

## 그라펜고상마이크로추출-기체크로마토그래프법에 의한 물에서 미량의 페놀화합물들의 정량

고승철, 장성룡

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《환경보호사업을 개선하여 나라의 자원을 보호증식시키며 대기와 강하천, 바다오염을 철저히 막아야 합니다.》

페놀화합물들은 생물세포의 원형질에 대하여 독작용을 하며 단백질을 응고시키는 독성물질이다. 그러므로 물속의 페놀화합물들을 신속정확히 분석하는 문제가 중요하게 제기된다. 물속에 들어있는 페놀화합물들은 농도가 낮으므로 측정하기 전에 농축하여야 한다. 지금 많이 쓰이고있는 농축방법들에는 고상추출법[2-4], 액-액추출법[5], 고상마이크로추출법[6-8] 등이 있다.

우리는 새로 제조한 산화그라펜/폴리에틸렌글리콜(GO/PEG)고상마이크로추출제[1]를 리용하여 미량의 페놀화합물들에 대한 추출특성을 검토하고 그라펜고상마이크로추출-기체크로마토그래프법으로 물속의 페놀화합물들을 분석하였다.

### 실험 방법

기구는 기체크로마토그래프(《GC 5890N》, 수소불길이온화검출기), 초음파세척기(《KQ 218》, 20kHz), 가열식자석교반기, 고상마이크로추출병(10mL), 고상마이크로추출주사기를, 고상마이크로추출제로는 GO/PEG를 졸-겔법을 리용하여 불수강선에 70 $\mu$ m의 두께로 피복한것을[1], 시약으로는 분석순의 페놀, 2-클로로페놀, *o*-크레졸, *p*-크레졸, 2,6-디메틸페놀, 2-니트로페놀, 2,4-디클로로페놀, 2,4,6-트리클로로페놀, 아세톤, NaCl을 리용하였다.

기체크로마토그래프조건은 다음과 같다.

분리탑 DB-5(30m $\times$ 0.25mm, 0.25 $\mu$ m, 페닐디메틸폴리실록산), 시료주입구온도 280 $^{\circ}$ C, 분리탑온도 80 $^{\circ}$ C(2min) $\rightarrow$ 250 $^{\circ}$ C(5min, 5 $^{\circ}$ C/min), 검출기온도 280 $^{\circ}$ C, 수송기체(N<sub>2</sub>)류속 1.6mL/min, 수소류속 30mL/min, 공기류속 300mL/min, 시료분할비 1 : 30

표준용액의 제조 페놀, 2-클로로페놀, *o*-크레졸, *p*-크레졸, 2-니트로페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디클로로페놀, 2,4,6-트리클로로페놀을 각각 5.0mg씩 저울질하여 10mL 눈금플라스크에 넣고 아세톤으로 눈금을 맞춘다.

고상마이크로추출방법 먼저 추출병의 벽에 극성물질들이 흡착되는것을 방지하기 위하여 트리메틸클로로실란으로 처리하여 유리벽의 극성을 낮추었다. 그리고 고상마이크로추출주사기바늘을 기체크로마토그래프시료주입구에 꽂고 질소를 통과시키면서 280 $^{\circ}$ C에서 추출제를 활성화시켰다.

다음 시료용액의 pH를 일정하게 맞춘 다음 추출병에 시료용액 10mL와 NaCl 3g, 테플론수지로 피복된 자석교반자를 넣고 테플론수지테프를 씌운 고무마개로 밀봉하였다.

고상마이크로추출주사기바늘을 추출병의 마개에 꽂고 추출부를 시료용액에 로출시켜

일정한 시간 옷공간추출을 진행한다. 추출을 끝낸 후 고상마이크로추출주사기를 기체크로마토그래프시료주입구에 꽂고 가열탈착시켜 분석을 진행하였다.

## 실험결과 및 고찰

추출온도 추출온도는 두가지 측면에서 추출에 영향을 미친다. 물에서 시료성분의 확산계수는 온도가 높아질수록 더 커지며 기상과 액상사이에서 시료성분들의 분포평형이 더 빨리 이루어진다. 결과 추출평형시간이 짧아진다. 다른 한편 너무 높은 온도에서는 추출제에 흡착되는 시료성분들의 양이 줄어든다. 그것은 일반적으로 흡착과정이 발열과정이라는것과 관련되어있다. 따라서 될수록 흡착량이 많으면서도 흡착평형시간이 짧아지도록 온도를 선택하여야 한다.

