하여 제시하고자 한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 암모니아 및 알카놀아민이 모두 포함되어 있는 폐수에서 알카놀아민을 정량 분석할 수 있는 정량 분석 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0016] 피검사체 내의 알카놀아민의 정량 분석 방법으로,

[0017] 상기 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이고,

[0018] 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 알카놀아민을 유도체화하는 단계; 및

[0019] 피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 정량 분석하는 단계;

[0020] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석 방법이 제공된다.

[0022] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0023] 피검사체 내의 알카놀아민의 정량 분석 방법으로,

[0024] 상기 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이고,

[0025] 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 유도체화하는 단계;

[0026] UV 분광광도계를 이용하여, 피검사체 내 알카놀아민을 1차 정량 분석하는 단계; 및

[0027] 피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 2차 정량 분석하는 단계;

[0028] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석 방법이 제공된다.

[0030] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서

[0031] 상기 방법으로 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수 내 알카놀아민을 정량 분석 하기 위한 알카놀아민의 정량 분석용 키트로,

[0032] 알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride); 및

[0033] 내부 표준물질인 나프탈렌;

[0034] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트가 제공된다.

[0036] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서

[0037] 상기 방법으로 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수 내 알카놀아민을 정량 분석 하기 위한 알카놀아민의 정량 분석용 키트로,

[0038] 알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride); 및

[0039] 2차 분석 시 사용되는 내부 표준물질인 나프탈렌;

[0040] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트가 제공된다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 암모니아 및 알카놀아민을 구별하여 정량 분석할 수 있으며, pH가 낮거나, 산화물이 많이 존재하는 조건 하에서도 간편히 정량 분석이 가능하다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래프로 양이온 혼합물을 분석한 컬럼을 보여주는 것이고,

도 2는 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래프 장치를 나타낸 것이고,

도 3은 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래프를 사용하여 지하수를 분석한 예를 도시한 것이고,

도 4는 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래피로 표준 혼합물의 분석예를 나타낸 것이고,

도 5는 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래피로 에탄올아민을 단독으로 분석한 예를 나타낸 것이고,

도 6은 원자력발전소에서 배출된 폐수(원수), 에탄올아민 분해 공정상의 폐수(PPFBR 처리수) 및 최종 배출수로 볼 수 있는 AOP(Advanced Oxidation Process) 처리수의 모습을 나타낸 것이고,

도 7은 AOP 처리수를 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래프로 분석한 결과를 나타낸 것이고,

도 8은 AOP 처리수 중 암모니아 및 에탄올아민을 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래프로 분석한 결과를 나타낸 것이고,

도 9는 AOP 처리수 중 음이온을 본 발명의 일 비교예에 따른 이온 크로마토그래프로 분석한 결과를 나타낸 것이고,

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플에 대하여, 벤젠술포닐 에탄올아미드의 UV-VIS 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플에 대하여, BS-EA/나프탈렌의 검량선을 나타낸 것이고,

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플에 대하여, 내부 표준물질로 나프탈렌을 사용한 경우의 에탄올아민을 GC/FID로 분석한 결과를 나타낸 것이고,

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플에 대하여, 내부 표준물질로 나프탈렌을 사용한 경우의, 실제 시료(원수, 1차 AOP 처리수, 2차 PPFBR 처리수)에 대한 GC/FID로 분석한 결과를 나타낸 것이고,

도 14는 본 발명의 일 실시예 및 일 실험예에 대한 에탄올아민 정량 분석 방법의 순서도를 모식적으로 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플에 대하여, 내부 표준물질로 스카톨을 사용한 경우의 에탄올아민을 GC/FID로 분석한 결과를 나타낸 것이고,

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플에 대하여, 내부 표준물질로 스카톨을 사용한 경우의, 실제 시료(원수, 1차 AOP 처리수, 2차 PPFBR 처리수)에 대한 GC/FID로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0046] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0047] 또한, 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서, 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 따라서, 도면에서 예시된 영역들은 개략적인 속성을 가지며, 도면에서 예시된 영역들의 모양은 소자의 영역의 특정 형태를 예시하기 위한 것이며 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0048] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 측면에서

[0051] 피검사체 내의 알카놀아민의 정량 분석 방법으로,

[0052] 상기 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이고,

[0053] 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 알카놀아민을 유도체화하는 단계; 및

[0054] 피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 정량 분석하는 단계;

[0055] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석 방법이 제공된다.

[0057] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0059] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법에서 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이다.

[0060] 상기 폐수는 예를 들어, 원자력발전소에서 배출되는 원수, 상기 원수에 포함된 알카놀아민을 분해하는 과정 중의 처리수 및 상기 원수에 포함된 알카놀아민을 분해하는 과정이 종료된 후의 처리수로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0061] 보다 상세하게는, 상기 폐수는 원자력발전소에서 배출되는 순환수 일 수 있으며, 일 예에서 상기 순환수는 1차 계통의 순환수일 수 있다.

[0062] 상기 폐수는 암모니아 및 알카놀아민을 모두 포함한다.

[0063] 상기 폐수 내에서 암모니아 및 알카놀아민의 중량비는 1:1 내지 1:0.001 일 수 있다.

[0064] 암모니아 및 알카놀아민을 모두 포함하는 경우, 후술할 바와 같이 통상적인 이온 크로마토그래프로는 분석이 어려울 수 있다.

[0065] 상기 폐수의 pH는 6 이하일 수 있다.

[0066] 상기 폐수에는 과산화수소 및 하이드록실 라디칼과 같은 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0067] 이러한 폐수의 조건에서는 에탄올아민의 산화에 의해 일부 암모니아가 생성된다는 이유로 알카놀아민의 정량 분석에 어려움이 있다. 다만, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 이와 같은 조건 하에서도 알카놀아민의 정량 분석이 가능하다는 효과가 있다.

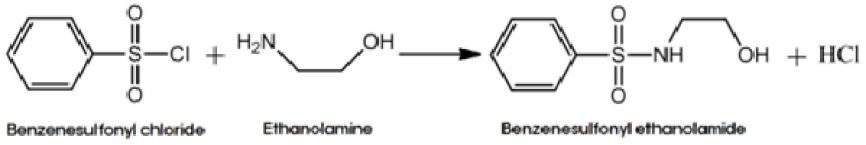
[0068] 상기 알카놀아민은 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 및 디에탄올아민(diethanolamine, DEA)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0070] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 알카놀아민을 유도체화하는 단계를 포함한다.

[0071] 상기 단계에서 알카놀아민은 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)와 반응하여, 벤젠술포닐 알카놀아미드가 형성된다.

[0072] 일 예로서, 에탄올아민을 유도체화하는 경우 아래의 반응식 1과 같이 표시될 수 있다.

