

Phenol류의 분석방법에 관한 연구(I)

김낙주·신현진
국립서울산업대학교 정밀화학과
(1998년 10월 2일 접수)

Analytical Methods for Phenolic Compounds in Water and Wastewaters(I)

Nack-Joo Kim and Hyun-Jin Shin
Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology
(Manuscript received 2 October 1998)

Currently in Korea, standard operating procedure for the analyses of phenolic compounds in water is the spectrometric comparison of colors developed by 4-amino antipyrin with phenolic compounds. It is however that this method cannot identify individual compound and that some phenolic compounds do not react with 4-amino antipyrin. Spectrometric determinations of phenolic compounds were compared with chromatographic analyses of gas chromatography (GC) and high pressure liquid chromatography (HPLC) of various phenolic compounds. Individual phenolic compounds could be determined by both chromatographic methods but HPLC methods were more precise with lower detection levels in general.

Key words : phenolic compounds, water and wastewater

1. 서 론

페놀류는 벤젠핵의 수소원자에 수산기가 치환된 방향족화합물인 페놀과 벤젠 혹은 축합 다핵 벤젠에 수산기가 치환된 수백여종의 유도체인 페놀화합물들을 포함한다. 페놀류는 주로 소독제, 방부제로서 많이 사용되며, 의약품, 농약, 합성수지, 폭약 및 염료등의 제조원료로 이용됨으로서 각종 산업폐수에 혼입되어 공공수역에 배출하게 된다.

만일 페놀류가 함유된 상수원수를 정수장에서 염소처리 할 경우 염화 페놀류가 생성되는데, 생성된 염화 페놀류는 취미 및 독성에 있어 페놀보다 훨씬 강하며, 특히 trichlorophenol은 발암성 물질로 알려져 있기도 하다.⁽¹⁾

우리나라에서 페놀류에 대한 규제는 음용수는 물론 폐수 배출시설의 폐수 그리고 분뇨·하수·폐수 종말처리시설의 방류수 등 모든 수질에 대하여 규제하고 있으며, 그 측정방법은 수질오염 공정시험법의 4-아미노안티피린의 발색에 의한 흡광광도법으로 하게 되어 있다.⁽²⁾

그러나, 현행 공정시험법은 여러가지 미비한 점이 많이 나타나고 있다. 즉, 측정되는 물질이 총체적인 Phenol류로만 나타날 뿐만 아니라, 종류조작을 포함한 전처리 과정에서 걸리는 시간이 최소 3시간 이상 소요됨으로 인하여 많은 시간과 인력을 필요로 하게 된다.

특히 안티피린에 의한 발색에 있어 페놀류의 종류에

따라 발색의 차이가 많아 상당한 오차를 나타내고 있는데 Phenol의 발색율을 100으로 할 경우 표 1-1에 나타낸 바와 같이 페놀화합물의 종류에 따라 발색율에 차이가 있으며, m - Hydroxy benzoic acid, 4 - Hydroxy benzoic phenol, o -, m -, p - Nitro phenol, p - Amino phenol, Salicylic acid, Pyrogallol, 3,5 - Dichloro phenol 및 페놀류중 가장 독성이 강하며 발암성으로 알려진 2,4,6 - Trichloro phenol은 정색조차 되지 않음으로서 결국 측정값에 대한 신뢰도를 저하시킨다.⁽³⁾

이와 같은 이유로 하여 일본 및 미국등 선진국에서는 Phenol류 측정방법을 4-아미노 안티피린에 의한 발색법과 가스크로마토그래피(GC) 또는 액체크로마토그래피(LC)에 의한 방법 등 2가지 이상을 제시하고 있으며, 전자의 4-아미노 안티피린법은 Phenol류에 대한 최소한의 함유정도만을 알아보는 방법으로서 사용하도록 권하고 있다.⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾

현재 GC 나 LC는 사실상 범용화 되어 있는 기기이며, 간단한 추출 과정만으로 보다 정확한 데이터와 다량의 시료 분석 및 페놀화합물의 종류별로 미량 분석까지 가능한 것으로 기대하고 있기 때문에 현행 공정시험법에서도 GC 나 LC에 의한 방법을 제시할 시점과 필요성을 가지고 있다 할 수 있다.