추출시간을 40min으로 하고 추출온도 20~80℃에서 페놀화합물들에 대한 봉우리면적변화를 고찰하였다.(그림 1) 그림 1에서 보는바와 같이 페놀화합물들의 추출량은 추출온도가 높아짐에 따라 증가하다가 60℃ 이상에서부터 감소하는 경향성이 있다. 따라서 페놀화합물들의 전반적인 추출효율이 좋은 60℃를 합리적인 추출온도로 정하였다.

추출시간 추출온도를 60℃로 하고 추출시간을 10min부터 점차적으로 늘이면서 페놀화합물들에 대한 봉우리면적변화를 고찰하였다.(그림 2) 그림 2에서 보는바와 같이 페놀화합물들의 추출량은 추출시간이 길어짐에 따라 증가하다가 추출평형에 도달하면 일정한 값을 가진다.

페놀과 *o*-크레졸, *p*-크레졸은 약 35min, 2-클로로페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디클로로페놀, 2-니트로페놀, 2,4,6-트리클로로페놀은 약 40min에 평형에 도달한다. 따라서 합리적인 추출시간을 40min으로 정하였다.

시료용액의 pH 그라펜고상마이크로추출에서 추출효율은 수용액상으로부터 기체상

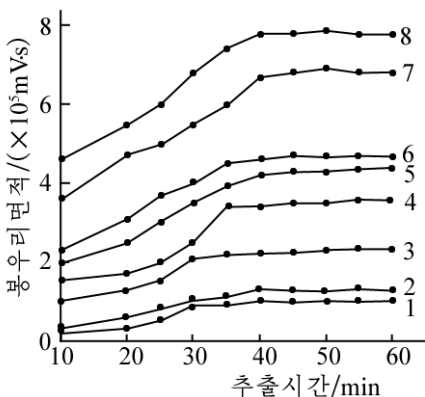


그림 2. 추출시간에 따르는 페놀화합물들의 봉우리면적변화  
1-8은 그림 1과 같음.

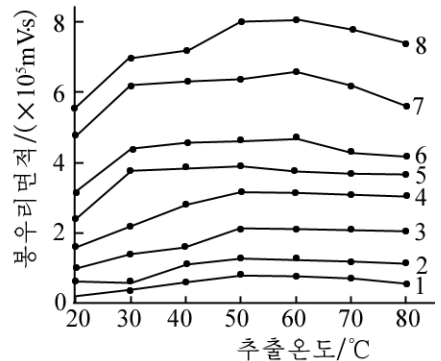


그림 1. 추출온도에 따르는 페놀화합물들의 봉우리면적변화

1-페놀, 2-2-클로로페놀, 3-*o*-크레졸, 4-*p*-크레졸, 5-2,6-디메틸페놀, 6-2-니트로페놀, 7-2,4-디클로로페놀, 8-2,4,6-트리클로로페놀

로의 시료성분의 이동에 관계된다. 수용액시료에서 시료성분들의 용해도는 액상으로부터 기상에서의 시료성분들의 이행에서 중요한 인자로 되며 추출효율에 큰 영향을 미치게 된다.

페놀화합물들은 수용액에서 수소이온과 음이온으로 해리되는 약산으로서 그 해리상태는 pH에 따라 변화된다. pH가 커질수록 해리도가 커지고 물에 대한 용해도도 커지게 되며 결국 추출효율에 영향을 미치게 된다.

페놀화합물들에 적합한 pH를 선택하기 위하여 pH 2, 7, 12인 용액에 표준혼합용액을 첨가하고 그것의 추출량변화를 고찰하였다.(그림 3) 그림 3에서 보는바와 같이 페놀(1), *o*-크레졸(3)과 *p*-크레졸(4)의 경

우에는 pH 2와 7에서 추출량변화가 거의 없다. 그것은 이 화합물들의  $pK_a$ 가 10이상이므로 pH 7에서는 거의 해리되지 않은 상태에 있는것과 관련되어있다고 본다. 그러나 2,6-디메틸페놀, 2-니트로페놀, 2,4-디클로로페놀, 2,4,6-트리클로로페놀은 pH 7에서 일정한 정도로 해리되어 용해도가 커지게 되며 따라서 추출량이 줄어들게 된다. 특히 2,4,6-트리클로로페놀의 경우  $pK_a=6.23$ 이므로 pH 7에서는 85.5%가 해리되어 추출률이 매우 낮아진다. pH 12에서는 거의 모든 물질들이 다 해리되므로 물에 대한 용해도가 커지고 결국 추출률이 매우 작아지게 된다.

