

## 다벽탄소나노관을 리용한 Cr(VI)의 분리

리성춘, 리춘길

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》  
(《김정일선집》 증보판 제11권 138~139페이지)

탄소나노관은 독특한 물리화학적 및 전기적성질과 속이 빈 벌집모양의 구조를 가진 것으로 하여 여러가지 물질들에 대한 흡착특성을 나타내며 특히 환경 및 식료품시료에서 미량성분의 분리농축에 널리 리용되고있다.[1, 2]

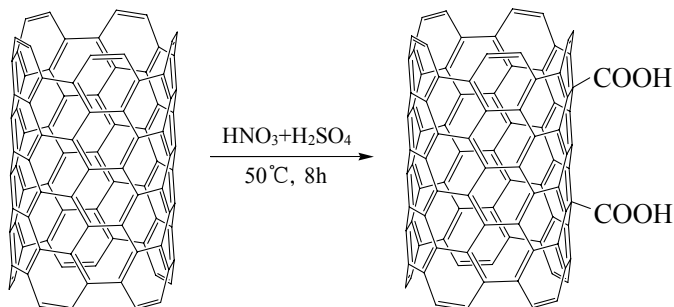
Cr(VI)는 Cr(III)와 달리 독성이 강하므로 환경 및 식료품시료에서 Cr(VI)를 분리정량하는것은 매우 중요한 문제로 나신다.[3, 4]

우리는 다벽탄소나노관(MWCNTs)을 리용하여 Cr(VI)를 분리하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

기구로는 원자흡광광도계(《PERKIN ELMER 5100 PC》), 크롬구멍음극등(《PERKIN ELMER》), 초음파분산기(《KM-410L》), 전자천평(《AEG-120》)을, 시약으로는 다벽탄소나노관(MWCNTs,  $d=10\sim20\text{nm}$ ,  $l=5\sim15\mu\text{m}$ , 순도 97%이상), 1mg/mL 크롬표준저장용액, 류산(98%), 질산(65%), 2차증류수를 리용하였다.

다벽탄소나노관의 활성화과정은 다음과 같다. MWCNTs를 활성화하기 위하여 100mL 플라스크에 MWCNTs 3.00g, 질산 10mL, 류산 30mL를 넣고 초음파분산기(50°C)에서 8h동안 반응시켰다. 다음 2차증류수로 여러번 세척하고 60°C에서 24h동안 진공건조시켜 활성다벽탄소나노관(MWCNTs-COOH)을 얻었다.



MWCNTs-COOH에 의한 크롬의 흡착은 상온에서 진행하였다. 먼저 일정한 량의 시료용액을 취하여 pH를 맞추고 MWNCTs-COOH를 평량하여 첨가한다. 이것을 30r/min의 속도로 교반시키면서 크롬에 대한 흡착을 진행하였다. MWCNTs-COOH의 크롬흡착용량은 최적흡착pH에서 다음의 식을 리용하여 계산하였다.

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{평}}) \times V}{m}$$

여기서  $q$ 는 흡착용량(mg/g),  $m$ 은 흡착제의 질량(g),  $V$ 는 크롬표준용액의 체적(mL),  $C_0$ ,  $C_{\text{평}}$ 은 크롬표준용액의 초기 및 흡착평형농도(mg/L)이다.

## 실험결과 및 고찰

MWCNTs-COOH의 구조적특성 MWCNTs-COOH의 푸리에변환적외선분석결과는 그림 1과 같다.

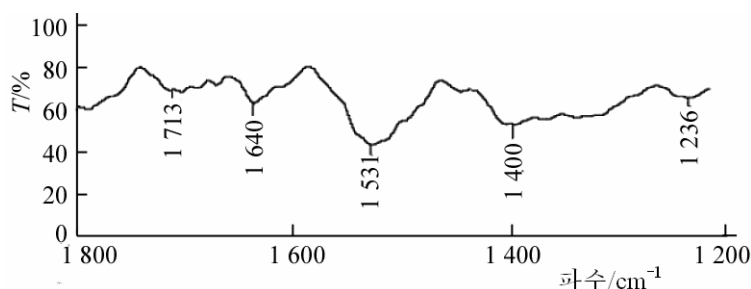


그림 1. MWCNTs-COOH의 FTIR스펙트럼

MWCNTs-COOH에서  $1713\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 카르복실기의 C=O신축진동을 나타내는데 이것은 MWCNTs에 카르복실기가 생겨났다는것을 보여준다. 즉 다벽탄소나노관이 활성화되었다는것을 알수 있다.

pH에 따르는 MWCNTs-COOH의 크롬흡착특성 고상추출에서 시료용액의 pH는 분석성분을 정량적으로 분리농축하는데서 중요한 인자로 된다. 수용액에서 pH는 흡착제의 표면 화학적성질에 영향을 준다.[3] MWCNTs-COOH의 표면에 존재하는 카르복실기 기능단들은 산성pH에서는 -COOH의 형태로 존재하지만 염기성pH에서는 -COO<sup>-</sup>의 형태로 존재한다. 또한 수용액에서 크롬종들의 존재형태도 pH의 영향을 받는다. 흡착제의 양을 10mg, 크롬의 농도를 10mg/L로 고정시키고 pH를 2.0부터 10.0까지 변화시키면서 그것에 따르는 MWCNTs-COOH에 대한 크롬의 흡착률변화를 고찰하였다.(그림 2)