[0074] <반응식 1>

[0075] 

[0077] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 상기 유도체화하는 단계 후에, pH를 조정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0078] pH 조정은 산 용액 도는 염기성 용액을 이용하여 수행할 수 있다. 일 예로서 염산, 수산화나트륨 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 상기 pH는 4 내지 6으로 조정할 수 있으며, 보다 상세하게는 5로 조정할 수 있다. 상기 pH 범위로 조정하는 경우 수용액에 존재하는 알카놀아민을 거의 100% 유기용매에 녹을 수 있는 벤젠술포닐 알카놀아미드로 변환하고, 반응에 남은 벤젠술포닐 클로라이드를 모두 벤젠술폰산(benzenesulfonic acid)으로 변환시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0080] pH가 너무 높은 경우, 수용액 중 수산화이온의 농도가 높아져, 벤젠술포닐 알카놀아미드 대신 벤젠술포닐 술폰산이 형성될 수 있으며, pH가 너무 낮은 경우, 알카놀아민의 질소에 수소이온이 붙어 암모늄 이온을 만들게 되어, 유도체를 만드는 시간이 오래 걸릴 수 있는 문제점이 있다.

[0082] 다음으로, 상기 pH를 조정하는 단계 후에, 유기 용매로 상기 피검사체 내의 유기물질을 추출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0083] 상기 유기 용매는 벤젠술포닐 알카놀아미드에 대한 용해도가 높은 용매라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어, 다이클로로메테인(CH_2Cl_2), 헥세인(C_6H_{14}) 또는 아세트산에틸($CH_3CO_2C_2CH_3$)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0084] 상기 유기물질은 상기 유도체화된 벤젠술포닐 알카놀아미드를 포함할 수 있다.

[0085] 상기 단계에서 유기층과 수용액층의 분리가 원활하지 않은 경우, 염을 추가로 투입해줄 수 있다. 상기 염은 예를 들어 염화나트륨일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0087] 다음으로, 상기 유기물질을 추출하는 단계 후에 상기 유기물질을 포함하는 용액을 탈수 및 여과하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0088] 상기 탈수는 일 실시예에서, 황산마그네슘을 첨가함으로써 수행할 수 있다.

[0089] 상기 여과는 일 실시예에서, 감압 여과를 통하여 생성된 고체물질을 제거할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 단계는 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0091] 상기 용매 제거는 증발기를 이용하여 수행될 수 있다.

[0093] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 피검사체 및 내부 표준물질을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 정량 분석하는 단계를 포함한다.

[0094] 상기 내부 표준물질로는 나프탈렌을 사용할 수 있다.

[0095] 나프탈렌을 내부 표준물질로 사용하는 경우, 피검사체가 산성인 경우에도 소실되지 않으며, 강한 산화제의 산화력에도 반응하지 않아, 안정하다는 점에 있어 바람직하다.

[0096] 피검사체 및 내부 표준물질을 기체 크로마토그래프-수소불꽃이온화 검출기(Gas Chromatography-Flame ionization detector, GC-FID)에 주입할 수 있다.

[0097] 상술한 바와 같이, 이온 크로마토그래프로 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 용액을 분석하는 경우, 암모니아에 대한 피크와 알카놀아민의 피크가 겹쳐 알카놀아민에 대한 정확한 분석이 어렵다는 문제점이 있다.

[0098] 이에, 가스 크로마토그래프를 사용하여 이를 해결할 수 있으며, 다만, 알카놀아민의 경우, 유기 용매에 의해 추출되지 않고, 가스 크로마토그래프에 주입하여도 피크가 검출되지 않는 문제가 있으나, 알카놀아민을 벤젠술포닐 클로라이드를 이용하여 유도체화함으로써, 이러한 문제를 해결하였다.

[0099] 또한, 검출기로 질량분광기(Mass Spectroscopy, MS)를 사용하는 경우, 용액의 산성에 의하여, 부식이 심하다는 문제가 있으나, 검출기로 수소불꽃이온화 검출기를 사용함으로써, 부식에 대한 내구성을 확보할 수 있으며, 설령 부식이 되더라도 교체가 용이하다는 이점이 있다.

[0101] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법의 검출 한계(LOD, Limit of determination)는 0.1 mg/L 이상일 수 있으며, 바람직하게는 0.3 mg/L일 수 있고, 더 바람직하게는 0.6 mg/L일 수 있다.

[0102] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법의 정량 한계(LOQ, Limit of quantitation)는 0.1 mg/L 이상일 수 있으며, 바람직하게는 0.3 mg/L일 수 있고, 더 바람직하게는 0.6 mg/L일 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 알카놀아민 및 암모니아의 정량 분석을 동시에 수행할 수 있다는 이점이 있다.

[0106] 본 발명의 다른 측면에서

[0107] 피검사체 내의 알카놀아민의 정량 분석 방법으로,

[0108] 상기 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수이고,

[0109] 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 유도체화하는 단계;

[0110] UV 분광광도계를 이용하여, 피검사체 내 알카놀아민을 1차 정량 분석하는 단계; 및

[0111] 피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 2차 정량 분석하는 단계;

[0112] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석 방법이 제공된다.

[0114] 이하, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법을 각 단계별로 상세히 설명하되, 앞서 설명한 부분은 중복하여 설명하지 않는다.

[0116] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법에서 피검사체는 암모니아 및 알카놀아민

을 포함하는 폐수이다.

[0117] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride)를 이용하여 알카놀아민을 유도체화하는 단계를 포함한다.

[0118] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 상기 유도체화하는 단계 후에, pH를 조정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0119] 다음으로, 상기 pH를 조정하는 단계 후에, 유기 용매로 상기 피검사체 내의 유기물질을 추출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0120] 다음으로, 상기 유기물질을 추출하는 단계 후에 상기 유기물질을 포함하는 용액을 탈수 및 여과하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0121] 상기 내용들에 대하여는 앞서 설명하였는 바, 중복하여 설명하지 않고 생략한다.

[0123] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 UV 분광광도계(UV spectrophotometer)를 이용하여, 피검사체 내 알카놀아민을 1차 정량 분석하는 단계를 포함한다.

[0124] 상기 단계에서, UV-VIS spectrum상의 최대 흡수파장에서의 흡수율을 측정하여, 이로부터 폐수 중의 에탄올아민의 양을 대략적으로 확인할 수 있다.

[0125] 상기 최대 흡수 파장은 200 nm 내지 300 nm 일 수 있으며, 상세하게는 230 nm 내지 270 nm일 수 있고, 보다 상세하게는 245 nm 내지 265 nm 일 수 있으며, 보다 더 상세하게는 255 nm 내지 260 nm 일 수 있으며, 가장 상세하게는 258 nm일 수 있다.

