

유 은 아 교수지도
석사학위 청구논문

메조다공성 실리카합성 및 GC/MS를 이용한
변이원성 물질의 흡착에 대한 연구

2005

성신여자대학교 대학원
화학과
박 수 진

메조다공성 실리카합성 및 GC/MS를 이용한
변이원성 물질의 흡착에 대한 연구

유은아 교수지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2004년 11월

성신여자대학교 대학원

화학과

박수진

인 준 서

박수진의 석사학위 논문으로 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

성신여자대학교 대학원

논문 개요

MX (3-chloro-4(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone)는 ppt(ng/L) 정도의 매우 낮은 농도로 음용수에 존재하기 때문에 전통적인 방법은 다소 효과적이지 못했다. MX는 염소처리한 수도 물에 존재하는 아플라톡신과 맞먹는 독성을 가진 물질이다. 1990년에 들어서면서부터 MX가 염소소독 음용수의 총 변이원성의 20-50%에 해당된다는 것이 관심을 받기 시작했다. 이 강력한 변이원성 때문에 세계보건기구(WHO : World Health Organization)는 음용수질 가이드라인에 건강에 유해한 물질로 선정하였지만, 실제 음용수 중 발견되고 있는 농도보다 훨씬 높으며, 분석적 어려움과 독성자료의 부족으로 인해 아직 정확한 기준치가 설정되지는 않았으나 현재까지는 $1.8\mu\text{g}/\ell$ 이다. MX는 음용수 중에 ppt(pg/ml) 수준의 미량이 존재하므로 정확한 농도측정을 위해서는 좀 더 효율적인 방법이 요구된다.

본 연구에서는 MX 검출 방법을 개선하기 위해서 유기물을 흡착하는데 효과적인 메조 다공성 실리카를 합성하였다.

독성물질은 수용액 상에서 매우 낮은 농도로 존재한다. 메조다공성 실리카는 넓은 표면과 동공을 가진 구조로 흡착제로써 널리 사용되어왔다. 이런 흡착제들의 모세관 응축현상은 흡착제들의 친수성과 소수성인 특성뿐만 아니라, 동공의 크기와 구조에도 영향을 받는다. 소수성의 표면을 가진 상태는 물에 용해된 유기 물질을 흡착하는데 적절하다고 본다.

메조 다공성 실리카는 공업용의 트리블록 코폴리머 또는 양이온성 계면활성제와 염산 또는 암모니아수로 이루어진 반응계에서 단일과정으로 합성할 수 있다. 양이온성 계면활성제를 주형으로 사용한 경우에는 비이온성 계면활성제를 사용한 경우와 다르게 올리고머의 첨가량에 따라 메조 동공의 크기가 거의 일정하게 나타났다. 이러한 결과는 본 연구에서 합성한 올리고머가 비이온성의 양쪽성 특성을 나타내므로 함께 첨가되는 계면활성제도 비이온성이고 분자량

이 클수록 미셀이 안정하고 균일하게 형성된다. 본 연구방법으로 만들어진 시료 중 올리고머/P64/에탄올/암모니아수 반응계에서 합성된 메조다공성 실리카가 수용액 중에 MX를 가장 효과적으로 흡착하는 특성을 나타낸다.

본 연구 결과, 동공 안에 폴리머가 들어간 메조 다공성 실리카가 흡착제로써 효과적임을 확인할 수 있었다.

목 차

논문개요

List of Figures

List of Tables

I. 서 론	1
II. 실 험	
2.1 시약	10
2.2 분석기기 및 장치	11
2.3 실험과정	12
2.3.1 양쪽성 고분자 올리고머의 합성	12
2.3.2 양이온계면활성제를 이용한 합성	12
1)액성에 따른 메조다공성 실리카 합성 전처리	12
2)양쪽성 고분자 계면활성제 첨가량에 의한 메조다공성 실리카합성	13
3)양쪽성 고분자 올리고머를 제외한 메조다공성 실리카 합성	13
2.3.3 비이온성계면활성제를 이용한 메조다공성 실리카 합성	13
1)Poly(ethylene-propyleneoxide)공중합 고분자에 따른 합성	13
2)양쪽성 고분자 올리고머 제외한 메조 다공성 실리카 합성	14
2.3.4 MX 흡착 실험과정	16
1) 메조 다공성 실리카 양에 따른 흡착 실험	16
2) MX 농도에 따른 흡착실험	19
3) 고체상 농축 실험	19
III. 결과 및 고찰	
1.1 합성한 메조 다공성 실리카의 형태	20
1.2. 메조 다공성 실리카의 특성	21

2. GC-MS로 MX 표준용액 정량	28
3. 계면활성제에 따른 MX 흡착률 비교	30
4. 메조다공성 실리카 양에 따른 MX 흡착률 비교	31
5. 양쪽성 고분자 올리고머를 첨가하지 않은 메조다공성 실리카의 MX 흡착률	35
6. MX 농도별 흡착률 비교	36
IV. 결 론	38

참고문헌

Abstract in English

List of Figures

- 그림 1. 메조 다공성 물질의 합성과정.
- 그림 2. 메조 다공성 물질의 다양한 구조.
- 그림 3. 이소프로판올로 유도체화된 MX 도식.
- 그림 4-1 올리고머 변화량에 따른 CTAC/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.
- 그림 4-2 올리고머 변화량에 따른 CTAC/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.
- 그림 5-1 올리고머 변화량에 따른 P64/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.
- 그림 5-2 올리고머 변화량에 따른 P64/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.
- 그림 6-1 올리고머 변화량에 따른 P64/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.
- 그림 6-2 올리고머 변화량에 따른 P64/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.
- 그림 7. MX의 GC/MS 스펙트럼.
- 그림 8. MX의 검량곡선.
- 그림 9. 계면활성제 각각의 MX 흡착률 비교.
- 그림 10. 실리카 양에 따른 MX 흡착률 비교(용매 : 물).
- 그림 11. MX 흡착률 간의 상관관계(용매 : 물).
- 그림 12. 실리카 양에 따른 MX 흡착률 비교(용매 : 에탄올).
- 그림 13. MX 흡착률 간의 상관관계(용매 : 에탄올).
- 그림 14. MX 흡착률 비교(용매 : 에탄올).
- 그림 15. MX 흡착률 비교(용매 : 물).

그림 16. 올리고머를 첨가하지 않았을 때의 MX 흡착률(왼쪽), 올리고머를 2g씩 첨가해 합성한 실리카의 MX 흡착률 비교.

그림 17. MX의 농도별 흡착률 비교.

그림 18. 농도별 MX 흡착률 간의 상관관계.

그림 19. 농도별 MX 흡착률을 g단위로 환산한 결과.

List of Tables

표 1. 메조 다공성 물질의 합성 조건.

표 2. MX 검출을 위한 GC/MS 작동 조건.

I. 서론

우리 인체는 70%가 물로 이루어져 있다. 그리고 우리가 생명을 유지하기 위해서는 매일 2ℓ 정도 가량의 물을 섭취해야 하며 체내의 물이 5%만 부족해도 우리 몸은 탈수 상태에 빠지고 12% 이상 모자라면 생명을 잃게 된다. 이처럼 물이란 사람이 생명을 유지하는데 없어서는 안 될 필수 요소이다. 그러나 문명의 발전은 인구의 증가와 인간의 삶의 질을 높이는데 절대적인 역할을 하였으나 이와 비례로 오염물질의 증가와 함께 지구의 생태계 및 환경에도 막대한 유해영향을 끼친 것이 사실이다. 특히 우리가 매일 마시는 먹는 물의 관리 문제가 날로 그 중요성이 증가되고 있는 실정이다. 음용수의 안정성을 유지하기 위해 여러 소독제의 사용으로 수인성 질병의 발생이 극적으로 감소되었으나 이에 따른 2차적 오염물질인 소독부산물의 생성이 또 다른 문제로 대두되었다.

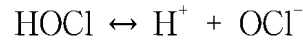
정제된 물의 중요성은 수 천 년 전부터 인식되어왔고, 콜레라나 장티푸스 같은 수인성 질병이 20세기 초 까지 산업화된 국가에서 계속 발병되었다. 현미경 아래에서만 보이는 미생물이 그 원인이었고, 1855년 영국 런던에서의 콜레라 발병으로 오염된 물의 소비와 인체건강이 처음 결부되었다.

염소는 음용수 소독에 사용된 최초의 소독제로 독일에서 1884년 처음으로 사용되었고 미국에서는 1900년대 초에 처음으로 사용되었다. 염소는 대부분의 미생물을 죽이는데 효과적인 강력한 산화제로 여과와 함께 사용함으로써 수인성 질병의 발생을 획기적으로 감소시켰다. 미국의 경우 현재까지도 수백 개소의 정수처리장에서 사용되고 있으며 1.5억의 인구가 염소로 소독된 물을 마시고 있다. 그 이유는 값이 싸고 비교적 사용하기 쉬우며 효과적이기 때문이다.

염소는 소위 유리 염소라고 하는 가스 상태로 사용하거나 차아염소산 나트륨(NaOCl)의 형태로 사용된다. 기체 상태의 염소가 물에 가해지면 완전 가수 분해되어 차아염소산과 염화이온을 생성한다.



hypochlorite은 약산이므로 다음과 같은 평형이 이루어진다.



이 산의 pKa는 7.5이므로 일반적으로 pH 범위가 6 - 8인 물에서 존재하는 화학종은 HOCl과 OCl⁻이다. HOCl이 훨씬 더 강한 소독제이므로 물의 pH는 염소의 소독효과와 부산물의 분포에 큰 영향을 주게 된다.

음용수의 염소소독에 관한 관심은 1970년대에 클로로포름이 대부분의 염소소독된 수돗물에서 발견되었던 시기에 표면화되었다. 1974년에 처음으로 자연의 humic substance와 무기 브롬화합물을 함유하는 물이 염소 소독될 때 클로로포름과 그 밖의 클로로브롬화 메탄이 생성된다는 것이 발견되었다.¹⁾ 다음 해에 미국 EPA는 전국적인 실태조사 결과를 발표하고 클로로포름이 염소 소독된 물에 존재한다는 것을 보여주었다. 1978년 국립 암 연구소(NCI)가 클로로포름이 실험동물에서 암과 관련된다는 것을 발표하였다.²⁾

최근에는 THMs (Trihalomethans)과 할로젠 치환체 소독부산물이 실험용 동물에서 암을 일으키는 등 건강에 유해한 영향을 줄 수 있다는 보고가 이어지고 있으며 소독부산물이 함유된 수돗물의 음용이 임산부의 유산에 영향을 미친다는 보고가 있다.

주요한 염소 소독부산물은 트리할로메탄 계열(Trihalomethans, THMs)과 할로아세트산 계열(Haloacetic acid, HAAs), 할로아세토나이트릴 계열(Haloacetonitriles, HANs), 염화페놀류(Chlorinated phenols) 등이 있으며 이들에 관한 조사 연구는 잘 이루어져 있다.

