(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[8]
G01N 31/22 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년02월01일
(11) 등록번호 10-0531038
(24) 등록일자 2005년11월18일

(21) 출원번호 10-1998-0034229
(22) 출원일자 1998년08월24일
(65) 공개번호 10-1999-0023820
(43) 공개일자 1999년03월25일

(30) 우선권주장 247829 1997년08월27일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키카이샤 미우라겐큐우쇼
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼 7

미우라고교 가부시키카이샤
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7

(72) 발명자 타치노 카즈히로
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 미우라고교가부시키카이샤내

쓰보타 요시타미
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 미우라고교가부시키카이샤내

타케치 사다토시
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 미우라고교가부시키카이샤내

나카지마 쥬니치
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 미우라고교가부시키카이샤내

야마시타 마사즈미
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 미우라고교가부시키카이샤내

이시키 카쓰후미
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 미우라고교가부시키카이샤내

후쿠무라 타케시
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 미우라고교가부시키카이샤내

우케나 유우지
일본국 에히메겐 마쓰야마시 호리에쪼7 가부시키카이샤 미우라겐큐우쇼내

(74) 대리인 송재근

심사관 : 정의준

(54) 경도 지시약

요약

본 발명은 에리오크롬블랙티, pH 완충제, 마스킹제, Mg-EDTA 및 소르빈산칼륨을 함유하는 것을 특징으로 하는 경도 지시약에 관한 것이다.

본 발명의 경도지시약은 EBT, pH 완충제, 마스킹제, Mg-EDTA 및 소르빈산칼륨이 함유되어 있어 처리수중 미량의 Ca^{2+}에 대해서도 반응이 빠르게 이루어지는 효과가 있다. 동시에 50℃ 이상의 고온 환경하에 있어서도 열화 속도가 느린 경도 지시약을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 샘플중에 존재하는 경도분을 검지하기 위한 신규한 경도 지시약(硬度指示藥)에 관한 것이다.

일반적으로 수도물은 음용에는 적합하더라도 보일러용수나 식품공업용수로서는 여러가지의 불순물(예를 들면, 칼슘, 마그네슘 등의 경도 성분)이 함유되어 있기 때문에 적당하지 못하다.

이러한 수도물을 그대로 보일러용수로서 사용하면 스케일 부착이나 부식의 원인이 되기 때문에 통상 경수연화 장치나 순수 장치 등을 사용하여 이들 불순물을 제거한 물을 공급하고 있다. 이런 종류의 경수연화 장치에는, 예를 들면 강산성 양이온 교환 수지중 Na 형태의 것이 사용되고 있으며, 이것에 의해서 원수중의 경도분(Ca^{2+}와 Mg^{2+})을 Na^{+}로 치환하여 연수로 하고 있지만 상기 이온 교환 수지의 열화 혹은 재생이 불충분하거나 장치의 불비에 의해서 경도 누설을 일으키게 된다. 따라서 항상 처리물을 점검하여 경도 누설을 일으키고 있는지를 판별할 필요가 있다.

그를 위한 판별 방법으로서 경도 지시약을 연수에 가하여 그 색의 변화로 판별하는 방법을 채택할 경우, 검지는 인간의 눈으로 행해지기 때문에 색의 변화는 약간의 경도 누설이라도 확실하게 나타나는 것이 요망된다.

통상 상기 경도 지시약의 주성분은 에리오크롬블랙티(Eriochrome Black T : 이하 EBT라 한다)인 경우가 많고 그 수용액은 pH 8 ~ 10에서는 청색을 띠고 있지만 Mg^{2+}이 혼입되면, 빠르게 적색의 수용액으로 변화하는 성질을 갖고 있으며 이 성질을 이용하여 연수중에 Mg^{2+}, 즉 경도분이 혼재하여 있는지를 점검할 수 있도록 되어 있다.

이 타입의 경도 지시약은 Ca^{2+}에 대해서도 수용성 화합물을 만들지만 Mg^{2+}와 같은 화합물에 비하면 안정되어 있지 않으며 색의 변화가 둔하다.

또한 상기 경도 지시약은 보일러실 등의 50℃ 이상의 고온 환경에 방치되면 EBT가 산화되어 열화하는 속도가 빨라 진다.