[0127] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 피검사체 및 내부 표준물질인 나프탈렌을 기체 크로마토그래피-수소불꽃이온화 검출기(GC-FID)에 주입하여, 피검사체 내 알카놀아민을 2차 정량 분석하는 단계를 포함한다.

[0128] 이에 대하여도, 앞서 설명하였는 바, 중복하여 설명하지 않고 생략한다.

[0130] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석 방법은 대략적으로 알카놀아민의 대략적인 농도를 간편히 측정할 수 있는 1차 정량 분석하는 단계를 더 포함함으로써, 만 ppm 수준인지 혹은 수 ppm 수준인지 등을 간단히 확인한 후, 2차 정량 분석을 통하여 상세히 정량 분석을 실시할 수 있다.

[0132] 본 발명의 다른 일 측면에서

[0133] 상기 방법으로 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수 내 알카놀아민을 정량 분석 하기 위한 알카놀아민의 정량 분석용 키트로,

[0134] 알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride); 및

[0135] 내부 표준물질인 나프탈렌;

[0136] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트가 제공된다.

[0138] 앞서 설명한 부분에 대하여는 중복하여 설명하지 않고 생략한다.

[0139] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드 및 내부 표준물질은 나프탈렌을 포함할 수 있다.

[0140] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 pH 조절을 위한 산 용액 또는 염기성 용액을 더 포함할 수 있다. 상기 산 용액 또는 염기성 용액은 예를 들어, 염산 수용액 또는 수산화 나트륨

수용액일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0141] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 유기물질을 추출하기 위한 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

[0142] 상기 유기 용매는 벤젠술포닐 알카놀아미드에 대한 용해도가 높은 용매라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어, 다이클로로메테인(CH_2Cl_2), 헥세인(C_6H_{14}) 또는 아세트산에틸($CH_3CO_2C_2CH_3$)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0143] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 유기물질 추출 시 원활한 층 분리를 위한 염을 더 포함할 수 있다. 상기 염은 예를 들어 염화나트륨일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0144] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 탈수제를 더 포함할 수 있다.

[0145] 상기 탈수제는 예를 들어, 황산 마그네슘 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0146] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트에서 의미하는 분석용 키트란, 여러 시약, 도구 및 병 등을 상자에 수납하여 준비한 것을 의미할 수 있다.

[0148] 본 발명의 또 다른 측면에서

[0149] 상기 방법으로 암모니아 및 알카놀아민을 포함하는 폐수 내 알카놀아민을 정량 분석 하기 위한 알카놀아민의 정량 분석용 키트로,

[0150] 알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드(Benzensulfonyl chloride); 및

[0151] 2차 분석 시 사용되는 내부 표준물질인 나프탈렌;

[0152] 를 포함하는 알카놀아민의 정량 분석용 키트가 제공된다.

[0154] 앞서 설명한 부분에 대하여는 중복하여 설명하지 않고 생략한다.

[0155] 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 알카놀아민을 유도체화 하기 위한 벤젠술포닐 클로라이드 및 내부 표준물질은 나프탈렌을 포함할 수 있다.

[0156] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 pH 조절을 위한 산 용액 또는 염기성 용액을 더 포함할 수 있다. 상기 산 용액 또는 염기성 용액은 예를 들어, 염산 수용액 또는 수산화 나트륨 수용액일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0157] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 유기물질을 추출하기 위한 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

[0158] 상기 유기 용매는 벤젠술포닐 알카놀아미드에 대한 용해도가 높은 용매라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어, 다이클로로메테인(CH_2Cl_2), 헥세인(C_6H_{14}) 또는 아세트산에틸($CH_3CO_2C_2CH_3$)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0159] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 유기물질 추출 시 원활한 층 분리를 위한 염을 더 포함할 수 있다. 상기 염은 예를 들어 염화나트륨일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0160] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트는 탈수제를 더 포함할 수 있다.

[0161] 상기 탈수제는 예를 들어, 황산 마그네슘 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0162] 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 알카놀아민의 정량 분석용 키트에서 의미하는 분석용 키트란, 여러 시약, 도구 및 병 등을 상자에 수납하여 준비한 것을 의미할 수 있다.

[0164] **<비교예 1>**

[0165] 우리나라에서는 먹는 물 수질기준에 명시된 양이온 혹은 음이온의 분석을 이온크로마토그래프(Ion

Chromatograph, IC)법에 의해 분석하도록 공정시험법에 명시되어 있어서, IC에 의한 분석법은 많이 보급되고 있다.

[0166] 1차 아민인 에탄올아민과 2차 아민 및 3차 아민인 디에탄올아민(diethanolamine) 및 트리에탄올아민(triethanolamine)을 동시에 분리할 수 있는 IC용 컬럼의 분리 예를 도 1에 나타내었다.

[0168] 이를 구체적으로, 다음과 같이 이온크로마토그래피와 분리 설정조건은 설정하여 실험을 수행하였다.

[0170] - 기기명

[0171] Dionex사 ICS-1100/1600

[0172] - Column

[0173] 양이온용 IonPac CS 12 : SRS Current 59mA

[0174] 음이온용 IonPac AS22 : SRS Current 31mA

[0175] - Eluent

[0176] 양이온용 : 20 mM MSA(Methane Sulfonic Acid) 1.0 mℓ/min

[0177] 음이온용 : 4.5 mM Na_2CO_3 + 1.4 mM $NaHCO_3$ mℓ/min

[0179] 도 2의 이온크로마토그래프를 사용하여 지하수를 분석한 예를 도 3에 나타내었으며, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} 등의 양이온이 검출됨을 확인하였다. 또한 각 이온의 정량을 위해 농도를 알고 있는 표준 혼합물의 분석예를 도 4에 나타내었으며, 표준물질인 에탄올아민(94.2 mg/42.018 g = 2,232 ppm in water) 단독을 찍어본 예를 도 5에 나타내었다. 도 4와 도 5의 그림에서 암모니아 이온의 유지시간(retention time)은 4.920 분, 에탄올아민은 5.373 분으로, 에탄올아민이 암모니아와 K^+ 이온 사이에 나타남을 알 수 있었다.

[0180] 원자력발전소에서 배출된 폐수(원수), 에탄올아민 분해 공정상의 폐수(PPFBR 처리수) 및 최종 배출수로 볼 수 있는 AOP(Advanced Oxidation Process) 처리수의 모습을 도 6에 나타내었다.

[0181] AOP 처리수의 IC 분석을 위해 AOP 처리수 154.8 mg을 22.683 g의 3차 증류수로 희석(6,824 ppm)하여 도 3의 이온 크로마토그래프로 분석한 결과를 다음 도 7에 나타내었다. 암모니아를 나타내는 4.960분의 피크(peak)가 크게 관찰되고 있으며, 에탄올아민의 5.373분의 피크는 관찰되지 않았으며, 최종 방류수로 예상되는 AOP에는 대부분의 에탄올아민이 거의 없음을 확인할 수 있었다(도 8).

