

음이온계면활성제-연속흐름법

2025

(Anionic Surfactants-Continuous Flow Analysis)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 음이온 계면활성제가 메틸렌블루와 반응하여 생성된 청색의 착화합물을 클로로폼 등으로 추출하여 650 nm 또는 기기의 정해진 흡수파장에서 흡광도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.09 mg/L 이다.

1.2.2 이 시험기준은 음이온계면활성제와 같이 메틸렌블루에 활성을 가지는 계면활성제의 총량 측정에 사용할 수 있으며, 모든 계면활성제를 종류별로 구분하여 측정할 수는 없다.

1.3 간섭물질

1.3.1 약 1 000 mg/L 이상의 염소이온 농도에서 양의 간섭을 나타내며 따라서 염분농도가 높은 시료의 분석에는 사용할 수 없다.

1.3.2 유기 설펜산이온 (sulfonate), 황산이온 (sulfate), 카르복실산이온 (carboxylate), 페놀 및 그 화합물, 무기 티오시안 (thiocyanide)류, 질산이온 등이 존재할 경우 메틸렌블루 중 일부가 클로로폼 층으로 이동하여 양의 오차를 나타낸다.

1.3.3 양이온 계면활성제 혹은 아민과 같은 양이온 물질이 존재할 경우 음의 오차가 발생할 수 있다.

1.3.4 시료 속에 미생물이 있을 경우 일부의 음이온 계면활성제가 신속히 변할 가능성이 있으므로 가능한 빠른 시간 안에 분석을 하여야 한다.

1.3.5 황화물에 의해 메틸렌블루가 탈색될 수 있으므로 황화물이 포함된 시료에는 과산화수소(30 %) 몇 방울을 미리 가한 다음 분석을 한다.

2.0 용어 정의

2.1 바탕선 들뜸 보정시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 정제수를 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개 ~ 10개 당 한번 씩 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석 하는 분석기다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하는 분석기다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 연속흐름분석기

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 내화학적 재질 (PTFE 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체 하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다.

3.1.4 상분리기 (phase separator)

물과 클로로폼을 분리하기 위하여 상 분리기 (phase separator)를 사용한다.

3.1.5 검출기

흡광광도계를 사용하며, 10 mm ~ 50 mm 흐름 셀(flow cell)과 기기에서 정해진 파장의 필터가 설치된 비색계를 사용한다. 단, 사용하는 연속흐름분석기에서 요구되는 규격이 이와 다를 경우 해당 기기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.1.6 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 연속흐름분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

[주 1] 시판하는 시약을 사용할 수 있다.

[주 2] 클로로폼 (chloroform, CHCl_3 , 분자량 : 119.38)은 초음파로 용매 중의 가스를 제거한다. 이 작업은 용매 2.5 L당 초음파 기체제거시간 15분의 비율로 실행한다.

[주 3] 클로로폼은 휘발성이 크고 독성이 있으므로 흡 후드에서 취급하여야 한다.

[주 4] 클로로폼이 함유된 폐수를 폐수 배출관으로 버릴 경우 PVC 재질로 된 폐수라인이 용해될 수 있으므로 주의하여야 한다.

4.1.1 메틸렌블루용액(0.03 %)

메틸렌블루 (methylene blue, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 444.34) 100 mg을 100 mL 정제수에 녹인다. 이 용액 30 mL, 정제수 500 mL, 황산용액(3 M) 41 mL, 50 g의 인산이수소소듐 · 1수화물 (sodium dihydrogen phosphate monohydrate, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 137.98)을 1 L 부피플라스크에 넣고 잘 녹인 후 정제수를 표선까지 채운다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

도데실황산소듐 (dodecyl sodium sulfate, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, 분자량 : 288.38) 0.1 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

[주 5] 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 10 mL를 취하여 정제수로 희석하여 정확히 100 mL로 한다. 매 분석 시 마다 준비한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료가 탁한 경우, 시료중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 μm 의 여과지로 여과를 실시한다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 클로로폼을 제외한 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 연속흐름분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정상적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분간 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화 되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 연속흐름분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.6 정제수, 표준용액, 방법바탕시료, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 연속흐름분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 클로로폼 공급라인을 제외한 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20분간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내 정제수를 제거한다.

[주 6] 가동 순서, 바탕선 안정화 등의 절차가 기기에 따라 다를 수 있으므로 각 기기 제조사가 제공하는 절차에 따른다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 표준용액(10 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2 분석방법에 따라 연속흐름분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준 용액에 해당하는 피크 높이 또는 면적을 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 검정곡선을 작성한다.

[주 7] 검정곡선은 연속흐름분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크 높이 또는 면적으로 작성한다. 시료의 농도는 피크 높이(면적)에 상응하는 표준용액의 농도를 기준으로 계산한다.

$$\text{음이온계면활성제 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크 높이 또는 면적

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

[주 8] 시료의 농도는 연속흐름분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산 할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method, 425.1, “MBAS”, US EPA, (1974)

9.2 ISO 16265-2, “Water quality – Determination of the methylene blue active substances (MBAS) index – Method using continuous flow analysis (CFA)”, ISO, (2006)

9.3 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 5540, “Surfactants”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목		정도관리 목표
정량한계	0.09 mg/L	
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$	
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내	
정밀도	25 % 이내	
정확도	75 % ~ 125 %	