

## 미환경청 분류 11종 상위 환경오염 페놀들의 나이트로소화

정용순\* · 이성훈<sup>1</sup> · 本水 昌二<sup>2</sup>

\*충북 청주시 흥덕구 개신동 산48 충북대학교 화학과

<sup>2</sup>岡山縣 岡山大學 理學部 化學科

(2004. 7. 10 접수, 2004. 8. 21 승인)

### Nitrosation of U.S. E.P.A. Classified Eleven Priority Pollutant Phenols

Yongssoon Chung\*, Seonghoon Lee<sup>1</sup>, and Shoji Motomizu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima, Okayama 700-8530, Japan

(Received Jul. 10, 2004, Accepted Aug. 21, 2004)

**요 약** : 페놀 (POH) 용액에 염산과 아질산나트륨을 가하고 이 혼합물 용액의 온도를 상승시키면서 POH의 나이트로소화 반응의 최적조건을 발견하였다. 염산과 아질산나트륨 농도, 반응온도, 그리고 반응시간 변화가 나이트로소페놀 생성에 미치는 효과를 관찰함으로써 발견한 것이다. 결과, POH의 나이트로소화의 최적조건은 0.10 M 이상의 HCl 농도,  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  M 범위의  $\text{NO}_2^-$  농도, 80 °C의 반응온도, 그리고 3시간의 반응시간이었다. POH 이외의 10종 미국환경청 분류 상위환경오염페놀들의 나이트로소화 반응도 이 조건에서 진행시켰다. 나이트로소화 반응을 받는 페놀은 POH, 2-클로로페놀 (2CIPOH), 2,4-다이클로로페놀 (24diCIPOH), 2,4-다이메틸페놀 (24diMPOH), 4-클로로-3-메틸페놀 (4CI3MPOH), 그리고 적은 양의 2-나이트로페놀 (2NPOH)이었다. 산성 용액에서 나이트로소화된 페놀이나 되지 않은 페놀 여러 종의 최대흡광파장( $\lambda_{\text{max}}$ )은 300 nm 부근이었고, 염기성 용액에서는 2,4,6-트리클로로페놀 (246triCIPOH)과 펜타클로로페놀 (pentaCIPOH)을 제외하고, 그 외 모든 페놀들의  $\lambda_{\text{max}}$ 는 400 nm 부근이었다. 염기성 용액에서 나이트로소화된 POH 및 그 유도체들의 400 nm에서의 몰흡광계수 ( $\epsilon$ )는 이들의 산성 용액 300 nm에서의  $\epsilon$ 보다 1.5~2.0배 정도였다. 모세관-고성능액체크로마토그래피 (Capillary-HPLC)의 크로마토그램에 의하여 반응용액 중  $\text{NO}_2^-$  농도가 0.003 M 이상일 때는 과량의  $\text{NO}_2^-$ 가 나이트로소 페놀의 생성을 방해함도 발견하였다.

**Abstract** : Nitrosation of phenol (POH) was studied by adding hydrochloric acid and sodium nitrite to phenol solution with reaction temperature and time change. The optimum condition of nitrosation was found from the effects of hydrochloric acid and sodium nitrite concentration, reaction temperature, and

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)43-261-2284 Fax : +82+(0)43-267-2279

E-mail : rainbuk@chungbuk.ac.kr

reaction time changes on the production of nitrosophenol (POHNO). As a result, it was found that the optimum conditions were  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  M range of  $\text{NO}_2^-$  concentration, more than 0.10 M of HCl concentration, temperature of 80 °C, and 3 hrs. of reaction time. In this condition, 10 U.S. E.P.A. classified priority environmental pollutant, phenols, were nitrosated. Nitrosated phenols were: POH, 2-Chlorophenol (2CIPOH), 2,4-diChlorophenol (2CIPOH), 2,4-dimethylphenol (24diMPOH), and 4-Chloro-3-methylphenol (4CI3MPOH), and a small part of 2-nitrophenol (2NPOH). The  $\lambda_{\text{max}}$  values of nitrosated phenols in acidic solution were around 300 nm, and those in basic solution were around 400 nm. Molar absorptivities ( $\epsilon$ ) at the 400 nm of the nitrosated phenols in the basic solution were 1.5~2.0 times larger than those at 300 nm in acidic solution. It was also found by Capillary-HPLC chromatograms of the nitrosated phenol solutions that the production of the nitrosophenols were interfered by the excess concentration of nitrite (more than  $3.0 \times 10^{-3}$  M).

**Key words** : nitrosation, nitrite, priority pollutant phenols, Capillary-HPLC

## 1. 서 론

미국환경청 (U.S. E.P.A)은 POH 및 그의 10종 유도체를 상위환경오염물로 지정하였다.<sup>1</sup> 왜냐하면 이들 페놀들이 적은 양으로 음용수나 강물에 존재한다고 하더라도 수중식물과 물고기의 생명에 위험을 주고 물의 맛과 냄새가 달라지기 때문이다.<sup>2</sup> 일반적으로 1 ppb 이하 농도는 해가 없고, 그 이상은 독성이 있다고 한다. 1 ppb이하의 용액이 무해하다고 하나 축적효과와 먹이사슬현상 때문에 수중 생물과 인간에게 피해를 준다. 그러므로 음용수나 강물 중 미량 페놀의 존재를 정량하여 알아내는 것은 중요하다.