[0182] 즉, AOP 처리수 속의 높은 암모니아 농도로 인해 수 ppm의 에탄올아민을 측정하기에는 상대적으로 에탄올아민의 피크가 적어 수 ppm의 남아있는 에탄올아민을 관찰하기에는 적절하지 않은 것으로 판단되었다.

[0183] 또한 원수의 IC 역시 AOP 처리수와 유사하게 크로마토그램을 보였으며, 높은 농도의 암모니아 피크로 인해 에탄올아민의 피크를 관찰하기가 어려웠다. 그리고 도 9에 나타낸 바와 같이 AOP 처리 수 중의 음이온은 거의가 SO_4^{2-}임을 확인할 수 있었다.

[0185] 따라서, 이온 크로마토그래프의 경우, 에탄올아민의 분리에 적합할 것으로 보이지만, 실제로 원자력 발전소 등에서 배출된 에탄올아민의 폐수에는 암모니아와 에탄올아민이 높은 농도로 혼합되어 있는 경우가 많아, IC로 분석할 경우 암모니아 피크와 에탄올아민이 겹쳐 분리되지 않거나 커다란 암모니아 피크의 어깨(shoulder)에 걸쳐져 있어 정확한 농도를 산정하는데 어려움이 있음을 확인할 수 있다.

[0187] **<실시예 1>**

[0188] 에탄올아민이 포함된 용액에 벤젠술포닐 클로라이드(benzenesulfonyl chloride)를 적정량 주입하여 유도체를 생성하게 하여 생성된 유도체를 정량하고자 하였다.

[0189] 유도체화된 벤젠술포닐 에탄올아미드(benzenesulfonyl ethanolamide)를 분리하기 위해 메틸렌 클로라이드(Methylene Chloride, 이하 MC)를, 이후 수분 제거제로 황산마그네슘 무수물($MgSO_4$, anhydride)을 사용하였다.

[0190] 에탄올아민은 액-액(수용액-유기용제) 추출 시 유기용매에 추출되지 않기 때문에 GC로 분석하여도 검출되지 않는다. 이러한 점을 충분히 고려하여 수용액 중에 포함된 에탄올아민을 유도체화(derivation)한 후 이를 GC로 분석하고자 함이 검토되었으며, 이를 위해 유도체화 실험을 진행하였다.

[0191] 우선 99.0% 순도를 가진 에탄올아민(sigma-aldrich, USA) 3mL를 증류수에 녹여 정확히 100mL가 되도록 준비한 후 이 수용액을 500 mL 분액깔대기에 옮겼다. 에탄올아민 수용액이 든 분액깔대기에 수산화나트륨(NaOH, DC chemical Co. Korea) 3 g과 벤젠술포닐 클로라이드(99.0%, TCI, Japan)를 7 mL 주입한 후 30분간 격렬히 흔들어 충분히 반응되어 유도체가 생성되도록 하였다. 유도체화된 수용액에 수산화나트륨 3g을 추가하여 완전히 녹도록 10분간 격렬히 흔든 후 5A 여과지로 여과하였다. 여과된 여액을 500mL 분액깔대기에 옮기고 메틸렌 클로라이드(99.5%, Daejung, Korea) 500mL 주입 후 5분간 흔들어 세정하고, 여기에 메틸렌 클로라이드 50 mL를 다시 추가하여 5분간 흔든 후 정치시켜 메틸렌 클로라이드 용매층을 회수하였다.

[0192] 회수된 메틸렌 클로라이드 용매층에 $MgSO_4$ 무수물(99.0%, Daejung, Korea)을 약 1 g 넣어 수분을 제거한 후 감압여과하였다. 여과된 용액은 진공증발기(rotary evaporator)로 용매를 제거하고 진공펌프를 이용하여 1일간 남아있는 수분과 용매 등을 제거하였다. 이를 통해 획득한 생성물인 벤젠술포닐 에탄올아미드는 4.565 g 이었다.

[0193] 실험을 통해 얻을 수 있는 얻을 수 있는 벤젠술포닐 에탄올아미드(M.W = 201.25g/mol)의 이론적 수득량은 10.00 g으로 수득률은 45.65%에 달하였다.

[0195] **<실험예 1> UV 분광분석기를 이용한 1차 분석**

[0196] 실시예 1에서 얻은 최종 시료를 대상으로, UV cell에 넣고 BS-EA의 최대 흡수파장인 파장 258 nm에서의 흡광도를 측정하였다.

[0197] 물 속에 BS-EA를 100 ppm, 1000 ppm, 10000 ppm 농도로 조제하여, 각 수용액의 UV-VIS spectrum을 도 10 및 표 1에 나타내었다.

표 1

[0199]

Wavelength (nm)	Blank	100ppm	500ppm	1000ppm	10000ppm
259	0.052055	0.370337	1.377321	2.27719	2.517653
258	0.052747	0.37927	1.42106	2.30814	2.512691
257	0.053011	0.375409	1.397216	2.289649	2.52371
256	0.052517	0.355167	1.291345	2.182997	2.520498
255	0.053319	0.32634	1.170105	2.049966	2.526462
254	0.053299	0.309499	1.094769	1.95723	2.522544
253	0.053293	0.301104	1.059715	1.909662	2.52789
252	0.05407	0.295992	1.041806	1.883825	2.530157
251	0.054081	0.291502	1.017025	1.839399	2.525363
250	0.053722	0.282458	0.969728	1.760143	2.531257
249	0.054083	0.271108	0.917758	1.67129	2.527394
248	0.053626	0.265063	0.885911	1.618875	2.529242
247	0.054646	0.262706	0.880911	1.610719	2.529043

[0201] 상기 표 1은 벤젠술포닐 에탄올아미드 수용액에서의 파장별 흡수율(Absorbance)을 나타낸 것이다.

[0203] 이 후, 용량(예로, 30 ㎖)을 알고 있는 병 속에 분석하고자 하는 폐수를 예로 10 ㎖ 넣고 이 병 속에 다시 NaOH(MW 39.997) 0.6 g(0.0150 mole)과 BSC(M.W. 176.62, 1.384 g/mL at 25℃) 0.7 ㎖(0.005485 mole)을 각각 넣어 격렬히 흔든다. BSC는 OH^-보다 NH_2^-가 먼저 반응하므로 폐수 속에 들어 있던 에탄올아민은 모두 BS-EA로 변환되었다고 예상된다. pH meter 혹은 리트머스 종이로 pH를 측정한 후, HCl 수용액(5%)을 피펫으로 첨가하여 pH = 5로 맞춘다. 수용액에 녹아 있는 미량의 BS-EA를 CH_2Cl_2로 추출하기 위해 10㎖의 CH_2Cl_2를 넣어 격렬히 흔든다. 수용액이 든 병을 정치하여 층 분리가 이루어져(층분리가 원활하지 않을 경우 NaCl(s)을 약간 녹임) 물 층이 확연히 나타나면, 스포이드로 물 층을 버린다. 소량 남아 있는 수분을 제거하기 위해 무수 $MgSO_4$를 넣고 탈수한다. 상등액을 스포이드로 뽑아내어 UV cell에 넣고 파장 258 nm에서의 흡광도를 측정한다. 미리 농도별 흡광도 검량선을 작성해두고, 이로부터 시료의 에탄올아민 농도를 알 수 있도록 한다.