일차적 관심은 염소로 음용수를 처리할 때 생기는 THMs이었다. 이들 중 Chloroform, Bromodichloromethane, Bromoform 이 실험동물에서 암을 일으켰고, Haloacetic acid로서 이들은 실험동물에서 유해한 영향을 일으켰다. 이러한 관심 때문에 미국 EPA는 총 THMs에 대한 MCL (Maximum Contaminant Level)을 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 정하고³⁾ 80 $\mu\text{g}/\text{L}$ 으로 낮추려는 계획을 세웠고, 몇 가지의

haloacetic acid에 대하여 새로운 MCL을 정하였다.⁴⁾

또한 강력한 박테리아의 변이원성 물질인 MX는 3-chloro-4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone의 약자로 변이원성 (mutagenicity)이 있는 할로겐 화합물(X)라는 뜻으로 처음 사용되었고, 1980년에 Holmbom 에 의해 pulp mill에서 처음으로 확인⁵⁾되었고, 염소처리한 물에서는 1986년에 발견되었다. MX는 변이원성 테스트인 Ames test에서 TA100에 대하여 변이원성을 나타내었다.^{6,7)} 박테리아의 수명을 단축시켰으며⁸⁾, 쥐의 간세포 DNA 손상^{9,10)}, 골수결핍증상¹¹⁾, 림프구 파괴¹²⁾, 종양 반응^{13,14)}과 송아지 흉선의 DNA 손상^{15,16)} 등의 변이원성 및 암발생 가능성에 대한 보고가 있었다.^{17,18)} 또한 태아의 기형 가능성에 관한보고도 있었다. 그러므로 이 물질은 오늘날까지 음용수에서 밝혀진 부산물 중 가장 변이원성이 큰 발암 물질임이 밝혀졌다. 핀란드^{19,20)}, 영국²¹⁾, 미국²²⁾, 중국²³⁾, 일본²⁴⁾ 으로부터 채취한 몇 개의 음용수 시료에서 0.2-67ng/L범위의 MX가 검출된 바 있다. 본 연구실에서도 수돗물 중의 MX 정량을 위해, XAD-4와 8을 흡착제로 사용, MX를 농축시켜, 메탄올, 이소프로판올, 부탄올로 유도체화 시킨 후 기체크로마토그래피-질량분석기(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)로 정량한 바 있다.²⁵⁾ MX가 염소소독 음용수의 총 변이원성의 20- 50%에 해당하며 0.1ppb 이하로 존재할지라도 높은 변이원성을 나타낸다고 알려졌다. 이에 1993년 이후 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 음용수질 가이드라인(guidelines for drinking water quality)에 MX를 등록하였고, 국제 암 연구기구(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 강력한 변이원성을 기초로 하는 Group 2B로 분류하였다. WHO에서는 암컷 쥐를 모델로 하여 1.8ug/L를 기준치로 계산하였으나 이것은 실제 음용수 중 발견되고 있는 농도보다 훨씬 높으며, 분석적 어려움과 독성 자료의 부족으로 인해 아직 정확한 기준치가 설정되지 않았다.²⁶⁾

MX는 ppt(ng/L) 정도의 낮은 농도 수준으로 생성되기 때문에 이를 검출하려

면 시료는 농축되어야 한다. 준 휘발성인 MX의 확인에 적용되는 농축방법은 수지를 이용한 고체상 추출 방법(Solid Phase Extraction, SPE)이다. 이 방법으로 다량의 시료(20L이상)를 농축하여 미량 존재하는 분석물을 검출 할 수 있다. 시료는 분석물이 흡착될 수 있는 수지가 충전된 컬럼에 통과 시키는 방법을 보통 쓰는데, 여기에 사용되는 Amberlite XAD 수지는 음용수에 존재하는 유기물질을 흡착하는 데 널리 사용되어 왔다. Amberlite XAD-2수지와 XAD-4 수지가 1981년 이전까지는 물속에 존재하는 변이원성 물질을 분리하는데 가장 효과적이라고 알려져 왔으나 XAD-2수지는 총 유기할로젠(TOX)을 흡수하는데 덜 효과적이어서 XAD-4 수지와 XAD-8수지의 1:1혼합물을 사용해 실험을 해왔다.²⁷⁾ 그러나 MX는 ppt(ng/L)단위로 존재하는 물질이기 때문에 검출한계를 높일 수 있는 방법에 대해 연구하는 것은 중요하다. 그러므로 XAD-4 와 XAD-8 수지를 대체하고 그 보다 더 효율적으로 흡착할 수 있는 물질을 찾는 것이 요구된다.

MX의 분석기기로는 기체크로마토그래프-질량분석기를 사용하고 분석을 용이하게 하기 위해서는 분석물질의 유도체화 과정이 필요하다. 일반적으로 케톤기, 히드록시기 또는 아민기 등의 극성 작용기가 포함 되어 있는 경우에는 꼬리 끌림 현상이 일어나 봉우리가 넓어지거나 변형되며 끓는점이 높게 나타나므로, 극성을 감소시키고 휘발성을 증가시키며 열적으로 안정한 상태로 만들기 위해서 유도체화 시켜 GC로 분석하기에 적합하도록 해야 한다. 대부분의 유도체화는 산성 하에서 알킬기를 이용하여 반응시킨다. 유도체화 시약으로는 메탄올, 이소프로판올, 부탄올 등을 사용할 수 있다.

MX의 분석방법으로는 GC-MS가 보편적으로 가장 많이 사용된다. 주입구 온도가 200℃보다 너무 높으면 MX의 탈 카르복시화로 열적분해가 일어나므로 주입구 온도는 220℃로 했다.²⁸⁾ 이온화 방법으로는 전자충격이온화법(Electron impact, EI)이 널리 쓰인다. 이는 시료분자와 고속 전자 간의 충돌에 의해서 시료의 이온화를 일으키는 방법으로 토막이온을 형성하여 분석물질을 규명하는데 유

용하게 사용된다.

본 연구에서는 수질 내에 존재하는 강력한 변이원성 화합물인 MX의 효과적인 검출을 위하여 기존에 사용한 XAD 수지를 대신 할 수 있는 새로운 물질을 합성하였다. 메조 다공성 실리카의 특성 부분에서 설명한 바와 같이 고분자 메조 다공성 실리카를 용매의 종류, 산성/염기성, 양쪽성 고분자의 첨가량과 같은 다양한 조건에 따라 합성하고, 이 메조 다공성 실리카 흡착제들을 이용하여 MX의 흡착 특성을 연구하였다.

이와 같은 연구 결과를 이용하면 음용수에서 극미량으로 용해되어 있는 MX의 검출에 대한 정성 및 정량 분석을 보다 효과적으로 할 수 있을 것으로 기대된다.

메조 다공성 실리카에 대한 이론적 고찰

최근 신소재의 개발 추세는 물리적, 화학적 특성이 완전히 새로운 재료를 개발하는 연구와 더불어 기존의 알려진 소재의 물리적, 화학적 성질을 변화, 발전시키는 연구 분야도 매우 활발하게, 그리고 광범위하게 진행되고 있다. 이러한 연구 분야 중에서 무기 소재의 응용성을 높이는 한 방법이 메조 크기의 동공을 갖는 물질에 대한 연구이다.

메조 동공 물질들을 합성하는 방법 중에서 가장 보편적인 방법이 주형을 이용하여 매우 규칙적인 메조 동공을 미립자에 형성시키는 방법으로 2-10nm 크기의 메조 동공을 갖는 MCM-41과 MCM-48 다공성 물질이 1992년 mobil사²⁹⁾ 연구진에 의해 최초로 완전한 다공성 분자체가 합성되었다. 특히 MCM-41은 제올라이트의 작은 기공 크기로 발생하는 적용범위 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되어, 최근 촉매 담체 및 흡착제로서의 이용에 관한 연구가 많은 관심을 끌고 있다. 이러한 다공성 물질들은 촉매, bio-sensor와 bio-chip, 광학, 나노-복합소재(세라믹 소재), 고분자 복합 소재 등 매우 광범위한 분야에서 연구가 진행되고 있다.

메조 동공 물질의 주형으로는 극성과 비극성 부분을 단 분자에 모두 포함하고 있는 계면활성제가 가장 보편적으로 사용되고 있는데, 계면활성제는 용액에서 열역학적으로 균일한 조성의 용액을 형성할 뿐만 아니라 계면활성제의 종류에 따라 다양한 주형 특성을 나타내기 때문이다.

계면활성제는 극성 부분에 따라 양이온, 비이온성, 음이온, 그리고 양쪽성 계면활성제로 구분되며, 메조 동공 물질을 합성하는 데는 위에 언급한 거의 모든 계면활성제가 사용되고 있다. 특히 T. Yanagisawa³⁰⁾등과 C. T. Kresge³¹⁾등은 양이온 계면활성제인 헥사데실 트리메틸 암모늄을 주형으로서 메조동공 물질을 합성하여 이러한 4차 암모늄 이온의 계면활성제 이용이 메조 다공성 물질을 합성

하는데 전형적인 방법이 되었다. 그리고 그 후에 알킬 아민이나 poly(oxy-ethylene)과 같은 다른 형태의 계면활성제를 가지고도 메조동공 물질의 구조나 성질 등을 조절할 수 있게 되었다. 또한 최근에는 수십 나노 크기까지 동공의 크기를 확장시키기 위해 triblockcopolymer인 polyethylene oxide - propylene oxide - ethylene oxide와 같은 양쪽성 고분자 계면활성제가 주형으로 일반적으로 사용되고 있다.

계면활성제가 주형으로서 역할하게 되는 과정을 살펴보면, 계면활성제를 임계미셀농도(CMC, critical micelle concentration) 이상으로 용액에 첨가시키면 구형이었던 미셀이 막대형의 미셀을 형성하고 이 막대형 미셀이 메조 동공의 주형이 되어 다공성 물질이 만들어지게 된다. 특히 계면활성제의 용매 분산성이나 용해성, 즉 미셀의 안정성과 구조는 용매와 계면활성제 사이의 상호작용에 의존하므로 계면활성제의 임계 미셀 농도는 용액의 온도뿐만 아니라 용매의 극성-비극성 특성에 크게 의존한다.

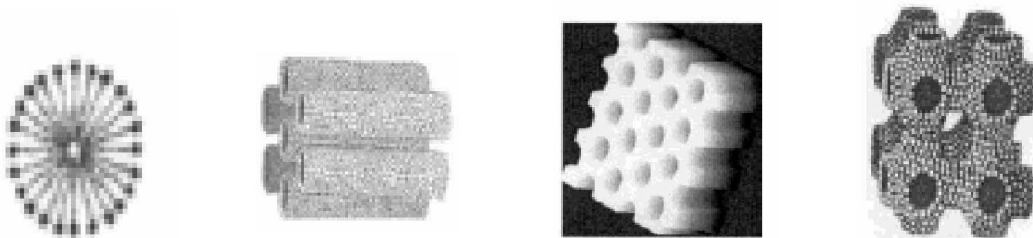


그림 1. 메조 다공성 물질의 합성 과정.

메조 동공 실리카는 계면활성제를 주형으로 하여 실리콘-전구체를 졸-겔 방법으로 가수분해 시켜 합성하는 것이 가장 보편적인 방법이다.

J. W. Long³²⁾ 등은 졸-겔 방법을 이용하여 금속 양이온이 혼입된 산화망간의 메조 동공 박막에 대하여 전기 분광학적인 연구를 수행하였고, S. Cheng³³⁾ 등은 졸-겔 방법에 의해 메조동공을 갖는 금-실리카 나노 복합 화합물 합성에 대해서

보고하였다.

졸-겔 반응은 이미 잘 알려진 바와 같이 초기의 가수분해 반응 과정, 가수 분해된 졸의 고분자화 과정에 의한 겔화 과정, 그리고 미립자의 성장과정으로 구분된다. 이때 고분자체의 극성 중간물질이 막대형의 미셀을 형성하고 있는 계면활성제의 극성 부분과 반응하여 유기/무기 복합 화합물을 형성한다. 따라서 막대형 미셀의 크기와 구조가 동공의 크기와 구조를 결정하게 된다. 막대형 미셀의 크기는 계면활성제의 비극성 부분의 분자 형태와 길이에 의존하게 된다. 또한 동공의 구조는 계면활성제의 분자구조, 계면활성제의 극성 부분과 실리카 고분자체의 상호작용, 계면활성제의 비극성 부분 사이의 상호작용, 그리고 용매의 특성에 따라 달라진다. 이러한 상호작용에 의해 계면활성제의 종류와 농도에 따라 실린더 형태의 육각조밀 구조나 판상, 입방 형태 등 다양한 동공 구조를 나타내기도 한다.