플라스틱, 염료, 펄프공장에서 배출되는 물이 페놀류의 공업적 배출원이고<sup>3</sup> 몇 종류 상위 환경오염물로서의 페놀은 살균제, 살충제, 목재 보존제, 그리고 합성물질의 중간물로 쓰이며 미생물에도 독성이 있다.<sup>4</sup>

페놀 및 그 유도체들의 정량은 농축 후 유도체화하여 HPLC<sup>5,6</sup>로 분리하고 UV-Vis 분광광도검출기의 540 nm의 파장을 이용하여 검출하거나 전기영동법으로 분리 및 정량하는 논문이 분석화학전문학술지에 발표되었음을 볼 수 있다.<sup>5-9</sup> 유도체화하여 UV/Vis 분광광도법에 의해 페놀을 정량하는 방법에서 유도체화에 사용된 화합물은 4-아미노안티피린 (4AAP)<sup>9-11</sup>과 3-메틸-2-벤조티아졸린하이드라존 (MBTH)<sup>7,8</sup> 등이다. 4AAP나 MBTH는 파라위치가 비어있는 페놀에 산화제를 가하고 유도체화한 다음 가시광선 영역 (500-700 nm)에서 페놀을 정량하는데 이용하는 제한된 방법이다. 한편, 페놀의 나

이트로소화는 페놀을 오르토, 메타, 파라 위치에 유도체화시켜 발색 및 정량하는 방법으로 소개<sup>8</sup>되었으나 이 방법은 산화제를 첨가하지 않아도 유도체화가 잘 진행되는 간단한 방법이다. 유도체화하고 액성을 염기성으로 하면 400 nm에서 거의 모든 페놀들의  $\lambda_{\text{max}}$ 가 나타나 페놀의 분리 및 정량에 유용하다고 생각되었다.

본 연구에서는 아질산나트륨을 사용하여 POH 및 그 유도체 몇 종을 효과적으로 나이트로소화시키는 조건을 발견하였다. 페놀이 나이트로소화되었을 때 최대흡광장 ( $\lambda_{\text{max}}$ )은 장파장으로 이동하고 각각의  $\lambda_{\text{max}}$ 에서의 흡광도 (A)는 크게 증가하였다. 본 연구의 목적은 같은 액성에서 합성된 나이트로소페놀 (POHNO)들과 나이트로소화 되지 않은 페놀들이 공통으로 나타내는 최대흡광파장을 발견하여 이 파장에서 합성시 과량으로 가하여 준  $\text{NO}_2^-$ 의 방해 없이 모세관-고성능액체크로마토그래피 (Capillary- HPLC)에 의하여 이들 페놀들을 예민한 감도로 분리 및 정량하고, 환경분석에서 중요시하는 전체 페놀 (total phenol)<sup>7</sup>을 정량하는 기본자료를 제공하려는 것이다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기

산성과 염기성에서 페놀과 그 유도체를 자체, 나이트로소화된 페놀들의 UV/Vis 스펙트럼의 측정에는 피제너럴사 (P. General Co. Germany) TU-1800 자외선-가시선 분광광도계 (UV/Vis Spectrophotometer)를 사용하였

다. 뱃치법에 의한 폐놀들의 나이트로소화 최적 합성조건을 발견하기 위하여 반응용액 중 HCl 농도와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도 변화, 반응시간과 반응온도 변화에 의한 나이트로소페놀 생성량 및 그에 따른 방해현상을 관찰할 때 이 분광광도계에 의하여 반응용액의 최대흡광파장 ( $\lambda_{\max}$ )과 흡광도 (A)를 측정하였다.

온도 변화에 의한 나이트로소페놀 생성에서 온도를 일정하게 유지하는 데 사용한 수조는 뷔히사(Büchi, Co. Germany) 모델 B480 이었다.

한편, POH 및 그 유도체들로부터 나이트로소페놀이 합성되었는지의 확인은 모세관-고성능액체크로마토그래프(Capillary-HPLC)<sup>6,12</sup>에 반응용액을 소량(100 nL) 주입하여 얻어지는 크로마토그램 봉우리의 머무름시간( $t_R$ )을 반응액의 각 성분 화합물의 용액을 주입하여 얻은  $t_R$ 과 비교하여 판단하였는데 이 때 사용한 Capillary-HPLC는 본 연구자의 전 연구결과물들<sup>6,12</sup>에 자세히 설명되어 있다.

