

Bromothymol Blue—Cetyldimethylbenzylammonium Chloride에 의한 음이온성 界面活性劑의 分光光度定量

甘相奎*, 吳潤根*

Spectrophotometric Determination of Anionic Surfactants
with Bromothymol Blue—Cetyldimethylbenzylammonium Chloride

*Kam Sang-kyu**, *Oh Youn-keun**

Summary

A simple and rapid spectrophotometric method for the determination of sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), and sodium dioctylsulfosuccinate (SDOSS) was established by the reaction of these anionic surfactants and cetyldimethylbenzylammonium ion (CDMBA⁺) with bromothymol blue (BTB) and the absorbance measurements were made at 614nm.

In the reaction of CDMBA⁺ and BTB, the condition of pH was suitable in the range of 8.5~9.5. Beer's law did hold in the range of 0~396.6 μ g for SDS, 0~470.4 μ g for SDBS, and 0~622.4 μ g for SDOSS. Many foreign inorganic ions present in water did not interfere. The average recovery for anionic surfactants in river water was 96.6~105.2%.

서 론

세정제 또는 중금속과 발색시약과의 반응시 감도를 증가시키기 위한 중감제 (Zhang 등 1982, Hung 등 1982, Zhou 등 1986, Chen and Shangguan 1988)로서 사용되고 있는 음이온성계면활성제의 정량법으로는 two phase titrimetry (Li and Rosen 1981, Tsubouchi and Yamamoto 1983), stripping voltammetry (Kalvoda 1982,

Pihlar 등 1986), TLC법 (Yonese 등, 1980), HPLC법 (Moore 등 1983, Lawrence 1987), Fluorimetry (Rubio-Barroso, 1988) 등과 용매추출 또는 flow injection system을 이용한 분광광도법 등이 있다.

용매추출을 이용한 분광광도법으로 Mukerjee (1956)는 양이온성 색소인 methylene blue, pinacyanol과의 이온회합체를 CHCl₃ 또는 bromobenzene으로 추출하여 sodium dodecylsulfate (이하 SDS라 약함) 및 sodium dodecylbenzenesulfonate (이하 SDBS라 약함)를

* 海洋科學大學 海洋環境工學科

흡광도 정량하였으며, Waite and Wang (1976)은 basic fuchsin과의 이온회합체를 CHCl_3 을 가하여 CHCl_3 층을 553nm에서 흡광도 측정하여 SDS를 정량하였고, Taguchi (1981)는 bis[2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato] cobalt(III) 이온과의 이온회합체를 benzene으로 추출하여 560nm에서 흡광도를 측정하여 sodium dioctylsulfosuccinate(이하 SDOSS라 약함)를 정량하였다.

Sokoloff and Frigon (1981)은 acridine orange를 사용하여 형성되는 이온회합체를 toluene로 추출하여 499nm에서 흡광도 측정하여 SDS를 정량하였으며, Higuchi 등 (1982)은 청색을 나타내는 1-(N-methylpyridinium-4-yl-azo)-4-(4-diethylaminophenylazo) naphthalene iodide는 I⁻의 공존하에서 적자색으로 변하나 음이온성 계면활성제와 결합하면 점차 청색으로 변색되는 것을 이용하여 580nm에서 흡광도 측정하여 SDS 및 SDBS를 정량하였고, Motomizu (1982)는 triphenylmethane계 색소 또는 methylene blue와의 이온회합체를 toluene 또는 benzene으로 추출하여 615nm에서 흡광도 측정하여 SDOSS를 정량하였다. Flow injection system을 이용한 분광광도법으로서 Kawase 등 (1979)은 methylene blue와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 CHCl_3 으로 추출하고 poly(tetrafluoroethylene) porous membrane을 사용하여 CHCl_3 층을 분리하여 660nm에서 흡광도 측정하여 SDS 및 SDBS를 정량하였고, Hirai and Tomokuni (1985)는 ethyl violet와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 toluene로 추출하고, toluene층을 610nm에서 흡광도 측정하여 SDS를 정량하였다. Valle 등 (1988)은 methylene blue와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 CHCl_3 용액중에서 polyvinyl difluoride로 제조된 membrane phase separator로 분리하고 CHCl_3 층을 660nm에서 흡광도 측정함으로써 SDOSS를 정량하였고, Motomizu 등 (1988)은 methylene blue와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 1,2-dichlorobenzene으로 추출하여 poly(tetrafluoroethylene) porous membrane으로 제조된 phase separator로 유기층을 분리하고 658nm에서 흡광도 측정하여 SDS를

정량하였다.

종래의 분광광도법에 의한 음이온성 계면활성제의 정량법을 살펴보면, methylene blue, pinacyanol에 의한 SDS, SDBS의 정량법 (Mukerjee, 1956)은 유기상에 존재하는 유기색소의 공시험 영향을 감소시키기 위해 유기상에 많은 수상을 필요로 하며, basic fuchsin을 이용한 SDS의 정량법 (Waite and Wang, 1976)은 고온에서 가열 조작이 필요하고, 제현성의 검토에서 변화의 폭이 크며, acridine orange에 의한 SDS의 정량법 (Sokoloff and Frigon, 1981)은 원심 분리 조작이 필요하며, triphenylmethane계 색소 또는 methylene blue에 의한 SDOSS의 정량법 (Motomizu 등, 1982)은 공존이온 특히 NO_3^- (10^{-4} M 이상)의 영향이 크다.

