

## 그라펜고상마이크로추출제에 의한 몇가지 다환식방향족탄화수소의 정량

최영아, 고승철

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리는 우리 나라에 공해가 없다고 하여 여기에 만족하지 말고 환경보호사업을 더욱 강화하여야 합니다.》(《김일성전집》 제83권 290페이지)

고상마이크로추출은 시료채취와 추출농축, 시료주입이 하나로 일체화된 시료전처리 기술로서 유기용매를 전혀 사용하지 않으면서도 시료소비량이 적고 조작이 간편하므로 환경시료분석에 널리 이용되고있다.[1, 2] 여기서 기본은 분석성분에 대하여 선택성이 좋은 추출제를 개발하는것이다. 한편 탄소나노재료의 하나인 그라펜은 비표면적이 매우 크고 방향족화합물에 대한 선택성이 높은것으로 하여 시료전처리에 널리 이용되고있다.[3, 4]

이로부터 우리는 환경시료속에 미량으로 존재하는 독성 및 발암성물질인 다환식방향족탄화수소들(PAHs)을 분석하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

장치로는 기체크로마토그래프(《GC 5890N》), 모세관분리탑(《KJ-1》, 30m×0.32mm, 0.33 $\mu$ m, 디메틸폴리실록산), 자석교반기, 초음파진탕기(《KQ 218》), 추출병(10mL), 고상마이크로추출주사기를, 시약으로는 그라펜, 분석순의 테트라에톡시실란, 말단히드록실폴리디메틸실록산, 트리플루오로초산(95%), 디메틸포름아미드, 아세톤, 인덴, 나프탈린, 디페닐, 아세나프렌, 플루오렌, 페난트렌을 이용하였다.

#### 1) 그라펜고상마이크로추출제의 제조

불수강선의 전처리 직경이 100 $\mu$ m인 불수강선을 2~3cm의 길이로 잘라내고 아세톤에 3h동안 잠근다. 다음 1mol/L NaOH에 다시 1h동안 잠그고 탈이온수로 표면을 깨끗이 세척한다. 다시 0.1mol/L HCl용액에 30min동안 잠그어 겉면에 남아있는 NaOH를 제거한다. 탈이온수로 세척하고 방온도에서 말리운다.

줄-겔용액제조와 그라펜의 피복 줄-겔용액은 선행연구[1]의 방법대로 제조하였다. 1.5mL의 수지시험관에 2mg의 그라펜을 넣고 100 $\mu$ L의 디메틸포름아미드를 첨가하여 현탁시킨다. 여기에 테트라에톡시실란 350 $\mu$ L, 말단히드록실폴리디메틸실록산 50 $\mu$ L를 첨가하고 20min동안 초음파진탕한다. 트리플루오로초산(물 5% 첨가) 50 $\mu$ L를 위의 혼합용액에 첨가하고 다시 5min동안 초음파진탕한다. 시험관의 마개를 막은 후 방온도에서 10h동안 놓아두면 용액은 점성을 가지게 된다.

처리한 불수강선을 줄-겔용액에 수직으로 잠그고 5min정도 놓아둔다. 이때 불수강선 위에 얇은 줄-겔피복층이 생긴다. 이것을 반복하여 두께가 30 $\mu$ m정도 되게 한다. 다음

이것을 그라펜분말속에 넣는다. 이렇게 하면 불수강선겔면에 그라펜이 입혀진다. 그라펜층의 두께가 적합하게 될 때까지 몇차례 반복한다.

그라펜피복층의 활성화와 그라펜이 피복된 불수강선을 건조로에 넣고 방온도에서 24h동안 건조시킨다. 다음 고상마이크로추출주사기에 설치하고 기체크로마토그래프시료주입구에서 질소기체를 통과시키면서 8h동안 활성화한다. 이때 온도를 60℃로부터 250℃까지 서서히 올린다. 활성화를 끝낸 후 꺼내서 방온도까지 식힌다. 활성화한 다음에 측정된 그라펜피복층의 두께는 약 60 $\mu\text{m}$ 이다. 이것을 데시케터에 보관한다.

## 2) 기체크로마토그래프분리조건

모세관분리탑 《KJ-1》(30m $\times$ 0.32mm, 0.33 $\mu\text{m}$ , 디메틸폴리실록산), 수송기체(질소)류량 1.0mL/min, 탑온도 80℃, 시료주입구온도 250℃, 수소불꽃이온화검출기(검출기온도 250℃), 수소류량 30mL/min, 공기류량 300mL/min, 시료분할비 30 : 1.

## 3) 표준용액제조

인덴과 나프탈린, 디페닐, 아세나프렌, 플루오렌, 페난트렌을 각각 0.01g씩 0.1mg의 정확도로 저울질하여 10mL 눈금플라스크에 넣고 아세톤으로 눈금을 맞춘 다음 잘 흔들어 혼합표준용액을 만든다.