## 2.2. 시 약 (Chemical)

POH과 그 유도체들, 아질산나트륨, MeCN, 염산, NaOH, 트리스(tris), 아세트산 나트륨 등의 시약은 미국 알드리치사(Aldrich Chemical Co. U.S.A.) 또는 일본 도쿄 카자이사(Tokyo Kasai Chemical Co., Japan)의 1급 내지 특급 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

증류수는 뷔히-폰타베이퍼(Büchi-Fontavapour)사 모델 M210 증류수기로 수돗물을 1차 증류하고, 이것을 워터스사 밀리큐 초순수장치(Milli-Q Pure water System, Waters Co., U.S.A)를 통과시켜 사용하였다.

POH과 그 유도체들의 이름과 그것들의 이 논문에서의 표기를 다음과 같이 하였다.

Phenol (POH), 2-chlorophenol (2ClPOH),  
2-nitrophenol (2NPOH), 4-nitrophenol (4NPOH),  
2,4-dinitrophenol (24diNPOH),  
2,4-dichlorophenol (24diClPOH),  
4-chloro-3-methylphenol (4Cl3MPOH),  
2,4-dimethylphenol (24diMPOH),  
2,4,6-trichlorophenol (246triClPOH),  
2-methyl-4,6-dinitrophenol (2M46diNPOH),  
pentachlorophenol (pentaClPOH).

## 2.3. 실험방법

POH 및 그 유도체 각각을  $5.0 \times 10^{-3}$  M이 되게 50% (v/v) 아세토나이트릴(MeCN) 용액에 녹여 준비하고, 저장용액으로 하였다.

나이트로소페놀(POHNO) 생성에 대한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도의 영향을 관찰하여 POHNO 생성의 최적 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도를 결정하기 위하여는 몇 개의 50 mL 메스플라스크에 POH 저장용액 0.5 mL, 2.0 M HCl용액 10.0 mL, 그리고 1.0 M NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 용액을 0.025 mL로부터 10.0 mL까지 넣고, 표선까지 증류수로 묽혔다. 이들 용액을 가열용 테플론 플라스크로 옮기고, 이들을 충분한 시간(6 시간 정도) 80 °C 수조의 물에 담고 가끔 흔들어 반응시켰다. 그리고 수조로부터 그들 플라스크들을 꺼내어 냉각시켰다. 냉각시킨 내용물에서 12.5 mL 씩 두 번 취하여 2 개의 25 mL 메스플라스크 에 넣고, 한 플라스크는 증류수로 표선까지 묽히고(산성용액), 또 한 플라스크는 0.80 M NaOH 수용액으로 표선까지 채웠다(염기성 용액). 이들을 잘 섞은 후 UV/Vis 분광광도계로 250~450 nm 범위에서 스펙트럼을 측정하였다. 이들 용액의 UV/Vis 스펙트럼의  $\lambda_{\max}$ 와 A값으로부터 POHNO 생성에 대한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 최적 농도를 결정하였다. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>봉우리와 POHNO의 봉우리가 중첩됨으로써 POHNO의 생성이 불확실하여 질 때의 확인은 Capillary-HPLC<sup>12</sup>로 하였다.

나이트로소페놀 생성에서 HCl 농도 변화의 영향은 위와 같은 방법으로 용액을 준비하였으나 단지 반응용액 중 POH 농도는  $5.0 \times 10^{-5}$  M, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도는  $2.0 \times 10^{-3}$  M, 그리고 HCl 농도가 0.004 ~ 0.40 M이 되게 하고, 위 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도 변화과정과 같이 80 °C에서 6시간 반응시키고, 이 용액 12.5 mL와 0.80 M NaOH 수용액 12.5 mL를 섞어서 염기성으로 만든 다음, 250 ~ 450 nm 범위에서 흡광도 A를 측정하고 스펙트럼을 관찰하였다.

온도변화의 영향은 몇 개의 50 mL 플라스크에  $5.0 \times 10^{-5}$  M POH,  $2.0 \times 10^{-3}$  M NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0.20 M HCl 용액이 되게 넣는다. 이들 내용물을 앞에서와 같이 테플론 플라스크로 옮기고, 온도 20 ~ 90 °C 범위에서 수조의 온도를 올리면서 몇 구간의 온도에서 3 시간씩 반응시키고, 반응시킨 플라스크를 꺼내어 냉각시킨 다음 위에서와 같이 이 용액 12.5 mL와 0.80 M NaOH수용액 12.5 mL를 섞은 염기성 용액을 250 ~ 450 nm 범위에서 A를 측정하여 영향을 판단하였다.

시간변화의 효과는 위의 온도 변화 효과 관찰시의 반응 용액과 같은 용액들 몇 개를 80 °C의 수조에 넣

는 순간부터 10분으로부터 5시간까지 적당한 반응시간이 되었을 때 수조로부터 꺼내어 식히고, 이 반응액 12.5 mL 와 0.80 M의 NaOH용액 12.5 mL를 혼합하고 250~450 nm 범위에서의 스펙트럼으로부터 최적반응시간을 판단하였다. 이들로부터 발견한 최적조건을 나머지 10종 POH 유도체들의 니트로소화 반응에도 적용하였다.