이에 저자 등은 상온에서 용매추출조작을 행하지 않고 조작이 신속, 간편하며, 용매추출법에 비해 공존이온의 영향이 적은 분석법으로서 산성염료인 bromothymol blue(이하 BTB라 약함)과 긴 알킬기를 가지는 제4급 암모늄 이온(이하 Q⁺라 약함)인 cetyltrimethylbenzylammonium ion(이하 CDMBA⁺라 약함)을 사용하여 음이온성 계면활성제의 정량에 시도하여 보았다.

BTB는 bromosulfophthalein계 음이온성 색소로서 제4급 암모늄염의 정량에 주로 사용되었다. Chatten and Okamura (1973)는 BTB와의 이온회합체를 CH_2Cl_2 으로 추출하여 흡광도 측정함으로써 ambenonium chloride 등 많은 4급 암모늄염을 정량하였으며, Lowry (1979)는 BTB와의 반응결과 흡광도가 감소되는 것을 이용하여 제4급 암모늄염인 benzalkonium chloride, benzethonium chloride, chlorhexidine gluconate를 정량하였고, El-khateeb 등 (1988)은 BTB와 양이온성 계면활성제와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 benzene으로 추출하여 630nm에서 흡광도 측정하거나 BTB와의 반응결과 BTB의 흡광도가 감소되는 것을 이용하여 cetrimide, sapramine 및 cetylpyridinium을 정량하였다. pH 9 완충용액에서 BTB에 CDMBA⁺를 첨가하면 청색에서 청록색으로 변색하고, 이러한 계에 미리 음이온성 계면활성제(이하 AS⁻라 약함)를 첨가하면 AS⁻와

CDMBA'가 이온회합하기 때문에 CDMBA'의 농도가 감소하여 CDMBA'와 BTB와의 상호작용이 억제되므로 AS⁻의 증가에 따라 BTB고유의 청색이 진행되는 것을 이용하여 음이온성 계면활성제인 SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량법을 확립하였고 실제 하천수 중에 응용하여 좋은 결과를 얻었으므로 이에 그 결과를 보고자 한다.

실험 방법

시약 및 기기-BTB수용액 ($5 \times 10^{-4} M$, Wako Pure Chem. Co., Japan, 시약 특급) 156.1mg을 0.01M NaOH 5ml 가하여 용해하고, 물을 가하여 전량을 500ml로 하여 사용하였으며, SDS용액 ($144.2 \mu g/ml$, Wako Pure Chem. Co., Japan, purity 99.2%), SDBS용액 ($174.2 \mu g/ml$, Wako Pure Chem. Co., Japan, purity 99%) 및 SDOSS용액 ($222.3 \mu g/ml$, Aldrich Chem. Co.,

USA, purity 99%)는 각각 일정량을 물에 용해하여 사용하였고, 제4급 암모늄이온용액은 Table 1에 표시하는 제4급 암모늄이온을 정제하지 않고 그대로 일정량을 물에 용해하여 $5 \times 10^{-4} M$ 로 하여 사용하였다. 원충용액은 Wako Pure Chem. Co. (Japan) 및 Junsei Chem. Co. (Japan) 등의 시약특급 또는 1급시약을 상법에 따라 혼합하고 pH를 조절하여 사용하였고, 기타시약은 시판용 특급 또는 1급시약을 사용하였다. 흡광도는 HP8452A Diode Array UV/Vis Spectrophotometer를, pH는 Metrom 620을 사용하여 측정하였다.

정량법-SDS (0~396.6 μg), SDBS (0~470.4 μg), SDOSS (0~622.4 μg) 함유하는 용액을 각각 25ml용량 플라스크에 취하고 여기에 pH 9 용액 10ml, CDMBA' 3ml, BTB 1.5ml를 가하고 물로 표시까지 채워, 시료용액대신 물을 가하여 같은 조작으로 해서 만든 용액을 대조액으로 해서 614nm에서 흡광도를 측정하였다.

Table 1. Quaternary ammonium ions (Q') examined.

