

페놀류-자외선/가시선 분광법

2025

(Phenols-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 총 페놀류를 측정하는 방법으로서 시료의 pH를 4로 조절하여 증류한 시료에 염화암모늄-암모니아 완충용액을 넣어 pH 10으로 조절한 다음 4-아미노안티피린과 헥사시아노화철(Ⅲ)산칼륨을 넣어 생성된 적색의 안티피린계 색소를 클로로포름으로 추출 후 460 nm에서 흡광도를 측정하여 페놀류를 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 총 페놀류의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의해 페놀, 오쏘 (*ortho*)-페놀 및 그 화합물, 메타 (*meta*)-페놀 및 그 화합물 및 카르복실기 (carboxyl), 할로젠기 (halogen), 메톡시기 (methoxy), 황산기 (sulfonic acid)의 파라 (*para*) 치환 페놀 및 그 화합물을 측정할 수 있다.

1.2.3 이 시험기준으로는 알킬기 (alkyl), 아릴기 (aryl), 니트로기 (nitro), 벤조일기 (benzoyl), 니트로소기 (nitroso) 및 알데하이드기 (aldehyde)의 파라 (*para*) 치환 페놀 및 그 화합물을 측정할 수 없다.

1.2.4 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 페놀류 0.005 mg/L ~ 0.10 mg/L 정량범위에서 적절하며 시료 중에는 0.005 mg/L의 정량한계를 갖는다.

1.2.5 이 시험방법으로는 각 페놀 종류를 구분하여 정량할 수 없다.

1.3 간섭물질

1.3.1 황 화합물의 간섭을 받을 수 있는데 시료를 pH 4로 산성화하고 교반하면 황화수소(H_2S)나 이산화황(SO_2)을 제거할 수 있다.

1.3.2 염소와 요오드(요오드이온이 산화되면 요오드가 생성됨)와 같은 산화제는 페놀 화합물을 산화시키므로 과량의 황산제일철 (ferrous sulfate)을 첨가하여 제거한다.

1.3.3 오일과 타르 성분은 수산화나트륨을 사용하여 시료의 pH를 12 ~ 12.5로 조절한 후 클로로포름(50 mL)으로 용매 추출하여 제거할 수 있다. 시료 중에 남아있는 클로로포름은 향온 수욕조에서 가열시켜 제거한다.

2.0 용어 정의

2.1 그램냉각기

그램냉각기 (graham condenser)란 냉각기의 일종으로 주로 기화된 시료의 냉각 및 액화에 사용된다. 냉각기의 내부에는 나선형으로 된 시료 이송관이 위치하고 있으며, 냉각수는 시료 이송관의 외부로 흐른다.(그림 2)

2.2 농도결정

농도결정 (standardization)은 이론적으로 계산한 표준용액의 농도와 실제로 제조한 표준용액간의 농도 편차를 보정하기 위하여 실시하며, 제조한 표준물질의 당량에 대응하는 반응시약의 당량으로서 구할 수 있다.

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 형

식이 있다.

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. 필요하면 (휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