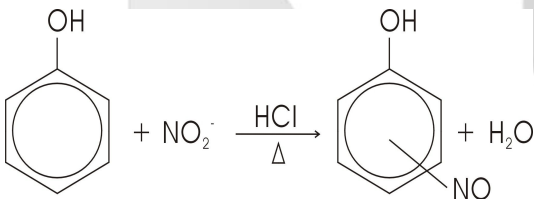
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. POH의 니트로소화

##### 3.1.1. 온도와 시간, 그리고 염산 농도의 영향

페놀 및 그 유도체들은 그 종류가 대단히 많다. 본 연구에서는 이들 중 미국 환경청에서 상위 환경오염물질로 분류한 11종의 페놀 (Table.1참조)들만 시료로 선택하였다. 또한 니트로소화에 미치는 여러 가지 영향은 POH만을 시료로하여 실험하였다.

HCl 산성에서 POH과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 반응하면 다음과 같이 니트로소페놀 (POHNO)이 생성된다.



이 반응에서 니트로소기 (NO)는 우선 파라위치에 결합되는 것으로 알려졌다.<sup>8</sup> 본 연구에서는 페놀의 농도를  $5.0 \times 10^{-5}$  M, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도는  $2.0 \times 10^{-3}$  M, 그리고 HCl 농도는 0.20 M로 고정하고 온도변화의 영향을 관찰하였다.

산성에서 UV/Vis 스펙트럼을 측정할 때는 반응시킨 용액을 증류수로 2배 묽혀 측정하였고, 염기성에서는 0.80 M NaOH 수용액으로 2배 묽힌 다음 측정하였다. 흡광도 A는 250~450 nm 파장범위에서 측정하였다.

POH의 니트로소화에 미치는 온도와 시간의 영향은 Fig. 1 (A)와 (B)로 나타내었다. Fig. 1 (A)에 나타낸 바와 같이 온도를 20 °C로부터 90 °C까지 반응시키면서 그 영향을 관찰하였다. 온도가 증가하면서 염기성 400 nm에서 측정할 경우 생성되는 POHNO의 A는 차츰 증가하다가 80 °C에서 최대가 된다. A가 크게 나타

난다는 것은 생성물의 농도가 증가됨을 나타내므로 80 °C에서 가장 잘 생성되는 것이다. 그러므로 이 후의 실험은 반응온도를 80 °C로 하고 니트로소화 반응을 진행하였다.

Fig. 1 (B)는 POH과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCl을 위와 같은 농도가 되게 섞은 용액 6 개를 준비하고 80 °C의 수조에 넣고, 반응시간을 10분으로부터 5시간까지의 범위에서 반응시키고, 위 염기성에서 측정된 것과 같은 방법으로 UV/Vis 분광광도계의 파장을 400 nm로 하고 A를 측정한 결과이다. 결과적으로 A가 크게 나타나서 그 시간 이후 용액의 A가 거의 일정하게 되는 것은 3시간이었다.

POHNO 생성에 대한 HCl 농도의 영향은 용액 중 POH 농도는  $5.0 \times 10^{-5}$  M, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도는  $2.0 \times 10^{-3}$  M, 그리고 HCl 농도를 0.050로부터 0.40 M 까지 변화시키면서 관찰하였을 때 이 농도 범위에서는 POHNO의 생성량에 변화가 없었다. 그러므로 그래프를 생략하였다. 결과적으로 POHNO의 최적생성조건은  $2.0 \times 10^{-3}$  M NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,  $5.0 \times 10^{-2} \sim 0.50$  M 범위의 HCl 농도, 80 °C, 그리고 3 시간의 반응시간임이었다.

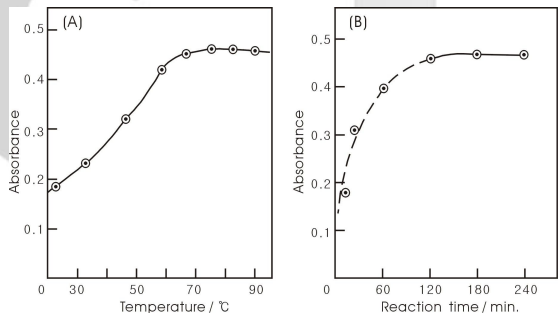


Fig. 1. The effect of temperature (°C) (A) and reaction time (min.) (B) on the nitrosation of phenol<sup>a)</sup>. a) A; Conc. of the reactants: [POH]:  $5.0 \times 10^{-5}$  M, [HCl]: 0.20 M, and [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]:  $2.0 \times 10^{-3}$  M, Reaction time: 3 hrs. Solutions of measurement; Reaction solutions were diluted by 2 times with 0.80 M NaOH,  $\lambda_{\max}$ : 400 nm, B; Concentration of reactant and  $\lambda_{\max}$  are same as A, Temperature: 80 °C.