## 4) 그라펜고상마이크로추출방법

먼저 그라펜이 피복된 불수강선을 설치한 고상마이크로주사기를 기체크로마토그래프시료주입구에 끼워넣고 추출제를 로출시켜 250℃에서 활성화시킨다. 추출병에 시료용액 5mL를 넣고 NaCl을 일정한 량 첨가한다. 자석교반자를 용액에 넣고 마개로 병을 밀폐시킨 다음 고상마이크로추출주사기를 꽂고 추출제를 로출시킨다. 일정한 온도에서 일정한 시간동안 추출을 진행한 후 추출제를 직접 기체크로마토그래프시료주입구에 넣고 가열탈착시켜 크로마토그래프분석을 진행한다.

# 실험결과 및 해석

## 1) 합리적인 추출 및 탈착조건선택

추출온도 고상마이크로추출에서 추출온도는 매우 중요한 인자이다. 그것은 온도가 추출속도와 평형에 영향을 미치기때문이다.

추출시간을 50min으로 하고 추출온도에 따르는 PAHs의 봉우리면적변화를 관찰하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 추출온도에 따라 봉우리면적이 증가하다가 60℃이상부터 감소하기 시작한다. 그것은 온도가 높아질수록 확산계수가 커지면서 추출량이 증가하다가 60℃이상에서는 추출제와 용액 사이에서 시료성분들의 분포계수가 작아지면서 추출량이 감소하는것과 관련된다. 따라서 합리적인 추출온도를 60℃로 정하였다.

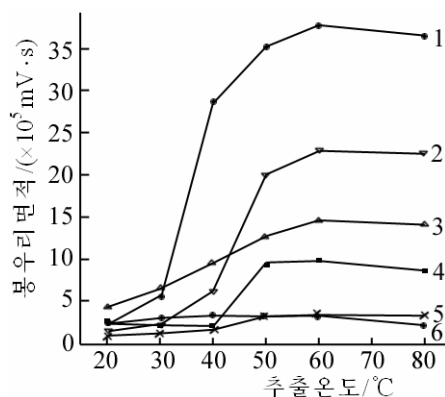


그림 1. 추출온도에 따르는 PAHs의 봉우리면적변화

1-페난트렌, 2-플루오렌, 3-디페닐, 4-나프탈린, 5-아세나프렌, 6-인덴

추출시간 추출온도를 60°C로 하고 추출시간을 변화시키면서 추출시간에 따르는 추출특성변화를 관찰하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 추출시간이 길어짐에 따라 추출량이 증가하다가 40min 이후에는 변화가 나타나지 않는다. 이것은 추출제와 시료용액사이에서 벤졸계화합물들이 추출평형에 도달하였다는것을 보여준다.

따라서 추출시간을 50min으로 정하였다.

염효과 시료용액에 무기염을 첨가하여 수용액의 이온세기를 크게 하면 시료물질들의 용해도가 작아지면서 기체상으로 많이 넘어가게 되므로 추출량이 증가하게 된다.

시료용액에 NaCl을 첨가하면서 추출특성변화를 관찰해본 결과 NaCl첨가량이 늘어남에 따라 추출량이 늘어난다.

그러므로 NaCl의 수용액에서의 용해도를 고려하여 첨가량을 30%로 하였다.

탈착온도 추출제에 추출된 분석성분들을 시료주입구에서 완전히 탈착시키자면 탈착온도를 정확히 설정하여야 한다. 200°C부터 320°C까지 온도를 변화시키면서 그것에 따르는 시료성분들의 봉우리면적변화를 관찰하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 추출량이 점차 늘어나다가 280°C부터는 거의 변화가 없다. 이것은 추출성분이 완전히 탈착되었다는것을 보여준다.

그러므로 합리적인 탈착온도를 300°C로 정하였다.

탈착시간 추출제에 추출된 분석성분을 완전히 탈착시키는데서 탈착시간을 바로 정하는것도 중요하다.

우의 조건으로 추출조건을 설정하고 탈착시간에 따르는 PAHs의 봉우리면적변화를 관찰한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 5min이 지나서부터는 봉우리면적변화가 나타나지 않는다. 그것은 시료성분이 완전히 탈착되었다는것을 보여준다.

결과 PAHs화합물들에 대한 합리적인 추출조건은 추출온도 60°C, 추출시간 50min, NaCl첨가량 30%, 탈착온도 300°C, 탈착시간 7min이다.

우와 같은 조건에서 추출하여 얻은 크로마토그램은 그림 5와 같다.