[0204] 이 방법은 시료량을 1/10 정도로 줄일 수 있으며, 내부 표준물질을 사용하지 않을 수 있다. 이러한 UV의 흡수를 이용한 방법은 특징이 적은 양이라도 높은 검출 감도를 나타낼 수 있다. 그러나 실제로 반응하지 않고 남은 BS의 흡수 스펙트럼이 BS-EA와 거의 같기 때문에 정밀한 농도의 측정은 무리가 있다. 그러나 비교적 손쉽게 신속하게 에탄올아민의 농도를 알 수 있어서 GC-FID에서의 측정에 사전에 알아야 할 대략적인 에탄올아민의 농도를 확인할 수 있으며, 따라서 시료의 농축량을 사전에 정할 수 있다는 장점이 있다.

[0205] 또한, 이러한 분석을 위한 분석용 키트는 이러한 여러 시약이나 도구를 병이나 상자에 수납하여 준비해 둔 것을 말하며, 예로 10 ㎖ 단위로 눈금이 있는 100 ㎖ 병, 1 ㎖ 눈금의 10 ㎖ 스포이드, 0.70 ㎖의 BS(벤젠술포닐 클로라이드)를 미리 칭량하여 100 ㎖ 병에 넣어둔 것, 5% HCl 수용액 10 ㎖가 든 밀봉된 병, NaOH 0.60 g이 든 플라스틱 병, 리트머스 종이, 0.5 g 정도의 NaCl(s)가 든 병, 무수 $MgSO_4$ 약 1g이 든 밀봉된 플라스틱 봉지, CH_2Cl_2가 30 ㎖가 든 밀폐 마개 달린 유리병, 흡입용 고무가 달린 10 ㎖ 피펫 2개 등을 포함할 수 있다.

[0207] **<실험예 2> 내부 표준 물질로서 나프탈렌을 사용**

[0208] 실시예 1에서 합성한 BS-ET의 HNMR spectrum을 얻었으며, HNMR data를 키트에 포함시켰다.

[0209] 에탄올아민 표준물질을 증류수에 녹여 1,000 mg/L의 표준원액을 제조하였다. 제조된 표준원액을 단계적으로 증류수로 희석하여 1, 5, 10, 15 mg/L의 를 제조하여 검량선 작성용 시료를 제작하였다. 제조된 검량선 작성용 시료 중 각 100mL를 500mL 분액깔대기에 옮기고 여기에 NaOH 3 g과 Benzenesulfonyl chloride 7mL를 주입하여 유도체가 생성되도록 5분간 격렬히 흔들었다. 이후 다시 NaOH를 3 g 추가하여 5분간 흔든 후 6 M HCl을 주입하여 pH를 5로 조정하였다.

[0210] 여기에 methylene chloride 50 mL씩 2회 주입하여 1분간 흔들고, 추가로 30 mL의 methylene chloride를 주입하고 1분간 충분히 흔들어 유도체화된 생성물이 유기층에 옮기도록 한 후 유기층을 분리하였다. 유기층 용액에 무수황산($MgSO_4$, anhydrate)를 주입하여 탈수한 후 5A필터를 이용하여 거르고 걸러진 용액은 감압증발기로 용매를 완전히 제거하였다. 용매가 완전히 제거된 생성물에 methylene chloride 1mL를 추가한 후 GC/FID에 1 ㎕ 주입하고 이 때 얻어진 면적비를 세로축으로 가로축은 농도로 하여 검량선을 제작하였다.

[0211] 하기 표 2와 같은 조건 하에서 분석을 실시하였다

표 2

[0213]

Parameter	Condition
Column	HP-17 (Cross linked 50% PhMe Silicone, 10m×0.53mm×0.2㎛)
Inject Temp.	200℃
Detect Temp.	230℃
Oven Program	120℃(1 min) → 15℃/min → 230℃(10 min)
Flow Rate	5.41 ㎖/min

[0215] BS-EA/나프탈렌의 검량선을 도 11에 나타내었으며, 검량선의 내부 표준 및 BS-EA 측정 데이터를 아래의 표 3에 나타내었다. 원수 및 AOP(Advanced Oxidation Process) 처리수는 시료 1ml를 취해 증류수로 100ml가 되도록 희석해서 사용하였으며, PPFBR처리수는 시료 100ml를 취해 실험을 진행한다.

표 3

[0217]

ETA 농도	Amount ratio	Naphthalene Area	BSEA Area	Area 비
0.5ppm	1.25	121391	121418	1.00
	1.25	157330	159797	1.02
	1.25	121827	124194	1.02
	1.25	159890	159598	1.00
	1.25	127286	128028	1.01
	1.25	132844	131377	0.99
	1.25	132868	130003	0.98
1ppm	2.49	133566	190976	1.43
	2.49	167061	286158	1.71
	2.49	133001	226702	1.70
	2.49	133431	223664	1.68
	2.49	139305	234843	1.69
	2.49	145020	242034	1.67
	2.49	163257	284750	1.74
40ppm	99.60	153302	8054486	52.54
	99.60	175536	10008366	57.02
	99.60	158109	8788359	55.58
	99.60	141862	8001278	56.40
	99.60	143974	8050940	55.92
	99.60	148089	8342595	56.33
	99.60	147329	8486202	57.60
80ppm	199.20	129256	13273239	102.69
	199.20	134528	14258091	105.99
	199.20	137713	15096632	109.62
	199.20	139306	15546433	111.60
	199.20	138976	15327064	110.29
	199.20	144085	16043251	111.35
	199.20	143930	16214584	112.66
120ppm	298.80	132744	25248026	190.20
	298.80	128745	24169664	187.73
	298.80	138676	26860778	193.69
	298.80	139829	26782626	191.54
	298.80	143606	27649270	192.54
	298.80	143840	27862966	193.71
	298.80	146279	28288642	193.39
160ppm	398.41	139379	31949818	229.23
	398.41	139631	32464102	232.50
	398.41	139128	32218708	231.58
	398.41	138941	31761102	228.59
	398.41	144053	33260808	230.89
	398.41	146632	34562428	235.71
	398.41	147764	35023328	237.02

200ppm	498.01	125763	36052800	286.67
	498.01	172872	50901708	294.45
	498.01	185238	53701864	289.91
	498.01	128671	36977112	287.38
	498.01	134678	38492816	285.81
	498.01	124885	35336052	282.95
	498.01	137354	38281720	278.71

[0219] 디클로로메탄(Dichloromethane) 1 ml와 내부표준용액을 80 ㎕씩 넣고 1 ㎕를 취해 GC/FID로 측정한다. 내부 표준물질로는 나프탈렌(0.0502g/㎖/100㎖(MC))을 사용하였으며, 40 ppm로 조제한 에탄올아민은 MC 용액 1 ㎖에 넣어 GC/FID로 분석한 결과를 도 12에 나타내었다.

