

= 단신 =

GC/MS를 이용한 알칼리 폐수 중 ethylene glycol 정량

박교범 · 이석근*

한국화학연구원 분석실
(2004. 7. 27. 접수, 2004. 8. 20 승인)

Determination of ethylene glycol in alkali wastewater by gas chromatography/mass spectrometry

Gyo-Beom Park and Sueg-Geun Lee*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

(Received Jul. 27, 2004, Accepted Aug. 20, 2004)

Abstract : Treatment with aqueous sodium hydroxide solution plays an important role to impart certain desirable properties - feel and luster on the surface of polyester fiber. In this process alkali wastewater contains disodium terephthalate, ethylene glycol (EG) and residual sodium hydroxide. In this paper we report a new method containing the pretreatments of derivatization with benzoyl chloride and solvent extraction using pentane. The calibration curve of EG determined by GC/MS-SIM shows a good linearity in the range of 0.1 to 25 $\mu\text{g/mL}$ having the standard deviation of $\pm 8.7\%$. The recovery and the detection limit of this method are 91.9-93.7% and 0.05 $\mu\text{g/mL}$ respectively.

Key words : Ethylene glycol, GC/MS. Benzoyl chloride.

1. 서 론

폴리에스터는 테레프탈산 (TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트 (DMT)와 에틸렌글리콜 (EG, HOCH₂CH₂OH)을 주원료로 하여 합성되며, 그중 섬유는 용접과 강도가 높고 내약품성이 좋으나 염색성이 좋지 않아 염색 가공 전에 염색성과 섬유 품질 및 딱딱한 촉감 등의 물리적 성질을 향상시키기 위하여 알칼리 수용액으로 표면을 가수분해하여 해중합하는 소위 "감량가공공정"을 거치게 된다.^{1,2} 이 과정에서 테레프탈산 나트륨염과

에틸렌글리콜이 생성되고 여기에 잔량의 수산화나트륨이 함께 섞여 있기 때문에 pH가 11 이상인 알칼리 감량 폐수가 배출된다. 따라서 이들 폐수에 들어 있는 테레프탈산 나트륨염과 에틸렌글리콜을 회수하거나 분해하여 폐수처리 하기 위한 연구^{3,4}가 주를 이루고 있다.

에틸렌글리콜은 폴리에스터와 같은 합성섬유 외에도 부동액이나 자동차의 냉각수, 또는 페인트 및 플라스틱 산업에서 용제로 많이 사용되고 있는 화학제품의 기초 물질로 난 분해성이며 비 휘발성으로 물에 잘 녹고 극성이 큰 물질로 인체에 대한 독성이 있다고 알려져 있다.⁵⁻⁷

지금까지 알려진 에틸렌글리콜의 일반적인 분석 방법은 enzymatic⁸⁻¹⁰, fluorimetric¹¹, colorimetric¹²⁻¹³ 및

* Corresponding author

Phone : +82+(0)42-860-7710 Fax : +82+(0)42-860-7794

E-mail : leesg@pado.kRICT.re.kr

COD¹⁴법 등이 있으며 기기를 이용한 분석법으로 수용액 시료를 on column에 의한 직접주입법에 의해 GC¹⁵로 검출하는 방법이 있으나 이 방법은 시료에 존재하는 많은 염과 연속 주입으로 인하여 baseline이 증가하고 감도가 낮으며, HPLC방법은 에틸렌글리콜의 극성이 매우 크고 역상 시스템에서 시료에 들어 있는 염에 의한 영향을 받아 분리가 어려우며 RI검출기를 사용해야 하므로 감도가 낮아 유도체화를 한 후 UV검출법¹⁶을 이용한 방법이 알려지고 있다.