이와 같은 배경으로 본 연구에서는 현행 수질오염 공정시험법에서 규정하고 있는 4-아미노 안티피린의 흡광광도법과 GC 및 LC 에의한 3가지 방법에 대하여 분석

Table 1. Color reaction rate of phenolic compounds (in percent, phenol = 100)⁽⁹⁾

Phenols	color reaction rate	Phenols	color reaction rate
o - Cresol	86	m - Aminophenol	38
m - Cresol	76	o - Allylphenol	38
p - Cresol	2	p - Allylphenol	37
o - Chlorophenol	86	Quinophenol(Oxine)	35
m - Chlorophenol	63	p - Hydroxy benzoic acid	33
p - Chlorophenol	45	2.3 - Dichlorophenol	25
o - Methoxyphenol	57	2.4 - Dichlorophenol	23
m - Methoxyphenol	34	2.5 - Dichlorophenol	19
p - Methoxyphenol	50	2.6 - Dichlorophenol	32
o - Aminophenol	40		

하고 이들 각 방법에 대한 정밀도와 정확도를 비교 고찰하고자 하는 것이며, 각 분석방법에 대한 측정결과의 신뢰성을 가지기 위해 분석정도관리(Quality Assurance / Quality Control, QA/QC)의 표준방법에 준하여 판단하였다. 실험의 방대함을 고려하여 본 고에서는 그 첫 번째로서 페놀 단일물질에 대한 순수시료를 이용하여 3가지 방법에 대한 측정값의 정밀도만을 비교해 보았다.

2. 실험방법

페놀 표준액(0.01mg C₆H₅OH/ml)으로서 페놀농도가 0.01, 0.025, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 3, 5mg/l 가 되도록 순수를 가하여 측정시료로 사용하였다. 단 각각의 분석방법에 대한 검량선 작성시는 해당 방법에서 가장 높은 농도의 시료를 표준시료로 하여 회석한 다음 사용하였다.

또한 모든 분석방법에서 각 농도에 대한 측정값 중 기지농도에 대하여 ±20%를 벗어나는 값에 대해서는 버리고 그 이하에 해당되는 값만을 취하였으며, 취하는 값이 최소 10회가 되도록 실험하였다.

2.1 4-Aminoantipyrin에 의한 흡광광도법

공정시험법에 준하여 전처리 후 페놀농도 0.5, 1, 5mg/l 에 대한 시료는 직접법으로, 그리고 0.01, 0.025, 0.25, 0.5mg/l 에 대한 시료는 클로로포름에 의한 추출법으로 조작을 한 다음 UV/VIS Spectrophotometer(HP 8452A)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 흡광도 측정시 선택파장은 직 접법의 경우 510nm, 추출법의 경우 460nm이다.

페놀농도 0.5mg/l 에 대한 시료는 직접법과 추출법 두 가지 모두에서 측정되었는데 이는 공정시험법에서 두 가지 방법 모두에 해당되기 때문이다.

2.2 Gas Chromatography(GC)에 의한 방법

페놀농도 0.01, 0.025, 0.1, 0.5, 1, 3, 5mg/l 의 시료에 대하여 Methylene Chloride로 추출한 다음 GC (Finigan 9001)로 측정하였으며, 추출조작은 JIS 및 Standard Method에 따랐다.

다음은 측정시 GC에 대한 조건을 나타내었다.

- ① Column : 30m, 0.25mmID, 0.25 μ m RTX-5

- ② Inj. & Det. Temp. : 280 $^{\circ}$ C
- ③ Oven Temp. : 60 $^{\circ}$ C \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (5min) (8 $^{\circ}$ C/min) (1min)
- ④ Split ratio : 20 : 1
- ⑤ Carrier gas : Nitrogen
- ⑥ Flow rate : 1.2 cc/min (make up : 25cm/sec)

2.3 Liquid Chromatography(LC)에 의한 방법

페놀농도 0.01, 0.025, 0.5, 1, 5mg/l 에 대하여 전처리 조작없이 LC에 바로 주입하여 측정하였으며 측정시 조건은 다음과 같다.