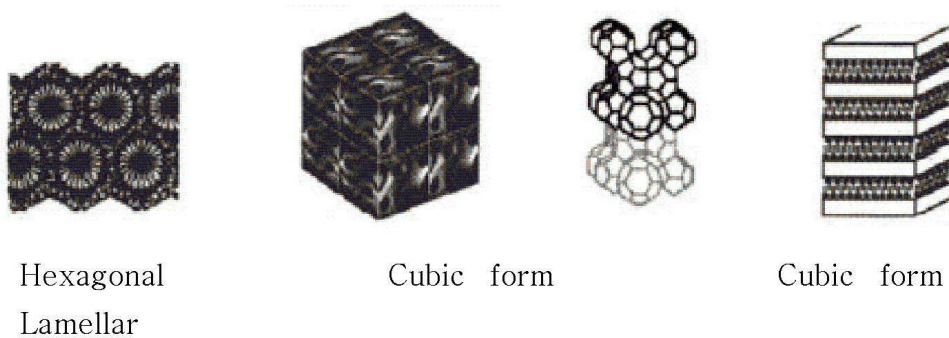


그림 2. 메조 다공성 물질의 다양한 구조.

다공성 물질들은 비표면적이 매우 크기 때문에 촉매반응뿐만 아니라 메조 동공 물질의 경우에는 분자 크기에 의해 제한되었던 큰 분자들에 대한 촉매 전환반응과 분리 흡착은 물론이고 최근에는 동공속의 나노 공간을 유기화학 반응기로 이용하는 등의 다양한 응용 연구가 진행되고 있다. 특히 메조 동공 물질은 물리적으로나 화학적으로 불안정한 광학활성 물질이나 나노 금속, 그리고 기능성 나노 물질들을 동공에 포집하여 안정화시키는 담체로 사용되고 있다. P.

Braos-Garcia³⁴ 등은 Zr이 첨가된 메조 동공 물질에 니켈 촉매를 혼입시켜 아세트 니트릴의 기체상 수소화에 대한 연구를 발표하였다. 이와 같이 메조 다공성 물질을 다양한 용도로 사용하고자 많은 연구가 진행되고 있다.

나노 크기의 메조 동공을 갖는 물질은 동공의 모세관 응축현상에 의해 다양한 기체나 액체를 흡착, 응축시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 먼저 소수성과 친수성을 모두 갖는 양쪽성 고분자 계면활성제를 합성하였다. 이 고분자 계면활성제를 주형으로 메조 다공성 실리카를 합성하면 메조 동공에 양쪽성의 고분자가 포집된 메조 다공성 실리카가 형성된다. 이 고분자 메조 다공성 실리카를 수용성 용액에 녹아 있는 MX의 흡착체로 사용하여 MX에 대한 흡착특성을 연구하였다.

II. 실험

2.1 시약 및 재료

표준물질로 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)은 알드리치사에서 구입하였으며, 이것을 에틸 아세테이트에 녹여 1000ppm($\mu\text{g}/\text{ml}$)으로 희석하여 -20°C 의 어두운 장소에서 보관하였다.

유도체화 시약으로 이소프로판올은 알드리치사의 고순도 제품을 사용하여 2%(v/v)의 황산을 포함하도록 만들어 사용하였다.

에틸 아세테이트, 헥산, 황산은 알드리치사, 메탄올은 준세이사의 고순도 제품을 사용하였다.

탄산수소나트륨은 알드리치사의 A.C.S grade를 2%(w/v) 포함하도록 3차 증류수에 녹여 사용하였다. 무수 황산나트륨은 알드리치사의 A.C.S grade 시약을 400°C 에서 4시간 구워 데시케이터에서 식히고 보관하였다.

실리카 컬럼은 Phenomenex사 제품인 SI-1 silica (50um, 70A) 500mg/3mL를 사용하였다.

내부표준물질(internal standard)로 사용한 mucobromic acid(MBA)는 알드리치사에서 구입하였으며, 에틸 아세테이트에 녹여 500ng/mL로 희석하여 사용하였다.

양이온성 계면활성제인 CTAC(cetyltrimethylammonium chloride)는 미원상사 주식회사(Korea)에서 구입하였고, TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 공중합체 고분자 계면활성제 poly(ethylene oxide — propylene oxide (PEO-PPO)) 계인 P64, P61과 polyoxyethylene alkyl amine ether 계 계면활성제인 LM5, LM20는 그린소프트캠(Korea)에서 구입하여 사용하였다. 염산, 암모니아수, 트리에틸아민과 에탄올은 J.T Baker사에서 시약

급을 구입해 사용하였다.

2.2 분석기기 및 장치

기체크로마토그래피-질량분석기(GC/MS)는 Agilent사의 HP 6890 Gas Chromatograph와 HP 5973 Mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 HP 6890 series autosampler를 사용하여 주입하였다. 데이터 분석을 위하여 Hewlett Packard사의 G2070AA MS Chemstation을 사용하였다.

회전 진공 증발기는 BÜCHI사의 rotary evaporator R-114와 water bath B-410, 유도체화 반응은 TAITEC사의 DTU-2B dry thermo unit, 믹서는 Thermodyne사의 Maxi Mix II, 원심분리는 Hanil사의 HA500을 사용하였다.

X선 회절 분석기(XRD)는 Bruker dlrhdu 사의 8DFUS 모델을 사용하였다.

2.3 실험과정

2.3.1 양쪽성 올리고머 합성 과정

메조 다공성 실리카 합성에 첨가하는 양쪽성 고분자 올리고머는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. Polypropylene glycol(GP1000) 130.19g을 isophorone diisocyanate 130.19g과 함께 첨가하고 45-50℃에서 주석화합물 촉매 0.02g를 첨가하여 65℃로 유지시켜, 교반하면서 2시간 반응을 지속했다. 이 온도에서 2-hydroxyethylacrylate(2-HEA) 45.34g와 촉매 0.02g을 더 첨가하여 2시간 동안 반응시킨 후 다시 polyethylene glycol 128.84g과 촉매 0.02g을 첨가하고 3시간 동안 반응을 지속했다. 반응은 적외선 분광기를 이용하여 잔여 -NCO(isocyanate)가 없음을 확인한 후 종결했다.

2.3.2 양이온 계면활성제를 이용한 메조 다공성 실리카의 합성

메조 다공성 실리카를 합성하는데 양이온성 계면활성제로는 CTAC (Cetyl Tri-methyl Ammonium Chloride)가 가장 보편적으로 사용되고 있다. 이 계면활성제를 사용하여 다음과 같은 조건으로 메조 다공성 실리카를 합성하였다.

1) 산, 염기성에 따른 메조 다공성 실리카 합성

용매인 물과 에탄올 각각 200ml에 CTAC 20g과 양쪽성 올리고머 2g을 넣고 30분 간 가온해주면서 교반시켰다. TEOS 20ml를 첨가하고, 산성 및 염기성 조건에서 12시간 교반시켰다. 유리 여과 막을 이용해 여과하고, 물과 에탄올로 세척하였다. 70℃에서 건조시킨 후 공기 중에서 150℃로 열처리 하였다.

2) 양쪽성 올리고머 첨가량의 변화에 따른 메조 다공성 실리카의 합성

용매인 물과 에탄올 각각 200ml에 CTAC 20g과 양쪽성 올리고머 양을 0.5, 1, 2, 3g을 각각 첨가하고, 30분 간 가온하면서 교반시켰다. TEOS 20ml를 가하고 염산을 촉매로 12시간 가수분해 시켰다. 가수분해 반응 후 유리 여과막을 이용하여 여과하고, 물과 에탄올로 세척하였다. 70℃ 에서 건조시킨 후 공기 중에서 150℃ 로 열처리 하였다.

3) 양쪽성 고분자 올리고머를 제외한 메조 다공성 실리카 합성

양쪽성 고분자 올리고머를 제외하고 물과 에탄올 용매에 각각에 CTAC 만 2g씩 첨가하고, 30분 가온 하면서 교반시켰다. TEOS 20ml를 가하고 염산 및 암모니아수로 액성을 산성 및 염기성으로 만들어주고 12시간 교반시켰다. 유리 여과막을 이용하여 여과하고, 물과 에탄올로 세척하였다. 70℃ 에서 건조 시킨 후 공기 중에서 150℃로 열처리 하였다.

2.3.3 비이온성 계면활성제를 이용한 메조 다공성 실리카 합성

1) Poly(ethylene-propyleneoxide)공중합 고분자에 따른 합성

용매인 물과 에탄올 각각 200ml에 P61, P64, LM5, LM20를 각각 2g과 양쪽성 고분자 올리고머 2g을 첨가하여 30분간 가온하면서 교반하였다. TEOS 50ml를 첨가 하고 촉매로 에틸 아세테이트 10ml를 넣었다. 마지막으로 염산 및 트리에틸아민을 별도로 첨가하여 pH 2 및 pH 10인 두 종류의 용액을 각각 만들어서 메조 다공성 실리카의 pH 의존성을 연구하였다. 이 두 용액을 12시간 교반시킨 후 유리 여과 막을 이용하여 침전물을 여과 하고, 물과 에탄올로 세척하였다. 70℃에서 건조 시킨 후 공기 중에서 150℃로 열처리

하였다.

2) 양쪽성 고분자 올리고머 제외한 메조 다공성 실리카 합성

물 용매에 양쪽성 고분자 올리고머를 넣지 않고 각각의 poly(ethylene-propyleneoxide) 공중합 고분자 계면활성제인 P61, P64과 알킬아민 에테르 고분자 계면활성제인 LM5, LM20를 별도의 용액에 각각 2g씩 첨가하고 30분간 가온하면서 교반하였다. TEOS 50ml를 첨가하고 촉매로 에틸 아세테이트 10ml와 에탄올 10ml를 넣었다. 마지막으로 트리에틸아민으로 pH10을 맞췄다. 12시간 교반시킨 후 유리 여과막으로 여과 하고, 물과 에탄올로 세척하였다. 70℃ 오븐에서 건조 시킨 후 150℃에서 열처리 하였다.

지금까지의 메조 다공성 실리카의 합성과정을 표 1.에 나타내었다.

용매	양쪽성 고분자 올리고머(g)	계면활성제(g)					TEOS (ml)	축매	
		P64	P61	LM5	LM20	CTAC		산	염기
water (200ml)	0.5	-	-	-	-	20	20	0	-
	1	-	-	-	-	20	20	0	-
	2	-	-	-	-	20	20	0	-
	2	2	-	-	-	-	50	0	-
	2	-	2	-	-	-	50	0	-
	2	-	-	2	-	-	50	0	-
	2	-	-	-	2	-	50	0	-
	0.5	2	-	-	-	-	50	0	-
	1	2	-	-	-	-	50	0	-
	3	2	-	-	-	-	50	0	-
	1	-	2	-	-	-	50	0	-
	3	-	2	-	-	-	50	0	-
	5	-	2	-	-	-	50	0	-
	10	-	2	-	-	-	50	0	-
ethanol (200ml)	0.5	-	-	-	-	20	20	-	0
	1	-	-	-	-	20	20	-	0
	2	-	-	-	-	20	20	-	0
	3	-	-	-	-	20	20	-	0
	0.5	2	-	-	-	-	50	-	0
	1	2	-	-	-	-	50	-	0
	2	2	-	-	-	-	50	-	0
	3	2	-	-	-	-	50	-	0
	1	-	2	-	-	-	50	-	0
	3	-	2	-	-	-	50	-	0
	5	-	2	-	-	-	50	-	0
	10	-	2	-	-	-	50	-	0

표 1. 메조 다공성 물질의 합성 조건.

2.3.4 MX 흡착실험 과정

1) 메조 다공성 실리카 양에 따른 흡착 실험

(1) MX 표준용액의 제조

표준품을 에틸 아세테이트에 녹여 1mg/l (ppm) 가 되도록 제조하였다. 표준 용액은 -20℃인 어두운 장소에서 보관하였다.

(2) 흡착 과정

1mg/l (ppm) 표준용액 5ml를 취하여 합성된 메조 다공성 실리카를 각각 0.5-3g 첨가하고 교반 시킨 후 원심 분리하여 용액만을 취하고, 내부표준물질인 mucobromic acid(500ng/ml) 0.5ml를 가하고 질소기체로 완전히 농축시킨 후 진공데시케이터에서 24시간 건조시켰다.