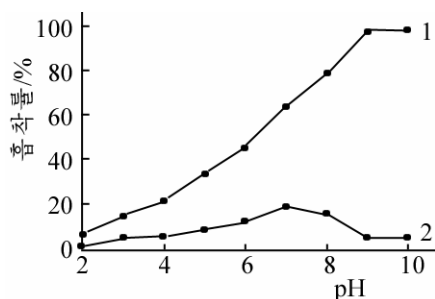
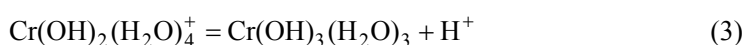
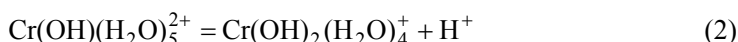
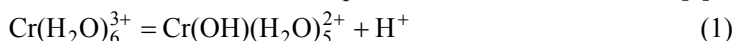
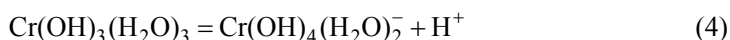


그림 2. pH에 따르는 크롬의 흡착률변화  
1-Cr(III), 2-Cr(VI)

그림 2에서 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-COOH표면에서 Cr(III)와 Cr(VI)의 흡착특성이 서로 다른것과 관련된다. Cr(III)는 산성pH에서는 보통 아쿠오착체 혹은 수산화물착체형태로 존재하며 pH가 증가하는데 따라 염기성pH에서 음이온착체로 된다.[4]





다른 한편 Cr(VI)는 산성pH에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ 의 형태로 존재하며 염기성pH에서는  $\text{CrO}_4^{2-}$ 의 형태로 존재한다.[2] 그림 2에서 보는바와 같이 Cr(III)의 흡착률은 pH가 커짐에 따라 증가하는데 이것은 Cr(III)가 염기성pH에서 히드록실착체형태로 존재하면서 MWCNTs-COOH표면에 존재하는 카르복실기기능단과 수소결합을 통하여 흡착된다는것을 말해준다. pH 9에서 Cr(III)의 흡착률은 MWCNTs-COOH표면에 존재하는 카르복실기들과  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  종들의 수소결합으로 하여 급격히 증가하였다. 반대로 Cr(VI)는 염기성pH에서  $\text{CrO}_4^{2-}$ 의 형태로 존재하므로 MWCNTs-COOH에 거의나 흡착할수 없게 된다. pH 9에서 MWCNTs-COOH는 Cr(VI)가 아니라 Cr(III)를 세게 흡착하므로 Cr(VI)와 Cr(III)의 최적분리pH를 9로 정하였다.

pH 9에서 Cr(III)의 흡착률은 약 98%이고 Cr(VI)는 이 pH에서의 흡착률이 5.6%이므로 총크롬은 산성조건에서 에타놀을 리용하여 모든 크롬종들을 Cr(III)로 넘기고 MWCNTs-COOH를 리용하여 pH 9에서 고상추출하여 정량하였다. Cr(VI)의 함량은 총크롬에서 Cr(III)의 함량을 더는 방법으로 결정하였다. 이때 총크롬의 흡착률은 98%이상이었다.

Cr(III)에 대한 MWCNTs-COOH의 흡착용량 MWCNTs-COOH의 량을 10mg으로 고정하고 pH 9에서 Cr(III)의 농도를 변화시키면서 Cr(III)의 흡착용량을 검토하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 MWCNTs-COOH의 흡착용량은 Cr(III)의 농도가 커짐에 따라 증가하다가 70mg/L이상에서는 포화된다. 이때 Cr(III)의 흡착용량은 53.0mg/g으로서 매우 크다. 이것은 선행연구들[2, 3]에서 배위자를 수식시키고 흡착시키는 방법과는 달리 특정한 배위자를 거치지 않고 직접 MWCNTs-COOH에 수소결합을 통하여 흡착되기때문이라고 본다.

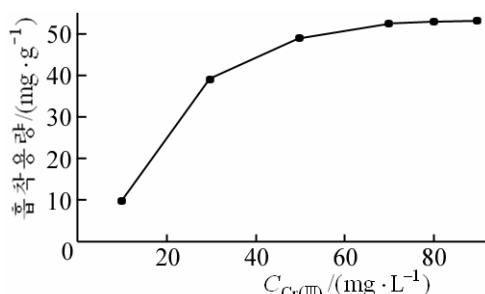


그림 3. Cr(III)의 농도에 따르는 MWCNTs-COOH의 흡착용량

## 맺 는 말

푸리에변환적외선스펙트로로부터 MWCNTs의 표면에 카르복실기기능단이 생겨났다는 것을 확인하였다. MWCNTs-COOH는 pH 9에서 Cr(III)를 높은 효율로 흡착하며 Cr(VI)는 적게 흡착한다. Cr(III)에 대한 MWCNTs-COOH의 흡착용량은 53.0mg/g이다.

## 참 고 문 헌

- [1] Z. Bahadir et al.; Spectrochimica Acta, B 107, 170, 2015.
- [2] Amjad H. El-Sheikh et al.; Analytical Chimica Acta, 604, 119, 2007.
- [3] Amjad H. El-Sheikh et al.; Talanta, 116, 482, 2013.
- [4] B. Saha et al.; Reactive & Functional Polymers, 60, 223, 2004.

## **Separation of Hexavalent Chromium by Using Multi-Walled Carbon Nanotubes**

*Ri Song Chun, Ri Chun Gil*

We confirmed that multi-walled carbon nano tubes(MWCNTs) were activated and carboxyl functions were formed on its surface from FT-IR spectrum. MWCNTs-COOH effectively adsorbed Cr(III) and Cr(VI) more or less at pH 9. The adsorption capacity of MWCNTs-COOH about Cr(III) is 53.0mg/g.

Keywords: MWCNTs, Cr(VI), solid state extraction