



본 분석기법을 소개하고자 하는 목적은 유해인자별 작업환경측정 및 특수건강진단 시료 분석에 맞는 구체적인 분석결과를 제시함으로써 산업보건관련 유관기관에 실질적인 도움을 주고자 함입니다.

흡광광도법을 이용한 작업환경중 폐놀 분석법

대한산업보건협회 산업보건연구소
김소진, 이진세, 최호춘

1. 서론

폐놀은 특유의 달콤하고 타아르 냄새가 나는 무색 내지 분홍색의 고체 또는 걸쭉한 액체이며, 소독제, 화학분석 시약, 방향족 화합물의 생산 등에 널리 쓰이며, 인체의 눈, 점막 및 피부에 대한 자극제이다 (ACGIH, 1991).

독성은 인체의 경우 눈, 점막 및 피부를 자극하고 체내에 흡수되면 경련을 일으킬 뿐 아니라 간과 신장을 손상시킨다. 폐놀은 증발성이 낮기 때문에 산업장에서 심한 호흡기장해를 일으키는 일은 드물다. 폐놀의 증기, 액체 및 고체는 1차적으로 피부에 흡수된다. 폐놀 증기의 피부흡수능력은 흡입에 의해서 흡수되는 것과 같다. 증기농도가 낮을 때에도 아무런 불쾌감 없이 피부로 흡수되며 중대한 증상과 증후가 곧 나타난다. 즉 쇼크, 허탈, 혼수, 경련, 청색증을 일으켜 사망한다. 산업장에서 평균 4 ppm 농도의 폐놀에 계속적으로 폭로되면 아무런 호흡기 자극 증상도 나타나지 않는다. 그러나 8 ppm의 포름알데히드가 함유된 48 ppm 농도의 폐놀에 간헐적으로 폭로되면 눈, 코 및 목을 자극한다. 고농도 용액은 사람의 눈을 심하게 자극하고, 각막은 희게 되며, 지각이 과민하게 된다. 더러는 시력을 잃게 되기도 한다. 폐놀 용액은 조직에 대한 부식작용이 강해서 피부에 닿으면 희게 변색되고, 국소마취와 그 부위에 괴저를 일으킨다. 희석된 용액에 닿으면 심한 피부염을 일으키고 장기간 노출되면 검은 색소침착이 생긴다 (조기갈변증, ochronosis) (정규철, 1995).

폐놀은 비특이적인 자극제이나 대량의 폐놀이나 피부에 반복해서 닿으면 종양발생이 촉진된다. 저농도의 폐놀을 투여한 랫트에서는 백혈병과 임파종이 많이 발생하는 것으로 알려져 있다. 그러나 사람 및 랫트에 대한 폐놀의 발암성은 아직 확실하지 않다. 현재 우리나라의 경우, 기준이 되는 허용농도는 작업환경중 피부에 대한 농도로 19 mg/m³(노동부, 1998)을 규정하고 있다(표 1).

작업환경중 폐놀의 분석방법으로는 폐놀 증기를 수산화나트륨(sodium hydroxide) 발포기로 포착하여 황산을 혼합한 다음 가스크로마토그래피법(gas chromatograph, 이하 GC)으로 분석하는 방법(OSHA, 1991) 및 공인된 검지관 또는 직접 판독계기로 측정하는 방법(정규철, 1995) 등이 있으나, 본 실험에서

표 1. 페놀의 허용농도

국 가	허 용 농 도
한국(노동부, 1998)	5 ppm, 19 mg/m ³ (피부)
미국(ACGIH, 1996)	5 ppm, 19 mg/m ³ (피부)
미국(OSHA)	5 ppm, 19 mg/m ³ (피부)

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists

OSHA : Organize Safety and Health Administration

는 임핀저의 흡수액을 이용하여 측정한 후 간단하게 흡광광도법을 이용하여 분석하는 방법(노동부, 1988)을 소개하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 시행한 흡광광도 분석법은 4-아미노안티피린(4-aminoantipyrine)법으로, 분석용 시료용액에 2N 염산(hydrochloric acid)과 염화암모늄(ammonium chloride)-암모니아(ammonia) 완충액을 가하여 pH 10 정도로 조절한 후 4-아미노안티피린 용액과 페리시안칼륨(potassium ferricyanide) 용액을 순서대로 가하여 얻어진 황적색 발색액의 흡광도를 측정하여 페놀 농도를 정량하는 방법이다.