Salt	Abbreviation	Supplier*	Purity
Tetraalkylammonium salts			
Tetramethylammonium chloride	TMA-Cl	A	>97%
Tetraethylammonium chloride	TEA-Cl	B	>98%
Tetrapropylammonium chloride	TPA-Cl	A	>98%
Tetrabutylammonium chloride	TBA-Cl	A	>98%
Tetraamylammonium chloride	TAA-Cl	C	>95%
Alkyltrimethylammonium salts			
Octyltrimethylammonium chloride	DTMA-Cl	D	>98%
Decyltrimethylammonium chloride	DTMA-Cl	D	>95%
Dodecyltrimethylammonium chloride	DDTMA-Cl	D	
Tetradecyltrimethylammonium chloride	TDTMA-Cl	A	>98%
Cetyltrimethylammonium chloride	CTMA-Cl	A	>98%
Stearyltrimethylammonium chloride	STMA-Cl	D	>97%
Alkyldimethylbenzylammonium salts			
Zephiramine	Zeph-Cl	D	>98%
Cetyldimethylbenzylammonium chloride	CDMBA-Cl	A	>97%

* A : Fluka Chem. Co., Switzerland
 B : Aldrich Chem. Co., USA

C : Wako Pure Chem. Co., Japan
 D : Tokyo Kasei Co., Japan

결과 및 고찰

정색화합물의 흡수 곡선-AS⁻로서 DBS 216.3 μ g 을 25ml 용량 플라스크에 취하고, 여기에 pH 9 10ml, CDMBA⁺ 3ml 및 BTB 1.5ml를 가하여 정량법에 따라 생성된 정색화합물을 물을 대조액으로 하여 작성된 흡수곡선은 Fig.1과 같다.

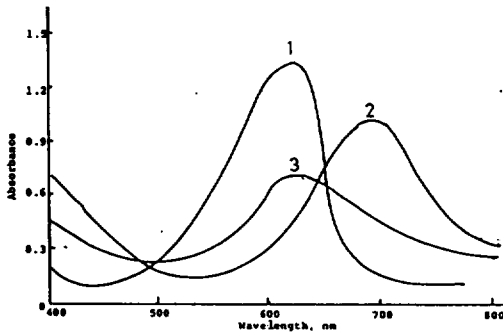


Fig.1. Absorption spectra of BTB ($3 \times 10^{-5}M$) reacted with CDMBA⁺ ($6 \times 10^{-5}M$) in the presence of SDS ($3 \times 10^{-5}M$) at pH 9.

Curves of No. 1, 2, and 3 were obtained from BTB (λ_{max} , Abs: 614nm, 1.312), BTB and CDMBA⁺ (λ_{max} , Abs: 688nm, 1.014), and SDS, CDMBA⁺, and BTB (λ_{max} , Abs: 625nm, 0.720), respectively.

Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 BTB, CDMBA⁺와 반응한 BTB 및 SDS의 공존하에서 CDMBA⁺와 반응한 BTB는 각각 다른 흡수곡선을 보였다. 즉 1은 BTB의 고유의 흡수곡선이며, 2는 BTB와 CDMBA⁺와의 반응 결과 생성되는 이온회합체의 흡수곡선이며, 3은 SDS공존하에서 BTB와 CDMBA⁺와의 반응 결과 생성되는 이온회합체의 흡수곡선이다.

이와같이 흡수곡선의 변화에 대해 (-)극성을 띤 색소와 (+)극성을 띤 제4급 암모늄 계면활성제 사이의 단순한 이온회합은 발색단을 혼란시키지 못하고, (+)계면활성제 존재하 SO_3^- , COO^- 기를 가지는 유기화합물 색소는 micelle의 water-rich

stern layer로 결합되어 sandwich배열을 가짐으로서 친수성인 SO_3^- , COO^- 의 수화를 가능하게 하고, $-N^+R_3$ 기에 의해 색소의 방향족 부분의 용해 및 인접한 계면활성제와 유기색소사이의 vander waals 상호작용도 가능하므로 이와같은 환경하에서 발색단의 미세환경의 변화를 초래한다고 알려지고 있다. (Garcia and Sanz-Medel, 1986)

pH의 영향-CDMBA⁺와 BTB와의 이온회합반응에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위하여 여러가지 pH완충용액 10ml, CDMBA⁺ 2ml 및 BTB 1ml를 25ml 용량 플라스크에 취하고 정량법에 따라 물을 대조액으로 하여 614nm에서 흡광도를 측정 한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 BTB와 CDMBA⁺와의 반응 pH에서 8.5~9.5에서 최대의 흡광도 차를 얻었다. 따라서 BTB 및 CDMBA⁺의 최적반응 pH조건은 8.5~9.5임을 알 수 있다.

제4급 암모늄이온의 검토-BTB 및 AS⁻와의 이온회합에 미치는 Q⁻를 검토하기 위하여 SDS 432.6 μ g, SDBS 522.7 μ g, SDOSS 666.8 μ g 함유하는 용액을 각각 25ml 용량 플라스크에 취하고 여기에 pH 9 10ml, Table 1의 여러가지 Q⁻ 3ml, BTB 1.5ml를 가하여 정량법에 따라 물을 대조액으로 하여 614nm에서 흡광도를 측정한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 Q⁻의 일컫기가 길수록 AS⁻의 공존 유무에 따라 큰 흡광도 차이를 나타내나 4개의 같은 알킬기를 가지는 Q⁻는 AS⁻의 공존유무와 관계없이 흡광도에 차이가 거의 없음을 알 수 있다.

이것은 Q⁻의 알킬기가 긴 만큼 AS⁻와의 이온회합이 강하고, 또한 BTB와의 이온회합도 강함을 알 수 있다. 본 실험에서는 Q⁻로서 비교적 긴 알킬 연쇄를 가지고, 소수성이 강하며, BTB와 이온회합이 가장 강한 CDMBA⁺를 사용하였다.