##### 3.1.2. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도의 영향

POH의 니트로소화에 대한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도의 영향을 검토하기 위하여  $5.0 \times 10^{-5}$  M POH, 0.40 M HCl, 그리고 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도를  $5.0 \times 10^{-4} \sim 0.20$  M 범위로 변화시키면서 80

℃에서 3 시간 반응시키고 증류수로 2배 묽히거나(산성), 0.80 M NaOH 수용액으로 2배 묽힌 다음(염기성) 이들 용액의 A를 250 nm로부터 450 nm까지의 파장범위에서 측정하였다. 이렇게 측정된 스펙트럼을 Fig. 2로 나타내었다.

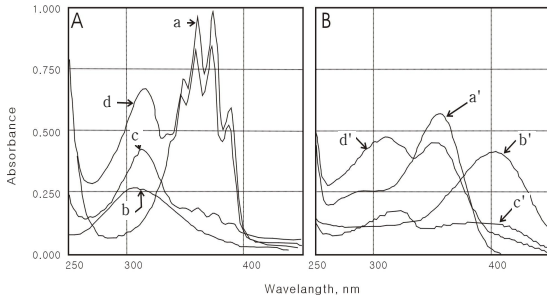


Fig. 2. UV-Visible spectra of nitrite itself and nitrosated phenol (POHNO) in 0.20 M HCl (A) and 0.20 M NaOH solution (B)<sup>a)</sup>. <sup>a)</sup>Conc. of reaction solutions;  $5.0 \times 10^{-5}$  M POH, 0.40 M HCl and various conc. of  $\text{NO}_2^-$ , Conc. of spectra measurements solutions: half conc. of the reaction solutions, Identification ; a and a': 0.025 M  $\text{NO}_2^-$  without POH, b & b':  $2.5 \times 10^{-4}$  M  $\text{NO}_2^-$ , c a & c': 0.005 M  $\text{NO}_2^-$ , d & d': 0.0500 M  $\text{NO}_2^-$ .

Fig. 2 (A)에서 POH의 나이트로소화된 생성물의 산성에서의  $\lambda_{\text{max}}$ 는 302 nm이다.  $\text{NO}_2^-$  농도가  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  M 범위에서는  $\lambda_{\text{max}}$ 가 302 nm에서 나타나고 A값은 0.260 ( $\epsilon = 1.07 \times 10^4$ )이다.  $\text{NO}_2^-$  농도가  $3.0 \times 10^{-3}$  M 이상이 되면 이 봉우리의  $\lambda_{\text{max}}$ 가 313 nm까지 장파장으로 이동하면서 355 nm부근에서 봉우리 4 개 (quartet)가 더 나타난다. 313 nm 부근에서의 봉우리는  $\text{NO}_2^-$ 의 봉우리이고, 355 nm에서의 봉우리 4 개는 아질산( $\text{HNO}_2$ )의 봉우리로 판단되었다. 이것은  $\text{NO}_2^-$  농도가 0.003 M 이하일 경우 POHNO이 생성되고, 많을 때는 과량(excess)의  $\text{NO}_2^-$ 와  $\text{HNO}_2$ 의 봉우리가 증가되면서 이들이 POHNO 생성을 방해하는 것으로 생각되었다. 왜냐하면 이들 용액을 염기성으로 만들고 스펙트럼을 측정할 때  $\text{NO}_2^-$  농도가  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  M 범위에서는 용액의  $\lambda_{\text{max}}$ 가 400 nm에서 나타나고 (Fig. 2 (B)) 0.003 M 이상, 예를 들어  $\text{NO}_2^-$  농도가 0.10 M에서 반응시킨 용액은 400 nm에서의 A가 감소되면서 (Fig. 2 (B)의 c') 310 nm와 355 nm에서 봉우리의 A는 증가한다 (Fig. 2 (B)의 d').

이러한 결과를 그래프로 나타낸 것이 Fig. 3이다. Fig. 3 (A)는 산성에서 POHNO,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$ 의  $\lambda_{\text{max}}$ 로 생각되는 302, 313, 355 nm (Quartet로 두 번째 봉우리)에서의 A의 변화를 나타내고, Fig. 3 (B)는 염기성에서 POHNO,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$ 의  $\lambda_{\text{max}}$ 로 생각되는 400, 313, 355 nm (singlet)에서의 A의 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 3 (A)에서  $5.0 \times 10^{-5}$  M POH, 0.20 M HCl수용액에서  $[\text{NO}_2^-]$ 를 증가시키면 302 nm에서의 봉우리는  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  M 범위에서는 A값이 0.398로 일정하다가 0.003 M 이상에서는 302 nm의 봉우리는 313 nm에서 나타나는 봉우리에 흡수되어 봉우리가 없어지고 313 nm와 355 nm 부근 봉우리 (quartet 중 두 번째 큰 봉우리)의 A값이 증가함을 나타냈고, Fig. 3 (B)에서 역시  $\text{NO}_2^-$  농도가 0.0005~0.002 M 범위에서는 400 nm (POHNO의  $\lambda_{\text{max}}$ )에서의 A값은 일정하다가 그 이상의 농도가 되면 A가 감소하고, 313 nm ( $\text{NO}_2^-$ 의  $\lambda_{\text{max}}$ )와 355 nm ( $\text{HNO}_2$ 에서의 A는 증가된다. 이 때 355 nm에서의 봉우리는 넓은 1 개의 봉우리로 나타난다.

