

페놀류-자외선/가시선 분광법
(Phenols-UV/Visible Spectrometry)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 페놀류를 측정하기 위하여 증류한 시료에 염화암모늄-암모니아 완충용액을 넣어 pH 10으로 조절한 다음 4-아미노안티피린과 헥사시아노철(II)산포타슘을 넣어 생성된 붉은색의 안티피린계 색소의 흡광도를 측정하는 방법으로 수용액에서는 510 nm, 클로로폼 용액에서는 460 nm에서 측정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 클로로폼 추출법일 때 0.005 mg/L, 직접측정법일 때 0.05 mg/L 이다.

[주 1] 이 시험기준으로는 시료 중의 페놀을 종류별로 구분하여 정량할 수는 없다.

1.3 간섭물질

1.3.1 황 화합물의 간섭을 받을 수 있는데 이는 인산 (H_3PO_4)을 사용하여 pH 4로 산성화하여 교반하면 황화수소 (H_2S)나 이산화황 (SO_2)으로 제거할 수 있다. 황산구리 (CuSO_4)를 첨가하여 제거할 수도 있다.

1.3.2 오일과 타르 성분은 수산화소듐을 사용하여 시료를 pH 12.0 ~ pH 12.5로 조절한 후 클로로폼(50 mL)으로 용매 추출하여 제거할 수 있다. 시료 중에 남아있는 클로로폼은 향온 물증탕으로 가열시켜 제거한다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 그람 냉각기

그람 냉각기 (graham condenser)란 냉각기의 일종으로 주로 기화된 시료의 냉각 및 액화에 사용된다. 냉각기의 내부에는 나선형으로 된 시료이송 관이 위치하고 있으며, 냉각수는 시료 이송관의 외부로 흐른다.

3.2 증류장치

그람 냉각기 (graham condenser)가 부착된 1 L 부피의 유리재질의 증류장치를 사용한다. 다음 그림 1과 같이 할 수 있다.

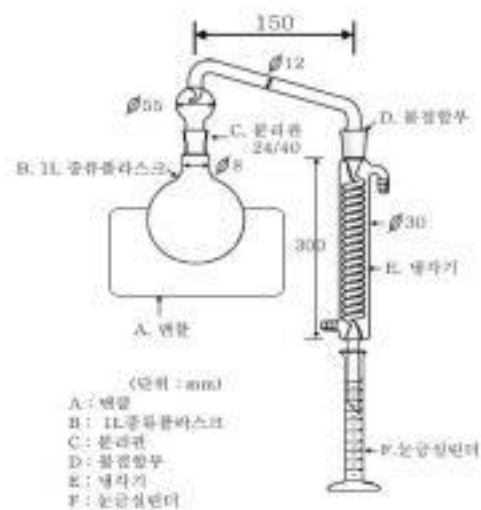


그림 1. 증류장치

3.3 자외선/가시선 분광광도계

3.3.1 자외선/가시선 분광광도계는 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

3.3.2 광원부의 광원으로 가시선부와 근적외선부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외선부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

3.4 건조기

105 °C ~ 110 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.5 데시케이터

수분함유에 따라 흡습제가 색변화를 나타내거나 수분함량을 표시할 수 있는 데시케이터를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메틸오렌지용액(0.1 %)

메틸오렌지 (methyl orange, $C_{14}H_{14}N_2NaO_3S$, 분자량 : 327.0) 0.1 g을 열수 100 mL에 녹인다. 냉각 후 사용한다.

4.1.2 브롬산포타슘-브롬화포타슘 용액(0.1 M)

브롬산포타슘 (potassium bromate, $KBrO_3$, 분자량 : 167.00) 2.784 g과 브롬화포타슘 (potassium bromide, 분자량: KBr , 119.0) 10 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 4-아미노안티피린용액(2 %)

4-아미노안티피린 (4-aminoantipyrine, $C_{11}H_{13}N_3O$, 분자량 : 203.24) 2 g을 정제수에

녹여 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

4.1.4 인산(1 + 9)

진한인산 (phosphoric acid, H_3PO_4 , 분자량 : 98.0 함량 : 85 %) 10 mL를 정제수에 넣어 100 mL로 한다.