따라서 본 연구에서는 알칼리 폐수 중에 함유된 에틸렌글리콜을 수용액 상태에서 직접 benzoyl chloride를 사용하여 상온에서 5분간 유도체화 반응을 시킨 후 pentane으로 추출하여 GC/MS로 정성 및 정량할 수 있는 방법을 개발하였다. 이 방법은 물에서 직접 유도체화 하여 분석할 수 있어 전처리가 간편하며 에틸렌글리콜의 농도가 높은 알칼리 폐수의 분석에서부터 미량분석에 까지 응용할 수 있는 매우 유용한 분석방법이다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 표준물질과 내부표준물질인 에틸렌글리콜 (99.7%)과 벤질알콜은 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA)사로부터 구입하였고 수산화나트륨은 E. Merck사 (Darmstadt, Germany), 유도체화 시약으로 사용한 벤조일 클로라이드 (benzoyl chloride, 99.8%)는 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 표준용액을 만들기 위하여 사용된 물은 Milli-Q 시스템 (Millipore, Bedford, USA)을 통과시킨 증류수를 사용하였고 유도체화 후 추출하기 위해 사용한 펜탄 (pentane)은 Berdick & Jackson사 (Muskegon, MI, USA)에서 구입하였다.

2.2. MS 기기 및 조건

분석에 사용한 기기는 HP5890 Series II Gas Chromatograph/HP 5971 A Mass Selective Detector (Hewlett-Packard, Palo. Alto, USA)를 사용하여 MS의 이온화 방식은 전자이온화 (electron impact)법을 사용하고 이온화 에너지는 70 eV로 하였다.

분석 컬럼은 J & W DB-5MS (J & W Scientific, Folsom, CA) cross linked 5% diphenyl, 95% dimethylpolysiloxane fused-silica capillary 컬럼 (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)을 사용하였고 컬럼은 이온원에 직접 연결하고 운반 가스는 헬륨 (99.999%)을 사용하여 운반속도를 1.0 mL/min의 유속으로 흘려주었으며 transfer line 및 ion source 온도는 각각 280 °C와 180 °C로 하였다. 컬럼의 온도는 150 °C에서 1분간 유지한 다음 15 °C/min으로 승온하여 290 °C까지 올려서 5분간 머물게 하였다. 시료는 주입구의 온도가 270 °C에서 1 μL를 비분할 (splitless)모드로 주입하였으며 이때 특성 이온만을 선택하여 검출하는 방법인 selected ion monitoring (SIM) 모드를 사용하여 분석하였고 SIM방법에 사용된 표준물질과 내부 표준물질의 머무름 시간 및 특성이온은 Table 1에 나타났다.

2.3. 표준용액의 제조 및 회수율 측정

에틸렌글리콜의 표준용액 제조는 위에서 구입한 표준품을 0.1 mg까지 무게를 달아 증류수를 사용하여 1000 μg/mL의 표준원액으로 만들고 검정용액은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 25, 50 μg/mL의 농도범위로 표준원액을 희석하여 만들었다.

내부표준용액의 제조는 벤질알콜을 0.1 mg까지 무게로 증류수를 사용하여 1000 μg/mL의 표준원액이 되도록 만들었으며 이 표준원액은 -4 °C 이하의 냉각조에 보관하여 사용하였고 회수율 측정하기 위한 용액은 먼저 0.5 μg/mL의 낮은 농도와 10 μg/mL의 높은 농도

Table 1. Retention time, quantitation and confirmation ions

Compounds	Retention time (min)	Characteristic ions (m/z)	
		Quantitation ion	Confirmation ion
ISTD ^a	8.75	105	91 212
Ethylene glycol	11.61	105	77 227

^a Internal standard (benzyl alcohol)

를 갖는 두 가지 용액을 만들어 사용하였다.

2.4. 시료

시료는 대구에 있는 비색염색공단내 알칼리 감량폐수를 A, B, C, D, E의 5개 지점에서 직접 채취하여 사용하였다.