- ① Column : LUNA 5 μ PHENYL-HEXAYL, 250 \times 4.60mm
- ② Mobil Phase : H₂O : Acetonitrile (50:50)
- ③ Flow rate : 1 ml/min
- ④ UV Detector : 254 nm
- ⑤ Pressure / Temp. : 1440 / Ambient

3. 결과 및 고찰

3.1 정밀도 및 상대오차

한곳에 집중하는 정도 즉, 반복 측정결과의 재현성을 나타내는 정밀도(precision)는 표준편차(Standard Deviation)로 표현되는데, 이 표준편차의 값이 적을수록 정밀도가 높다고 할 수 있으며, 더불어 참값에 대한 상대오차(Relative Error)역시 오차율이 적을수록 양호한 측정결과를 보여준다고 할 수 있다. 다음은 표준편차와 상대오차의 계산식을 나타낸 것이다.

$$SD(\text{Standard Deviation}) = \left(\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

x_i : observed value

\bar{x} : average or mean of values

$$\text{Relative Error}(\%) = \frac{(\text{Measured} - \text{Actual})}{(\text{Actual})} \times 100$$

Table 1은 현행 공정시험법에서 준하는 농도범위에 대하여 직접법과 추출법 그리고 이들 전 농도 범위에 대한 GC 및 LC에 의하여 10회 이상을 측정한 결과의 산술평균값(overline)과 표준편차(±SD)를 나타낸 것이다. 표에서 우선 Spectrophotometer에 의한 직접법과 추출

Phenol류의 분석방법에 관한 연구(1)

Table 2. comparison of Precision ($\bar{x} \pm SD$) between Methods of Phenol Analysis (unit : mg/l)

Conc. (mg/ℓ)	Spectrophotometer		Gas	Liquid
	Direct	Extraction	Chromatography	Chromatography
5.000	4.897±0.006	-	4.499±0.519	4.951±0.050
3.000	-	-	2.988±0.016	-
1.000	0.896±0.074	-	1.026±0.033	1.004±0.006
0.500	0.444±0.017	0.487±0.010	0.636±0.016	0.496±0.012
0.250	-	0.223±0.001	-	-
0.100	-	-	0.069±0.008	-
0.025	-	0.037±0.003	ND	0.025±0.010
0.010	-	ND	ND	0.010±0.002

ND : not detected

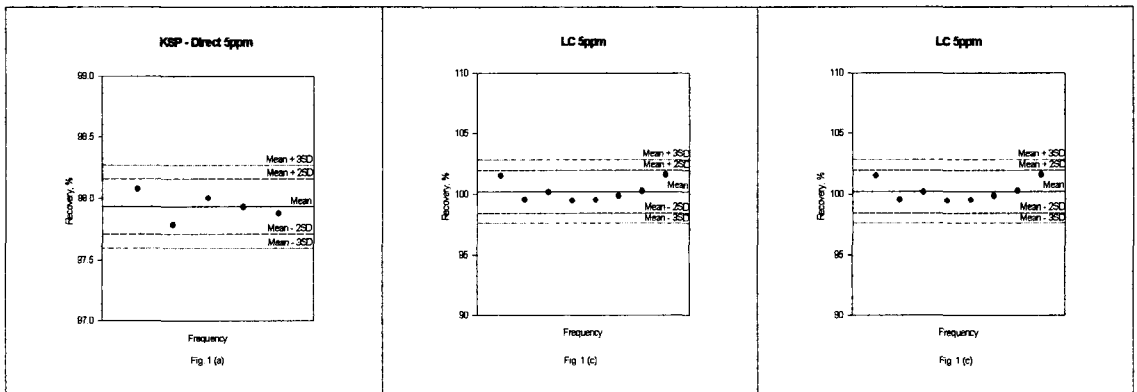


Fig. 1. (a,b,c) Control chart of Recovery for the Analyses as Phenol 5ppm.

법을 비교하면 농도범위가 각각 다르지만 각 방법에서 농도가 높을수록 기지농도에 대하여 평균값의 차이가 작고, 표준편차값에 있어서도 작아짐을 알 수 있으며, 같은 농도인 0.5mg/l에 대하여는 추출법이 직접법보다 좋은 결과를 나타내고 있다.