4.1.5 염화암모늄-암모니아 완충용액(pH 10)

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49) 67.6 g을 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35) 570 mL에 녹인 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다. 유리 마개 병에 넣어 냉소에 보관한다.

4.1.6 요오드산포타슘 표준용액(0.025 N) (표정용)

요오드산포타슘 (potassium iodate, KIO_3 , 분자량: 214.00)를 120 °C ~ 140 °C로 2 시간 건조하고 냉각한 다음 0.8917 g을 정확히 취하여 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.7 전분용액(1 %)

가용성 전분 (soluble starch) 1 g을 정제수 100 mL에 넣은 다음 약하게 가열하여 녹인 다음 방치하여 이 용액의 상층액만을 사용한다. 이 용액은 필요할 때마다 조제하여 사용한다.

4.1.8 클로로폼 (chloroform, CHCl_3 , 분자량 : 119.38)

4.1.9 티오황산소듐용액(0.025 N)

티오황산소듐 (sodium thio sulfate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 248.17) 6.204g을 정확히 취하여 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.10 황산구리용액(10 %)

황산구리·5수화물 (cupric sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 250.00)
100 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.11 무수황산소듐 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량: 142.04)

4.1.12 황산암모늄철용액(0.11 %)

진한 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 1 mL가 포함된 정제수 500 mL에
황산암모늄철 (ferrous ammonium sulfate, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, 분자량: 284.00) 1.1 g을
녹인 다음 정제수를 가해 1 L로 한다.

4.1.13 헥사시아노철(Ⅲ)산포타슘 용액(9 %)

헥사시아노철(Ⅲ)산포타슘 (potassium ferricyanide, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 분자량 : 329.24) 약
9 g을 소량의 정제수를 사용하여 표면을 씻고 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 필요
하면 여과하고 24 시간 안에 사용한다.

4.1.14 염산

염산 (hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 35 % ~ 37 %)을
제조사의 제조방법에 따라 적당량을 취해 정제수에 희석하여 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1 000 mg/ L)

페놀 (phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 분자량 : 94.11) 1 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 하고 냉
암소에서 보관한다. 표정 절차에 따라 표정하여 정확한 농도를 구한다.

[주 2] 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.1 표정

절차는 유리마개가 있는 500 mL 삼각 플라스크에 정제수를 100 mL 넣은 다음 페

늘 원액 50 mL를 첨가한다. 브롬산포타슘-브롬화포타슘 용액(0.1 M) 10 mL를 정확히 넣는다. 염산 5 mL를 즉시 넣고 조용히 흔든다. 유리 브롬의 갈색이 지속되지 않으면, 갈색이 될 때까지 브롬산포타슘-브롬화포타슘 용액 10 mL를 추가한다. 플라스크 마개를 막고 10분간 방치한 다음, 요오드화포타슘 (KI) 1 g을 넣어 유리한 요오드를 티오황산소듐 용액(0.025 N)으로 적정한다.

$$\text{페놀함량 (mg/L)} = (2A-B) \times 7.835 \quad (\text{식 1})$$

여기서, A : 바탕시험에 소모된 티오황산소듐 (0.025 N)의 부피 (mL)

B : 적정에 소모된 티오황산소듐 (0.025 N)의 부피 (mL)

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

페놀 10 mg에 대응하는 페놀 표준원액의 부피(약 10 mL)를 정확히 취하고 정제수를 넣어 1 L로 한다. 사용할 때마다 조제한다.

4.2.3 표준용액(1 mg/L)

페놀 표준용액(10 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용할 때마다 조제한다.

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

7.1.1 시료 250 mL를 500 mL 증류플라스크에 넣고 메틸오렌지용액(0.1 %) 수 방울을 넣고 인산(1 + 9)을 넣어 pH를 약 4 로 조절하고 황산구리용액 2.5 mL를 넣는다.

