

활성다벽탄소나노관을 리용하는 고상추출법에 의한 환경시료중 Cr(VI)의 분리정량

리춘길, 이성춘

Cr(III)는 인체에 필요한 미량원소이지만 Cr(VI)는 독성원소인것으로 하여 이것을 정확히 분리정량하는것은 중금속이온에 의한 독성평가에서 매우 중요한 문제로 나선다.[2, 3]

Cr(VI)의 분리정량에 대한 연구에서는 Cr(VI)와 특이적으로 결합하는 선택시약들을 리용하는 고상추출법이 많이 연구되었다.[1, 4, 5]

우리는 활성다벽탄소나노관(MWCNTs-COOH)을 리용하여 선택시약이 없이 고상추출 원자흡광분석법(SPE-AAS)으로 환경시료속에서 Cr(VI)를 효과적으로 분리정량하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 원자흡광분광기(《Perkin Elmer 5100 PC》), 크롬구멍 음극등(《Perkin Elmer》), 초음파분산기(《KM-410L》), 전자분석천평(《AEG-120》)을, 시약으로는 1mg/mL 크롬표준용액, 에틸알콜(95%), 류산(98%), 2차중류수(18MΩ·m), 다벽탄소나노관(MWCNTs, $d=10\sim20\text{nm}$, $l=5\sim15\mu\text{m}$, 순도 97% 이상)을 리용하였다.

MWCNTs를 활성화하기 위하여 100mL 플라스크에 질산과 류산의 1:1(체적비) 혼산을 넣고 MWCNTs 3.00g을 평량하여 넣었다. 다음 초음파분산기(50℃)에서 8h 반응시켰다. 반응이 끝난 다음 2차중류수로 여러번 세척하고 60℃에서 24h 진공건조시켰다. 이때 다벽탄소나노관결면에는 많은 량의 카르복실기가 형성되게 된다.

MWCNTs-COOH에 의한 크롬의 흡착 및 탈착은 상온에서 진행하였다. 먼저 일정한 량의 시료를 취하여 pH를 맞추고 MWCNTs-COOH를 평량하여 첨가한다. 이것을 30r/min의 속도로 교반시키면서 크롬에 대한 고상추출을 진행한다. 다음 크롬을 흡착한 MWCNTs-COOH를 분리하고 탈착용매로 크롬을 탈착시켜 분석에 리용한다.

크롬의 원자흡광측정조건은 표 1과 같다.

표 1. 크롬의 원자흡광측정조건

파장/nm	357.9
실 틈너비/nm	0.7
등전류/mA	15
측정 시간/s	2
공기류량/(L·min ⁻¹)	1.0
아세틸렌류량/(L·min ⁻¹)	3.8

MWCNTs-COOH의 크롬흡착률은 최적 흡착pH에서 결정하였다. 흡착률은 다음식을 리용하여 계산하였다.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

여기서 R 는 흡착률(%), C_0 , C_t 는 크롬표준용액의 초기 및 흡착평형농도(mg/L)이다.

실험결과 및 고찰

pH의 영향 활성화된 다벽탄소나노관의 겉면에 존재하는 카르복실기는 용액의 pH에 따라 그 특성이 달라진다. 다시말하여 산성조건에서는 카르복실기 $-\text{COOH}$ 의 형태로 존재하며 염기성조건에서는 $-\text{COO}^-$ 의 형태로 존재한다. 또한 수용액에서 크롬종들의 존재형태도 pH의 영향을 받는다. 흡착제의량을 10mg, 크롬의 농도를 10mg/L로 고정시키고 pH를 2.0부터 10.0까지 변화시키면서 MWCNTs-COOH에 대한 크롬의 흡착률변화를 고찰하였다.(그림 1)

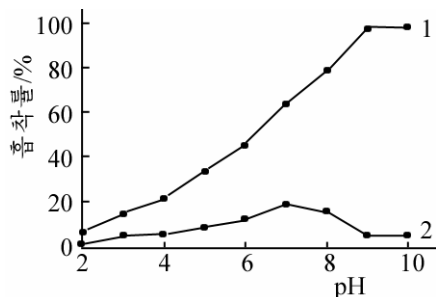


그림 1. pH에 따르는 크롬의 흡착률변화
1-Cr(III), 2-Cr(VI)