GC와 LC법의 비교에서 고농도인 5mg/l에 있어서는 GC법의 평균 값이 LC의 평균 값보다 좋은 결과를 나타내고 있지만 표준편차 값에서는 LC의 의한 결과가 더 양호한 값을 보여주고 있으며, 전 농도에 대하여 비교해 볼 때도 평균값에서나 표준편차에 있어서 전반적으로 LC에 의한 방법이 훨씬 양호한 결과를 보여주고 있을 뿐만 아니라 저농도인 0.025mg/l이하의 농도에서도 GC는 검출이 되지 않은 데 반하여 LC는 일관되게 양호한 측정치를 나타내고 있다.

Table 2는 이들 측정결과에 대한 상대오차를 나타낸 것으로서 Table 1에서 양호한 결과를 보여준 흡광광도법(추출법)과 LC를 비교해 보면 LC에 의한 방법이 전 농도 범위에 대해 5% 미만의 상대오차를 나타내고 있으므로 해서 가장 정밀도가 높고 오차율도 낮은 분석방법임을 보여주고 있다.

3.2 Control chart 및 최소검출한계

control chart는 분석정도관리(QA/QC)에서 검량확

인(Calibration Check)을 위해 반드시 필요하며, 검량확인 시료의 표준편차(SD)로서 $\pm 2SD$ 를 warning level로 하고, control level로는 $\pm 3SD$ 로 하여 warning level를 초과할 경우 검량선을 재 작성한 후 분석하게 된다.

본 연구에서는 각 분석방법의 검량선에 대한 확인 시료로서 페놀농도 5mg/l 와 0.5mg/l의 두 가지 농도에 대하여 control chart를 Fig. 1(a,b,c) 과 Fig. 2(a,b,c,d)에 나타내었다. 측정횟수는 흡광광도법의 직접법에 대해서만 5회 시료로 하였고 나머지 방법에 대해서는 8회 이상을 실시하였으며, 본 연구에서의 control chart는 측정의 정밀성을 판단하기 위한 자료로서 이용되었다.

Fig. 1에서 보면 높은 농도에 대해서는 3가지 방법 모두 비교적 높은 정밀도를 보이고 있으나 그 중에서 흡광광도법의 직접법과 GC에 의한 분석방법이 보다 높은 정밀도를 나타내고 있으며, 특히 GC에 의한 측정자료가 평균값의 재현성에 있어서 더 양호하게 나타났다.

저농도인 0.5mg/l에 대한 Fig. 2에서는 각 분석방법에 대하여 뚜렷한 차이를 보이고 있는데, 우선 같은 농도로서 흡광광도법의 직접법과 추출법에 대한 비교에서는 추출법이 직접법에 비하여 높은 재현성과 정밀성을 보이고 있으며, GC와 LC에 대한 비교에서는 LC에 의한 방법이 재현성과 정밀도에서 높게 나타났다. 결국 높은 농도에서나 낮은 농도에서 모두 LC에 의한 측정방법이

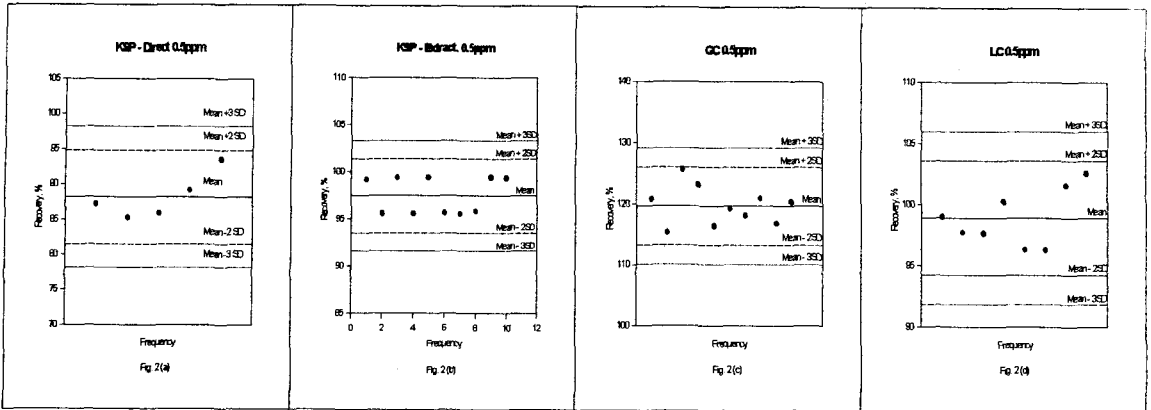


Fig. 2. (a,b,c,d) Control chart of Recovery for the Analyses as Phenol 0.5ppm.

