

UV-Spectrophotometer를 이용한 수중 경유 분석법

이종식 · 정광용
농업과학기술원

Study of Analytical Method for Diesel Fuel Using UV-Spectrophotometer in Water Samples

Jong-Sik Lee, Kwang-Yong Jung (National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea)

ABSTRACT : This study was conducted to find out analytical method for diesel fuel using uv-spectrophotometer in water samples. The optimum wavelength, detection limit and recoveries for desel fuel extracted with n-pentane were 257nm, 100~800mg/l and 102~121%, respectively. This method were stable for measuring concentrations of desel fuel for 1 hour at 20±1℃ condition.

Key words : UV-Spectrophotometer, Analytical method, Diesel fuel, n-Pentane

서론

각종 산업원료로 가장 많이 사용되는 석유탄화수소는 그 사용량의 증가와 더불어 상당량이 자연환경에 노출되어 피해를 일으키고 있다. 유류오염원이 토양에 유입되면 수용성이 낮아 높은 농도로 토양에 잔류하게 되며 많은 양이 지하로 침투되어 지하수 오염의 원인이 되기도 한다. 유류의 농업에 대한 피해는 직접 식물체에 부착 또는 침투되어 생육장애를 일으키거나 수표면을 피복하여 토양으로의 산소공급을 방해한다. 또한 수온 및 지온을 상승시켜 토양의 이상화원을 촉진하여 근부현상을 일으키며 토양의 물리성 악화 등 간접적인 피해도 있다¹⁾. 우리 나라도 1996년 1월 6일부터 토양환경보전법이 시행됨에 따라 유류 등 11개 토양오염물질에 대해 토양오염여부를 점검하고 있다. 토양오염공정시험방법²⁾의 유류 정량법으로는 저비점의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌을 분석하는 BTEX법과 비등점이 높은 제트유, 등유, 경유, 벙커C유 및 윤활유 측정에 TPH법이 지정되어 있다. 이 방법들은 정량한계가 낮아 저농도의 유류정량에 적합하나 고가의 장비인 GC를 사용하며 전처리 과정이 복잡한 단점이 있다. 이외에 지표수나 지하수 중 유류정량법으로는 중량법(EPA 413.1, 9070, 9071)과 IR

을 이용하는 방법(EPA 413.2) 등이 있다. 유류사고 등에 의한 농경지 및 관개수 오염은 비교적 고농도의 유류가 잔류하므로 정량한계가 다소 높아도 보다 간편한 방법이 요구된다. 이미 토양중 방향족화합물을 함유하는 유류의 존재 여부를 판단하기 위해 UV Spectrophotometer를 이용하는 방법³⁾이 ASTM(The American Society for Testing and Materials)에 등록되어 있다. 이 방법의 정량한계는 75 mg/kg이며, 수분 제거제를 이용하여 토양수분의 영향을 줄이고 있다. 그러나 이 분석법에서 사용되는 용매인 iso-propyl alcohol이 물과 분리가 안되어 관개수중 유류 정량에는 적합하지 못하다. 본 연구는 유류에 의한 관개수 오염과 이로 인한 지하수 피해 여부를 판단하기 위하여 현재 우리나라 토양오염공정시험방법 및 수질오염공정시험방법⁴⁾으로 사용중인 GC-FID법 보다 간편한 유류정량 간이법을 개발하고자 수행하였다.

재료 및 방법

본 시험에 사용된 유류는 시판되는 경유를 사용하였으며, 추출용매는 n-Pentane(Fisher, HPLC Grade), 정량에 사용된 기기는 미국 BECKMAN사의 DU-650 Spectrophotometer

를 사용하였다. 시험방법으로는 첫째, 최적 흡수 파장을 조사하기 위하여 일정 농도의 경유가 함유된 n-Pentane을 200~800nm 범위에서 wavelength scanning 하였으며, 둘째 정량범위를 알아보기 위하여 1,000 mg/l 까지 단계적으로 경유농도를 조절한 뒤 각각의 흡광도를 측정하여 작성한 검량선의 직선성을 조사하였다. 셋째로 일정량의 증류수에 경유를 첨가하여 이를 본 분석방법으로 추출 정량하고 이를 이론적 농도와 비교함으로써 시료중에 함유된 경유의 회수율을 조사하였다. 마지막으로 n-Pentane 추출후 경과시간별로 농도를 측정하여 초기농도에 대한 농도변화율을 비교함으로써 안정적인 분석시간을 조사하였다.

결과 및 고찰

UV-Spectrophotometer을 이용한 관개수중 경유 정량을 위하여 먼저 가장 효과적인 파장을 screening하였다. 500mg/l의 경유가 포함된 n-Pentane을 200~800nm 범위에서 wavelength scanning한 결과, 257nm에서 가장 높은 흡광도를 보였으며, 100mg/l의 농도가 함유된 시료에서도 같은 결과가 나와 본 시험방법으로 경유를 분석하기 위한 최적 파장은 257nm가 선발되었다.

본 방법의 정량한계를 알아보기 위하여 공시재료로 사용된 경유를 n-Pentane으로 50~1,000 mg/l 범위의 일정 농도로 희석 조제하여 257nm에서 흡광도를 조사하여 검량선을 작성한 결과, R₂값이 0.995 이상의 높은 상관을 보여

본 시험방법으로 분석이 가능할 것으로 나타났으나 50 및 1,000mg/l 농도의 경우에는 반복차가 다른 농도에 비해 높아 최적 분석범위는 100~800mg/l로 판단된다. 이 농도범위는 유류사고로 인한 관개수 오염여부 판정과 같이 비교적 높은 농도의 경유정량에는 적절한 정량범위이다.