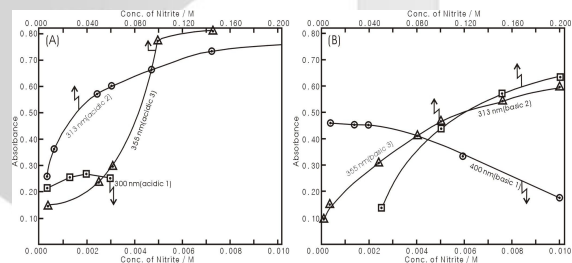


Fig. 3. The effect of nitrite concentration on the production of nitrosophenol in the solutions containing  $5.0 \times 10^{-5}$  M POH, 0.20 M HCl, and various conc. ( $5.0 \times 10^{-4} \sim 0.20$  M range) of  $\text{NO}_2^-$ .<sup>a)</sup> <sup>a)</sup>Condition of reaction and spectrum measurement; Reaction temperature: 80 ℃, Reaction time: 3 hrs, Signal intensities were measured at 302 nm, 313 nm, and 355 nm at acidic solution (A), and 313 nm, 355nm, and 400 nm at basic solution (B), Temperature of signal intensity measurement: 20 ℃.

또한 Capillary-HPLC에 의해 크로마토그램을 얻은 결과도 같다. (Fig. 4) 즉  $\text{NO}_2^-$  농도를 0.100 M로 하여  $5.0 \times 10^{-5}$  M POH을 나이트로소화 반응시킨 용액의 Capillary-HPLC에서의 머무름 시간 ( $t_R$ ) 6.0 min.에 나타나는 봉우리 높이는 0.002 M로 하여 생성된 것 (Fig. 4

(A)와 (B))보다 대단히 작다. 또한 2CIPOH 수용액을 나이트로소화하여 Capillary-HPLC에 의한 크로마토그램을 얻었을 때도 같은 결과를 얻었다(Fig. 4 (C)와 (D)). 즉  $\text{NO}_2^-$  농도가 0.10 M일 때는 POHNO과 2클로로나이트로소페놀(2CIPOHNO)의 생성이 진한 농도의  $\text{NO}_2^-$ 에 의해 방해되고, 0.002 M일 때 잘 생성됨이 증명된 것이다.

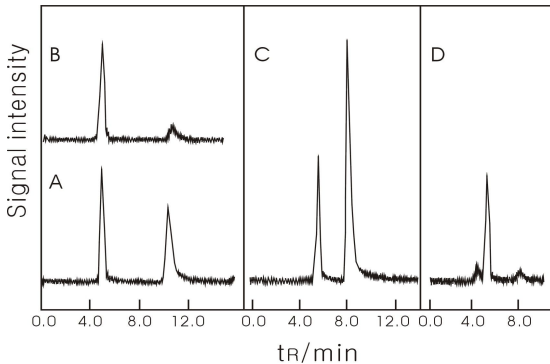


Fig. 4. Capillary-HPLC chromatograms of nitrosated phenol (POHNO) and 2-chlorophenol (2CIPOHNO) with using 25% (v/v) MeCN (pH 8.0) as a mobile phase<sup>a)</sup>. <sup>a)</sup>POHNO (or 2CIPOHNO) were synthesized with  $5 \times 10^{-5}$  M POH (or 2CIPOH), 0.20 M HCl, and two different conc. of  $\text{NO}_2^-$  [0.002 M (A & C) and 0.10 M (B & D)], Column: Hypersil C<sub>18</sub> (300  $\mu\text{m}$  (i.d.) $\times$ 15 cm (length)), Wavelength of detector: 400 nm.

$\text{NO}_2^-$  농도가  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  M 범위에서 반응시킨 것은 pH 8.0에서  $\lambda_{\text{max}}$ 가 400 nm에서 나타나고  $\epsilon$  값이 18,800이다. 그러므로  $\text{NO}_2^-$  농도가 0.002 M일 때를 POH 및 그 유도체들의 나이트로소화 반응 최적조건으로 하여 이후의 실험을 수행하였다.