(3) 유도체화 과정

침전관에 2%로 황산을 함유하도록 처리한 이소프로판올 용액 1mL를 가하여 85℃에서 1시간 반응시킨 후 중화시키기 위해 2% 탄산수소나트륨 용액 2ml를 첨가하여 농축시킨다. 이 용액에 헥산 1mL를 첨가하고 믹서로 5분간 진탕 한다. 이 용액을 3600rpm으로 5분간 원심분리기로 분리하여 상층 액을 추출하고 이 과정을 4회 반복 하였다. 무수 황산 나트륨을 넣어 잔여 수분을 제거한 후 질소 기체를 사용하여 0.5mL로 농축시켰다.

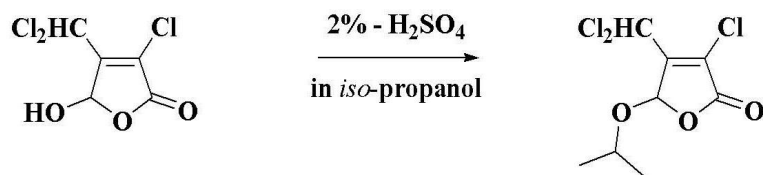


그림 3. 이소프로판올로 유도체화된 MX 도식.

(4) 표준시료의 정제과정

농축시킨 시료 0.5mL를 헥산 2mL로 세정한 실리카 컬럼에 흡착시키고 이 고체상을 헥산 1mL로 다시 세척한 후, 헥산 : 에틸 아세테이트 (7:1)의 용액 5mL로 용출시켰다. 처음에 용출한 1mL는 버리고 남은 4mL를 침전관에 모아 질소 기체 하에서 0.2mL까지 농축하여 검액으로 하였다.

(5) GC/MS 분석

시료 전 처리에서 얻은 용액을 HP 6890 기체크로마토그래피(GC)와 전자충격이온화법(electron impact mode, EI)으로 HP 5973 질량분석기(mass spectrometer, MS)를 사용하여 분석하였다.

컬럼은 길이 30m, 직경 0.25mm, film 두께 0.25 μ m의 DB-1 Dimethylpolysiloxane)을 사용하였고, 이동상 기체는 유속 1.2mL/min의 헬륨 기체이었으며, 주입 방식은 비분할 주입 방법(splitless mode)을 사용하였다.

질량 범위는 m/z 55~300으로 지정하였고, 선택이온 검색법(selected ion monitoring, SIM)에서는 선택 이온으로 m/z 199, 201, 203을 선택하였다. 온도 프로그래밍은 35 $^{\circ}$ C에서 2분간 머물게 하고 120 $^{\circ}$ C까지는 20 $^{\circ}$ C/min, 220 $^{\circ}$ C까지는 6 $^{\circ}$ C/min., 300 $^{\circ}$ C까지는 25 $^{\circ}$ C/min.으로 올려준 후 300 $^{\circ}$ C에서 5분간 머물게 하였다. 주입구 온도는 220 $^{\circ}$ C, interface의 온도는 280 $^{\circ}$ C로 하였다.

이러한 작동조건을 표 2.에 수록하였다.

·Column : DB-1 (30m×0.25mm I.D.×0.25 μ m film thickness)

·Carrier gas : He at 1.2 mL/min.

·Injection mode : Splitless

·Injection volume : 1 μ l

·Acquisition mode : SIM/scan

·Injection port temp. : 220 $^{\circ}$ C

·Oven temp. program :

initial temp. ($^{\circ}$ C)	initial time (min.)	rate ($^{\circ}$ C/min.)	final temp. ($^{\circ}$ C)	final time (min.)
35	2	20	120	0
		6	200	0
		25	300	5.0

·Mass range : m/z 55 ~ 300

·Selected ion : MBA m/z 239, 241, 243

MX m/z 199, 201, 203

·Source temp. : 280 $^{\circ}$ C

·Ionization mode : Electron impact (70eV)

표 2. MX 검출을 위한 GC/MS 작동 조건.

2) MX 농도에 따른 흡착실험

(1) MX 표준용액의 제조

표준품을 에틸아세테이트로 녹여 1, 2.5, 5, 10, 50, 100ppm이 되도록 제조하였다. 표준용액은 -20℃인 어두운 장소에서 보관하였다.

(2) 흡착 과정

각 농도의 표준용액 5ml를 취하여 물 용매에서 CTAC, 양쪽성 올리고머를 2g 씩 첨가하여 만든 메조 다공성 실리카 각각 1g을 첨가하고 교반시킨다. 이 고체상을 원심분리 하고 남은 용액을 일정량 취하고, 내부 표준물질인 MBA(500ng/ml) 0.5ml를 첨가하여 질소기체로 완전히 농축시킨 후 진공데시케이터에서 24시간 건조하였다.

다음 실험과정은 2.3.4와 같다.

3) 고체상 농축 실험

1ppm MX 시료 100ml를 에탄올/CTAC/올리고머 2g을 첨가해 합성한 실리카 1g을 넣은 관(코크가 달린 20mm, 길이 300mm의 유리관)에 유속 20ml/min.로 용리시켰다. 질소기체를 사용하여 관내의 수분을 제거한 후, 에틸 아세테이트 100ml로 유속 5ml/min.으로 용출시켰다. 질소기체로 관내에 남은 용리 액을 모두 용출시키고 침전 관에 옮겨 내부표준물질인 mucobromic acid(500ng/ml) 0.5ml를 가하고 질소 기체로 완전히 농축시켜 진공데시케이터에서 24시간 건조시켰다.

다음 실험과정은 2.3.4와 같다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1.1 합성한 메조 다공성 실리카의 형태

메조 다공성 실리카를 흡착제로 사용할 경우는 실리카 표면이 소수성이나 친수성이나 하는 특성이 매우 중요하다. 대체로 물을 용매로 사용할 경우에는 실리카 표면이 친수성을 나타내고, 알코올을 용매로 사용할 경우에는 표면이 소수성을 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 물과 알코올 용매에서 각각 메조 다공성 실리카를 합성하였다. 비이온성 고분자 계면활성제와 양이온성 계면활성제인 CTAC, 그리고 양쪽성 올리고머를 반응물로 하였을 때 물 용매에서 산성 조건으로 합성한 것이 균일한 크기의 분말형태로 합성되었다. 그러나 염기성 조건하에서는 겔 형태로 합성되어서 흡착제로 사용하기가 적절하지 못하였다. 반면에 용매가 에탄올인 경우에는 염기성 조건하에서 합성한 것이 산성조건에서보다 분말형태로 균일하게 합성되었다. 졸-겔 반응에서 산과 염기는 가수분해 과정의 촉매로 작용한다. 대체로 산을 촉매로 사용하는 경우보다 염기를 촉매로 사용하는 경우가 가수분해 반응 속도가 빠르고, 염기 중에서 아민 계 염기는 물보다 더 강한 염기성일 뿐만 아니라 실리콘-전구체와 혼합체를 형성하기 때문에 가수 분해되어 실리콘 산화물을 형성한다. 따라서 더욱 빠르게 물을 용매로 사용하는 경우에 염기성 조건에서는 가수분해 속도가 너무 빠르기 때문에 입자형성이 잘 일어나지 않고 분산되어 있는 상태가 겔이 되므로 산성조건에서 실리카를 합성하는 것이 효과적이다. 반면에 알코올 용매의 경우에는 염기나 산, 모든 촉매를 사용해도 좋으나 염기를 촉매로 사용하면 가수분해 속도가 빠르게 진행되기 때문에 염기의 농도에 따라 입자의 크기나 모양을 적절히 조절할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서 물 용매의 경우에는 산성조건에서, 알코올 용매의 경우에는 염기성 조건에서 메조 다공성 실리카를 주로 합성하여 흡

착제로 사용하였다. 양쪽성 올리고머를 첨가하지 않고 CTAC와 비이온성 계면활성제 중에서 P64, P61 만을 첨가하여 메조 다공성 실리카를 합성한 경우는 분말형태로 합성되지만, LM 5, LM 20의 경우에는 젤 형태로 합성되어 흡착제로는 적절하지 못한 결과를 나타내었다.

1.2 메조 다공성 실리카의 특성

메조 다공성 실리카의 흡착특성은 메조 동공의 크기와 구조에 의존하므로 XRD를 이용하여 다양한 조건에서 합성한 실리카 메조 동공의 특성을 확인하였다. XRD 측정 결과로부터 다음과 같은 Bragg 식에 의해 메조 동공의 크기를 계산할 수 있다. 따라서 메조 동공의 크기에 따라 XRD 봉우리의 위치가 다르게 되고, 동공의 크기 균일성에 따라 봉우리의 너비가 다르게 된다.

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d = 동공의 크기, n=1

Cu K α , $\lambda = 0.145\text{nm}$, θ ; XRD maximum peak position

그림 4. 는 CTAC/에탄올/올리고머 조건에서 합성한 메조 다공성 실리카의 XRD 측정결과이다. 양이온 계면활성제인 CTAC를 메조 동공의 주형으로 사용한 경우에는 올리고머의 첨가량에 따라 모두 동일한 위치에서 XRD 봉우리가 나타나고, 올리고머의 첨가량에 따라 봉우리의 너비가 서로 다양하게 나타난다. 이러한 결과는 CTAC를 사용하여 합성한 실리카의 메조 동공은 첨가되는 올리고머의 량에 무관하게 약 4nm의 동일한 크기를 가지며, 동공의 크기 분포는 불균일한 특성을 나타냄을 의미한다. 반면에 비이온성 계면활성제인 P64/에탄올/올리고머 조건에서 합성한 메조 다공성 실리카의 경우에는 그림 5. 에 나타낸 바와 같이 올리고머가 1g 첨가되었을 때 약 8nm의 동공 크기에서, 올리고머의 첨가량이 증가함에 따라 동공의 크기도 증가함을 알 수 있다. 또한 동공의 크기는 비교적 균일한 분포를 나타낸다. 본 연구에서는 비이온성 계면활성제 중에서 분자량의 크기에 따른 메조 다공성 실리카 동공의 특성을 확인하고자 P64 보다 분자량이 작은 P61을 사용하여 메조 다공성 실리카를 합성하였고, 이 실리카의 XRD 측정결과를 그림 6.에 나타내었다. P61의 경우에는 XRD 봉우리가 뚜렷하게 나타나지 않았지만 올리고머의 첨가량에 따라 동공의

크기는 증가하고, 동공의 크기는 매우 불균일함을 알 수 있었다. 이러한 결과들로부터 본 연구에서 합성한 올리고머와 함께 사용할 수 있는 보조 계면활성제는 비이온성이고 비교적 분자량이 큰 계면활성제가 효과적임을 알았다.

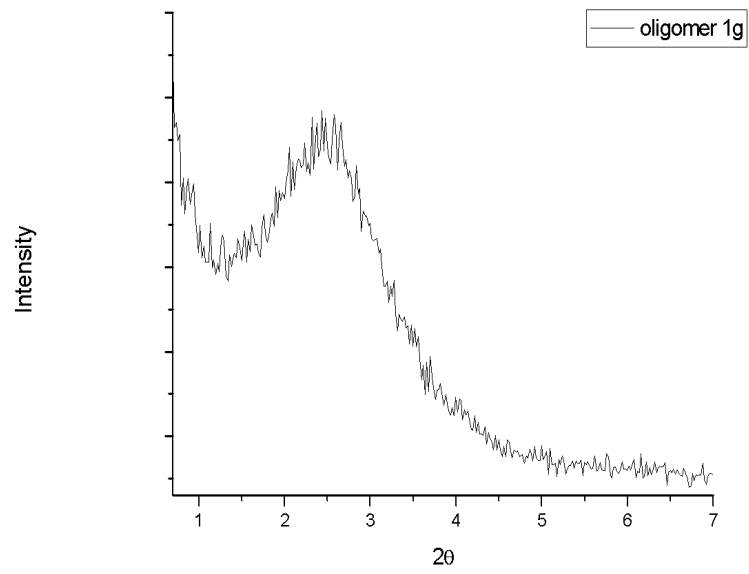
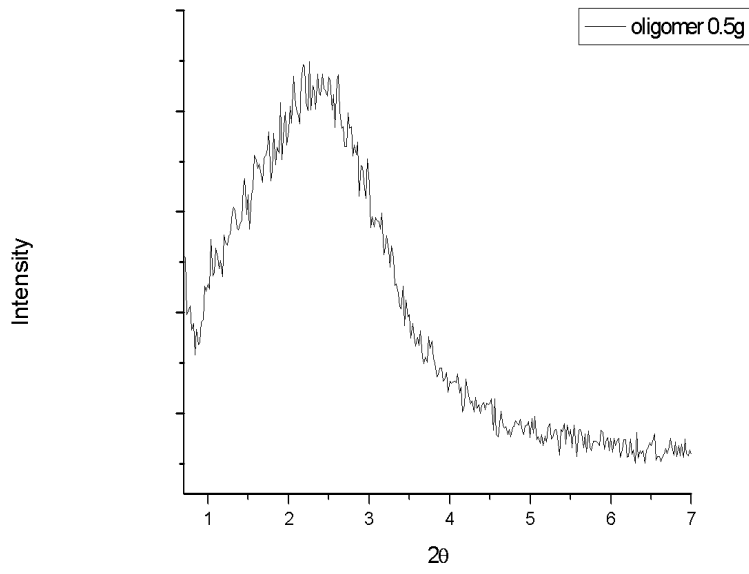


그림 4-1. 올리고머 변화량에 따른 CTAC/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.