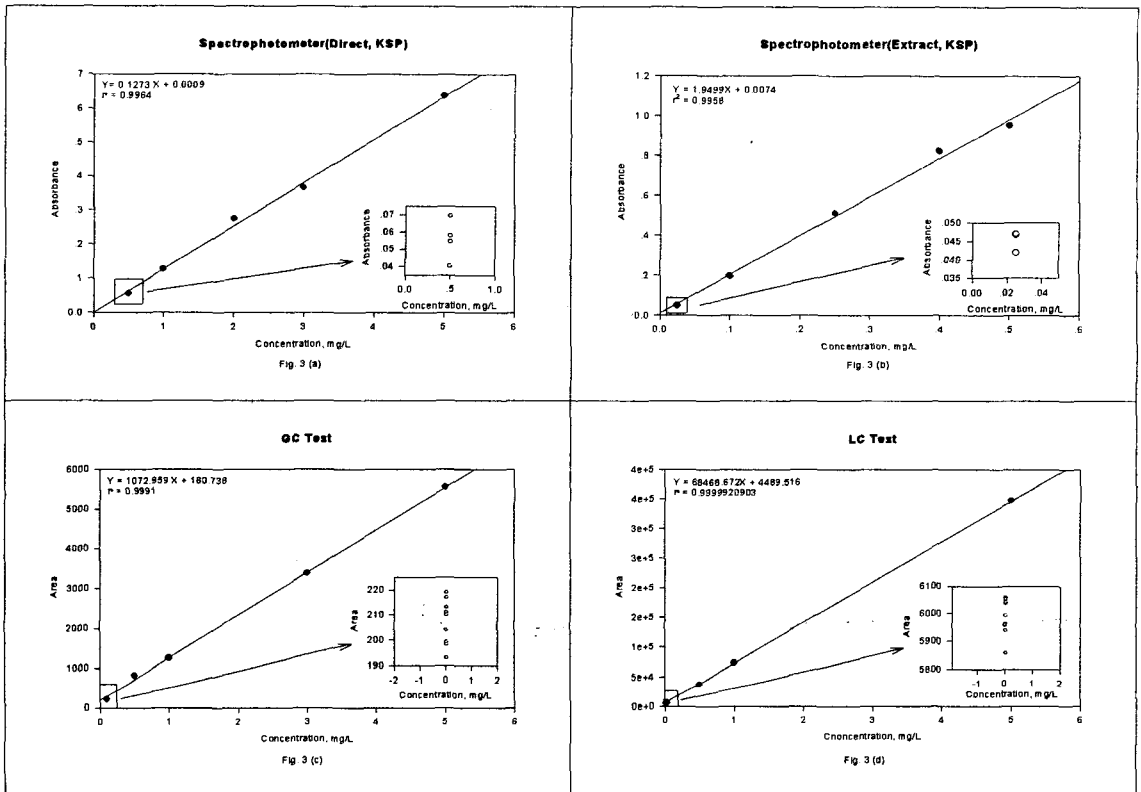


Fig. 3. (a,b,c,d) Calibration curve and Method detection level for the Phenol.

양호한 결과를 보여 주었다.

Fig. 3(a,b,c,d)은 각 분석방법에 대한 검량선을 나타낸 것이며, 이들 각 검량선에 대한 선형회귀식 및 최고 결정계수(R^2) 그리고 각 방법에서 최저농도에 대한 표준편차(SD)와 이들로로부터 계산된 최소검출한계(Method Detection Level ; MDL)값을 Table 3에 나타내었다.

Fig. 3 과 Table 3에서 보듯이 각 분석방법에 대한 검량선의 최고 결정계수가 모두 0.99이상으로 나타나 검

량선에 대한 신뢰도는 높다고 할 수 있으며, 이들 중에서도 가장 높은 것은 최고결정계수의 값이 0.9999인 LC에 의한 방법으로 가장 양호한 결과를 보여주고 있다. 또한 저농도에 대한 정밀도에 있어서도 최소검출한계값으로 비교해 보면 LC에 의한 분석방법이 가장 낮은 값을 보이고 있다.