2.5. 화학 유도체화 방법

검정곡선을 작성하기 위한 0.1-50 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도 범위로 만든 표준용액과 회수를 측정을 하기 위한 0.5와 10 $\mu\text{g/mL}$ 의 두 가지 농도로 spike 한 용액 및 알칼리성 폐수시료를 각각 1 mL씩 취하여 2 mL vial에 각각 넣고, 여기에 1000 $\mu\text{g/mL}$ 의 내부표준용액을 25 μL 씩 넣었다. 여기에 30% 수산화나트륨 용액을 500 μL 씩 넣어 알칼리성 조건으로 만든 다음 benzoyl chloride를 20 μL 넣은 후 10분간 세차게 흔들고 실온에서 10분간 정지한 후 pentane을 각각 1 mL씩 넣어 유도체화물을 추출하여 1 mL를 GC/MS에 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검정곡선

0.1-50 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도별로 만든 표준물질을 GC/MS로 분석하여 얻어진 상관 관계식은 $y = 0.0403x + 0.0527$ 이었고 이때 R^2 값이 0.9918 이상을 나타냄에 따라 직선성이 매우 좋고 분석방법이 적합함을 알 수 있었다.

3.2. 회수율 측정

회수율 측정결과는 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 의 낮은 농도와 10 $\mu\text{g/mL}$ 의 높은 농도의 두 가지 용액을 만들어 위와 동일한 방법으로 유도체화를 하여 회수율을 얻었으며, 측정결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는바와 같이 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 의 낮은 농도의 회수율은 91.9%이었고, 10 $\mu\text{g/mL}$ 의 높은 농도의 회수율은 93.7%로 나타나 높은 농도의 회수율이 좀더 높게 나타났다. 또한 상대표준편차 (relative standard deviation, R.S.D)는 평균 8.7%와 6.1%로 나타나 재현성이 좋았으며 검출한계는 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 로 낮았다.

3.3. 실제시료의 분석

대구에 있는 비색염색공단내 알칼리 감량폐수를 A,

Table 2. Recovery (%) obtained from the wastewater samples spiked with GC/MS

Compound	Spiked level ($\mu\text{g/mL}$)	Mean ^a	
		Recovery (%)	R.S.D (%)
Ethylene glycol	0.5	91.9	8.7
	10.0	93.7	6.1

^aMean value from 5 measurements

B, C, D, E의 5개 지점에서 직접 채취한 시료를 분석한 결과 모두 비슷한 값을 얻었으며 이때 사용된 표준물질의 이온크로마토그램은 Fig. 1이며 시료 A의 이온크로마토그램은 Fig. 2에 보여주었다.

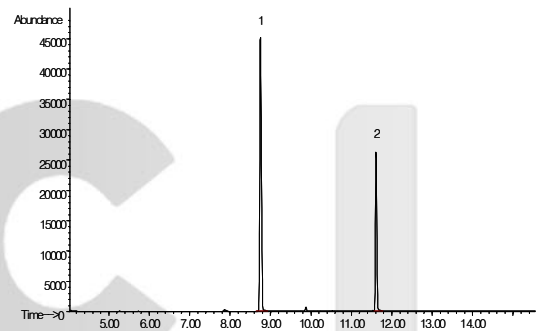


Fig. 1. Total ion chromatogram (TIC) of the derivatives of standard obtained by GC/MS-SIM. The numbered peaks are: 1 = Benzyl benzoate (ISTD); 2 = Ethylene glycol dibenzoate.