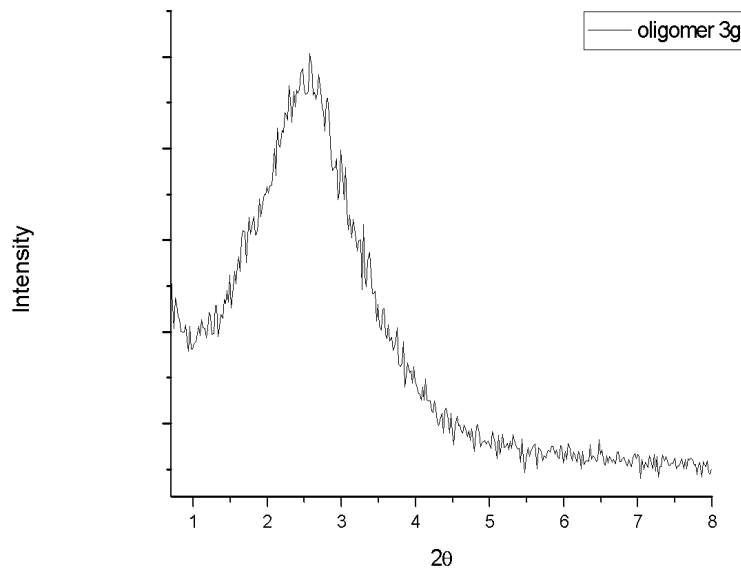
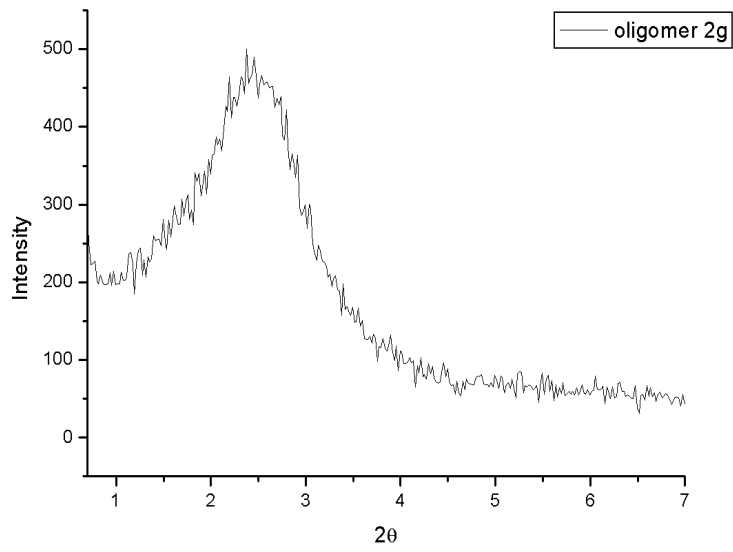


그림 4-2. 올리고머 변화량에 따른 CTAC/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.

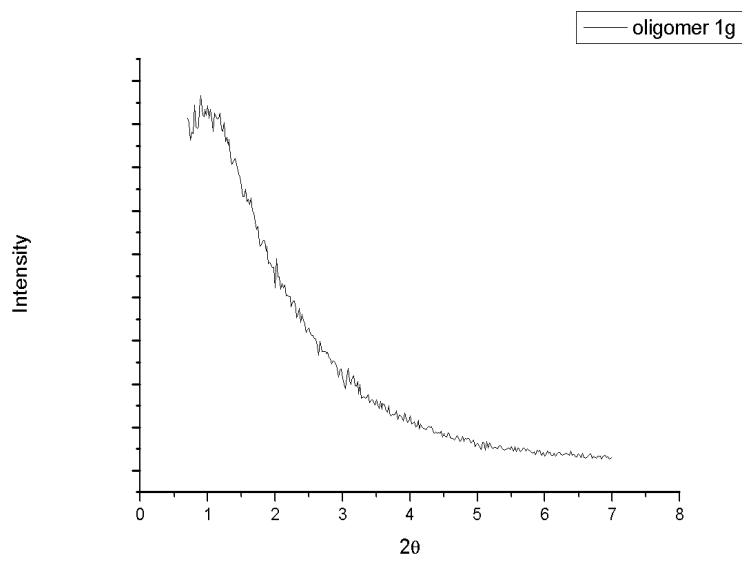
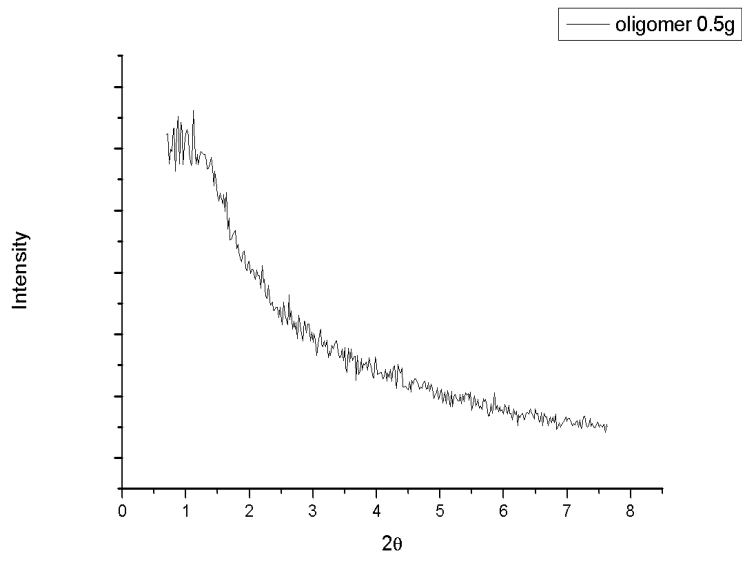


그림 5-1. 올리고머 변화량에 따른 P64/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.

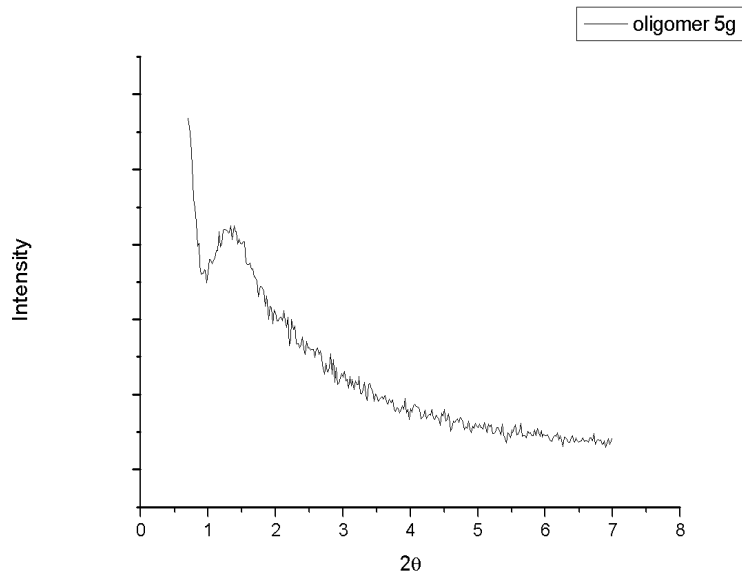
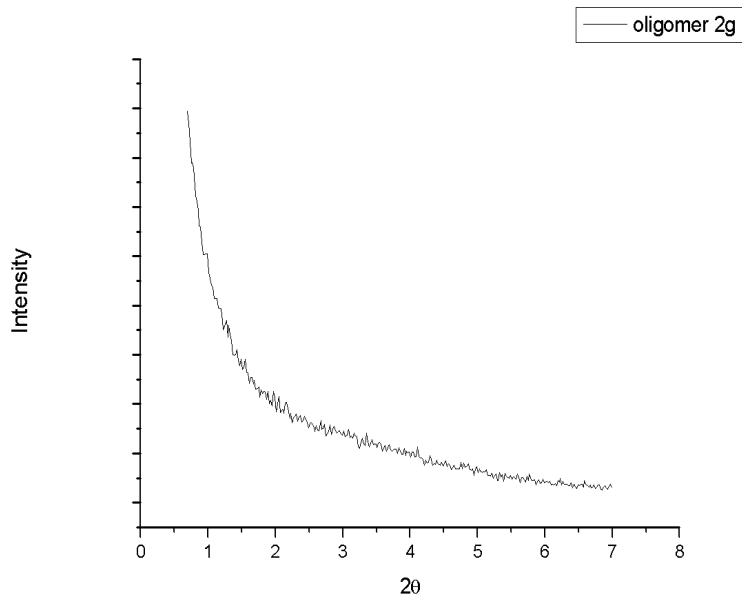


그림 5-2. 올리고머 변화량에 따른 P64/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.

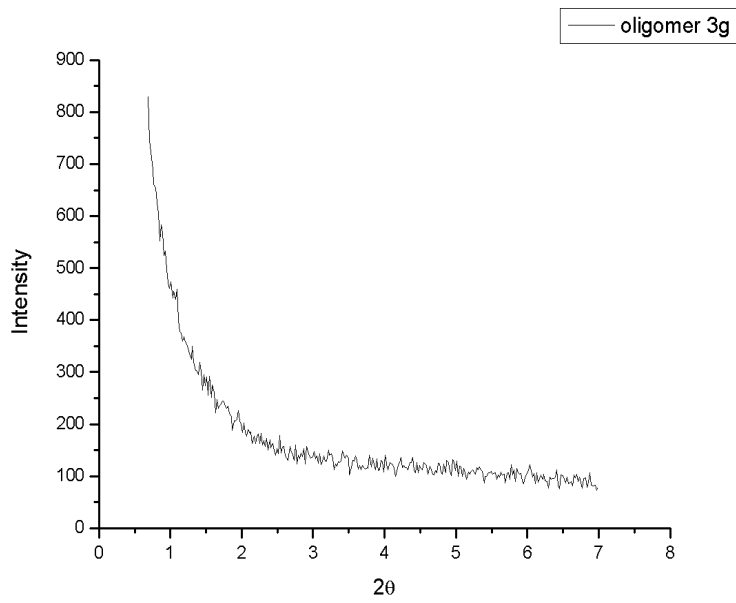
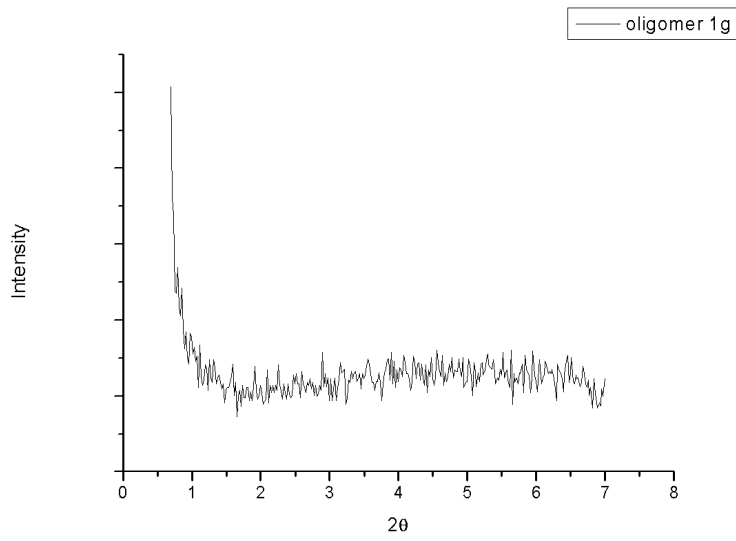


그림 6-1. 올리고머 변화량에 따른 P61/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.