1) 기기 및 시약

사용된 흡광광도계는 Shimadzu사(Japan)의 UV-2100 model이다. 사용된 시약은 모두 특급 시약으로 아래와 같이 제조하여 사용하였고, 순수한 물을 얻기 위하여 Barnstead사의 NANO pure II system(비저항 17.9 M Ω cm)을 사용하였다.

- 흡수액(0.1 N NaOH): 수산화나트륨 4 g을 증류수에 녹여 1 l로 한다.
- 2 N HCl: conc. HCl 9 ml를 취하여 증류수로 50 ml를 채운다.
- 페리시안화칼륨 용액: 페리시안화칼륨 9.8 g을 증류수에 녹여 100 ml로 한다.
- 염화암모늄-암모니아 완충용액(pH 10.7): 염화암모늄 67.5 g에 암모니아수 570 ml를 가하고 증류수로 1 l가 되게 한다.
- 4-아미노안티피린 용액: 4-아미노안티피린 2 g을 증류수에 녹여 100 ml로 한다.
- 페놀 표준액: 페놀 1 g을 정확히 평량하여 증류수에 녹여 1 l로 만든다. 이를 100 ml 메스플라스크에 5 ml를 취한 후, 흡수액 (0.1 N NaOH)으로 표선을 채워 50 ppm으로 만든다. 다시 이를 50 ml 메스플라스크에 1, 2, 3 ml씩을 취한 후, 흡수액(0.1 N NaOH)으로 표선을 채워 1.0, 2.0, 3.0 ppm 페놀 표준용액을 만든다.

2) 실험방법

- ① 분석용 시료용액 및 페놀 표준용액(1.0, 2.0, 3.0 ppm)을 마개달린 시험관에 5 ml씩 취한다.
- ② 2 N HCl 0.25 ml와 염화암모늄-암모니아 완충액 (pH 10.7) 1 ml, 4-아미노안티피린 용액 1 ml, 페리시안화칼륨 용액 1 ml를 순서대로 가하여 잘 흔들어 준다.

③ 파장 510 nm 부근에서 흡광도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

1) 페놀분석에 적합한 파장 선택

본 실험방법으로 분석 시료를 전처리한 후, 흡광광도계로 400~680 nm 파장 범위의 spectrum을 관찰했을 때 그림 1과 같이 510 nm 부근의 파장에서 가장 민감한 최대의 흡광도 값을 보임에 따라 이 파장에서의 페놀 정량 분석이 적합함을 알 수 있었다.

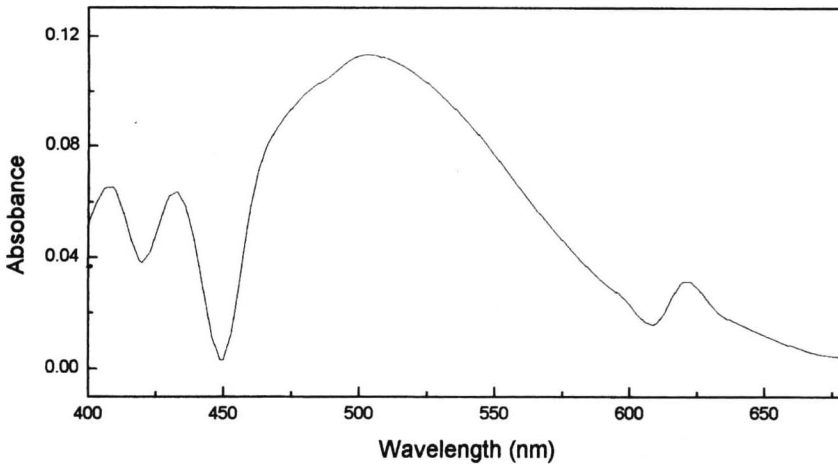


그림 1. 페놀 spectrum

2) 완충용액 양의 변화에 따른 흡광도의 영향

그림 2는 시료 중화의 전 단계를 거치지 않고(2 N HCl 첨가하지 않음) 완충용액의 양을 0, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 ml로 변화시켰을 경우로, 완충용액의 양에 따른 시료의 pH는 11.77, 10.55, 10.43, 10.37, 10.23, 10.24, 10.25, 10.26으로 변화하였다. 결과에 의하면, 중화단계를 거치지 않고 완충용액만으로 pH를 조절하였을 경우 완충용액을 0.5 ml 첨가하였을 때 가장 높은 흡광광도값을 보였다.