CDMBA⁺와 AS⁻와의 반응비-CDMBA⁺와 AS⁻와의 반응비를 검토하기 위하여 SDS 144.2 μ g, SDBS 174.2 μ g, SDOSS 222.3 μ g에 대하여 정량법에 따라 CDMBA⁺의 농도를 변화시켜가며 물을

Table 2. Effect of pH for the ion associate of CDMBA⁺ with BTB.

pH	Buffer added	Absorbance (614nm)		
		BTB (A)*	BTB+CDMBA ⁺ (B)*	A-B*
3	1M HOAc+1M NAOAc	0.016	0.035	-0.019
4	1M HOAc+1M NAOAc	0.019	0.061	-0.042
5	1M HOAc+1M NAOAc	0.028	0.153	-0.125
5.5	0.2M KH ₂ PO ₄ +0.2M Na ₂ HPO ₄	0.035	0.168	-0.133
6.0	0.2M KH ₂ PO ₄ +0.2M Na ₂ HPO ₄	0.075	0.182	-0.107
6.5	0.2 KH ₂ PO ₄ +0.2M Na ₂ HPO ₄	0.128	0.185	-0.057
7.0	0.2 KH ₂ PO ₄ +0.2M Na ₂ HPO ₄	0.385	0.188	0.197
7.5	0.2M KH ₂ PO ₄ +0.2M Na ₂ HPO ₄	0.658	0.196	0.462
8.0	1M NH ₄ OH+1M NH ₄ Cl	0.824	0.204	0.620
8.5	1M NH ₄ OH+1M NH ₄ Cl	0.875	0.214	0.661
9.0	1M NH ₄ OH+1M NH ₄ Cl	0.882	0.217	0.665
9.5	1M NH ₄ OH+1M NH ₄ Cl	0.880	0.216	0.664
10.0	1M NH ₄ OH+1M NH ₄ Cl	0.885	0.235	0.650
11.0	1M NH ₄ OH+1M NH ₄ Cl	0.882	0.283	0.599

* A and B are the absorbance of BTB ($2 \times 10^{-5}M$) and BTB-CDMBA⁺ ($4 \times 10^{-5}M$) ion associate at different pH values, and A-B means the subtraction of B from A.

 Table 3. Effect of Q⁺ for the ion associates with BTB in the presence of anionic surfactants (AS⁻) (SDS, SDBS, and SDOSS) at pH 9.0.

Q ⁺	AS ⁻	Absorbance (614nm)						
		None (A)*	SDS (B)*	B-A*	SDBS (C)*	C-A*	SDOSS (D)*	D-A*
TMA ⁺		1.308	1.315	0.007	1.309	0.001	1.310	0.002
TEA ⁺		1.315	1.310	-0.005	1.312	-0.003	1.313	-0.002
TPA ⁺		1.310	1.308	-0.002	1.313	-0.003	1.315	0.005
TBA ⁺		1.306	1.312	0.006	1.308	0.002	1.309	0.003
TAA ⁺		1.312	1.315	0.003	1.314	0.002	1.312	0
OTMA ⁺		1.257	1.308	0.051	1.312	0.055	1.308	0.051
DTMA ⁺		1.205	1.312	0.107	1.308	0.103	1.305	0.100
DDTMA ⁺		0.758	1.308	0.550	1.312	0.554	1.308	0.550
TDTMA ⁺		0.572	1.312	0.740	1.310	0.738	1.310	0.738
CTMA ⁺		0.375	1.306	0.931	1.306	0.931	1.308	0.933
STMA ⁺		0.343	1.312	0.969	1.308	0.965	1.312	0.969
Zeph ⁺		0.345	1.308	0.963	1.312	0.967	1.308	0.963
CDMBA ⁺		0.325	1.314	0.989	1.318	0.993	1.315	0.990

* A, B, C, and D are the absorbance of ion associates of Q⁺ ($6 \times 10^{-5}M$) with BTB ($3 \times 10^{-5}M$) in the absence and in the presence of AS⁻ ($6 \times 10^{-5}M$) (SDS, SDBS, and SDOSS), respectively, and B-A, C-A, and D-A mean the subtraction of A from B, C, and D, respectively.

대조액으로 하여 흡광도를 측정한 결과는 Fig.2와 같다. Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 [CDMBA⁻]/[AS⁻]는 1을 초과하면 흡광도가 감소하는데 이것은 과잉의 CDMBA⁻가 BTB와의 반응에 의해 흡광도가 감소 된다고 사료된다. 따라서 CDMBA⁻는 AS⁻와 1:1로 반응함을 알 수 있다.