Table 1에서 나이트로소화 반응을 받는 POH의 유도체들은 POH, 2CIPOH, 24diCIPOH, 4Cl3MPOH, 24diMOH, 그리고 소량의 2NPOH (Fig. 5)이었다. 산성과 염기성에서 나이트로소화 되지 않은 것과 나이트로소화 된 것의  $\lambda_{\text{max}}$ 와  $\epsilon$ 이 비슷하면 반응이 진행되지 않은 것이고, 완전히 다르다면 반응이 진행된 것이다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 Cl이 3개와 5개 결합된 24triCIPOH과 pentaCIPOH은 나이트로소화 반응이 진행되지 않았으며,  $\text{NO}_2$ 기가 결합된 POH 유도체들의 대부분(4NPOH, 24diNPOH, 2M46diNPOH)도 반응이 진행되지 않았다. 단

지 2NPOH은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 약간의 반응이 진행된 것을 Capillary-HPLC에 의하여 확인할 수 있었다.

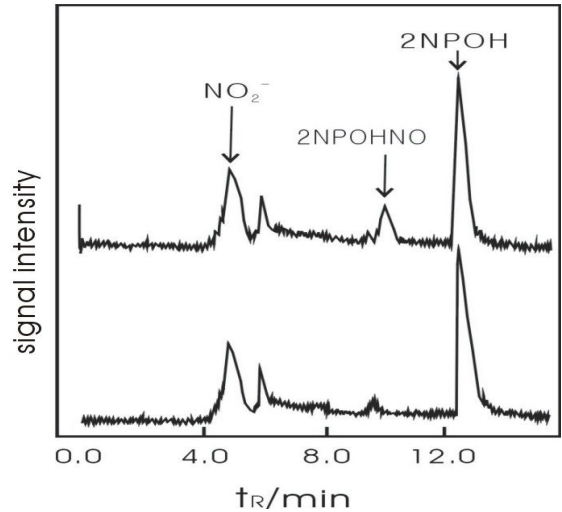


Fig. 5. Capillary-HPLC chromatograms of 2NPOH itself and nitrosated 2NPOH (2NPOHNO) by using 45% (v/v) MeCN solution (pH 5.0) as mobile phase<sup>a)</sup>. <sup>a)</sup>Column was same as that in the Fig. 4, Reaction conc.;  $5.0 \times 10^{-5}$  M 2NPOH,  $2.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{NO}_2^-$ , and 0.20 M HCl, Conc. of signal intensity measurement solution;  $2.5 \times 10^{-5}$  M 2NPOH, a small conc. of 2NPOHNO,  $\approx 1.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{NO}_2^-$ ,  $\approx 0.10$  M HCl, Wavelength of detector: 300 nm.

### 3.2. POH 및 그 유도체들, 그리고 나이트로소화된 POH 및 그 유도체들의 $\lambda_{\text{max}}$ 와 $\epsilon$

Table.1 에 페놀류 11종의 산성과 염기성에서의 POH 및 그도체들, 그리고 나이트로소화된 POH 및 그 유도체들의  $\lambda_{\text{max}}$ 와  $\epsilon$  값을 측정하여 나타내었다. 페놀과 그 유도체들의  $\lambda_{\text{max}}$ 와  $\epsilon$ 은 산성에서 염기성으로 액성이 변화할 때 장파장으로 이동하였으며  $\epsilon$ 도 증가하였다. 이들을 나이트로소화시킨 것은 산성에서 염기성으로 액성이 변화할 때  $\lambda_{\text{max}}$ 가 더욱 장파장으로 이동하였으며  $\epsilon$ 은 4배 이상 증가하였다.

페놀류 11종은 나이트로소화 반응을 받는 것과 받지 않는 것으로 분류할 수 있었음은 앞에서 설명하였다. 벤젠 고리에 결합된 OH기와  $\text{CH}_3$ 기는 오르토-파라 지시기이고, 고리를 활성화한다. 그러나 할로젠은 오르토-파라 지시기이나 고리를 크게 활성화시키지는 못한다. 한편,  $\text{NO}_2$

Table 1. Analytical wavelength,  $\lambda_{\max}$  (nm) and molar absorptivity,  $\epsilon$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ ) values of POH, its derivatives, and their nitrosation products at acidic and basic solution<sup>a)</sup>

| Phenol and its derivatives | Compound itself <sup>a)</sup> |            |                  |            | Nitrosation product <sup>b)</sup> |            |                  |            |
|----------------------------|-------------------------------|------------|------------------|------------|-----------------------------------|------------|------------------|------------|
|                            | Acidic                        |            | Basic            |            | Acidic                            |            | Basic            |            |
|                            | $\lambda_{\max}$              | $\epsilon$ | $\lambda_{\max}$ | $\epsilon$ | $\lambda_{\max}$                  | $\epsilon$ | $\lambda_{\max}$ | $\epsilon$ |
| POH                        | 270                           | 1,320      | 287              | 2,280      | 302                               | 10,700     | 400              | 18,800     |
| 2CIPOH                     | 278                           | 3,600      | 294              | 3,640      | 309                               | 7,960      | 407              | 12,640     |
| 2NPOH                      | 349                           | 1,520      | 421              | 4,480      | 346                               | 2,840      | 421              | 4,640      |
| 4NPOH                      | 319                           | 5,680      | 401              | 10,600     | 317                               | 6,320      | 401              | 9,160      |
| 24diCIPOH                  | 284                           | 2,000      | 306              | 3,440      | 359                               | 3,040      | 429              | 4,000      |
| 24diNPOH                   | 298                           | 8,920      | 389              | 10,200     | 289                               | 7,880      | 391              | 8,540      |
| 4Cl3MPOH                   | 280                           | 1,440      | 298              | 2,320      | 388                               | 3,960      | 427              | 3,080      |
| 24diMPOH                   | 276                           | 2,320      | 297              | 3,520      | 372                               | 1,600      | 445              | 6,840      |
| 246triCIPOH                | 293                           | 1,720      | 312              | 4,520      | 283                               | 2,680      | 314              | 5,760      |
| 2M46diNPOH                 | 271                           | 13,400     | 421              | 10,200     | 271                               | 13,040     | 421              | 10,480     |
| pentaCIPOH                 | 302                           | 4,160      | 320              | 11,440     | 302                               | 4,160      | 320              | 11,500     |