상기와 같이 EBT는 Mg^{2+}에 대해서는 예민한 변색을 보이는 반면 Ca^{2+}에 대해서는 변색이 둔하며 조건에 따라서는 그 감도에 십수배의 차이가 생긴다. 그런데 통상 원수중의 Ca^{2+}와 Mg^{2+}의 농도는 지역에 따라서 차이는 있지만 압도적으로 Ca^{2+} 쪽이 대부분으로서 Mg^{2+}의 거의 3 ~ 10배는 존재하기 때문에 Ca^{2+}가 연수중에 누설될 가능성이 높으며 이 Ca^{2+}의 경도 누설은 조기의 검지가 필요하여 미량의 Ca^{2+}에 대하여도 반응이 조속히 이루어지지 않으면 안된다.

또한 상기와 같이 경도 지시약은 고온의 환경에 있어서 열화하는 속도가 빨라진다. 따라서 경도 지시약으로서의 성능을 유지하기 위해서는 이 열화 속도를 저하시키지 않으면 안된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 Ca^{2+}의 경도누설을 조기에 검지할 수 있고 50℃이상의 환경에서도 열화속도가 느린 경도지시약을 제공하는데 있다.

본발명자들은 EBT, pH완충제 및 마스킹제로 구성되는 종래의 경도지시약 조성에 Mg-EDTA의 수화물로부터 수분자를 제거한 Mg-EDTA와 소르빈산칼륨을 첨가하게 되면 열화속도가 느리며 미량의 Ca^{2+}에 예민하게 반응하는 경도지시약을 얻을 수 있는 것을 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 구성 및 작용

이하 본 발명을 구체적으로 설명한다. 본 발명에서 경도 지시약의 주성분으로서 EBT가 적용된다. 이것에 마스킹제 및 pH 완충제로서 비수계(非水系)의 트리에탄올아민을 첨가한 것을 비수 용매인 에틸렌글리콜에 용해시킴으로써 경도 지시약의 베이스가 된다.

그리고 상기 경도 지시약의 베이스에 시판의 Mg-EDTA를 첨가하면, 미량의 Ca^{2+}에 예민하게 반응하는 경도 지시약를 얻을 수 있다. 이 시판의 Mg-EDTA는 수분자(水分子)를 포함한 수화물의 형태로 되어 있다. 이 수분자는 EBT와 반응하여 가수 분해를 일으켜 상기 경도 지시약이 열화되는 원인이 된다. 그러나 50℃ 이하의 환경에서는 이 가수 분해의 반응 속도가 극히 느리다. 트리에탄올아민이나 에틸렌글리콜 등도 비수계이고 EBT의 가수 분해의 문제를 발생시키지 않는다. 따라서 상기 경도 지시약은 거의 열화하지 않기 때문에 사용상의 문제가 없다.

한편, 50℃ 이상의 환경에서는 상기 가수 분해의 반응 속도가 비교적 빠르기 때문에 상기 경도 지시약의 열화가 빨라진다. 그 때문에 시판의 Mg-EDTA에서 수분자를 제거하여 이것을 상기 경도 지시약의 베이스에 첨가한다. 이에 따라 50℃ 이상의 환경에서도 열화 속도가 느린 경도 지시약을 얻을 수 있다.

또한 상기 경도 지시약의 베이스에 소르빈산칼륨(Potassium Sorbate)를 첨가하면 50℃ 이상의 환경에서 열화 속도가 느린 경도 지시약을 얻을 수 있다.

또한 상기와 같이 설명한 실시의 형태를 동시에 실시하여도 열화 속도가 느리며 또한 미량의 Ca^{2+}에 예민하게 반응하는 경도 지시약을 얻을 수 있다. 즉, 상기 경도 지시약의 베이스에 시판의 Mg-EDTA의 수화물로부터 수분자를 제거한 Mg-EDTA와 소르빈산칼륨을 첨가함으로써도 소망하는 경도 지시약를 얻을 수가 있다.