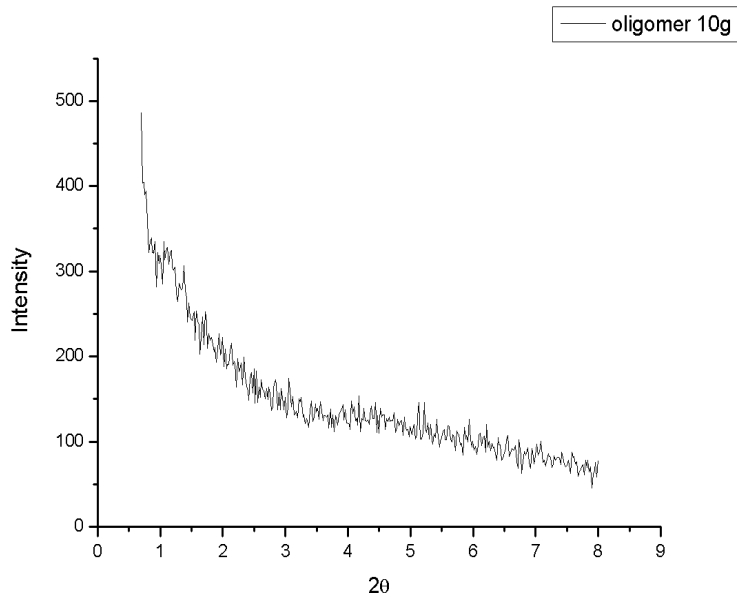


그림 6-2. 올리고머 변화량에 따른 P61/에탄올/올리고머 시스템으로 합성한 시료의 XRD 결과.

2. GC-MS로 MX 표준용액 정량

Methylation 유도체화는 간단하고, 반응온도가 낮고 추출물로부터 유도체가 쉽게 분리 되는 특징으로 많이 쓰이고 있지만 GC-MS의 충격이온화 방식(EI mode) 스펙트럼에서는 MX의 특성 동위 원소 질량이 m/z 199, 201, 203이 나타나지만 CHCl_2 group이 떨어져 나간 m/z 147의 토막이온(fragment ion)이 기준 피크(base peak)를 형성하므로, 이는 MX만의 특성피크로 부족하고, 메탄올을 사용할 경우 MX의 특성 피크가 2-chloro-5-oxo-3-hexene diacyl chloride(COHC)와 비슷한 머무름 시간에 나타나 정량에 방해가 된다.³⁵⁾ 따라서 COHC와 머무름 시간이 다르고, 본 연구실에서 실험한바 특성 동위원소 질량의 세기가 높게 나타나고 헥산으로 추출이 용이한 이소프로판올을 유도체화 시약으로 선택하였다.

유도체화물인 3-chloro-4-dichloromethyl-5-(iso-propyl)oxi-2(5H)-furanone의 EI 스펙트럼을 그림 7.에 나타내고 토막이온을 표시하였다.

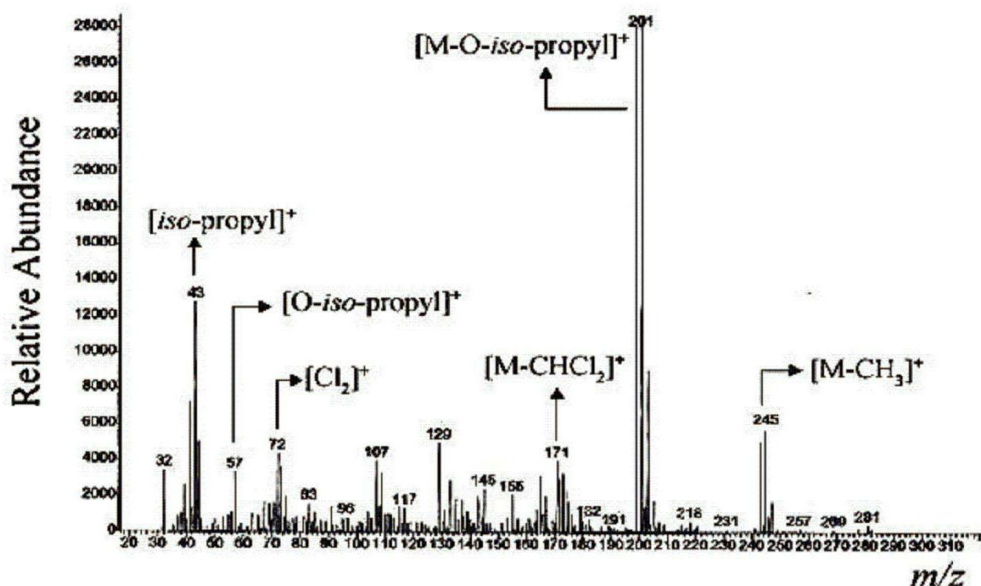


그림 7. MX의 GC/MS 스펙트럼.

MX 표준용액의 범위는 아래와 같고, MBA는 500ng/ml로 고정하고, y축은 MX와 MBA의 피크 면적 비를 구해 작성하였다. 상관계수는 0.9957의 양호한 직선성을 나타내었다.

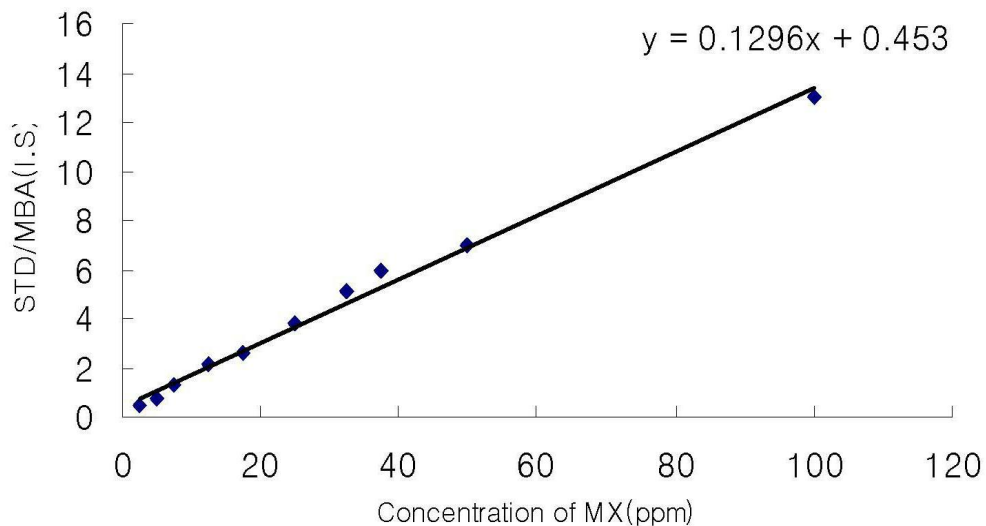


그림 8. MX의 검량곡선.

흡착실험을 한 시료의 STD/I.S. 비를 크로마토그램에서 구한 후 위 검정곡선에 대입하여 시료의 농도를 구하였다. 이 정량 값은 메조 다공성 실리카에 흡착되고 남은 양이므로 원 농도에서 정량 값을 제외하면 메조 다공성 실리카가 흡착한 양을 알 수 있다.

3. 계면활성제에 따른 MX 흡착률 비교

각각의 메조 다공성 실리카는 양이온계면활성제인 CTAC와 비이온성계면활성제인 poly(ethylene-propyleneoxide)공중합 고분자 계면활성제인 P64, P61, LM5, LM20와 양쪽성 고분자 올리고머 2g을 첨가해 합성한 것이다. 이 메조 다공성 실리카들로 MX 흡착 실험을 한 결과는 아래의 그림 9와 같다. 양이온계면활성제 보다 비이온성계면활성제인 P64와 P61을 사용해서 제조한 실리카의 흡착률이 더 높았지만 LM5, LM20은 50%를 약간 넘는 정도였다.

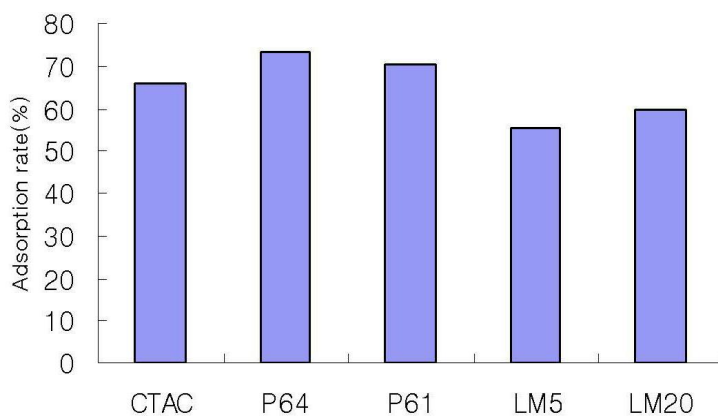


그림 9. 계면활성제 각각의 MX 흡착률 비교.

4. 메조 다공성 실리카 양에 따른 MX 흡착률 비교

물을 용매로 한 양이온성 계면활성제인 CTAC를 사용하여 합성한 메조 다공성 실리카로 흡착 실험을 한 결과이다. 메조 다공성 실리카를 첨가하지 않은 각각의 표준용액 농도와 이를 첨가한 후 검출된 MX의 농도를 비교 하여 흡착률을 구하였다.

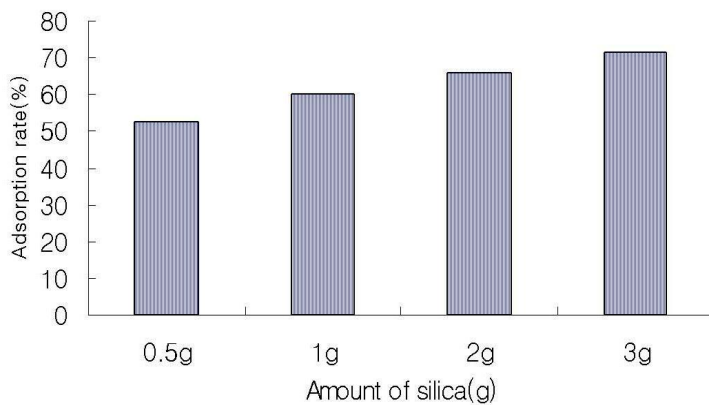


그림 10. 실리카 양에 따른 MX 흡착률 비교(용매 : 물).

메조 다공성 실리카와 MX 흡착률의 상관관계를 알아보기 위해서 위의 그림 10.에서 x축은 메조 다공성 실리카 양은 그대로 두고, y축 값인 MX 흡착률의 대수 값을 취하였다. 그 결과를 그림 11.에 나타내었다.