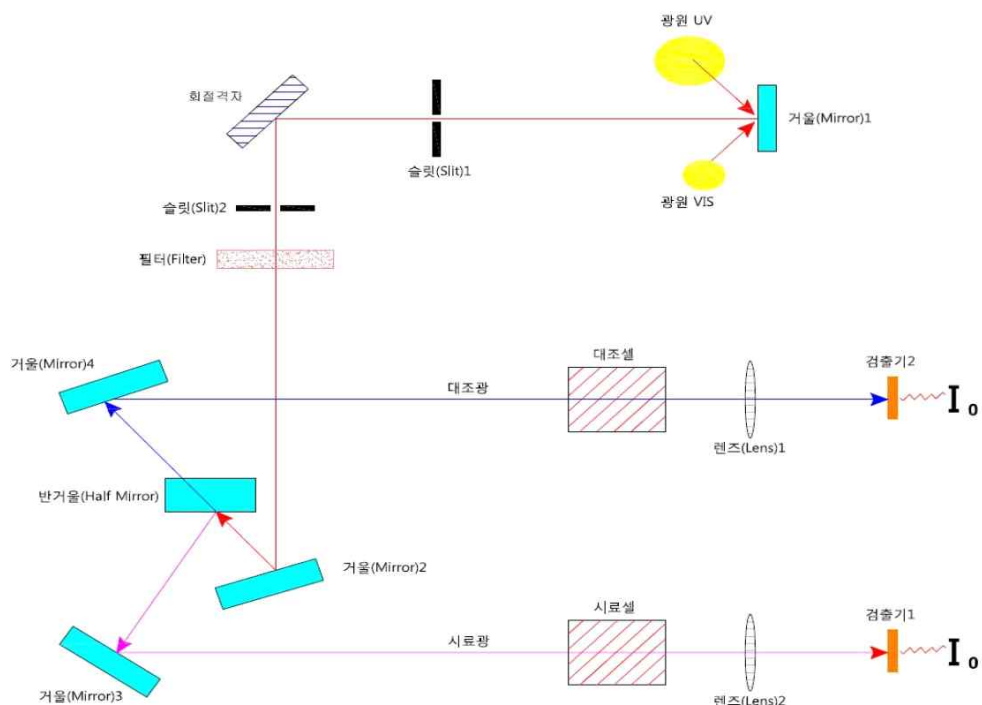


그림 1 자외선/가시선 분광광도계

3.3 증류장치

그람냉각기 (graham condenser)가 부착된 유리재질의 증류장치를 사용한다. 그림 2와 같이 할 수 있다.

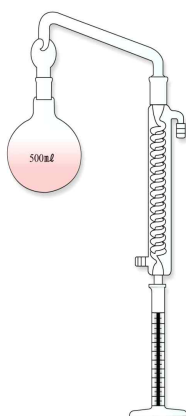


그림 2. 페놀 증류장치

3.4 분별깔때기

부피 1 L로서 마개에 그리스를 사용하지 않는다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화나트륨(1 N)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량: 40.00) 20 g을 500 mL 부피플라스크에 넣고 정제수 250 mL을 넣어 녹인 후 식힌 다음 500 mL 표선까지 정제수를 맞추어 사용한다.

4.1.2 염화암모늄-암모니아 완충용액(pH 10)

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49) 67.6 g을 암모니아수 (ammonia water, 28 % 이상) 570 mL에 녹인 후 정제수를 넣어 1.0 L로 한다. 유리마개 용기에 넣어 냉소에 보관한다.

4.1.3 4-아미노안티피린용액 2 %(w/v)

4-아미노안티피린 (4-aminoantipyrine, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, 분자량 : 203.24) 2.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하며 사용할 때 만든다.

4.1.4 헥사시아노화철(Ⅲ)산칼륨용액

헥사시아노화철(Ⅲ)산칼륨 (potassium hexacyanoferrate(Ⅲ), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 분자량 : 368.35)의 결정 약 2.0 g을 취하여 소량의 정제수로 표면을 씻은 후 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 불순물이 있는 경우에는 여과하며, 사용 전에 만든다.

4.1.5 클로로포름

클로로포름 (chloroform, CHCl_3 , 분자량 : 119.38)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용한다.

4.1.6 브롬산칼륨·브롬화칼륨용액(0.1 M)

브롬산칼륨 (potassium bromate, KBrO_3 , 분자량 : 167.00) 2.78 g과 브롬화칼륨 (potassium bromide, KBr , 분자량 : 119.00) 10.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.7 무수황산나트륨(Na_2SO_4)

무수황산나트륨 (anhydrous sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 사용하기 전에 300 °C에서 하룻밤 건조시키거나 400 °C에서 4시간 건조시켜서 사용한다.

4.1.8 티오황산나트륨 · 5수화물

순도 98 % 이상의 티오황산나트륨 · 5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 248.21)을 사용한다.