표 1은 본 방법의 정밀도를 알아보기 위하여 100ml의 증류수에 경유를 단계적으로 첨가한 뒤 이를 n-Pentane으로 추출 정량하여 구한 농도를 처리량에 경유 비중을 곱해 얻

어진 이론치와 비교함으로써 회수율을 조사하였다. 경유 처리량에 따른 이론적 농도는 공시재료의 비중을 구하여 그 값(0.843)을 계수로 곱하여 계산하였다. 경유농도가 100 mg/l 이하의 농도에서 이론치에 대한 실측치의 비가 121%로 높게 나왔으나 100mg/l 이상의 농도에서는 회수율이 102~109%의 범위로 10% 이내의 차이를 보였다. 이러한 결과는 GC-FID를 이용하여 토양중 유류를 분석하는 ASTM STP 1221법⁵⁾의 회수율 70~125%와 비교할 때 측정한계의 차이는 있더라도 회수율에 있어서는 떨어지지 않는 결과이다.

본 시험에 사용되는 n-Pentane이 유기용매이므로 휘발에 따른 분석오차가 우려된다. 따라서 분석에 영향이 적은 분석시간을 알아보기 위하여 시료로부터 경유를 추출한 뒤 20±1℃의 실내조건에서 90분까지 경과시간별로 침출액의 농도를 측정하여 초기농도에 대한 농도변화율을 조사한 결과는 그림 1과 같았다. 경과시간별 평균 농도변화율 경유 침출 후 60분까지 5%이하로 안정적이었으나 경유 처리량이 높은 0.1ml/100ml H₂O 처리구의 경우, 90분 후 112.2%로 다른 처리구에 비해 변화율이 크게 나타났다. 따라서 안정적으로 분석을 수행하기 위해서는 20±1℃의 실내온도 조건에서 1시간 이내에 분석을 수행하는 것이 효과적이라고 판단된다.

위의 결과들을 종합한 수중 경유의 간이분석법은 다음과 같다.

적당한 용량의 분액깔대기에 일정량의 시료를 취한 뒤 50~100ml의 n-Pentane (HPLC Grade)을 정확히 넣어 약 30초간 흔들어서 섞어 유분을 n-Pentane에 완전히 녹인 다음 수분간 정치하여 물층과 용매층을 분리한다. 물층을 버린 뒤 경유가 침출된 용매를 무수황산나트륨이나 산화칼슘을 채운 여지로 여과하여 남아있는 수분을 제거한다. 여과된 n-Pentane을 UV-Spectrophotometer를 이용하여 257nm에서 흡광도를 측정하여 작성된 검량선을 이용하여 농도를 구한다.

Table 1. Recoverie rates for diesel fuel extracted with n-pentane

Amounts of diesel* (ml)	Concentrations of diesel fuel(mg/l)		B/A(%)
	Calculation(A)	Measurement(B)	
0.01	84.3	102.1	121.1
0.02	168.6	180.5	107.1
0.03	252.9	287.8	113.8
0.04	337.2	366.8	108.8
0.05	421.5	444.7	105.5
0.07	590.1	610.3	103.4
0.10	843.0	858.7	101.9

*The amounts of diesel fuel in 100ml of distilled water

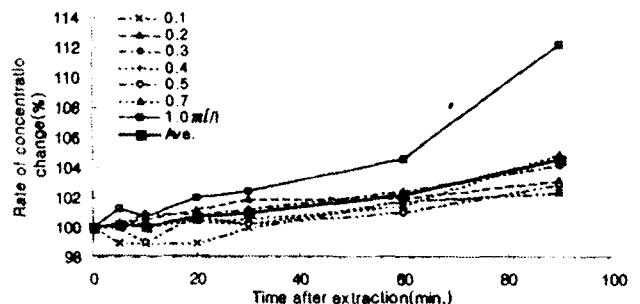


Fig. 1. Changes of concentration with time course after extraction.*

* This experiment was conducted at 20±1℃ condition and diesel fuel treated in 100ml of distilled water.

- 검량선 작성 : 오염원과 동일한 경유를 100~800mg/l 범위에서 단계적으로 희석하여 작성한다.
- 주의점 : 고온에서 실험을 수행할 경우, 휘발에 의한 분석 오차가 우려됨.(20℃ 전후의 온도조건에서 수행)

요 약

관개수중에 함유된 경유정량을 위한 간이법을 개발하기 위하여 수행한 본 시험의 결과, n-Pentane를 이용하여 경유를 정량하기 위한 최적 파장은 257nm, 정량범위는 100~800mg/l 이었으며, 시료에 함유된 경유의 회수율은 102~121%이었다.

실험 온도를 20℃ 전후로 유지시킬 경우, 침출후 1시간 까지 농도변화가 5% 이내로 휘발에 의한 실험 오차가 적

었다.

찾는말 : UV-Spectrophotometer, 분석법, 경유, n-Pentane

참 고 문 헌

1. 김복영, 김재정, 신재성, 엄기태, 이규승, 이영환, 정영상, 허종수 (1989), 농업환경화학, 동화기술, p.159~160.
2. 환경부 (1997), 토양오염공정시험방법, p.157~166.
3. ASTM (1995), Standard Test Method for Screening Fuels in Soils, ASTM D 5831-95.
4. 환경부 (1991), 수질오염공정시험방법, p.414~419.
5. ASTM (1994), Fuel Isolation, Identification and Quantitation from Soils, ASTM STP 1221.