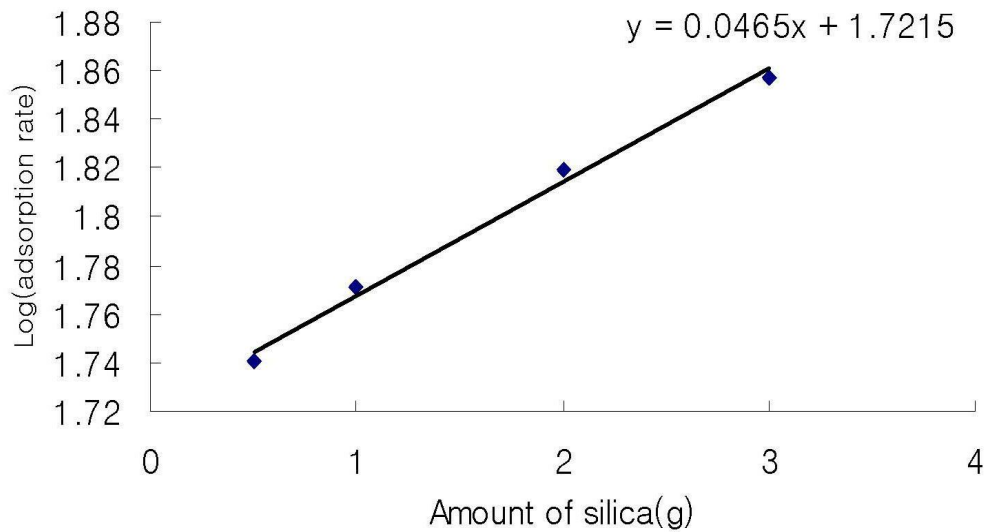


그림 11. MX의 흡착률 간의 상관관계(용매 : 물).

상관계수는 0.9958로 양호한 선형성을 나타내었다.

에탄올을 용매로 쓴 경우도 물로 실험한 경우와 같이 제조 다공성 실리카 양이 증가 될수록 흡착률이 증가함을 알 수 있었다.

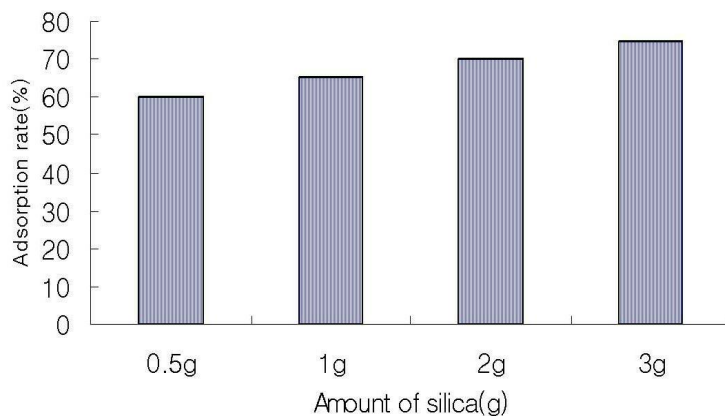


그림 12. 실리카 양에 따른 MX 흡착률 비교(용매 : 에탄올).

에탄올용매에서 제조한 제조 다공성 실리카 역시 그 양과 MX 흡착률과의 관계를 알아보기 위하여 그림 12. 그래프의 y축인 MX 흡착률에 대수를 취하여 상관관계를 알아보았다. 그 결과를 그림 13.에서 나타내었다. 상관계수는

99.71로 양호한 선형성을 나타내었다.

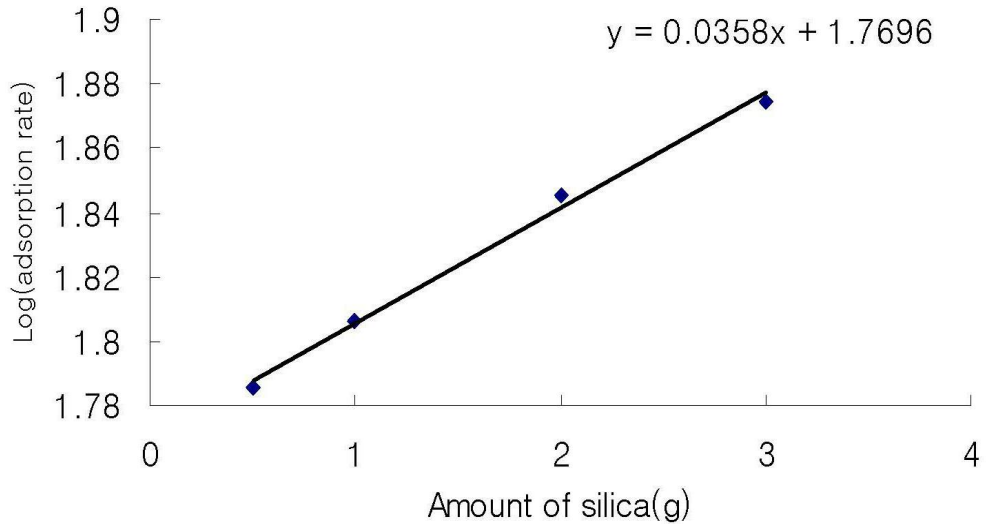


그림 13. MX 흡착률 간의 상관관계(용매 : 에탄올).

비이온성 계면활성제인 poly(ethylene-propyleneoxide)공중합 고분자 계면활성제를 첨가한 경우는 양이온계면활성제 보다 흡착률이 약간 높으나 큰 차이 없이 메조 다공성 실리카 양이 증가할수록 흡착률은 높았다.

poly(ethylene-propyleneoxide)공중합 고분자인 비이온성 계면활성제인 P64로 합성한 메조 다공성 올리고머를 첨가한 결과 CTAC와 약간의 차이는 있지만 흡착률이 80%까지는 못 미쳤다.

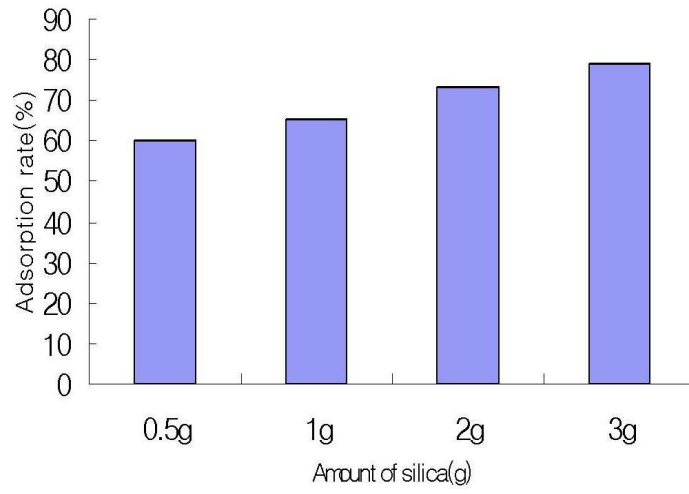


그림 14. MX 흡착률 비교(용매 : 에탄올).

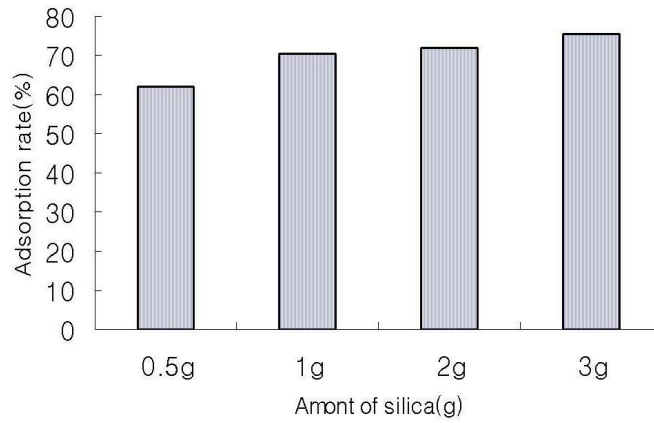


그림 15. MX 흡착률 비교(용매 : 물).

5. 양쪽성 고분자 올리고머를 첨가하지 않은 메조다공성 실리카의 MX 흡착률

양쪽성 고분자 올리고머를 첨가하지 않은 경우, LM5, LM20은 메조 다공성 실리카 자체가 합성이 안 되었고, 아래 그림 15.가 보여주듯이 흡착이 거의 안 됨을 알 수 있다. 그러므로 MX를 흡착하는 메조 다공성 실리카를 합성하기 위해서는 양쪽성 고분자 올리고머의 영향이 크다고 생각된다.

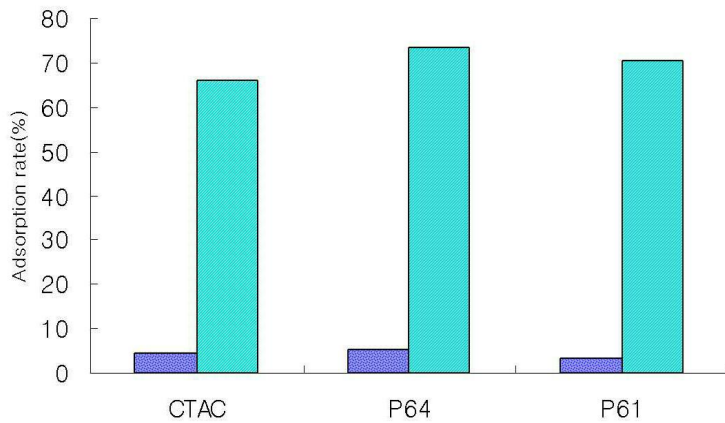


그림 16. 올리고머를 첨가하지 않았을 때의 MX 흡착률(왼쪽)과 올리고머를 2g 씩 첨가해 합성한 실리카의 MX 흡착률(오른쪽) 비교.

6. MX 농도별 흡착률 비교

MX 농도를 각각 달리하여 에탄올 용매에 양이온 계면활성제와 양쪽성 고분자 올리고머가 2g씩 첨가되어 합성한 메조 다공성 실리카 1g을 넣어 흡착 실험을 한 결과이다. 낮은 농도에서는 흡착률이 높은 편이나 10ppm 이상에서는 흡착률이 더 이상 높아지지 않았다.

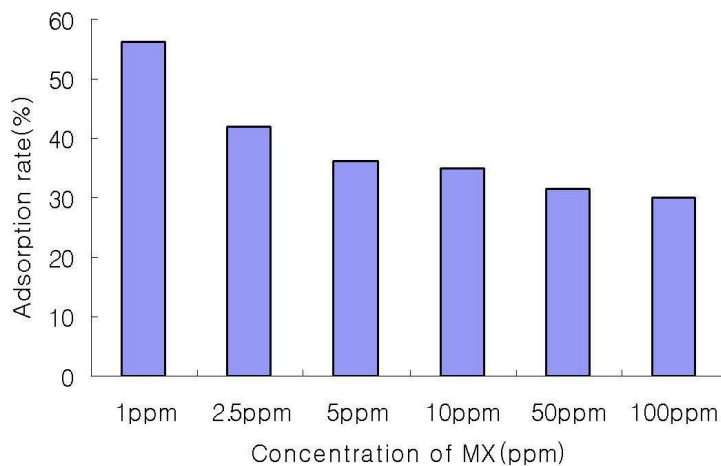


그림 17. MX의 농도별 흡착률 비교.

MX의 농도와 메조 다공성 실리카의 상관관계를 알아보하고자, 그림 16의 x축과 y축에 각각 대수를 취하였다. 그 결과를 아래 그림 17에 나타내었다. 상관계수가 0.995로 양호한 선형성을 보인다.

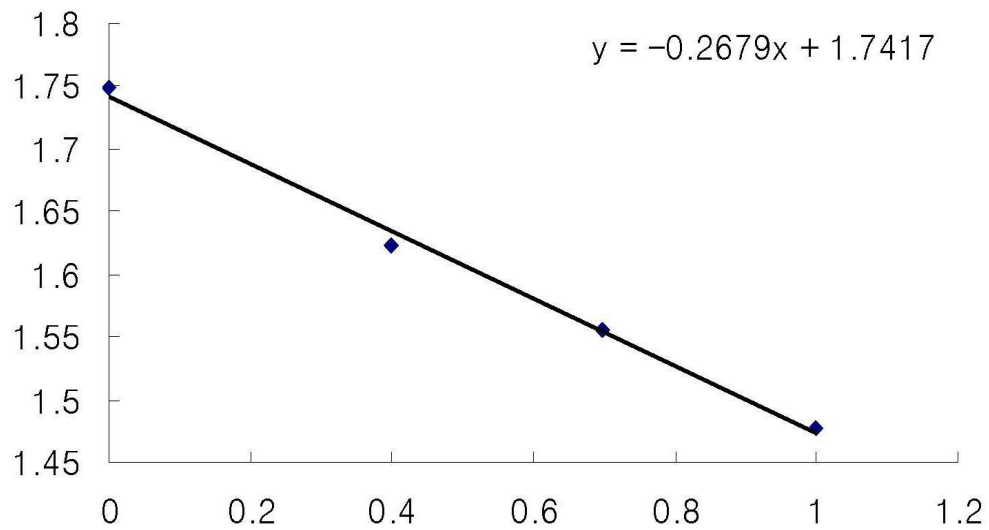


그림 18. MX 농도별 흡착률 간의 상관관계.