[0220] 내부 표준물질인 나프탈렌이 유지시간 3.347분에 나타남을 알 수 있으며, BS-EA는 11.49분에 나타남을 확인하였다.

[0221] 또한, 도 13에서 볼 수 있는 바와 같이, 발전소에서의 배출폐수인 원수와 1차 산화 처리한 AOP, 2차 미생물처리를 거친 PPFBR에서도 나프탈렌 표준물질의 검출량이 거의 유사한 수준을 나타내었다. 뿐만 아니라 에탄올아민 유도체화 실험으로 폐수에서 BSEA 유도체가 가장 많이 생성되었으며, 1차 산화분해와 1차 미생물처리를 거치면서 점차 감소됨을 확인할 수 있었다.

[0223] **<실험예 3> 내부 표준물질로 스카톨 사용**

[0224] 실험예 2와 동일하게 실험하되, 내부 표준물질을 나프탈렌이 아닌 스카톨(skatole, 3-methyl indole, 0.0502g/100㎖(MC))을 사용하였다.

[0226] 스카톨의 경우, 표준물질인 스카톨이 5.637분, BS-EA가 11.57분에 나타나고 각 피크도 뚜렷한 것을 확인할 수 있었다(도 15). 다만, 도 16에서 확인할 수 있는 것과 같이, 정량분석을 위해 주입한 스카톨이 원수에서는 그대로 남아있음을 확인하였지만, 1차 산화 처리와 2차 미생물 처리 후 내부표준물질이 검출되지 않았다.

[0227] 이는 1차 산화처리시 주입된 과산화수소(H_2O_2)가 강한 산화제로 내부표준물질인 스카톨을 완전히 분해하였기 때문으로 판단된다.

[0229] **<실험예 4> 재현성 평가**

[0230] 검량선 작성을 위해 측정한 실시예의 에탄올아민 표준물질 시료 중 1가지 농도를 선정하여 이를 7회 반복·분석하여 시료 중에 포함된 에탄올아민의 농도를 산정하고 이로부터 재현성을 검토하기 위해 변동계수(CV)를 검토하였다.

표 4

[0232]

구분	농도 (mg/L)						Average	CV(%)
	1회	2회	3회	4회	5회	6회		
시료1	0.5925	0.6043	0.5901	0.5952	0.5840	0.5770	0.5904 ± 0.00936	1.750
시료2	1.066	1.060	1.041	1.048	1.037	1.087	1.056 ± 0.01849	1.585
시료3	5.873	5.821	5.793	5.859	6.250	6.170	5.961 ± 0.1967	3.300
시료4	34.899	37.878	36.925	37.469	37.148	37.425	36.96 ± 1.0587	2.865
시료5	126.5	124.9	128.9	127.4	128.1	128.9	127.4 ± 1.536	1.205
시료6	190.8	195.9	192.9	191.2	190.2	188.3	191.5 ± 2.621	1.368

[0234] 약 0.5 mg/L ~ 200 mg/L로 제조된 여러 농도의 표준에탄올아민 시료를 분석한 결과 시료의 낮거나 200 mg/L 의 높은 수준에서도 변동계수는 1~3% 수준에 달해 매우 정밀한 분석이 가능함을 확인하였다.

[0235] 또한, 표 4의 결과를 바탕으로 검출한계(LOD, Limit of determination)와 정량한계(LOQ, Limit of quantitation)를 산출하여 표 5에 나타내었다.

표 5

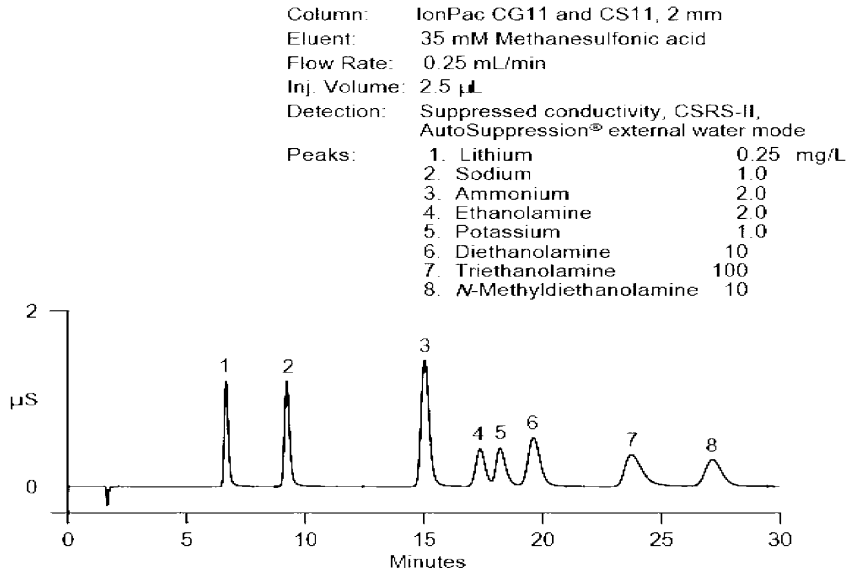
[0237]

구분	농도 (mg/L)							표준편차	검출한계 (LOD)	정량한계 (LOQ)
	1회	2회	3회	4회	5회	6회	평균			
시료1	0.5925	0.6043	0.5901	0.5952	0.5840	0.5770	0.5903	0.0094	0.6185	0.6843
시료2	1.066	1.060	1.041	1.048	1.037	1.087	1.057	0.0185	1.112	1.242
시료3	5.873	5.821	5.793	5.859	6.250	6.170	5.961	0.1967	6.551	7.928
시료4	34.899	37.878	36.925	37.469	37.148	37.425	36.96	1.0587	40.13	47.54
시료5	126.5	124.9	128.9	127.4	128.1	128.9	127.4	1.5357	132.0	142.8
시료6	190.8	195.9	192.9	191.2	190.2	188.3	191.5	2.6212	199.4	217.8