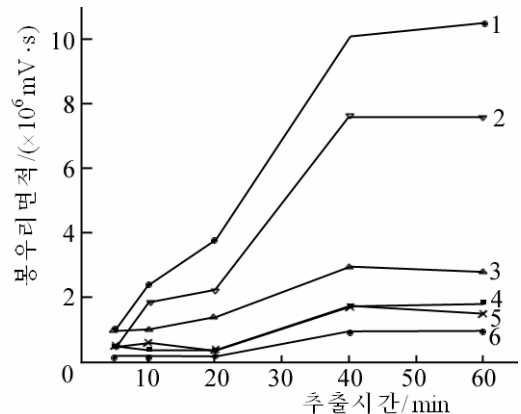


그림 2. 추출시간에 따르는 PAHs의 봉우리면적변화  
1-6은 그림 1에서와 같음

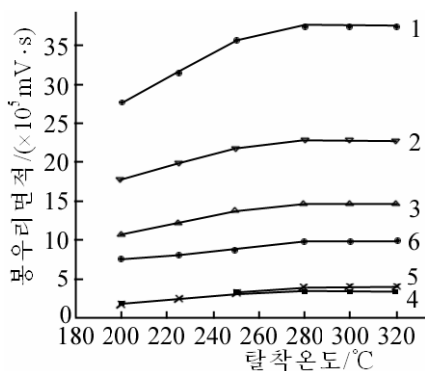


그림 3. 탈착온도에 따르는 PAHs의 봉우리면적변화  
1-6은 그림 1에서와 같음

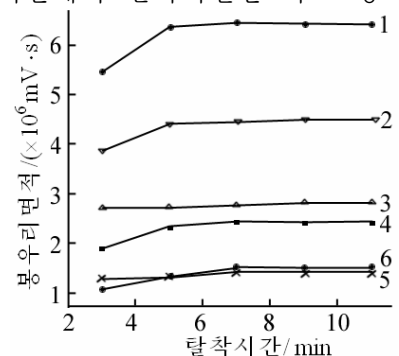


그림 4. 탈착시간에 따르는 PAHs의 봉우리면적변화  
1-6은 그림 1에서와 같음

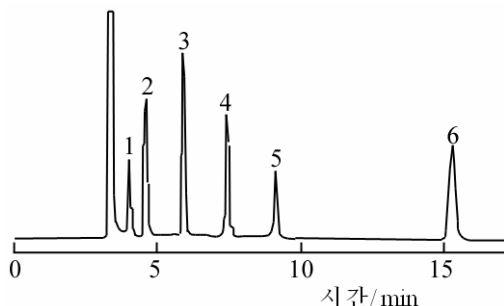


그림 5. 고상마이크로추출한 PAHs에 대한  
기체크로마토그램  
1—인덴, 2—나프탈린, 3—디페닐, 4—아세나프텐,  
5—플루오렌, 6—페난트렌

## 2) 검출한계와 선형범위

우와 같은 추출 및 탈착조건에서 방법  
의 검출한계와 선형범위를 결정하였다.(표  
1) 검출한계는 잡음신호의 3배 되는 농도로  
정하였다.

## 3) 대상물분석

확립한 방법을 리용하여 물시료속에서  
몇가지 다환식방향족탄화수소를 정량하였  
다.(표 2) 물시료에 PAHs표준용액을  $1.0\mu\text{g/L}$   
되게 첨가하고 회수율을 결정하였다.

표 1. 몇가지 다환식방향족탄화수소의 검출한계 및 선형범위

No.	화합물	검출한계 $/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	선형범위 $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	상관결수
1	인덴	20.4	$0.10-1\ 000$	0.996 3
2	나프탈린	5.5	$0.10-1\ 000$	0.999 3
3	디페닐	3.2	$0.10-1\ 000$	0.998 7
4	아세나프텐	8.6	$0.10-1\ 000$	0.997 1
5	플루오렌	22.2	$0.10-1\ 000$	0.995 3
6	페난트렌	10.0	$0.20-1\ 000$	0.993 7

표 2. 물시료속의 몇가지 다환식방향족탄화수소의 분석결과

화합물	분석값 $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	첨가량 $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	회수율 /%	변동결수 /%
인덴	—	1.00	85.3	7.9
나프탈린	0.162	1.00	97.6	5.4
디페닐	—	1.00	90.4	8.4
아세나프텐	—	1.00	100.2	8.9
플루오렌	0.207	1.00	98.3	6.7
페난트렌	0.267	1.00	95.6	7.3

## 맺 는 말

다른 흡착제들에 비하여 비표면적이 매우 크고 방향족화합물에 대하여 선택성이 높  
은 그래펜을 불수강선에 피복하는 고상마이크로추출제의 제조방법과 합리적인 추출방법  
을 확립하였다.

고상마이크로추출에 의한 다환식방향족탄화수소들의 검출한계는  $3.2\sim 20.4\text{ng/L}$ 이며  
선형범위가 넓고 선형성도 좋다. 이때 회수율은  $85.3\sim 100.2\%$ 이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 고승철 등; 분석, 1, 7, 주체107(2018).
- [2] Yan Bo Luo et al.; J. Chromatogr., A 1268, 9, 2012.
- [3] Xiudan Hou et al.; Analyst, 140, 6727, 2015.
- [4] Yu Li et al.; J. Chromatogr., A 1395, 23, 2015.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

## **Determination of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using the Graphene Solid Phase Microextraction Coating**

*Choe Yong A, Ko Sung Chol*

We prepared the solid phase microextraction coating by covering stainless steel line with graphene, which has higher specific surface area over other absorbents and a good selectivity to the aromatic compounds and established the reasonable extraction method. The detection limit of polycyclic aromatic hydrocarbons by solid phase microextraction is 3.2~20.4ng/L, the linear range is wide and the linearity is good. The recovery percent is 85.3~100.2%.

Key words : solid phase microextraction, graphene, polycyclic aromatic hydrocarbon