그림 3은 시료 중화단계를 거친 뒤(2 N HCl 250 μ l 첨가) 완충용액의 양을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 ml로 변화시켰을 경우로, 이때 pH는 2.93, 8.93, 9.54, 9.91, 10.06, 10.10, 10.15, 10.13, 10.13으로 변화하였다. 완충용액을 넣지 않은 시료는 짙은 검붉은 색을 띄어 농도에 따른 흡광도의 차이를 볼 수 없으며, 완충용액을 0.1 ~ 0.3 ml 첨가한 시료는 뿌연 침전이 형성된다. 표준시료에서의 결과는 완충용액을 0.5 ml 첨가하였을 경우가 가장 높은 흡광도 값을 보였으나, 이를 일반시료에 적용시켰을 경우에는 흡수액의 약간의 농도 오차에도 뿌연 침전을 형성하는 결과를 보였다. 따라서 2 N HCl 250 μ l로 시료를 중화시킨 후, pH를 조절하기에 충분한 양인 완충용액 1 ml를 첨가하여 pH 10 부근으로 조정하였을 경우, 가장 안정된 흡광도를 얻을 수 있었으며, 이는 중화단계를 거치지 않았을 때 최적조건인 완충용액 0.5 ml를 첨가한 때의 흡광도보다 더 큰 값으로, 시료 중화단계를 거치고 완충용액 1 ml로 pH를 조절하였을 때가 최적조건임을 알 수 있었다.

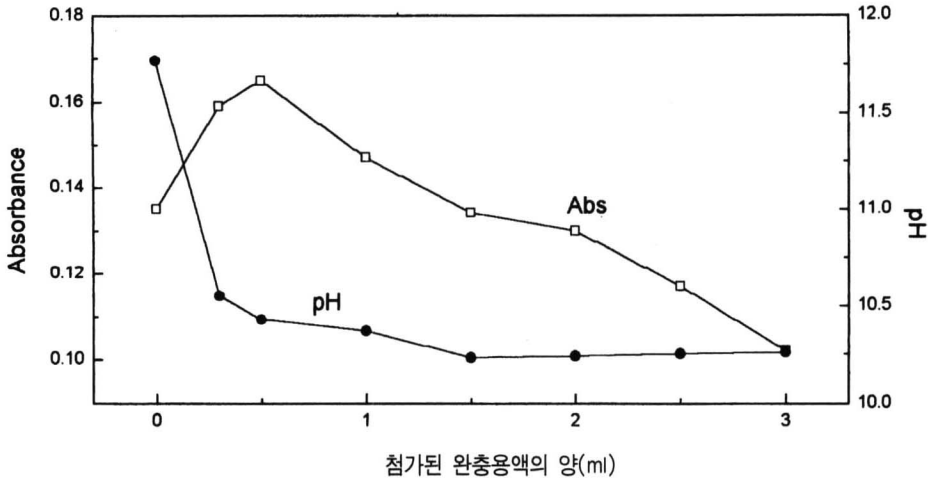


그림 2. 2N HCl를 첨가하지 않고 완충용액 양을 달리했을 경우 흡광도 및 pH의 영향
(2ppm 표준시료 5ml + 4-아미노안티피린용액 1ml + 페리시안화칼륨용액 1ml + 완충용액 양변화)

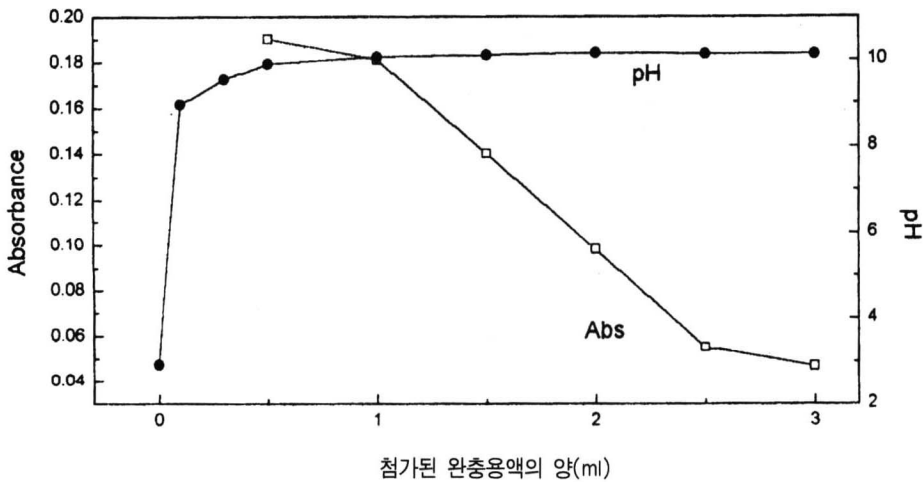


그림 3. 2N HCl를 첨가하지 않고 완충용액 양을 달리했을 경우 흡광도 및 pH의 영향
(2ppm 표준시료 5ml + 2N HCl 0.25ml + 4-아미노안티피린용액 1ml + 페리시안화칼륨용액 1ml + 완충용액 양변화)