[0239] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

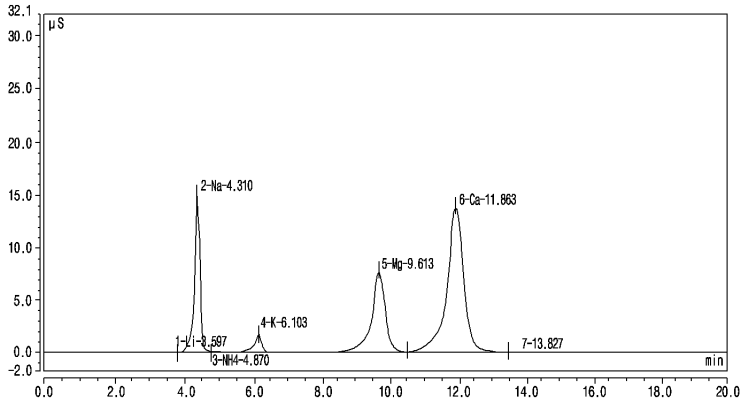
도면1



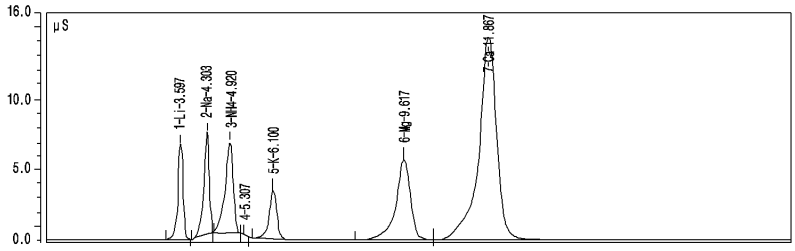
도면2



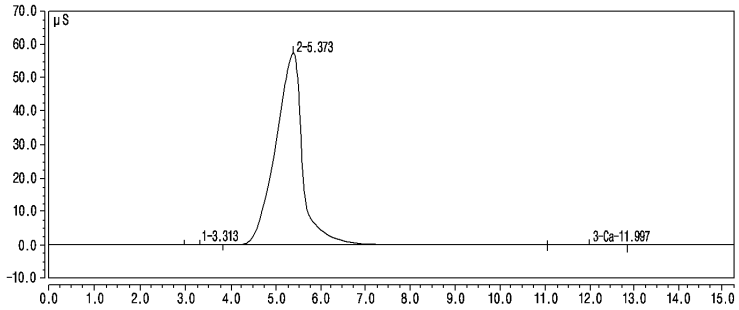
도면3


μS
32.1
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
-2.0
2-Na-4.310
6-Ca-11.863
5-Mg-9.613
4-K-6.103
1-Li-3.597
3-NH4-4.870
7-13.827
min
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
18.0
20.0

도면4


μS
16.0
10.0
5.0
0.0
1-Li-3.597
2-Na-4.303
3-NH4-4.920
4-5.307
5-K-6.100
6-Mg-9.617
7-Ca-11.867