그림 1에서 보는바와 같이 Cr(VI)의 흡착률은 pH가 커짐에 따라 점차 커지다가 pH 7에서 최대로 되었으며 다시 감소한다. 반대로 Cr(III)의 흡착률은 급격히 증가하며 pH 9에서 최대로 된다. pH 9에서 Cr(III)의 흡착률은 98%이며 Cr(VI)의 흡착률은 5.6%밖에 되지 않는다. 이것은 MWCNTs-COOH가 pH 9에서 주로 Cr(III)를 흡착하며 Cr(VI)를 거의나 흡착하지 않는다는것을 보여준다. 이로부터 Cr(III)과 Cr(VI)의 분리pH를 9로 정하였다.

교반시간의 영향 Cr(III)의 흡착에 미치는 교반시간의 영향을 고찰하기 위하여 수용액의 pH를 9로 보장하고 교반속도가 30r/min인 조건에서 Cr(III)의 농도변화를 고찰하였다.(그림 2)

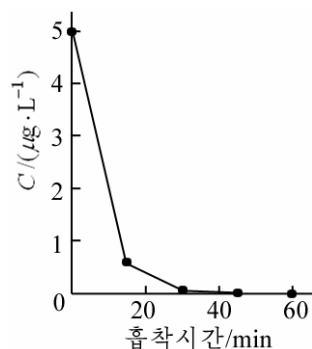


그림 2. Cr(III)의 흡착에 미치는 교반시간의 영향

그림 2에서 보는바와 같이 Cr(III)의 농도는 시간이 지남에 따라 급격히 감소하며 30min이상에서는 거의 령에 이른다. 따라서 교반시간을 40min으로 정하였다.

탈착용매농도의 영향 MWCNTs-COOH에 흡착된 Cr(III)의 탈착에 미치는 탈착용매의 영향을 고찰하기 위하여 질산의 농도를 0.1~2mol/L까지 변화시키면서 탈착률변화를 고찰하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 탈착률은 질산의 농도가 증가함에 따라 점차 증가하다가 1mol/L이상에서는 99%이상으로 되었다. 그러므로 질산의 농도를 1.5mol/L로 보장하였다.

공존성분의 영향 환경시료속에는 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 등이 크롬과 함께 존재한다.

우리는 대상시료속에 존재하는 공존성분들의 함량을 고려하여 이 성분들이 크롬의 원자흡광분석에 미치는 영향을 첨가법으로 고찰하였다.(표 2)

표 2에서 보는바와 같이 공존성분들은 고찰한 농도범위에서 크롬의 흡광도에 거의 영향을 주지 않는다는것을 알수 있다.

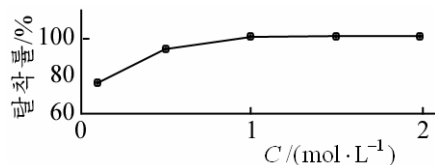


그림 3. Cr(III)의 탈착률에 미치는 질산농도의 영향

표 2. 크롬의 흡광도에 미치는 공존성분의 영향

공존성분	농도 $/(mg \cdot L^{-1})$	Cr(Ⅲ)의 농도/ $(\mu g \cdot L^{-1})$	
		첨가량	찾은 량
Na^{+}	1 100	15.0	14.2
K^{+}	400	15.0	14.9
Ca^{2+}	500	15.0	14.7
Mg^{2+}	130	15.0	14.7
Cu^{2+}	0.05	15.0	15.3
Zn^{2+}	0.05	15.0	14.6
Fe^{2+}	0.1	15.0	14.7
Mn^{2+}	0.05	15.0	14.9

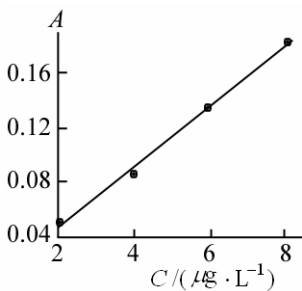


그림 4. Cr(Ⅲ)의 검량선

Cr(Ⅲ)의 검량선 고상추출원자흡광분석법에 의한 Cr(Ⅲ)의 검량선은 그림 4와 같다. 검량선의 회귀방정식은 $y = 0.0221x + 0.003 (r^2 = 0.9918)$, 선형범위는 $20 \sim 80 \mu g/L$, 검출한계는 $6.3 \mu g/L$ 이고 상대표준편차는 $6.8\% (n=10, C=30 \mu g/L)$ 이다.

