

세제(음이온계면활성제)-자외선/가시선

2025

분광법

(Surfactants-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 세제를 측정하는 방법으로서 시료 중에 음이온계면활성제와 메틸렌블루가 반응하여 생성된 청색의 복합체를 클로로포름으로 추출하여 클로로포름층의 흡광도를 652 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수의 세제 중 음이온계면활성제의 분석에 적용한다.

[주 1] 염지하수의 경우 매질에 의한 간섭이 발생하므로 표준물첨가법을 사용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의해 선형알킬설포산염 (LAS, linear alkyl sulfonate)과 알킬벤젠설포산염 (ABS, alkyl benzene sulfonate)을 구분할 수 없다.

1.2.3 이 시험기준은 먹는물 샘물 및 염지하수 중에 선형알킬설포산염이 0.1 mg/L ~ 1.4 mg/L의 정량범위에서 적절하며 시료 중에는 0.1 mg/L의 정량한계를 갖는다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유기설포산염, 황산염, 탄산염, 페놀류나 무기티오시안화물, 시안화물, 질산화물, 염화물 등은 메틸렌블루와 반응하여 양의 오차를 유발한다.

1.3.2 양이온계면활성제가 존재하면 음의 오차를 준다. 이는 메틸렌블루 활성물질과 이온쌍을 형성하여 방해로 하며 양이온교환수지를 사용하여 제거할 수 있다.

1.3.3 입자가 시료 중에 존재하면 음의 오차를 준다. 이는 생성된 복합체를 흡착하여 방해하므로 거름을 통해 제거할 수 있다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

3.1.1 자외선/가시선 분광광도계는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되어 있고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러가지 형식이 있다.

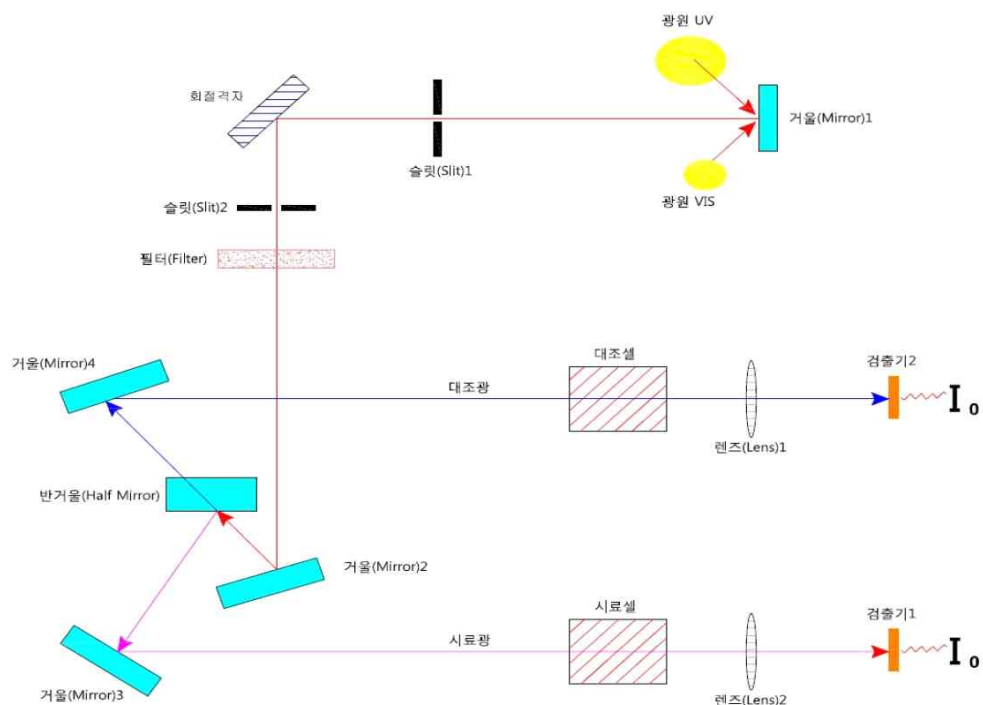


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.1.2 광원부의 광원은 가시부와 근적외부의 광원으로 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

3.2 흡수셀

3.2.1 시료액의 흡수파장이 약 370 nm 이상 일 때는 석영 또는 경질유리 흡수셀을 사용하고 약 370 nm 이하 일 때는 석영 흡수셀을 사용한다.

3.2.2 따로 흡수셀의 길이를 지정하지 않았을 때는 10 mm 셀을 사용한다.