위의 MX 흡착률은 %농도이다. 이를 g단위로 환산해 보았다. 농도별 흡착률 비교에서는 농도가 증가될 수록 흡착률은 낮아졌지만 g단위로 환산한 결과 농도가 10ppm까지는 많은 차이를 보이지는 않지만 양이 증가함을 알 수 있었고, 50ppm 이상에서는 흡착량이 확실히 증가함을 알 수 있다.

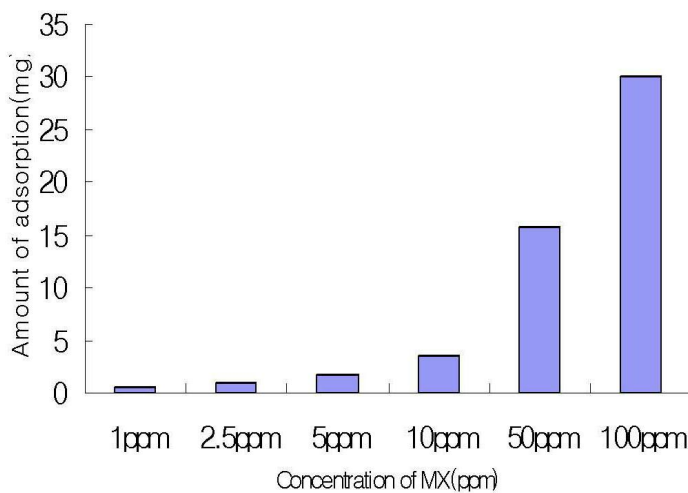


그림 19. 농도별 MX 흡착률을 g단위로 환산한 결과.

7. 고체상 농축 실험 결과

MX 1ppm 100ml을 본 연구에서 제조한 실리카 1g으로 충전한 관에 농축한 후 에틸 아세테이트 100ml로 탈착시킨 후 정량한 결과 흡착률이 66%으로 나왔다.

실제 정수장에서 원수, 정수의 MX 검출 실험 시 MX가 ppt(ng/L) 정도의 낮은 농도로 존재하므로 다량의 시료(20L 이상)를 농축하여 분석물을 검출하는데, 본 연구에서 합성한 메조 다공성 실리카를 컬럼에 충전해 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

IV. 결론

본 연구에서는 수질 내에 존재하는 강력한 변이원성 화합물인 MX의 효과적인 검출을 위하여 기존의 흡착제를 대신 할 수 있는 메조 다공성 실리카를 각 조건 별로 합성하여 MX 흡착률을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양쪽성 고분자 올리고머 계면활성제와 양이온 계면활성제인 CTAC를 합성한 과정에서 물 용매를 사용할 경우 산성 조건으로 합성한 것이 균일한 크기의 분말형태로 합성되었으나 염기성 조건 하에서는 젤 형태로 합성되어 흡착제로 적절치 못했다. 반면 용매로 에탄올을 사용한 경우는 염기성 조건 하에서 분말이 균일하게 만들어졌다.
2. 양이온 계면활성제인 CTAC를 주형으로 사용한 경우에는 poly(ethylene-propyleneoxide) 공중합 고분자 계면활성제를 사용한 경우와 다르게 양쪽성 고분자 올리고머의 첨가량에 따라 메조 동공의 크기가 거의 일정하게 나타났다. 이러한 결과는 합성한 올리고머가 비이온성의 양쪽성 특성을 나타내므로 첨가된 계면활성제 역시 비이온성인 경우에 미셀이 안정하고 균일하게 형성된다고 생각된다.
3. 계면활성제 종류를 달리 해 MX 흡착 실험을 한 결과 비이온성 계면활성제가 양이온성 계면활성제 보다 비교적 높은 흡착률을 보였다. 용매도 물과 에탄올 경우 모두 60-70%의 흡착률을 나타내었다.
4. 비이온성 계면활성제에서도 분자량이 작은 P61 보다 P64가 분말이 균일하게 형성되었고 동공의 크기도 균일하였다. 이러한 결과로부터 합성한 올리고머와 함께 사용할 수 있는 보조 계면활성제로는 비이온성이고 분자량이 비교적 큰 계면활성제가 효과적이라 생각된다.
5. 본 연구 결과 물 속에 포함되어 있는 변이원성물질인 MX를 보다 효과적으로 검출할 수 있는 새로운 흡착제를 개발하였고, 우리나라 수돗물 분석에 실제 적용하여 MX 검출을 효과적으로 정성 및 정량 분석 할 수 있을 것으로 기대된다.

ABSTRACT

Study On Synthesis Of Mesoporous Silica

And Analysis

3-chloro-4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone

With Mesoporous Silica & By

Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Soo-jin Park

Department of Chemistry

Graduate school of

Sungshin Women's University

MX (3-chloro 4-dichloromethyl-5hydroxy-2(5H)-furanone), the compound generated from extremely high mutagenic activity when chlorinating the water can be toxic as aflatoxines. It takes 20-50% of all the mutagenic activity in drinking water. It is sorted as a toxic substance in Guideline for Drinking Water Quality by WHO. But the standard has not set up due to analytical difficulties in measuring this compound at low concentration and lack of data showing its toxicity to human.

The determination of MX is difficult because the compound in drinking water usually exist at low levels. Therefore traditional testing method are ineffective. This study shows synthesizing the mesoporous silicas to improve the MX detection. The mesoporous silicas are known as an effective method in absorbing the organic compound. The organic toxic compounds dissolved in aqueous solution at low concentrations. Mesoporous

silicas have been used as conventional adsorbents since they have high surface area and porous structure. The capillary condensation property of these adsorbents should depend on not only their surface hydrophilic-hydrophobic properties but also pore morphologies such as pore size and pore structure. The highly hydrophobic surface seems to be suitable for the adsorption of organic compound diluted in water.

Mesoporous silicas have been prepared in a simple one-step; synthetic procedure from the aqueous reaction system consists of commercial various pluronic triblock copolymer, cationic surfactant, HCl and NH_4OH . The mesoporous silica synthesized using the cationic surfactant had shown consistent pore size and were unaffected by the amount of oligomer that had been added. Since oligomer had non-ionic amphiphilic property, the cationic surfactant should also be non-ionic with large molecular weights to make micelles more stable and well uniformed. Among the silica samples prepared by using these methods, the mesoporous silica synthesized in oligomer/P64/ethanol/ammonia system had the most adsorbing-ability of MX in the aqueous solution. And the result shows that the mesoporous silica with polymer-trapped pores is an effective adsorbent.

참 고 문 헌

- 1.J. J. Rook, Water Treat. Exam., 23(2), 234-243, 1974.
- 2.National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform. Carcinogenesis Program, Division of Cancer Cause and Prevention, Bethesda, Md., Mar. 1976.
- 3.J. A. Cotruvo, Environ. Sci. Technol., 15, 268-274, 1981.
- 4.Fed. Reg., 59:145:38668-38829, July 1994.
- 5.B. R. Holmbom, R.H. Voss, R.D. Mortimer, and A. Wong, Environ. Sci. Technol. 18, 333-337, 1984.
- 6.Hemming J., Holmbom B., Reunanen M., Kronberg. L., Chemosphere, Vol. 15(5), 549-556, 1986.
- 7.Kronberg L., Vartiainen T., Mutation Research Genetic Toxicology, v.299 no.1, 25-28, 1993.
- 8.Jansson K., Hytinen J.M., Mutat. Res., Vol. 322, 129-132, 1994.
- 9.Nunn J.W., Davies J.E., Mutation Research DNA repair, v.373 no.1, 67-74, 1997.
- 10.Matsumura H., Watanabe M., Matsumoto K., Journal of toxicology and environmental health, v.43 no.1, 65-, 1994.
- 11.Jansson, Kristian, Environmental and molecular mutagenesis, v.32 no.2, 185-187, 1998.
- 12.Harrington-Brock K., Doerr C.L., Moore M.M., Mutation research letters, v.348 no.3, 105-110, 1995.
- 13.D. K. Noot, W. B. Anderson, S. A. Daignault, D. T. Williams, and P. M. Huck, J, Am. Water Works Assoc. 81, 87-102, 1989.
- 14.J. A. Cotruvo, V. F. Simmon, and R. J. Spanggord, Ann. New York

- Academy of Science 298, 124-140, 1977.
15. Munter T., Le Curieux F., Sjöholm R., Kronberg L., Chem. Res. Toxicol., Vol. 11, 226-233, 1998.
 16. M. Judith Charles, Environ. Sci. Technol., Vol. 26(5), 1992.
 17. Teramoto S., Takahashi K., Kikuta M., Kobayashi H., Journal of toxicology and environmental health, v.53 no.8, 607-614, 1998.
 18. Teramoto S., Shimizu N., Hojo H., Kobayashi H., Congenital anomalies no.4, 261-266, 1999.
 19. J. Hemming, B. Holmbom, M. Reunanen, and L. Kronberg, Chemosphere 15, 549-556 (1986).
 20. L. Kronberg, and T. Vartiainen, Mutat. Res 26, 177-182(1988).
 21. H. Horth, M. Fielding, H. James, M. Thomas, T. Gibson, and P. Wilcox, in Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, R. L. Jolly, L. W. Condie, J. O. Johnson, S. Katz, R. A. Minear, J. S. Mattice, and A. Jacobs, eds., Lewis Publishers. Chelsea, Mich., 1990, Vol. 6 107-124.
 22. J. R. Meier, R. B. Knohl, W. E. Coleman, H. P. Ringhand, J. W. Munch, W. H. Kaylor, R. P. Streicher, and F. C. Kopfler, Mutat. Res. 189, 363-373 (1987) ; H. Komulainen, V. M. Kosma, S. L. Vaittinen, T. Vartiainen, E. Kaliste-Korhonen, S. Lotjonen, R. K. Tuominen, J. Nat. Cancer Inst. 89, 848-856 (1997).
 23. Noriyuki Suzuki, Junko Nakanishi, Chemosphere, Vol. 21(3), 387-392, 1990.
 24. Zou Haitian, Xu Xu, Zhang Jinqi, Zhu Zhen, chemosphere, Vol. 30(12), 2219-2225, 1995.
 25. 박도연 논문; 기체크로마토그래피/질량분석기를 이용한 수질 중 MX

- 분석에 대한 연구, 2002.
26. IPCS Disinfectants and disinfectant by-products. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 216), 2000.
 27. H.J. Kool, Chemosphere, Vol. 10, 99-108, 1981.
 28. L. Rezemini, Jorge M., Lilian R.F., J. Chromatogr. A 972, 259-267, 2002.
 29. Chen C. Y., Burkett S. L., Li H. X., Davis M. E., microporous, v.2 no.1, 27-34, 1993.
 30. Yanagisawa T., physical review letters, v.70 no.22, 3523, 1993.
 31. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J. C., Beck, J. S. Nature 359, 710-712, 1992.
 32. Long, J. W., Swider-Lyons, K. E., Stroud R. M., Rolison D. R., Electrochemical and Solid-state letters, v.3 no.10, 453-456, 2000.
 33. Cheng S., Wei Y., Feng Q., Qiu K-Y., Pang J-B., Jansen S. A., Yin R., Ong K., Chemistry of materials, a publication of the American chemical society, v.15 no.7, 1560-1566, 2003.
 34. Braos-Garcia P., Maireles-Torres P., Rodron E., Jimenez-ops A., Journal of molecular catalysis A, chemical, v.168 no.1/2, 279-287, 2001.
 35. Lu, J., Zou, H., Yu, Z., Xu, X., Zhang, J., chemosphere, v.48 no.1, 29-33. 2002.