대상물분석 환경시료의 특성을 고려하여 공존성분들을 첨가하여 인공시료용액을 만들고 Cr(Ⅲ)의 회수율을 결정하였다.(표 3)

표 3. 인공시료용액에서 Cr(Ⅲ)의 회수율

No.	첨가량		회수율
	$/(\mu g \cdot L^{-1})$	$/(\mu g \cdot L^{-1})$	
1	30.0	29.0	97
2	30.0	28.9	96
3	30.0	31.3	104
4	30.0	30.9	103
5	30.0	29.4	98
평균/ $(\mu g \cdot L^{-1})$	30.0	29.9	99
표준편차/ $(\mu g \cdot L^{-1})$			3.7
변동계수/%			3.7

표 3에서 보는바와 같이 확립한 실험조건에서 크롬을 높은 정확도와 정밀도를 가지고 정량할수 있었다.

환경시료속의 Cr(VI)를 정량하기 위하여 먼저 일정한 량의 강물시료를 $0.45 \mu m$ 러지로 러과하였다. 러과한 강물시료 250mL를 정확히 취하여 500mL 비커에 넣고 암모니아수로 pH를 9로 맞추었다. 다음 MWCNTs-COOH 100mg을 넣고 30r/min의 속도로 교반하면서 Cr(Ⅲ)를 흡착시킨다. 교반이 끝난 다음 MWCNTs-COOH를 분리하고 1.5mol/L 질산 5mL를 리용하여 탈착시켰다. 이것을 크롬원자흡광조건에서 측정하여 Cr(Ⅲ)의 함량을 결정하였다. 총크롬함량은 류산산성조건에서 에틸알콜을 조금 넣고 끓여서 Cr(VI)를 Cr(Ⅲ)로 환원시킨 후 같은 방법으로 고상추출하여 결정하였다. Cr(VI)의 함량은 총크롬함량에서 Cr(Ⅲ)의 함량을 더는 방법으로 결정하였으며 이 결과를 GFAAS결과와 비교하여주었다.(표 4)

표 4. 환경수에서 Cr(VI)의 함량

구분	SPE-AAS	GFAAS
Cr(VI)의 함량/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.8	5.1
	5.9	5.0
	5.4	5.3
	5.5	6.2
	4.8	5.5
평균값/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.5	5.4
표준편차/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.43	0.48
변동계수/%	7.9	8.8

F 및 t 검정결과 유의수준 0.05에서 두 분석결과는 거의 차이가 없었다.

맺는 말

MWCNTs-COOH를 리용한 고상추출법으로 환경시료에 들어있는 미량의 Cr(VI)를 분리정량하기 위한 분석방법을 확립하였다. Cr(III)의 검량선의 선형범위는 $20\sim 80\mu\text{g/L}$ 이며 검출한계는 $6.3\mu\text{g/L}$ 이고 상대표준편차는 6.8% ($n=10$, $C=30\mu\text{g/L}$)이다.

참고 문헌

- [1] Hong Ping He et al.; Chemical Engineering Journal, 283, 948, 2016.
- [2] Amjad H. El-Sheikh et al.; Talanta, 116, 482, 2013.
- [3] Krystyna Pyrzynska; Trends in Analytical Chemistry, 32, 100, 2012.
- [4] Ian I. Stewart et al.; Journal of Chromatography, A 872, 227, 2000.
- [5] B. Saha et al.; Reactive & Functional Polymers, 60, 223, 2004.

주제 109(2020)년 4월 5일 원고접수

Separation and Quantitation of Cr(VI) in Environmental Sample by Solid State Extraction Method Using the Activated Multi-walled Carbon Nano Tubes

Ri Chun Gil, Ri Song Chun

We established the analytic method to separate and quantify the trace Cr(VI) in environmental samples by solid state extraction method using the activated multi-walled carbon nano tubes. The calibration curve of Cr(III) is linear within the range of $20\sim 80\mu\text{g/L}$, the detection limit is $6.3\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviation is 6.8% ($n=10$, $C=30\mu\text{g/L}$).

Keywords: chromium, environmental sample, solid state extraction