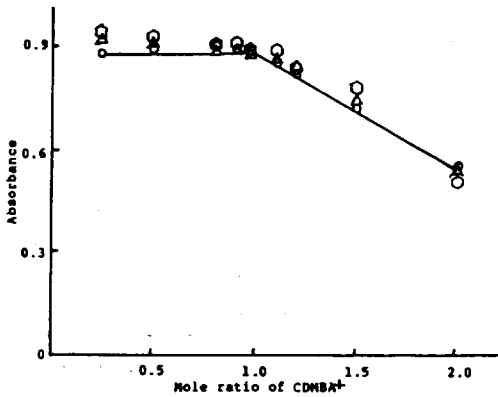


Fig. 2. Mole ratio method for the reaction of CDMBA⁻ and AS⁻ (SDS, SDBS, and SDOSS) ($2 \times 10^{-5} M$) in the presence of BTB ($2 \times 10^{-5} M$) at 64nm.
key: ○—○, [CDMBA⁻]/[SDS]; △—△, [CDMBA⁻]/[SDBS], □—□, [CDMBA⁻]/[SDOSS].

BTB의 첨가량-본반응에 필요한 BTB의 첨가량을 알아 보기 위해 CDMBA⁻ 2ml에 대해 BTB의 농도를 변화시켜 정량법에 따라 물을 대조액으로 하여 614nm에서 흡광도를 측정한 결과는 Fig.3과 같다.

Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이 [BTB]/[COMBA⁻]는 0.5이하에서는 흡광도가 거의 일정하고 이 이상에서는 BTB의 농도의 증가에 따라 직선적으로 흡광도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 AS⁻의 첨가에 따른 흡광도 증가를 위해 COMBA⁻ 3ml에 대해 BTB 1.5ml 사용하였다.

검량선의 작성-정량법에 따라 작성한 검량선은 Fig.4와 같다. SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량 범위는 각각 0-396.6μg, 0-470.4μg, 0-622.4μg이었고, 상관계수는 각각 0.999, 0.9999, 0.9999이었다. 따라서 미량에서 비교적 넓은 범위까지 정량

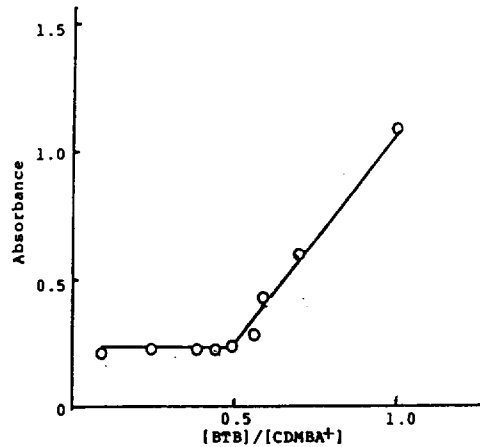


Fig. 3. Effect of BTB concentration for the ion associates with CDMBA⁻ ($4 \times 10^{-5} M$).

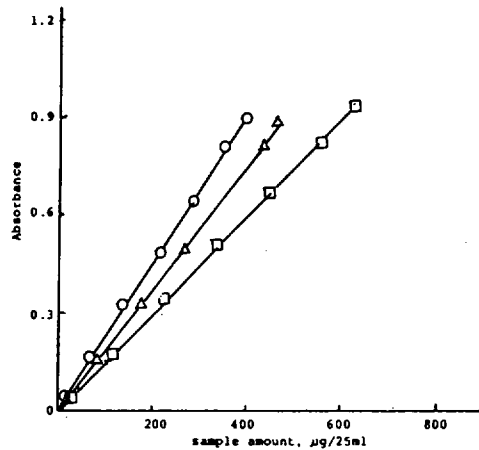


Fig. 4. Calibration curves of SDS, SDBS, and SDOSS.

key: ○—○, SDS; △—△, SDBS; □—□, SDOSS

이 가능하였다.

공존물질의 영향-SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량에 미치는 공존물질의 영향을 검토하기 위하여 SDS 216.3μg, SDBS 261.4μg, SDOSS 333.4μg에 무기염류 일정량을 첨가하여 정량법에 따라 흡광도를 측정하여 SDS, SDBS, SDOSS를 계산할 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 대부분의 무기염류는 다량 공존하여도 영향을 미치지 않음을

Table 4. Effect of foreign substances on the determination of SDS, SDBS, and SDOSS.