3.2.3 시료셀에는 시험용액을, 대조셀에는 따로 규정이 없는 한 정제수를 넣는다. 넣고 자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 셀의 약 80 %까지 넣고 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다. 필요하다면 (휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 무수아황산수소나트륨용액

무수아황산수소나트륨 (sodium bisulfite, NaHSO_3 , 분자량 : 104.06) 1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 알칼리성인산일수소나트륨용액

무수인산일수소나트륨 (sodium phosphate dibasic, Na_2HPO_4 , 분자량 : 141.96) 10 g을 정제수 약 800 mL에 녹이고, 수산화나트륨용액으로 pH를 10으로 한 후 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.3 산성메틸렌블루용액

메틸렌블루 · 3수화물 (methylene blue trihydrate, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, 분자량 : 373.90) (0.025 %) 0.35 g을 정제수 약 500 mL에 녹인 후, 황산 6.5 mL와 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.4 중성메틸렌블루용액

메틸렌블루 · 3수화물 (methylene blue trihydrate, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, 분자량 : 373.90) 0.35 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5 클로로포름 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)

98 % 이상의 시약용을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 음이온계면활성제표준원액(1 000 mg/L)

도데실벤젠설포산나트륨 (sodium dodecylbenzenesulfonate, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, 분자량 : 348.48) 1.0 g(순도 100 %로 환산하여 계산함)을 정제수에 녹여 1 L로 한 후 찬 곳에 보존한다.(이 용액 1 mL는 도데실벤젠설포산나트륨 1 mg을 함유한다.)

4.2.2 음이온계면활성제표준용액(10.0 mg/L)

음이온계면활성제표준원액을 정제수로 100배 희석하여 찬 곳에 보존하고 만든 후 1주일 내에 사용한다. 이 용액 1 mL는 도데실벤젠설포산나트륨 0.01 mg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 유리 용기 또는 폴리에틸렌 용기에 시료를 채취하며, 마개는 폴리테트라플루오로에틸렌 재질을 사용한다.

5.2 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 1 °C ~ 5 °C 냉암소에서 보관한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 정량한계 부근의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위해서는 정량범위를 0.1 mg/L ~ 1.4 mg/L로 설정하여 검정곡선을 작성하여 결정계수 (R^2)를 구한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위해서는 검정곡선의 중간 농도의 한 농도에서 감응계수를 구하여 그 값이 전과 15 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision)의 측정은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 4회 이상 측정한 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.3 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 제조한 표준용액의 농도에 대한 상대 백분율(%)로 나타낸다.

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20개 이하를 채취할 경우에는 1개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20개당 1개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 20 % 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 100 mL(0.02 mg ~ 0.14 mg의 계면활성제를 함유하거나 같은 양의 계면활성제를 함유하도록 시료에 정제수를 넣어 100 mL로 한 것)를 분별깔때기에 넣고, 알칼리성인산 일수소나트륨용액 10 mL와 중성메틸렌블루용액 5 mL를 넣는다.

7.1.2 클로로포름 15 mL를 넣고 1분간 심하게 흔들어 섞은 다음 가만히 두었다가 클로로포름 층을 다른 분별깔때기에 취한다.

7.1.3 다시 첫 번째 분별깔때기에 클로로포름 10 mL 씩을 넣어 2회 같은 방법으로 추출하고, 클로로포름 층을 두 번째 분별깔때기에 합한다.

7.1.4 클로로포름이 들어있는 분별깔때기에 정제수 100 mL와 산성메틸렌블루용액 5 mL를 넣고 강하게 흔들어 섞은 다음 가만히 두었다가 클로로포름 층을 취하여 유리섬유로 여과한다.

7.1.5 다시 두 번째 분별깔때기에 클로로포름 5 mL를 넣어 같은 방법으로 추출하여 유리섬유로 여과한다.

7.1.6 두 액을 합하고 클로로포름을 넣어 전량을 50 mL로 하여 이를 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 음이온계면활성제 표준용액(10 mg/L) 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL를 단계적으로 부피플라스크에 넣고, 각각에 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 2] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 이하 7.1 및 7.3과 같은 방법으로 측정하여 음이온계면활성제의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 음이온계면활성제의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성 한다.

7.2.3 염지하수의 경우 ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 표준물첨가법으로 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 이 시험용액의 일부를 흡수셀(10 mm)에 넣고 자외선/가시선 분광광도계를 사용하여 시료와 같은 방법으로 시험한 바탕시험액을 대조액으로 하여 파장 652 nm 부근에서 흡광도를 측정하고 작성한 검정곡선으로부터 시험용액 중의 음이온계면활성제의 양을 도데실벤젠 설푼산나트륨의 양으로서 구하고 시료 중의 음이온계면활성제의 농도를 측정한다.

7.3.2 잔류염소를 함유한 시료의 경우에는 미리 잔류염소 1 mg에 대하여 아황산수소 나트륨용액 1 mL를 넣은 것을 시료로 한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

음이온계면활성제의 측정값을 검정곡선식의 $y(i)$ 값에 대입하여 $x(i)$ 값을 계산하면 음이온 계면활성제의 농도(C_s , mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s \text{ (mg/L)} = \frac{A_x - b}{a} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_x : 분석물질의 피크 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

C_s : 분석물질의 농도(mg/L)

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003의 먹는물 수질기준의 표시한 계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 5540C, “Anionic Surfactants as MBAS” (2005)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.1 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 15 \%$
정밀도	상대표준편차 25 % 이내
정확도	75 % ~125 %
현장이중시료	상대편차백분율 $\pm 20 \%$ 이내