(실시예)

다음 본 발명을 구체적 실시예를 들어 상세히 설명한다. 본 발명에 있어서의 경도 지시약의 주성분으로서 EBT를 들 수 있다. 이 EBT는 금속염의 존재하에서 금속염과 반응하여 청색에서 적색으로 변색된다. 다만, 그 때의 변색은 pH 8 ~ 10의 영역에서 현저하게 나타나기 때문에 본 발명에 있어서는 시료 용액을 pH 8 ~ 10으로 하기 위한 pH 완충제와 발색 지시약의 마스킹제를 필요로 하며, 예를 들면 트리에탄올아민을 적용하면 양쪽의 기능을 겸용할 수 있고 성분의 수를 줄일 수 있다.

그런데 이 경도 지시약에 적용되는 용매는 예를 들면 에틸렌글리콜을 들 수 있다. 경도 지시약을 조합할 때에는 상기 EBT와 상기 트리에탄올아민을 이 에틸렌글리콜에 용해하여 실시한다. 이것이 경도 지시약의 베이스가 된다.

본 발명에 있어서는 상기 경도 지시약의 베이스에 이하의 설명과 같이 여러가지의 성분을 첨가함에 의해 경도 지시약이 완성된다.

우선 제 1 실시예에 관해서 설명한다. 제 1 실시예에 있어서는 상기 경도 지시약의 베이스에 시판의 Mg-EDTA를 첨가한다. 이 경도 지시약을 시료 용액에 적하하면 아래식 1, 2와 같이 반응한다.

식 1 ···· Ca^{2+} + Mg-EDTA → Mg^{2+} + Ca-EDTA

식 2 ···· Mg^{2+} + EBT + Mg-EBT

식 1과 같이 시료 용액중의 Ca^{2+}는 같은 mol의 Mg^{2+}로 치환된 뒤 식 2과 같이 EBT와 반응하여 변색이 예민하게 된다.

다음으로 제 2 실시예에 관해서 설명한다. 제 2 실시예로서는 제 1 실시예와 같이 시판의 Mg-EDTA를 적용하지만, 이 시판의 Mg-EDTA는 통상 수분자를 포함한 수화물의 형태로 판매되고 있다. 이것을 그대로 경도 지시약으로서 조합하면 50℃ 이상의 고온 환경하에서는 수분자와 상기 EBT가 반응(가수 분해)하여 경도 지시약이 빨리 열화되는 원인이 된다. 따라서 시판의 Mg-EDTA를 사용하는 경우에는 조합전에 120℃로 가열하고 탈수 처리를 실시한다. 이에 따라 50℃ 이상의 고온 환경하에 있어서 열화 속도가 늦어진다.

그런데 이 제 2 실시예의 경도 지시약을 시료 용액에 적하한 경우의 반응은 식 1, 식 2와 같게 된다. 따라서 여기서의 상세한 설명은 생략하기로 한다.

다음으로 제 3 실시예에 관해서 설명한다. 제 3 실시예에서는, 상기 경도 지시약에 소르빈산칼륨을 첨가한다. 이 소르빈산칼륨은 상기 EBT가 50℃ 이상의 고온 환경하에 있어서 산화하고 열화하는 속도를 저하시키는 작용이 있다.

또한 제 4 실시예로서 상기 제 2 및 제 3 실시예를 조합한 성분에 따라서도 소망하는 경도 지시약을 얻을 수 있다. 즉, 시판의 Mg-EDTA에서 수분자를 제거한 뒤 상기 경도 지시약의 베이스에 첨가한다. 또한 소르빈산칼륨을 첨가함으로써 한층 열화 속도가 느린 경도 지시약를 얻을 수 있다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이 본 발명의 경도지시약은 EBT, pH 완충제, 마스킹제, Mg-EDTA 및 소르빈산칼륨이 함유되어 있어 처리수중 미량의 Ca^{2+}에 대해서도 반응이 빠르게 이루어지는 효과가 있다. 동시에 50℃ 이상의 고온 환경하에 있어서도 열화 속도가 느린 경도 지시약을 제공할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

에리오크롬블랙티, pH 완충제, 마스킹제, Mg-EDTA 및 소르빈산칼륨을 함유하는 것을 특징으로 하는 경도 지시약.

청구항 2.

에리오크롬블랙티, pH완충제, 마스킹제 및 소르빈산칼륨을 함유하는 것을 특징으로 하는 경도 지시약.