Ions	substances added, μg	SDS, μg			SDBS, μg			SDOSS, μg			
		Added	*Found	Recovery, %	Added	*Found	Recovery, %	Added	*Found	Recovery, %	
NH_4^+	NH_4Cl	50,000	216.3	213.7	98.8 \pm 0.5	261.4	258.5	98.9 \pm 0.5	333.4	331.5	99.4 \pm 0.3
Ag^+	AgNO_3	50,000	216.3	213.8	98.8 \pm 0.6	261.4	259.5	99.3 \pm 0.6	333.4	329.8	98.9 \pm 0.5
Ca^{2+}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	218.6	101.1 \pm 0.5	261.4	258.3	98.8 \pm 0.4	333.4	337.0	101.1 \pm 0.4
Mg^{2+}	MgSO_4	50,000	216.3	219.5	101.5 \pm 0.6	261.4	265.0	101.4 \pm 0.3	333.4	330.8	99.2 \pm 0.6
Mn^{2+}	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,000	216.3	218.5	101.0 \pm 0.7	261.4	263.8	100.9 \pm 0.7	333.4	324.8	100.4 \pm 0.5
		20,000	216.3	230.5	106.6 \pm 0.5	261.4	280.5	107.3 \pm 0.5	333.4	345.5	103.6 \pm 0.4
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	50,000	216.3	219.0	101.2 \pm 0.4	261.4	264.5	101.2 \pm 0.4	333.4	337.0	101.1 \pm 0.5
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	219.5	101.5 \pm 0.8	261.4	263.5	100.8 \pm 0.5	333.4	335.5	100.6 \pm 0.6
Ba^{2+}	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	219.5	101.5 \pm 0.6	261.4	258.0	98.7 \pm 0.6	333.4	329.0	98.7 \pm 0.3
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	220.5	101.9 \pm 0.5	261.4	258.5	98.9 \pm 0.7	333.4	336.5	100.9 \pm 0.5
Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	217.5	100.6 \pm 0.8	261.4	258.5	98.9 \pm 0.8	333.4	336.5	100.9 \pm 0.8
Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10,000	216.3	218.5	101.0 \pm 0.7	261.4	266.5	102.0 \pm 0.8	333.4	336.5	100.9 \pm 0.7
		20,000	216.3	234.5	108.4 \pm 0.5	261.4	265.8	101.7 \pm 0.5	333.4	352.4	105.7 \pm 0.5
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	213.5	98.7 \pm 0.4	261.4	262.0	100.2 \pm 0.3	333.4	336.5	100.9 \pm 0.8
Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	219.3	101.2 \pm 0.5	261.4	265.8	101.7 \pm 0.6	333.4	336.5	100.9 \pm 0.5
Cl^-	NaCl	500,000	216.3	213.5	98.7 \pm 0.6	261.4	258.5	98.9 \pm 0.5	333.4	329.8	98.9 \pm 0.4
Br^-	KBr	50,000	216.3	214.0	98.9 \pm 0.5	261.4	257.0	98.3 \pm 0.5	333.4	332.5	99.7 \pm 0.3
I^-	KI	20,000	216.3	218.5	101.0 \pm 0.6	261.4	264.5	101.2 \pm 0.5	333.4	334.8	100.4 \pm 0.7
		50,000	216.3	230.5	106.6 \pm 0.8	261.4	278.5	106.5 \pm 0.6	333.4	336.8	101.0 \pm 0.6
BrO_3^-	KBrO_3	50,000	216.3	218.0	100.8 \pm 0.5	261.4	265.8	101.7 \pm 0.5	333.4	337.5	101.2 \pm 0.8
NO_2^-	NaNO_2	50,000	216.3	220.5	101.9 \pm 0.5	261.4	264.8	101.3 \pm 0.5	333.4	331.0	99.3 \pm 0.5
NO_3^-	NaNO_3	50,000	216.3	214.5	99.2 \pm 0.6	261.4	257.5	98.5 \pm 0.4	333.4	331.2	99.3 \pm 0.5
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	50,000	216.3	217.8	100.7 \pm 0.5	261.4	264.0	101.0 \pm 0.2	333.4	330.8	99.2 \pm 0.4
HCO_3^-	NaHCO_3	50,000	216.3	214.8	99.3 \pm 0.5	261.4	258.5	98.9 \pm 0.4	333.4	336.5	100.9 \pm 0.6
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	50,000	216.3	214.0	98.9 \pm 0.5	261.4	258.0	98.7 \pm 0.3	333.4	337.0	101.1 \pm 0.4
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	50,000	216.3	214.8	99.3 \pm 0.5	261.4	257.5	98.5 \pm 0.6	333.4	336.5	101.5 \pm 0.6
CN^-	KCN	50,000	216.3	214.0	98.9 \pm 0.5	261.4	258.0	98.7 \pm 0.5	333.4	330.8	99.2 \pm 0.4
HSO_3^-	NaHSO_3	50,000	216.3	218.5	101.0 \pm 0.5	261.4	264.0	101.0 \pm 0.5	333.4	336.5	100.9 \pm 0.5
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	50,000	216.3	220.5	101.9 \pm 0.3	261.4	263.5	100.8 \pm 0.3	333.4	336.5	101.5 \pm 0.4
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50,000	216.3	221.5	102.4 \pm 0.5	261.4	264.0	101.0 \pm 0.6	333.4	330.0	98.9 \pm 0.2
		10,000	216.3	225.8	104.4 \pm 0.8	261.4	278.9	107.0 \pm 0.8	333.4	352.2	106.6 \pm 0.6

* Mean value of three determinations

알 수 있다.

하천수에의 이온-실제 하천수중의 음이온 계면활성제를 정량하기 위하여 음이온 계면활성제로서 SDS 14.4 μ g에 5배 농축하여 glass filter로 여과한 시료 수 10ml를 가지고 정량법에 따라 정량한

결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 본정량법을 하천수 중에 용융한 결과 96.6-105.2%의 양호한 회수율을 얻었다.

Table 5. Deteramination of AS⁻ in river water.