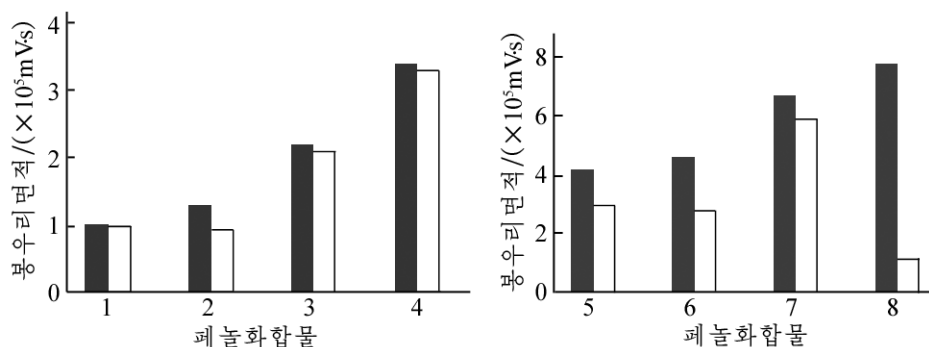


그림 3. pH에 따르는 페놀화합물들의 봉우리면적변화

■—pH 2, □—pH 7

1-8은 그림 1과 같음.

따라서 페놀화합물들이 분자상태로 존재하는 pH 2에서 추출하는것이 합리적이라고 본다.

NaCl첨가의 영향 시료용액에 NaCl을 포화되게 첨가한 경우와 NaCl을 첨가하지 않은 경우 페놀화합물들의 추출특성에 미치는 영향을 봉우리면적변화로 고찰하였다.(그림 4) 이때 용액의 pH는 2, 추출온도는 60°C, 추출시간은 40min, 탈착온도는 280°C로 하였다.

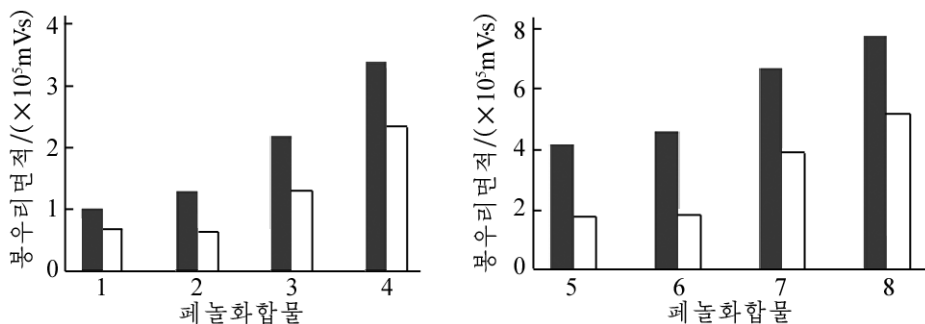


그림 4. NaCl의 첨가가 페놀화합물들의 추출특성에 미치는 영향

■—NaCl을 포화되게 첨가한것, □—NaCl을 첨가하지 않은것.

1-8은 그림 1과 같음.

그림 4에서 보는바와 같이 NaCl을 포화되게 첨가하였을 때 추출특성이 전반적으로 좋아진다는것을 알수 있다.

탈착온도 추출온도 60°C, 추출시간 40min, pH 2, NaCl을 포화되게 첨가한 조건에서 추출을 진행하고 탈착온도(시료주입구온도)를 180~300°C범위에서 변화시키면서 매 성분들의 기체크로마토그래프봉우리면적변화를 고찰하였다. 그림 5에서 보는바와 같이 페놀

화합물들의 추출량은 탈착온도가 높아짐에 따라 증가하다가 260~280°C에서는 일정한 값을 가지며 그 이상에서는 작아진다. 이로부터 합리적인 탈착온도를 270°C로 정하였다.

결과 페놀화합물들에 대한 합리적인 추출조건은 추출온도 60°C, 추출시간 40min, NaCl 포화, pH 2, 탈착온도 270°C이다.

우와 같은 조건에서 추출하여 얻은 페놀화합물들의 기체크로마토그램은 그림 6과 같다.

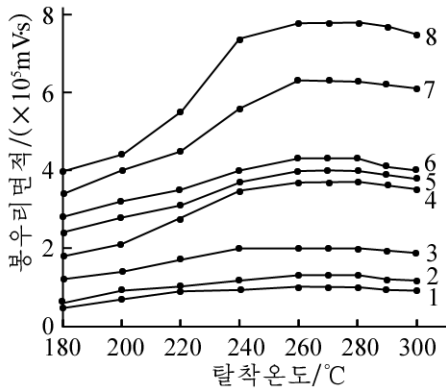


그림 5. 탈착온도에 따르는 페놀화합물들의 봉우리면적변화  
1-8은 그림 1과 같음.