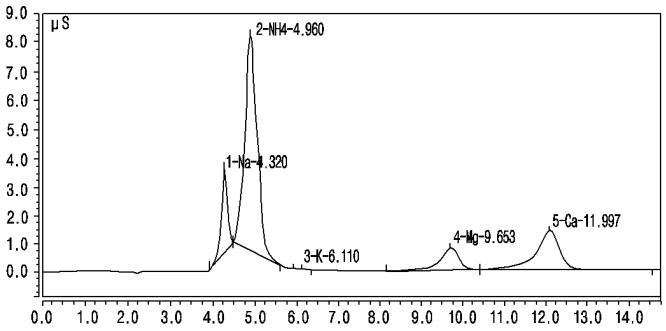
도면5


μS
2-5.373
1-3.313
3-Ca-11.997

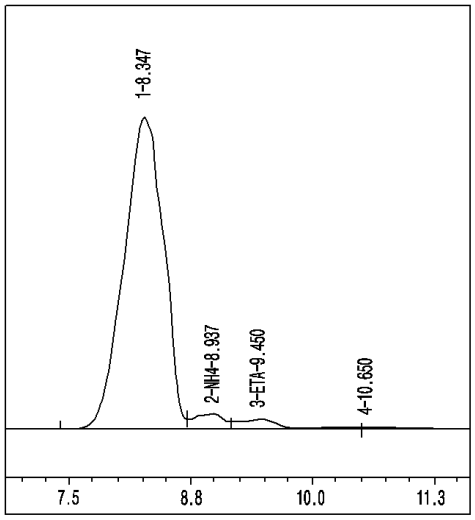
도면6


원수
AOP 처리수
PPFBR 처리수

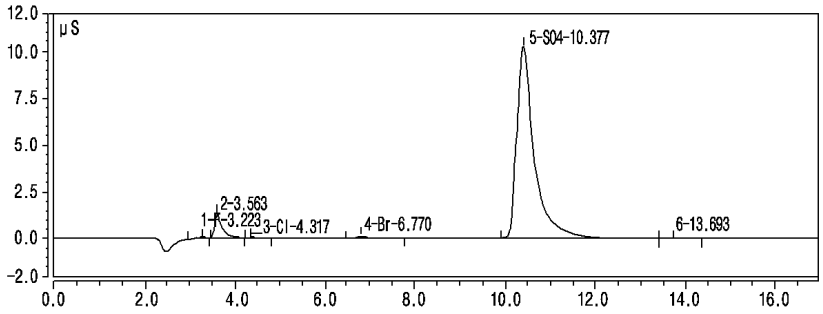
도면7


μS
2-NH4-4.960
1-Na-4.320
3-K-6.110
4-Mg-9.653
5-Ca-11.997

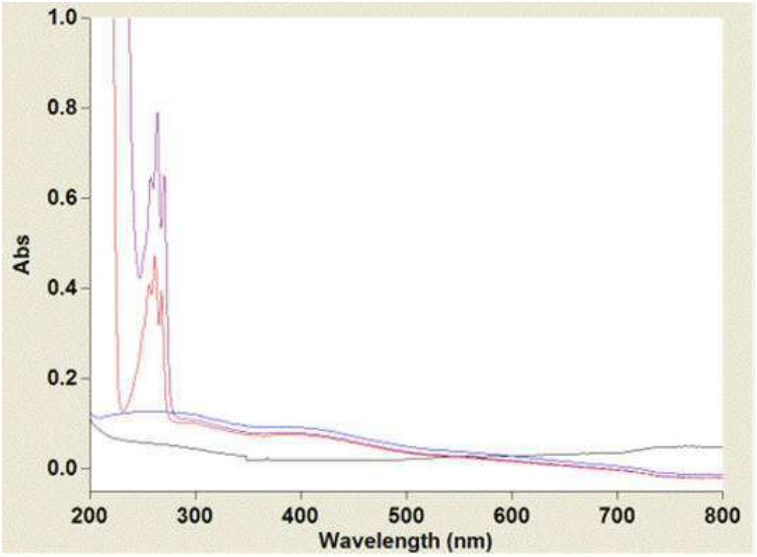
도면8


1-8.347
2-NH4-8.937
3-ETA-9.450
4-10.650
7.5
8.8
10.0
11.3

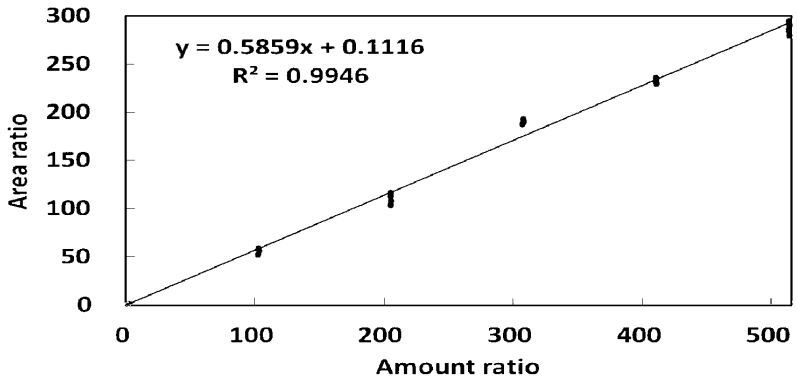
도면9


μS
12.0
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
-2.0
5-S04-10.377
2-3.563
1-3.223
3-Cl-4.317
4-Br-6.770
6-13.693
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0

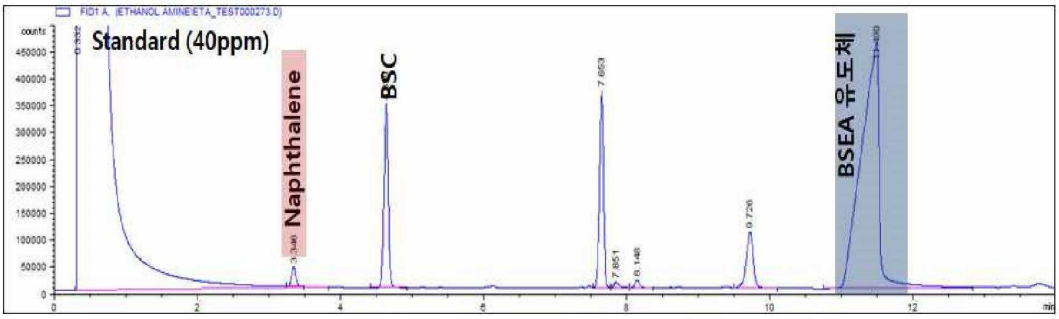
도면10


Abs
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

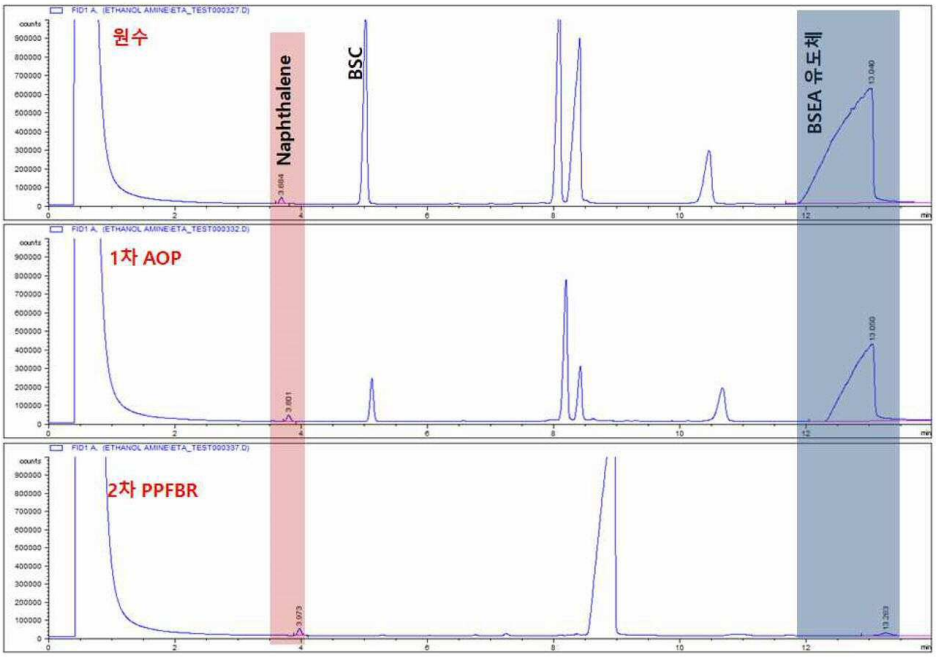
도면11



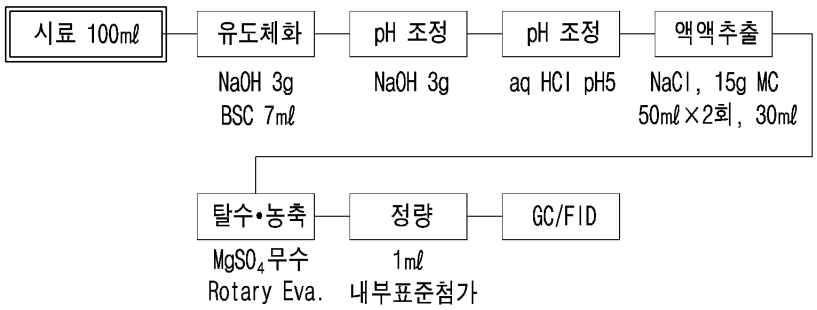
도면12



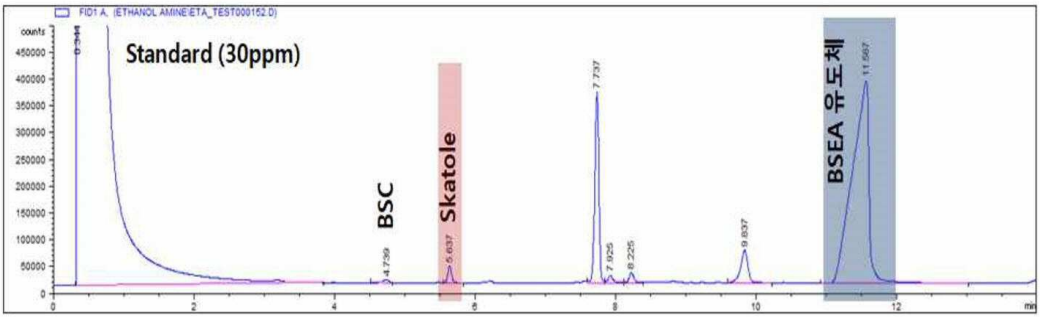
도면13



도면14



도면15



도면16