4.1.9 요오드산칼륨

요오드산칼륨 (potassium iodate, KIO_3 , 분자량 : 166.00)을 120 °C ~ 140 °C로 2시간 건조한 다음 사용한다.

4.1.10 황산(1 + 9)

정제수 70 mL에 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 10 mL를 넣어 혼합하여 제조한다. 이후 증류수로 100 mL까지 맞추어 사용한다.

[주 1] 이 때 정제수에 황산을 넣어야 한다. 만약 황산에 정제수를 넣으면 폭발할 수 있다. 황산을 가할 때에도 조심스럽게 가하여야 한다.

4.1.11 전분용액

가용성전분 1 g을 정제수 약 10 mL와 잘 섞으면서 뜨거운 물 100 mL에 넣고, 약 1분간 끓인 후 식힌 다음 위에 뜨는 맑은 액을 사용하며, 사용할 때에 만든다.

4.1.12 티오황산나트륨용액(0.1 M)

4.1.12.1 티오황산나트륨 · 5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 248.21) 26.0 g과 무수탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 분자량 : 105.99) 0.2 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.12.2 농도결정

4.1.12.2.1 요오드산칼륨 (potassium iodate, KIO_3 , 분자량 : 166.00)(120 °C ~ 140 °C에서 2시간 건조하고, 데시케이터에서 식힌 것) 약 80.0 mg을 정확히 달아 마개 있는 삼각플라스크에 넣고, 정제수 25 mL, 요오드화칼륨 2.0 g 및 황산(1 + 5) 5 mL를 넣어 곧 마개를 막고, 조용히 흔들어 섞은 후 어두운 곳에서 5분간 가만히 둔다.

4.1.12.2.2 정제수 100 mL를 넣고 티오황산나트륨용액(0.1 M)으로 적정하여, 액의 황색이

엷어질 때에 전분용액 2 mL ~ 3 mL를 지시약으로 넣은 후 액의 청색이 없어질 때까지 다시 적정을 계속하고 여기에 소비된 티오황산나트륨용액(0.1 M)의 mL(*a*)를 구하여 다음 식에 따라 티오황산나트륨용액(0.1 M)의 농도계수 (factor)를 구한다.

$$f = \frac{\text{요오드산칼륨의 양(mg)}}{(a - b) \times 3.567} \quad (\text{식 1})$$

여기서, *f* : 티오황산나트륨용액(0.1 M)의 농도계수

a : 소비된 티오황산나트륨용액(0.1 M)의 부피(mL)

b : 요오드산칼륨을 넣지 않고 위와 같은 방법으로 시험할 때
소비된 티오황산나트륨용액(0.1 M)의 부피(mL)

4.2 표준용액

4.2.1 페놀 표준원액 (1 000 mg/L)

4.2.1.1 페놀 (phenol, C₆H₅OH, 분자량 : 94.11) 1.000 g을 정제수에 녹여 1 L로 하여 표준원액을 만든다.

4.2.1.2 농도결정

4.2.1.2.1 이 용액 50 mL를 마개 있는 삼각플라스크에 넣고, 정제수 약 100 mL를 넣은 후 브롬산칼륨·브롬화칼륨용액 50 mL와 염산 5 mL를 넣어 백색 침전을 생성시킨다.

4.2.1.2.2 마개를 막아 조용히 흔들어 10분간 둔 다음 요오드화칼륨 1.0 g을 넣고 티오황산나트륨용액(0.1 M)으로 적정하여 액의 황색이 엷어질 때에 전분용액 2 mL ~ 3 mL를 지시약으로 넣은 후 액의 청색이 없어질 때까지 다시 적정하여, 이에 소비된 티오황산나트륨용액(0.1 M)의 mL(*a*)를 구한다.