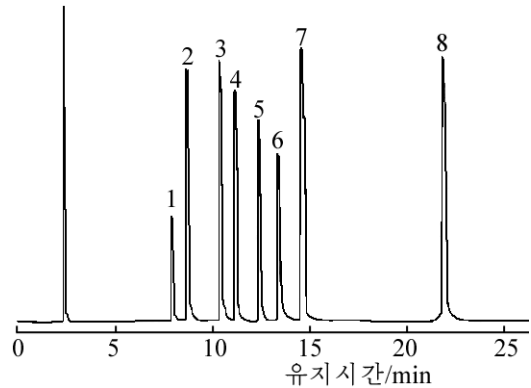


그림 6. 페놀화합물들의 기체크로마토그램  
1-8은 그림 1과 같음.

검출한계와 선형범위 1~100 $\mu\text{g/L}$ 의 농도범위에서 페놀화합물들에 대한 검출한계와 선형성을 검토한 결과는 표 1과 같다. 표 1에서 보는바와 같이 검출한계는 2.3~11.3 $\mu\text{g/L}$ 로서 감도가 높고 검량선의 선형성이 좋다.

표 1. 페놀화합물들의 검출한계 및 선형성

화합물	검출한계 $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	농도범위 $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	상관결수
페놀	11.3	1~100	0.988 4
2-클로로페놀	5.7	1~100	0.991 3
<i>o</i> -크레졸	3.1	1~100	0.992 0
<i>p</i> -크레졸	3.4	1~100	0.990 5
2,6-디메틸페놀	2.3	1~100	0.992 6
2-니트로페놀	6.3	1~100	0.989 5
2,4-디클로로페놀	6.7	1~100	0.987.3
2,4,6-트리클로로페놀	3.8	1~100	0.993.4

대상물분석 최적추출조건을 찾는데 기초하여 물속의 페놀화합물들에 대한 분석을 진행하였다. 채취한 물시료를 0.45 $\mu\text{m}$  니트로섬유소려과막으로 여과하고 5mL를 취하여 고상마이크로추출병에 넣었다. 이것을 우와 같은 조건에서 기체크로마토그래프법으로 분석하였다.

물속의 페놀화합물들에 대한 정량결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 회수율은 95.3~107.5%, 상대표준편차는 4.60~8.46%로서 정확도와 정밀도가 높다.

표 2. 물속의 페놀화합물들에 대한 정량결과( $n=5$ )

화합물	분석값/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	첨가량/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	회수률/%	상대표준편차/%
페놀	18.4	20.0	103.5	4.60
2-클로로페놀	20.8	20.0	107.5	5.91
<i>o</i> -크레졸	15.6	20.0	98.6	6.25
<i>p</i> -크레졸	—	20.0	99.7	6.83
2,6-디메틸페놀	—	20.0	96.4	7.61
2-니트로페놀	—	20.0	102.3	8.14
2,4-디클로로페놀	—	20.0	101.7	7.61
2,4,6-트리클로로페놀	—	20.0	95.3	8.46

### 맺 는 말

산화그래펜/폴리에틸렌글리콜을 물속의 미량의 페놀화합물들의 고상마이크로추출을 위한 흡착제로 이용하였다. 그래펜고상마이크로추출과 기체크로마토그래프법을 결합하여 페놀화합물들을 높은 감도로 검출하였다. 이 방법에 의하면 검출한계는  $2.3\sim 11.3\mu\text{g/L}$ 이며 회수률은  $95.3\sim 107.5\%$ , 상대표준편차는  $4.60\sim 8.46\%$ 로서 정밀도와 정확도도 높았다.

### 참 고 문 헌

- [1] 최영아 등; 분석, 65, 1, 95, 주체108(2019).
- [2] Sylwia Bajkacz et al.; Food Analytical Method, 11, 3563, 2018.
- [3] Frederick Lia et al.; Agriculture, 9, 107, 1, 2019.
- [4] Roberto Gotti et al.; J. Chromatogr., A 1532, 208, 2018.
- [5] Subbarayalu Romalakshmi et al.; MethodsX 1, 229, 2014.
- [6] Michaela Kolb et al.; J. Chromatogr., A 1307, 144, 2013.
- [7] Yan Liu et al.; Anal. Chim. Acta, 1015, 20, 2018.
- [8] Qiu Lin Li et al.; Microchim. Acta, 184, 1817, 2017.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

### Determination of Trace Phenolic Compounds in Water by Graphene Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography

Ko Sung Chol, Jang Song Ryong

We used graphene oxide/polyethylene glycol as the adsorbent for the solid phase microextraction of the trace phenolic compounds in water. By combining the solid phase microextraction with the gas chromatography, the phenolic compounds could be detected with high sensitivity. The detection limit of this method is  $2.3\sim 11.3\mu\text{g/L}$  and it is highly precise.

Keywords: graphene oxide, solid phase microextraction, phenol, polyethylene glycol