<sup>a)</sup>Conc. of measuring solution; Conc. of POH and its derivatives:  $2.5 \times 10^{-5}$  M, Acidic solution: 0.20 M HCl, Basic solution: 0.20 M NaOH, <sup>b)</sup>Reaction condition; Conc. of reactants at nitrosation reaction: POH and its derivatives:  $5.0 \times 10^{-5}$  M, HCl: 0.40 M,  $\text{NO}_2$ : 0.002 M, Reaction temperature: 80 °C, Reaction time: 3 hrs., Measuring concentration : Reactant solutions were diluted with distilled water (acidic) or 0.80 M NaOH by 2 times.

기는 메타 지시기이고 고리를 비활성화시킨다. 그 결과로 벤젠고리에 Cl과 메틸기가 있는 POH 유도체들은 나이트로소화 반응이 비교적 잘 진행되고  $\text{NO}_2$ 기가 있는 유도체는 잘 진행되지 않는 것으로 생각되었다.

11종의 상위 환경오염페놀 중 나이트로소화를 받는 페놀은 POH, 2CIPOH, 24diCIPOH, 24diMPOH, 4Cl3MPOH 과 소량의 2NPOH이었다. 산성이고  $\lambda_{\max}$  300 nm에서의  $\epsilon$  값보다 염기성이고  $\lambda_{\max}$  400 nm에서의  $\epsilon$ 값이 1.5~2.0배 정도 큰 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

미국환경청 수질오염 물질로 우선분류 되어있는 페놀과 그 유도체 11종을 염산 산성용액에서 나이트로소화 하였다. 나이트로소화의 최적조건을 POH용액에 아질산 이온의 농도, 온도, 염산의 농도를 변화하면서 발견하였다.

HCl의 농도 변화에 대한 페놀의 나이트로소화에서 페놀의 농도가  $5.0 \times 10^{-5}$  M HCl의 농도는 0.05 M 농도 이상일 때 일정하게 나이트로소화 되었다. 반응시간은 3시간 이상에서, 반응온도는 80 °C 이상에서 POHNO 생성량이 최대로 되었다. 아질산 이온의 농도는  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  M 범위일 때 일정량의 나이트로소페놀이 생성되었다. 만약 이 농도 이상으로 증가할 때 이 이온과  $\text{HNO}_2$ 가 페놀의 나이트로소화를 방해하는 것으로 생각되었다. POHNO의  $\lambda_{\max}$ 는 산성에서는 300 nm, 염기성에서는 400 nm였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 충북대학교 학술연구 지원 사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. (This study was supported by a grant from Chungbuk National University in 2004).

#### 참고 문헌

1. U.S.E.P.A. "Sampling and Analysis Procedures for Screening of Industrial Effluents for Priority Phenols", Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, 1977.
2. P.A. Realini, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 124(1961).
3. A.H. Nielson, A.S. Alland, P.A. Hynning, and M. Rembergen, *J. Chromatogr. A*, **719**, 105-116(1996).

4. A.G. Huergen and R. Shuster, *LC-GC Intl.* **4**, 40(1991).
5. D. Martine, E. Pocrull, R. M. Marcé, F. Borrull, and M. Callul, *Chromatographia*, **43**, 619-624(1996).
6. Y. Chung, and K. Lee, *Microchem. J.*, **69**, 143-152(2001).
7. C. Zhao, J. Song, and J. Zhang, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**(3), 498-504(2002).
8. E.F. Mohler, Jr. and L.N. Jacob, *Anal. Chem.* **29**, 1369-1375(1957).
9. M. McEnerg, A. Tsn, J.D. Glennon, J. Aldenman, J. Patlenson, and S.C. O'Mathuna, *Analyst*, **125**, 25-27(2000).
10. W. Frenzel, and J. Oleksy-Frengel, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 253-259(1992).
11. H.O. Friested, D.E. Ott, and F.A. Gumthen, *Anal. Chem.*, **41**, 1750-1754(1969).
12. Y. Chung and W. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**(12), 1781-1784(2003).

K C I