Fig. 1의 표준물질 이온크로마토그램에서 보는 바와 같이 표준물질은 본 연구에서 정립한 분석조건에서 모두 12분 이내에 분리되어 나왔다. 피크 1은 내부표준물질로 사용한 벤질알킬이 유도체화된 benzyl benzoate 이고 피크 2는 에틸렌글리콜을 유도체화 하여 ethylene glycol dibenzoate로 된 것으로 비극성 물질에서 볼 수 있는 것과 같이 피크의 모양이 대칭이며 sharp한 것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 시료 A에 대한 이온크로마토그램을 나타낸 것으로 약간의 불순물이 검출되었지만 표준물질과 비교하여 볼 때 알칼리 폐수내의 다른 여러 가지의 방해물질이 함유되어 있음에도 불구하고 매질에 따른 영향에 전혀 간섭을 받지 않고 유도체화 반응이 잘 된

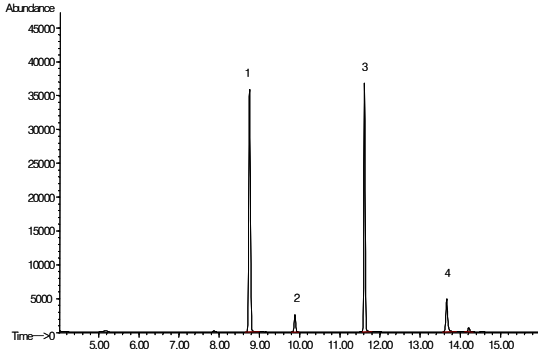


Fig. 2. Total ion chromatogram (TIC) of the derivatives sample A obtained by GC/MS-SIM. The numbered peaks are: 1 = Benzyl benzoate (ISTD); 3 = Ethylene glycol dibenzoate.

것으로 판단되며 피크의 모양이 대칭을 이루어 표준물질과 유사한 경향을 나타내었다.

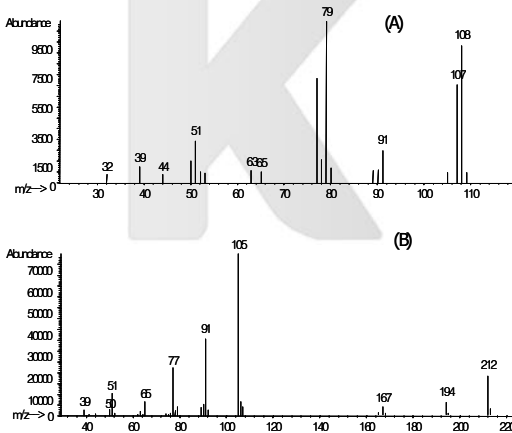


Fig. 3. Electron ionization mass spectra of (A) benzyl alcohol and (B) benzyl benzoate.

표준물질과 내부표준물질의 유도체화 후 스펙트럼을 확인하기 위해 GC/MSD의 scan mode 로 m/z 30-300 까지의 mass range에서 분석하여 얻어진 스펙트럼을 Fig. 3 과 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3은 내부표준 물질로 사용한 벤질알콜로 유도체화 하기 전 (A)의 스펙트럼에서 벤질알콜의 분자이온이 m/z= 108임을 알 수 있으며 유도체화 후 (B)의 스펙트럼에서는 m/z=105만큼 질량이 증가하여 m/z= 212로 유도체화 된 것을 확인할 수 있었

다. Fig. 4는 표준물질로 사용한 에틸렌글리콜을 유도체화 하기 전 (A)과 후 (B)의 스펙트럼을 나타낸 것으로 유도체화 하기 전 (A)의 분자이온은 m/z= 62로 작게 나타나 보이며 유도체화 하고난 후 (B)의 스펙트럼에서 m/z= 210만큼 증가하여 m/z= 270의 분자이온이 생성되어 유도체화가 된 것을 확인할 수 있었다.

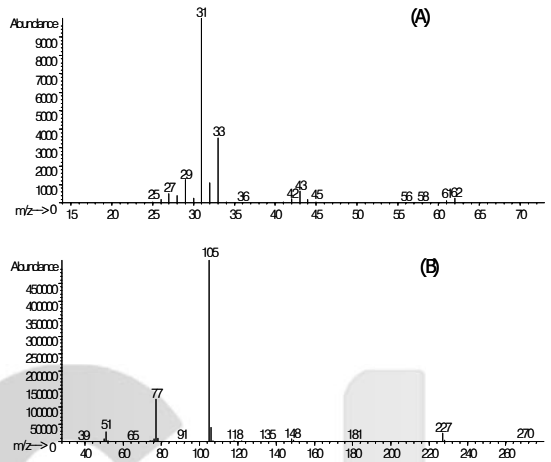


Fig. 4. Electron ionization mass spectra of (A) ethylene glycol and (B) ethylene glycol dibenzoate.