3) 발색액 양의 변화에 따른 흡광도의 영향

그림 4의 (a)는 분석 시료 5 ml (2 ppm 표준시료)에 2 N HCl 250 μ 와 완충용액 1 ml, 4-아미노안티피린 용액을 1 ml로 고정시키고, 페리시안화칼륨 용액을 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 ml로 변화시켰을 경우의 결과를 나타내며, (b)는 분석 시료 5 ml에 2 N HCl 250 μ 와 완충용액 1 ml, 페리시안화칼륨 용액을 1 ml로 고정시키고 4-아미노안티피린 용액을 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 ml로 변화시킨 결과이다. 결과에 의하면, 발색액인 4-아미노안티피린 용액과 페리시안화칼륨 용액을 각각 1 ml씩 첨가하였을 때, 가장 높은 흡광도 값을 나타냄을 볼 수 있었다.

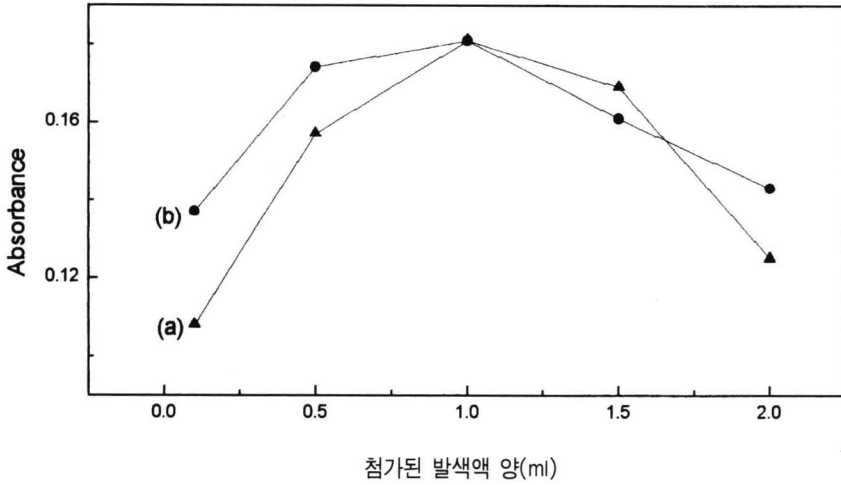


그림 4. 발색액 양에 따른 흡광도의 영향

- (a) 2ppm 표준시료 5ml + 2N HCl 0.25ml + 완충용액 1ml + 4-아미노안티피린용액 1ml + 페리시안화칼륨용액의 양변화
- (b) 2ppm 표준시료 5ml + 2N HCl 0.25ml + 완충용액 1ml + 4-아미노안티피린용액의 양변화

4) 페놀 표준용액의 검량선 및 시료분석농도 일례

본 내용에서 제시한 방법으로 분석을 했을 때, 표준용액의 농도에 따른 흡광도 값은 표 2와 같고, 검량선은 그림 5와 같이 나타난다. 이때 검량선의 방정식은 $Y=0.0912X+0.0667$ 이고, 상관계수는 0.9999이다. 표 2에서는 표준용액의 흡광도 값 외에 몇개의 시료용액의 분석결과를 제시하는데, 흡인유량에 따른 단위환산은 식(1)에 의하며, H 중공업 몰드실의 경우 페놀 분석결과는 0.030 mg/m^3 으로 허용치에 훨씬 못 미치는 농도이다. 만일, 분석하고자 하는 시료의 농도가 3.0 ppm을 넘을 경우는 이 시료를 희석하여 분석할 수 있다.

$$\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \frac{\text{흡수액량(ml)}}{\text{유량(l)}} \quad (1)$$