4.2.1.2.3 따로 정제수 100 mL에 브롬산칼륨·브롬화칼륨용액 25 mL를 넣은 용액에 대하여 같은 방법으로 시험하고, 이에 소비된 티오황산나트륨용액(0.1M)의 mL(*b*)를 구하여, 다음 식에 따라 이 용액 중 함유된 페놀의 양(mg/mL)을 산출한다.

$$\text{페놀}(mg/mL) = \frac{(2b-a)}{50} \times f \times 1.569 \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, f : 4.1.13.2에서 구한 티오황산나트륨용액(0.1 M)의 농도계수

a : 페놀 표준용액이 함유된 시약을 적정 시 소비된

티오황산나트륨용액의 양(mL)

b : 바탕시험에 소비된 티오황산나트륨용액(0.1 M) 소비량(mL)

4.2.2 페놀 표준용액 (10.0 mg/L)

페놀 표준원액 (1 000 mg/L) 10 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 가하여 100배 희석하여 만든다.

4.2.3 페놀 표준용액 (1.0 mg/L)

페놀 표준용액 (10.0 mg/L)을 정제수로 10배 희석하여 제조한다. 이 용액 1 mL는 페놀 0.001 mg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료에 황산을 넣어 pH 2 이하로 조절하고 1 ℃ ~ 5 ℃ 냉암소에 보관하며 시료채취 후 28일 이내에 분석한다.

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 분석절차와 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 정량범위 내의 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위해서는 정량범위를 0.005 mg/L ~ 0.1 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 25 % 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 ~ 2배 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 상대백분율(%)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 25 % 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 500 mL(0.001 mg ~ 0.01 mg의 페놀류를 함유하거나 같은 양의 페놀류를 함유하도록 시료에 정제수를 넣어 500 mL로 한 것)를 미리 수개의 비등석을 넣은 증류플라스크에 넣고, 수산화나트륨(1 N) 또는 황산(1 + 9)을 이용하여 시료의 pH를 약 4로 조절한다.

7.1.2 증류플라스크를 증류장치의 냉각관과 연결하고 500 mL 부피실린더를 수기로 사용한다. 증류를 시작하여 증류액이 450 mL가 되었을 때 가열을 중지하고 증류플라스크에 정제수 50 mL를 넣어 다시 증류를 행하여 전 증류액이 500 mL가 되었을 때 증류를 끝낸다. 증류액이 백탁되었을 때에는 증류 조작을 반복하여 재증류한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 페놀 표준용액 (1.0 mg/L) 0 mL, 2.5 mL, 5.0 mL, 10.0 mL, 20.0 mL, 50.0 mL를 단계적으로 부피플라스크에 넣고, 각각에 정제수를 넣어 500 mL로 한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.005 mg/L, 0.010 mg/L, 0.020 mg/L, 0.040 mg/L, 0.10 mg/L에 해당된다. 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 7.3과 같은 방법으로 측정하여 페놀의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 페놀의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액 500 mL를 분별깔때기에 넣고 염화암모늄-암모니아 완충용액 5 mL를 넣어 흔들어 섞는다.

7.3.2 4-아미노안티피린용액 3 mL와 헥사시아노화철(III)산칼륨용액 10 mL를 넣어 섞고 3분간 둔 후 클로로포름 15 mL를 넣어 강하게 흔들어 섞은 다음 가만히 두었다가 클로로포름 층을 취한다.

7.3.3 클로로포름 10 mL를 사용하여 같은 방법으로 추출하여 클로로포름 층을 취하고, 취한 클로로포름 층을 합하여 건조필터로 여과한다.

7.3.4 추출물의 일부를 흡수셀(10 mm)에 넣고, 분광광도계를 사용하여 시료와 같은 방법으로 시험한 바탕시험액을 대조액으로 하여 파장 460 nm에서 흡광도를 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

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

$$C_s(\text{mg/L}) = \frac{A_x - b}{a} \quad (\text{식 } 3)$$

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 US EPA Method 420.1, 1978, Phenolics, Total recoverable (spectrophotometric,
manual 4-AAP with distillation)

9.2 Standard Method 5530, 2005, Phenols

9.3 수질오염공정시험기준 ES 04304.1c, “페놀”, 국립환경과학원, (2017)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
정밀도	상대표준편차 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차백분율 $\pm 25 \%$ 이내