Location	SAMPLE		*Sample taken, ml	*AS ⁻		Recovery (%)
	Sampling Point	Date		Added (ppm)	Found (ppm)	
Ongpo river	Middle	August 15th, 1991	50	0	0.11	
			50	0.58	0.72	105.2
	Lower	August 15th, 1991	50	0	0.16	
			50	0.58	0.75	101.7
Chango river	Middle	August 16th, 1991	50	0	N.D	
			50	0.58	0.60	103.4
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.17	
			50	0.58	0.77	103.4
Kangjeong river	Middle	August 16th, 1991	50	0	0.25	
			50	0.58	0.85	103.4
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.38	
			50	0.58	0.94	96.6
Yeonwoi river	Middle	August 16th, 1991	50	0	0.12	
			50	0.58	0.69	98.3
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.35	
			50	0.58	0.96	105.2

*Samples were filtered through a glass filter after concentrated five times.

※ : SDS as AS⁻ was added to the samples.

N.D.: Not detected.

표준시료에 의한 회수 시험-본 정량법의 정밀도를 알아보기 위해 시료 1ml당 SDS 216.3 μ g, SDBS 261.4 μ g, SDOSS 333.4 μ g 함유하도록 표준시료용액을 조제하여 정량법에 따라 흡광도를 측정하여 계산한 결과는 Table 6과 같다.

Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 SDS, SDBS 및 SDOSS의 오차범위(상대표준편차)는 각각 $\pm 3.3\%$ (1.35), $\pm 2.3\%$ (1.55), $\pm 2.1\%$ (1.33)임을 알 수 있다.

Table 6. Recovery test of SDS, SDBS and SDOSS.

Sample No	SDS, μg			SDBS, μg			SDOSS, μg		
	Added	Found	Recovery (%)	Added	Found	Recovery (%)	Added	Found	Recovery (%)
1	216.3	220.5	101.9	261.4	266.5	102.0	333.4	339.5	101.8
2	216.3	223.5	103.3	261.4	264.0	101.0	333.4	340.5	102.1
3	216.3	217.5	100.6	261.4	255.5	97.7	333.4	328.5	98.5
4	216.3	220.5	101.9	261.4	260.5	99.7	333.4	330.5	99.1
5	216.3	213.5	98.7	261.4	262.5	100.4	333.4	332.5	99.7
6	216.3	220.5	101.9	261.4	264.5	101.2	333.4	334.5	100.3
7	216.3	220.5	101.9	261.4	267.5	102.3	333.4	338.5	101.5
8	216.3	221.0	102.2	261.4	258.5	98.9	333.4	338.0	101.3
Error range : $\pm 3.3\%$			Error range : $\pm 2.3\%$			Error range : $\pm 2.1\%$			
R.S.D. : 1.35			R.S.D. : 1.55			R.S.D. : 1.33			

적 요

산성염료인 BTB는 pH9 부근에서 긴 알킬기를 가지는 제4급 암모늄이온인 CDMBA'를 첨가하면 CDMBA'와 BTB의 상호작용에 의해 청색에서 청록색으로 각각 변색되고, 이러한 계에 미리 음이온성계면활성제(AS')를 첨가하면 AS'와 CDMBA'가 이온회합하기 때문에 CDMBA'의 농도가 감소하여 CDMBA'와 BTB와의 상호작용은 억제되므로 AS'의 증가에 따라 BTB의 고유의 청색이 진해지는 것을 이용하여 614nm에서 흡광도를 측정하여 음이온 계면활성제인 SDS, SDBS 및

SDOSS의 분광광도 정량법을 확립하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CDMBA'와 BTB와의 이온회합에 미치는 최적반응 pH는 8.5-9.5이며, CDMBA'는 AS'와 1:1로 반응함을 알 수 있다.

2. SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량범위는 각각 0-396.6 μg , 0-470.4 μg , 0-622.4 μg 으로 미량에서 비교적 넓은 농도범위까지 정량이 가능하였다.

3. 본 정량법은 다량의 무기 염류가 공존하여도 영향을 거의 받지 않고 조작이 간편하게 SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량에 적용할 수 있고 실제 하천수중에 응용한 결과 96.6-105.2%의 만족할 만한 회수율을 얻었다.

참 고 문 헌

Chatten, L.G., and K.O. Okamura, 1973, Assay of quaternary ammonium compounds in various dosage forms by acid-dye method, *J. Pharm. Sci.*, 62, 1328-1331.
Chen, T. and Y. Shanguan, 1988,

Spectrophotometric determination of micro amounts of chromium(VI) in environmental samples, *Huangjing Huaxue*, 7, 58-64.
El-Khateeb, S., Z.H. Mohamed, and L. El-Sayed, 1988, Analysis of cationic

