

페놀류-연속흐름법
(Phenols-Continuous Flow Analysis(CFA))

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는 물, 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(II)산칼륨을 넣어 생성된 적색의 안티피린계 색소의 흡광도를 510 nm 또는 기기에서 정해진 파장에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는 물, 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 먹는 물 중에 페놀류 0.005 mg/L ~ 0.10 mg/L 이하의 정량범위에서 적절하며 시료 중에는 0.005 mg/L의 정량한계를 갖는다.

[주 1] 정량범위는 기기에 따라 다를 수 있으므로 제조사의 적용범위를 따른다.

1.2.5 이 시험기준으로는 각 페놀 종류를 구분하여 정량할 수 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 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 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 정제수를 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7 개 ~ 10 개 당 한 개 이상 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기 (CFA, continuous flow analyzer)의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의

시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름 분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울 미 주입에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순해지는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (auto-analyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질(타이콘 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다. 그림 1 또는 각 자동분석기에서 요구되는 규격 같이 구성할 수 있다.

3.1.4 증류장치

시료의 분해, 발색 반응 및 목적성분의 분리를 위해 증류장치를 사용한다. 이때 사용하는 증류장치의 규격은 각 자동분석기에서 요구되는 규격을 적용한다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

10 mm ~ 50 mm 흐름셀 (flow cell)과 510 nm 또는 별도의 정해진 파장에서 흡광도를 측정할 수 있는 흡광광도계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 페놀표준원액 (100 mg/L)

정제수 800 mL에 페놀 (phenol, C_6H_5OH , 분자량 : 94.11, 99.0 % 이상) 0.1 g을 넣어 녹이고 정제수로 표선을 맞추어 정확히 1 L로 하여 표준원액을 만들어 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

[주 2] 제조용액은 1 주일간 유효하며 4 °C에서 보관한다. 시판용 표준용액은 인증서에 표기된 기한을 확인하여 사용한다.

4.2.2 페놀표준용액 (1 mg/L)

표준원액 1 mL를 취하고 희석용액을 채워 정확히 100 mL로 한다. 이 용액은 매 분석 시마다 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료에 황산을 넣어 pH 2 이하로 조절하고 1 °C ~ 5 °C 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 ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 시안표준용액을 첨가한 시료 7 개를 준비하고 각 시료를 7.0 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 1 개의 방법바탕시료 (method blank) 를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 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 5 개의 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 재작성 한다.

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 10 배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과 값과 인증 값과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와의 차이에 대한 첨가농도의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값과 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내여야 한다.

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 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 1 회 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 모든 시료는 수산화나트륨(1 N) 또는 황산(1 + 9)을 이용하여 시료의 pH를 약 4로 조절한다.

7.1.2 시료가 탁한 경우, 시료 중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유 여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 μm 의 여과지로 여과를 실시한다.

7.2 측정법^[1]

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정성적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30 분간 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화 되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.6 바탕선 측정시료, 페놀 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

[1] 가동순서, 바탕선 안정화 등의 절차가 기기에 따라 다를 수 있으므로 각 기기 제조사가 제공하는 절차에 따른다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20 분 간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내에 정제수를 제거한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 페놀 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL, 5.0 mL, 10.0 mL를 단계적으로 부피플라스크에 넣고, 희석용액으로 표선을 맞추어 정확히 100 mL로 한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.005 mg/L, 0.010 mg/L, 0.020 mg/L, 0.050 mg/L, 0.10 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 3] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2 측정법에 따라 자동분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준용액의 피크의 높이 또는 면적을 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 관계선을 작성한다.

[주 4] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

7.3.4 시료의 피크 높이 또는 면적을 측정하여 7.3.1에서 작성된 관계식으로부터 페놀의 농도를 계산한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

검정곡선은 농도에 대한 피크 높이 또는 면적으로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크 높이 또는 면적에 대한 시료의 피크 높이 또는 면적을 비교하여 농도를 계산한다.

$$\text{페놀류}(mg/L) = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크 높이 또는 면적

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 회석배수

[주 5] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산 할 수 있다.