폴리에스터 직물공장의 폐수 처리장으로 가는 집수조에서 시료를 채취하여 분석한 결과는 Table 3에 나타내었다. Table 3에서와 같이 에틸렌글리콜의 함량이 0.72-1.01% 사이의 농도로 검출되었으며 폴리에스터 감량가공 공정에서 발생하는 에틸렌글리콜의 농도가 매우 높은 것을 알 수 있었다.

Table 3. Concentration ($\mu\text{g/mL}$) of ethylene glycol in alkali wastewater

Samples	Mean ^a ± S.D.
A	0.83 ± 0.05
B	0.72 ± 0.03
C	0.82 ± 0.03
D	0.90 ± 0.05
E	1.01 ± 0.11

^aMean value from 5 measurements

4. 결 론

폴리에스터 직물의 생산 공정에서 발생하는 알칼리 폐수에서 에틸렌글리콜을 분석하기 위한 방법으로 수용액상의 시료에 benzoyl chloride를 직접 사용하여 유도체화한 결과 반응시간이 5분 정도로, 기존의 분석방법들 보다 간단하고 극성의 불순물이나 무기염으로부터 간섭을 받지 않고 분리가 잘 되었으며, 회수율이 91.9~93.7%, 상대표준편차는 평균 6.1%와 8.7% 사이의 값을 얻을 수 있었다. 또한 재현성이 매우 좋고 매질의 영향을 받지 않아서 에틸렌글리콜을 분석하기에 매우 간편하고 적합한 분석방법이라 사료된다.

참고 문헌

1. 개질 Polyester 의 감량가공에 관한 연구보고서. 섬유기술진흥원(2000).
2. A. A. M. Gorrafa, *Textile Chemical & Colorist*, **12**, 83(1980).
3. Tohoku Chemical Ind. Japanese Patent, 61, 43, 110(1986).
4. Polyester 직물 알칼리 폐기물로부터 고순도 테레프탈산의 회수에 관한 연구. 한국화학연구소, 77-86(1989).
5. D. Jacobsen, T. P. Hewlett, R. Webb, S. T. Brown, A. T. Ordinario, K. E. McMartin, *Am., J. Med.*, **84**, 145(1988).
6. T. Libovitz, *Pediatr., Clin. North Am.*, **33**, 311 (1986).
7. L. Fisher, R. Kopf, A. Loeser, G. Z. Meyer, *Gesamte Exp. Med.*, **115**, 22(1949)
8. P. Hansson, P. Masson, *Clin. Chem., Acta.*, **182**, 95(1987).
9. K. W. Ryder, M. R. Glic, S. A. Jacson, *Clin. Chem.*, **32**, 1574(1986).
10. J. H. Eckfeldt, R. T. Light, *Clin. Chem.*, **26**, 1278(1980).
11. J. M. Meola, T. G. Rosano, T. A. Swift, *Clin. Chem.*, **26**, 1709(1980).
12. D. R. Jarvie, D. Simposon, *Clin. Chem.*, **36**, 1957(1990).
13. G. Rajagopal, S. Ramakrishman, *Anal. Biochem.*, **65**, 132(1975).
14. Dong-Koo Lee, Tae-Sun Chang, Chae-Ho Shin, *J. Ind, Eng, Chem.*, **8**, 4(2002).
15. N. B. Smith, *Clin. Chem., Acta.*, **144**, 269 (1984).
16. R. M. Gupta, F. Eng. and M. L. Gupta, *Clin. Chem.*, **28**, 32(1982).