- surfactants : Application of the acid-dye technique for the analysis of some cationic surfactants, *Tenside Surfactants Detergents*, 25, 236-239.
- El-Khateeb, S.A. and E.M. Abdel-Moety, 1988, Determination of quaternary ammonium surfactants in pharmaceutical formulations by the hypochromic effect, *Talanta*, 35, 813-815.
- Garcia, M.E.D. and A. Sanz-Medel, 1986, Dye-surfactant interactions : a review, *Talanta*, 33, 255-264.
- Higuchi, K., Y. Shimoishi, H. Miyata, and K. Toei, 1983, Spectrophotometric determination of sodium 4-dodecylbenzenesulfonate with 1-(N-methyl-pyridinium-4-yl-azo)-4-(4-diethylaminophenylazo) naphthalene iodide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 621-622.
- Hirai, Y. and K. Tomokuni, 1985, Extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with a flow injection system, *Anal. Chim. Acta*, 167, 409-412.
- Hung, S.C., C.L., Qu, and S.S., Wu, 1982, Spectrophotometric determination of silver with 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in the presence of anionic surfactant, *Talanta*, 29, 85-88.
- Hung, S.C., C.L. Qu, and S.S. Wu, 1982, Spectrophotometric determination of uranium (VI) with 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethyl-aminophenol in the presence of anionic surfactant, *Talanta*, 29, 629-631.
- Kalvoda, R., 1982, Adsorptive accumulation in stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, 138, 11-18.
- Kawase, J. A. Nakae, and M. Yamanaka, 1979, Determination of anionic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction, *Anal. Chem.*, 51, 1640-1643.
- Lawrence, J.F., 1987, Determination of sodium dioctylsulfosuccinate in dry beverage bases by liquid chromatography with post column ion pair extraction and absorbance detection, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 70, 15-17.
- Li, Z., X. Gong, and Q. Li, 1984, A mixed indicator of thymol blue-methylene blue for determination of anionic surfactants, *Fenxi Huaxue*, 12, 1058-1061.
- Li, Z. P. and M. J. Rosen, 1981, Two phase mixed indicator titration method for the determination of anionic surfactants, *Anal. Chem.*, 53, 1516-1519.
- Lowry, J. B., 1979, Direct spectrophotometric assay of quaternary ammonium compounds using bromthymol blue, *J. Pharm. Sci.*, 68, 110-111.
- Moore, B. L., L. J. Noertker, and C. A. Hensley, 1983, Determination of sodium linear dodecylbenzenesulfonate and sodium cumenesulfonate in mixtures by liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, 265, 121-125.
- Motomizu, S., S. Fujiwara, A. Fujiwara, and K. Toei, 1982, Solvent extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with ethyl violet, *Anal. Chem.*, 54, 392-397.
- Motomizu, S., M. Oshima, and T. Kuroda, 1988, Spectrophotometric determination of anionic surfactants in water after solvent extraction coupled with flow injection, *Analyst*, 113, 747-753.
- Mukerjee, P., 1956, Use of ionic dyes in the analysis of ionic surfactants and other ionic organic compounds, *Anal. Chem.*, 28, 870-873.
- Pihlar, B., B. Gorenc, and D. Petric, 1986, Indirect determination of surfactants by adsorptive stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, 189, 229-236.
- Rubio-Barroso, S., V. Rodriguez-Gamonal, and L. M. Polo-Diez, 1988, Fluorometric

- determination of anionic surfactants by extraction as safranin-T ion Pairs, *Anal. Chim. Acta*, 206, 351-355.
- Sokoloff, R. L. and R. P. Frigon, 1981. Rapid spectrophotometric assay of dodecylsulfate using acridine orange, *Anal. Biochem.*, 118, 138-141.
- Taguchi, S., I. Kasahara, Y. Fukushima, and K. Goto, 1981. An application of bis (2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato) cobalt(III) chloride to the extraction and spectrophotometric determination of sulphonated and sulphated surfactants, *Talanta*, 28, 616-618.
- Tsubouchi, M. and Y. Yamamoto, 1983. Determination of anionic surfactants in presence of cationic surfactants by two-phase titration, *Anal. Chem.*, 55, 583-584.
- Valle, M.D., J. Alonso, J. Bartrol, and I. Marti, 1988. Spectrophotometric determination of low levels of anionic surfactants in water by solvent extraction in flow injection system, *Analyst*, 113, 1677-1681.
- Waite, J. H. and C. Y. Wang, 1976. Spectrophotometric measurement of dodecyl sulfate with basic fuchsin, *Anal. Biochem.*, 70, 279-280.
- Yamae, A. N., M. Okada, and R. Sudo, 1984. The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents, *Water Res.*, 18, 1101-1105.
- Yonese, C., T. Shishido, T. Kaneko, and K. Maruyama, 1980. Separation and estimation of anionic surfactants by thin layer chromatography I. On the mixtures of sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium dodecylsulfate, and sodium dodecane sulfonate, *Osaka Kogyo Saigaku Kiyo, Rikohen*, 25, 97-106.
- Zhang, C. P., D. Y., Qi and T. Z. Zhou, 1982. Sensitive spectrophotometric determination of traces of zirconium with 2-(6-bromo-2-benzothiazolylazo)-5-diethylaminophenol in the presence of sodium laurylsulfate, *Talanta*, 29, 1119-1121.
- Zhou, Z., J. Hu, and Y. Wang, 1986. Color forming system with high sensitivity lanthanum-carboxynitrazo-mixture of anionic and cationic surfactants system, *Zhejiang Gongxueyuan Xuebao*, 32, 46-49.