8.2 결과보고

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

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 420.4, “Determination of Total Recoverable Phenolics by Semi-Automated Colormetry”, EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268 (1993)

9.2 ISO 14402, “International standard, Water quality-Determination of phenol index by folw analysis(FIA and CFA)” (1999)

9.3 Standard Method 5530, “Phenols” (2005)

9.4 먹는물수질공정시험기준 ES 05311.1, “페놀-자외선/가시선 분광법”, 국립환경과학원 (2018)

9.5 수질오염공정시험기준 ES 04365.2, “페놀류-연속흐름법”, 국립환경과학원 (2014)

10.0 부록

표 1. 정도 관리 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

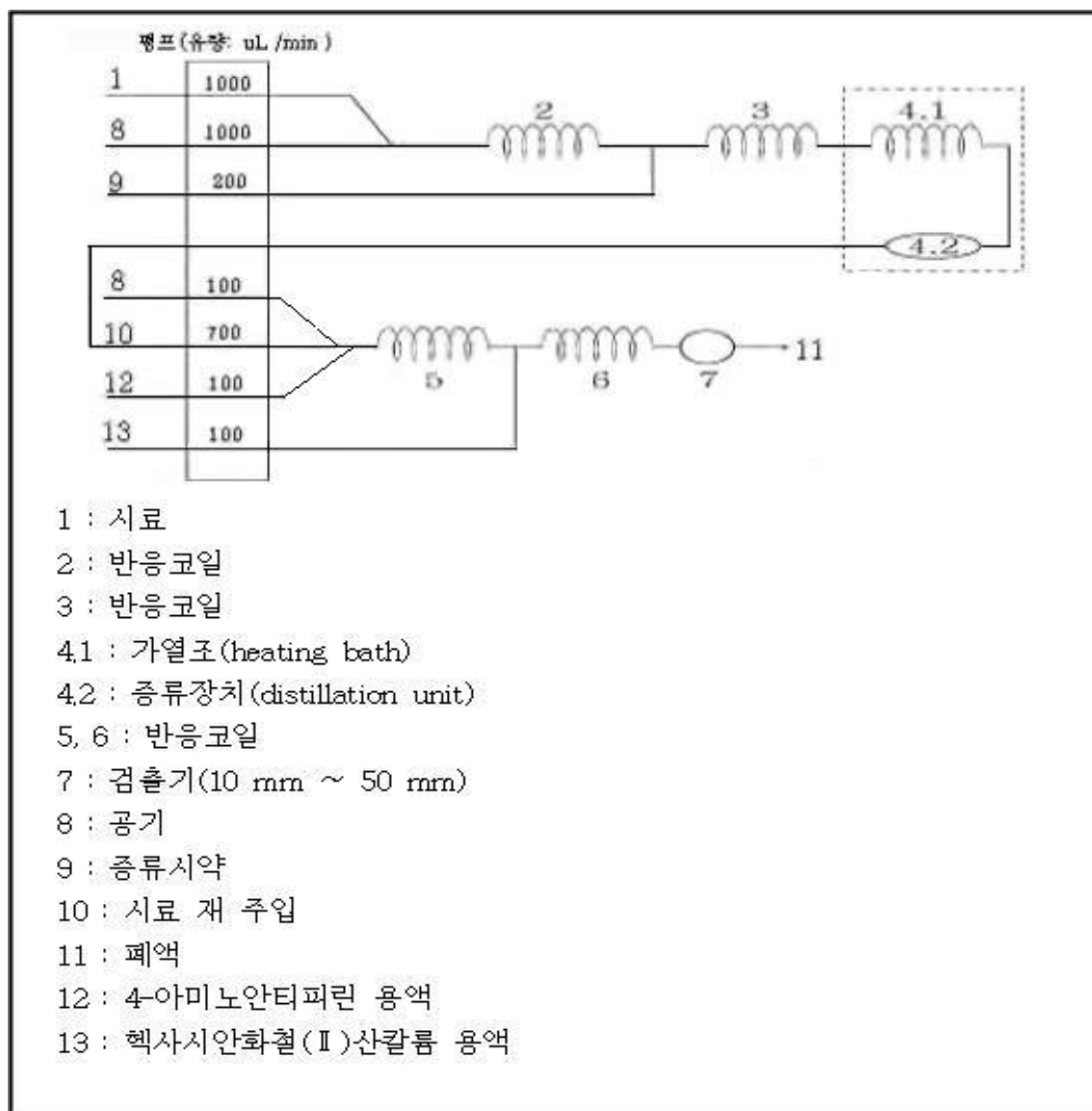


그림 1. 페놀 분석장치의 구성도(예 SFA)