결론적으로, 비록 페놀 단일물질만을 대상으로 한 실험이었지만 실험방법론에 있어서 LC에 의한 분석방법

Table 3. Comparison of Relative Error between Phenols analytical methods (unit : mg/l)

Con. (mg/ℓ)	Spectrophotometer		Gas	Liquid
	Direct	Extraction	Chromatography	Chromatography
5.000	2.1	-	10.0	1.0
3.000	-	-	0.4	-
1.000	10.4	-	2.6	0.4
0.500	11.1	2.6	27.1	0.8
0.250	-	10.7	-	-
0.100	-	-	31.3	-
0.025	-	47.9	ND	0.4
0.001	-	ND	ND	2.5

ND : not detected

Table 4. Statistical Comparison and MDL for the analyses of Phenol

Method	Linear Regression	R ²	Slope	Standard Deviation	MDL**
KSP -Direct	Y = 0.1273X + 0.009	0.9964	0.128	0.0120	0.2828
KSP -Extract.	Y = 1.9499X + 0.0074	0.9958	1.950	0.0054	0.0083
GC	Y = 1072.959X + 180.738	0.9991	1072.959	8.5868	0.0240
LC	Y = 68468.672X + 4489.615	0.9999	68468.672	63.3158	0.0028

* KSP : Korea Standard Procedure

** MDL : Method Detection Level (SD/slope, mg/L)

이 정밀도에서나 최소검출한계농도에서 모두 가장 양호한 결과를 나타내 주었는데, 특히 저농도에 대하여 별도의 추출 전처리 조치가 필요치 않음으로 해서 실험의 편의성에 있어서도 가장 높다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Phenol류 분석방법에 있어서 현행 공정시험법에서 준하는 4-Amino antipyrin에 의한 흡광광도법(직접법, 추출법)에 대하여, 현재 공정시험법에는 제시되어 있지는 않으나 범용화 되어있고 측정에 있어서도 편의성과 신뢰성이 높을것으로 판단되는 Gas Chromatography 와 Liquid Chromatography를 이용한 분석방법을 우선 Phenol 한가지만으로서 분석정도 관리의 표준방법에 준하여 서로 비교해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 흡광광도법에 의한 직접법과 추출법에서 측정 농도범위가 각각 다르지만 각 방법에서 농도가 높을수록 기지농도에 대하여 평균값의 차이가 작고, 표준편차값에 있어서도 작아짐을 알 수 있으며, 같은 농도인 0.5mg/l에 대하여는 추출법이 직접법보다 좋은 결과를 나타내고 있다.

2) GC와 LC법의 비교에서 고농도인 5mg/l에 있어서는 GC법의 평균 값이 LC의 평균 값보다 좋은 결과를 나타내고 있지만 표준편차 값에서는 LC의 의한 결과가 더 양호한 값을 보여주었고, 전 농도에 대하여 비교해 볼 때도 평균값에서나 표준편차에 있어서 전반적으로

LC에 의한 방법이 훨씬 양호한 결과를 보여주고 있을 뿐 만 아니라 저농도인 0.025mg/l이하의 농도에서도 GC는 검출이 되지 않은 데 반하여 LC는 일관되게 양호한 측정치를 나타내었다.

결국, 높은 농도에 대해서는 3가지 방법 모두 비교적 높은 정밀도를 보이고 있으나 저농도에서는 각 분석방법에 뚜렷한 차이를 보였으며, 그 중에서 LC에 의한 방법이 전 농도 범위에 대해 5% 미만의 상대오차율을 나타내고 있음으로 해서 가장 정밀도가 높고 오차율도 낮은 분석방법임을 보여주고 있다.

감사의 글

본 논문은 서울산업대학교 연구지원장려금으로 연구 되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 일본수도협회, 일본 상수 시험방법 (1993)
- 환경부. 수질오염공정시험법 (1994)
- APHA, AWWA, WPCF. Standard Method For the examination of water and wastewater, 18th edition (1992)
- JIS. 공장폐수시험방법(1993)
- USEPA. Sampling and Analysis Methods, Lawrence H. Keith (1996)
- WHO. Guidelines for drinking-water quality, Second Edition (1996)