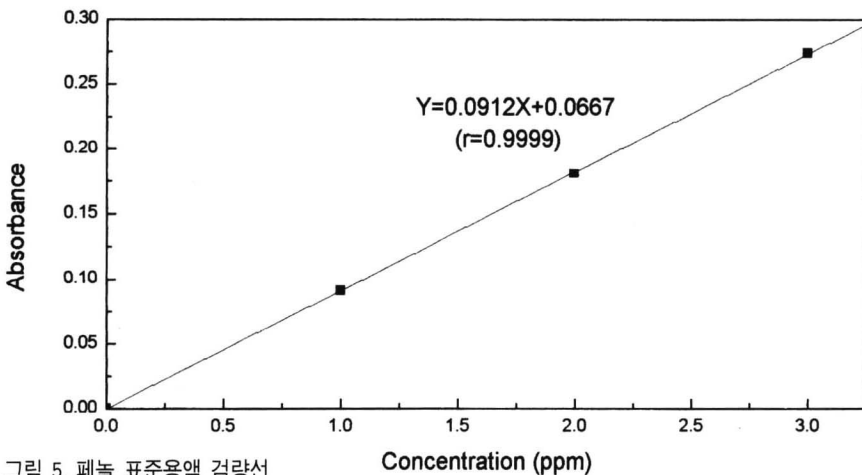


그림 5. 페놀 표준용액 검량선

표 2. 작업환경 시료중 페놀의 농도에 따른 흡광도 값

NO.	흡광도 ±SD(n=3)	농도(ppm)	유량보정 후 농도(mg/m ³)
Standard 1	0.091 ± 0.002	1.0	
2	0.181 ± 0.005	2.0	
3	0.274 ± 0.008	3.0	
H 중공업 (물드)	0.086	1.293	0.030
K 화학 (수지반응)	0.230	3.381	0.172
S 산업 (접착실)	0.129	1.912	0.159

5) 작업환경중 페놀분석시 검출한계 값과 시료안정성

표 3과 표 4에서는 본 실험방법의 검출한계 값과 안정성을 보여준다. 검출한계는 0.066 ppm이며, 시료 전처리 후 시간 경과에 따른 흡광도 값의 안정성은 표 4와 같이 재현성을 보임에 따라 본 방법에 의한 페놀 분석의 경우 전처리 후 30 분 이내에는 안정한 조건(재현성 99 % 이상)에서 분석을 행할 수 있다.

표 3. 페놀 분석 검출한계

측정횟수	농도 (ppm)	흡광도 (Abs)
1	1.0	0.091
2	1.0	0.093
3	1.0	0.089
Mean ± SD	0.091 ± 0.002	
Standard calibration curve	Y = 0.0912X + 0.0667 (r=0.9999)	
LOD*	0.066	

* LOD=3S/b (S:standard deviation, b:slope, AIHA, 1988)

표 4. 시료의 전처리 후 시간 경과에 따른 흡광도 값의 안정성

시간(분)	0	10	20	30	40	50	60	90	120	150
흡광도(Abs)	0.181	0.181	0.180	0.179	0.176	0.176	0.172	0.171	0.165	0.160
Recovery(%)	100	100	99.5	98.9	97.8	97.8	95.0	94.5	91.2	88.4

4. 결론

1. 흡광광도 분석법에 의한 폐놀 분석은 분석용 시료양이 5 ml일 경우, 2 N HCl 250 μ l, 염화암모늄-암모니아 완충용액 1 ml, 4-아미노안티피린 용액 1 ml와 페리시안화칼륨 용액 1 ml를 첨가하여 발색시켜 510 nm에서 흡광도를 측정하였을 때, 최대의 발색효과와 안정되고 민감한 농도에 따른 흡광도의 차이를 보였다.

2. 1의 분석조건에서 폐놀 표준용액 검량선 방정식은 $Y=0.0912X+0.0667$ 이고, 상관계수는 0.9999이다. 이때 검출한계는 0.066 ppm이었다.

3. 1의 분석조건으로 전처리 후 시료의 안정성은 약 30분 정도였다.

5. 참고문헌

1. 정규철. 산업중독편람, 신광출판사, 1995. pp. 725-728.
2. 노동부. 특수건강진단방법 및 건강관리기준, 1994. pp. 328-331.
3. OSHA. OSHA analytical methods manual, 2th Ed., Vol. 2, 1991.
4. 노동부. 작업환경표준측정과 분석, 1988. pp. 554-559.
5. 동화기술편집부. 대기오염공정시험방법, 동화기술, 1996. pp. 247-257.
6. AIHA. Quality assurance manual for industrial hygiene chemistry, 1988.
7. ACGIH. Documentation of TLVs and BEIs, 1991.