7.1.2 증류플라스크를 증류장치의 냉각관과 연결하여 250 mL 부피실린더를 수집기로 사용한다.

7.1.3 증류를 행하고 증류액이 225 mL가 되었을 때 가열을 중지하고 증류플라스크에 정제수 25 mL를 넣어 다시 증류를 하여 전 증류액이 250 mL가 되었을 때 증류를 끝낸다.

7.1.4 증류액이 백탁할 경우, 증류조작을 반복하여 재증류 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 추출법(페놀 함량 0.05 mg 이하)

7.2.1.1 시료 (또는 전처리한 시료) 100 mL를 정확히 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣고 염화암모늄-암모니아 완충용액 (pH 10.0) 3.0 mL를 넣어 섞고 pH를 9.8 ~ 10.2로 조절한다.

7.2.1.2 4-아미노안티피린용액(2 %) 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞고 헥사시아노화철(II) 산포타슘 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 3 분간 방치한다.

7.2.1.3 클로로폼 10 mL를 정확히 넣어 1 분 이상 세게 흔들어 섞어 정치하고 클로로폼층에 무수황산소듐 약 1 g을 넣어 탈수시킨다.

7.2.1.4 이 용액을 10 mm 셀에 옮겨서 시료용액으로 한다.

7.2.1.5 따로 정제수 100 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험

용액으로 한다.

7.2.1.6 바탕시험용액을 대조액으로 하여 460 nm에서 시료 용액의 흡광도를 구하고 미리 작성한 검정곡선으로 페놀의 양을 구하여 농도를 계산한다.

7.2.2 직접 측정법(페놀 함량 0.05 mg ~ 0.5 mg)

7.2.2.1 시료 (또는 전처리한 시료) 100 mL를 정확히 취하여 플라스크 또는 비색관에 넣고 염화암모늄-암모니아 완충용액 (pH 10.0) 3.0 mL를 넣어 pH 9.8 ~ pH 10.2로 조절한다.

7.2.2.2 4-아미노안티피린용액(2 %) 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞고 헥사시아노화철(II)산포타슘 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 3 분간 방치한다.

7.2.2.3 이 용액을 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.

7.2.2.4 따로 정제수 100 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험용액으로 한다.

7.2.2.5 바탕시험용액을 대조액으로 하여 510 nm에서 시료 용액의 흡광도를 구하고 미리 작성한 검정곡선으로 페놀의 양을 구하여 농도를 계산한다.

[주 3] 페놀류의 농도가 5 mg/L 이상일 경우에는 시료를 적당량 취하여 물을 넣어 250 mL로 하며, 0.025 mg/L 이하인 경우에는 시료 500 mL를 취하여 1 L 증류플라스크에 넣고 황산구리 용액 5 mL를 넣어 증류하여 유출액 500 mL를 받는다. 이 유출액 전량을 1 L 분별깔때기에 넣고 추출법에 따라 시험한다. 단 이때 넣어주는 각 시약은 완충액 10 mL, 4-아미노안티피린 용액 3 mL, 헥사시아노화철(II)산포타슘 3 mL로 한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 추출법의 경우 페놀 표준용액(1 mg/L)를 0 mL, 2.5 mL ~ 50 mL를 단계적으로 취하여 250 mL 분별깔때기에 각각 넣고 약 100 mL씩으로 한다.

7.3.2 직접 측정법의 경우 페놀 표준용액(10 mg/L)를 0 mL, 5 mL ~ 50 mL를 단계적으로 취하여 정제수를 넣어 100 mL가 되게 희석한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.3 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2 분석방법에 따라 실행한다.

7.3.4 각 표준물질에 해당하는 흡광도를 측정하여 페놀의 농도와 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 표준용액의 흡광도와 농도와의 관계식을 사용하여 작성한다. 시료의 농도는 검정곡선 상의 흡광도와 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$\text{페놀류 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 2})$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 5530, "Phenol", APHA, AWWA, WEF, (2017)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	추출법 : 0.005 mg/L, 직접법 : 0.05 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %