

DART 이온 소스 및 고분해능 질량분석방법에 의한 탄소계 나노물질의 성분 분석법

최원석 · 최재원[†]

K-water 수질분석연구센터

Development of Analytical Methods of Carbon Nanomaterials by Direct Analysis in Real Time (DART) Ion Source with High Resolution Full Scanning Mass Spectrometry

Wonseok Choi and Jaewon Choi[†]

Water Analysis & Research Center, K water, Daejeon 306-711, Korea

Received November 13, 2012/Revised November 27, 2012/Accepted December 6, 2012

Concerns on the production, use and occurrences in the environment of nanomaterial are increasing. Fast determination of nanomaterial from various environmental matrices are requiring to understand their fates in water, soil and biological tissues. In this study, ambient ionization technique with mass spectrometry was used as a fast identification tools for fullerenes C₆₀, C₇₂, C₈₄ and single (SW), double (DW), multi (MW) wall carbon nanotubes (CNTs). For this performance, direct analysis in real time (DART) with Orbitrap high resolution mass spectrometer was applied. For DART, optimized condition for ionization temperature and time were set at 400~500°C and 1 min. Resolution, mass scan range and accuracy of Orbitrap MS were operated at 50,000, 100~1,100 amu and 5 ppm, calculated parts per million unit of monoisotope, respectively. Standard fullerene C₆₀, C₇₂ and C₈₄ were successfully ionized by DART source at high temperature. Molecular and their isotopes were detected with high mass accuracy for 0.55~1.77 ppm. Fullerenes were not found in sludge samples from drinking water treatment plants. For CNTs, specific m/z ions were not differentiated among SW, DW and MW-CNT standards and 36 sludges. After background mass removal, major 60 m/z ions were used for statistical analysis. Cluster between SW, DW, MW-CNT standard and sludges were separated in principal component analysis (PCA). Further, scanning electron microscopy (SEM) was used to supplement the qualitative method above. There was no similarities between CNT standard samples and sludges. This methodology suggesting very fast and accurate ionization and identification method for carbon nano-materials. Further, this is the first report of desorption ionization technique to carbon nanotube analysis for identification.

Key words: DART, Orbitrap MS, Fullerene, CNT, Nano material

1. 서 론

산업용도 및 일상생활의 다양한 제품에서 탄소계, 금속계, 덴드리머(dendrimer)를 포함한 폴리머계 등의 제조나노물질(manufactured nanomaterials, MNMs)의 개발과 사용이 급속히 증가하고 있다. 21세기의 대표적 나노소재인 fullerene(플러렌, C₆₀)은 60개의 탄소가 축

구공 모양으로 결합하여 생긴 탄소 클러스터로서, 내부에 원소를 포함할 수 있는 공간을 가짐으로 인해 약물 전달자를 비롯하여 전지, 우주항공, 단열, 초전도물질, 촉매 등의 응용분야에 사용되고 있으며,¹⁾ 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 벌집 모양의 구조를 갖게 된 탄소평면이 튜브모양으로 말려진 모양을 구성하며, 인장력이 강철보다 최소한 수십배 강하고 유연성이 뛰

[†]To whom correspondence should be addressed.

어난 소재로서 플러렌보다 전기 및 열전도도가 매우 우수하다.²⁾ 나노물질의 공통적인 물리적 특징은 유사 질량을 가진 타 물질에 비해 훨씬 넓은 표면적을 가지고 있어서 화학적으로 반응성이 큰 점이다. 이러한 특성을 이용하여 최근 수처리 분야에서는 CNT의 미생물에 대한 탁월한 세포 사멸 특성을 이용한 고도처리 공정에 적용성을 검토중이며 CNT와 그래핀(graphene)은 막여과 방식에 접목할 수 있는 차세대 수처리 재료로서 주목을 받고 있다.³⁻⁵⁾

한편, 제조나노물질이 자연유기물질(natural organic matter, NOM)과 잘 결합하거나, 플러렌 기반의 콜로이드성 물질이 생성되어 20 µg/L 정도의 농도에서 사람의 피부세포와 간 악성종양세포에 독성이 확인되었다.⁶⁾ 또한 수중의 플러렌은 어류 체내에 축적한다는 논문이 발표되면서 물환경 중의 새로운 신규 유해물질로서의 가능성이 대두되고 있다.⁷⁾ 이러한 생체에 미치는 우려로 인해 EU, 북미, 대만, 일본 등에서는 나노소재의 생산과 사용에 있어서 사전에 독성과 위해성 평가를 통해 안전성을 확보하는 등 산업적 활용과 동시에 인체 영향의 불확실성에 대해 예방적으로 규제하려는 움직임이 활발하다. 아직 제조나노물질의 인체 및 환경 위해성 평가에 대한 시스템적인 접근은 다양하게 시도중이며, 독성에 대한 대량 스크리닝 방법(high throughput screening, HTS) 등이 연구되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

따라서 제조나노물질의 다양성, 물리화학적 성질의 특이성, 향후에 예상되는 광범위한 환경분포를 감안할 때 현재 주로 이뤄지는 생산작업 현장의 입자 측정뿐 아니라 환경 내 미량농도 수준의 유효한 분석기법 개발과 정성/정량적 접근이 필요한 시점이다.

나노구조의 물리화학적 특성을 고려하면 유도플라즈마 분광법(ICP), 액체크로마토그래프(LC), 가스크로마토그래프(GC)과 연계된 기존의 질량분석법(MS) 적용¹¹⁻¹³⁾은 금속 및 탄소계 나노물질의 성분확인(identification)에 난점이 지적되고 있다. 지금까지 성상 및 성분 확인에 활용되는 방법은 핵자기공명법(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)¹⁴⁾ 또는 적외선 분광법(infrared spectroscopy), X선 형광분석기(ED-XRF)¹⁵⁾, 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)과 연계한 원소분석장치인 TEM/EDX¹⁶⁾ 등이 제한적으로 시도되고 있다. 전자현미경의 경우, 제조나노물질을 성상 확인에 사용이 용이하여 가장 널리 사용되고 있으나, 혼합물로 존재하는 토양, 수질 등 환경시료의 성분확인을 위한 단독사용은 적절하지 않다.

최근에 표면 탈착 이온화(desorption ionization)에서 발전된 직접 이온화(direct 또는 ambient ionization)와 연계한 질량분석 방법의 적용이 다양하게 소개되고 있으며, 식품, 혈액에서 의류, 화폐에 이르기까지 다양한 시료 매체에 응용되고 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 이 방법의 특징은 시료를 직접 이온화하므로 기존의 복잡한 시료 전처리 과정 및 GC, LC를 필요로 하지 않아 성분 확인이 단시간에 가능한 점이다. 본 연구에서는 나노물질 중 시판의 플러렌(C₆₀, C₇₀, C₈₄)과 CNT를 대상으로 한 정성 분석법 제시를 목적으로 실시간 이온화 소스(direct analysis in real time, DART)를 선정하여 고분해능 full scan 질량분석방법과 조합하여 탄소계 나노 입자표면을 직접 이온화하여 검출하는 방법을 시도하였다. 또한 정수장 슬러지에 대한 정성분석을 위해 질량스펙트럼을 통계적 해석을 시도하였으며, 전자현미경 결과를 이용한 확인을 병행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 표준물질

분석대상인 플러렌 표준물질은 SES Research(Houston, USA)에서 순도 90% 이상의 C₆₀, C₇₀, C₈₄인 총 3종을 1g씩 구매하였고, CNT 표준물질은 플러렌 표준물질과 함께 순도 90% 이상의 SW(single wall)-NT, DW(double wall)-NT, MW(multi wall)-NT 총 3종을 1g씩 구매하였다. 각 플러렌과 CNT에 대한 관한 물리화학적 특성을 Table 1, 2에 요약하였다. 또한 실시간 이온 소스-질량분석장치의 측정 질량 정확도 확인을 위한 isoproton은 Dr. Ehrenstorfer(Berlin, Germany)에서 구입하여 메탄올로 희석 후 100 ng/mL 농도로 준비하였다.

2.2. 탈착 이온 소스

탈착 이온 소스는 실시간 이온화를 적용한 DART 방식의 SVP 모델(Ion SenseTM, MA, USA)을 사용하였으며, 이온소스의 구조는 Fig. 1에 도시하였다. 본 장비의 적용 온도 범위는 50~500°C이며 나노입자의 안정적인 특성을 고려하여 300°C 이상의 조건에서 적용하였다. 시료 준비 후, 질량분석장치와 연계한 이온화 및 기기분석 시간은 1분을 적용하였다.

2.3. 기기분석

DART 소스와 연계할 질량분석은 고분해능 full range scanning 방식을 적용한 Orbitrap 질량분석기 중 Exactone(Thermo-Fisher, Bremen, Germany) 모델을

Table 1. Chemical formula, molecular weight and structure of target fullerene

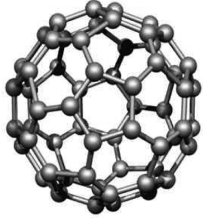
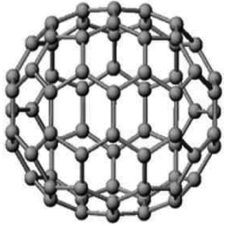
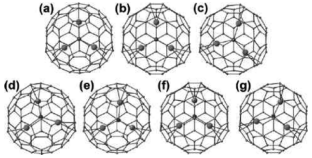
Compound	CAS Number	Formula	Molecular weight	Chemical Structure
Fullerenes	99685-96-8	C ₆₀	720.0000	
	115383-22-7	C ₇₀	840.0000	
	216667-49-1	C ₈₄	1008.0000	

Table 2. Physical and chemical properties of target CNTs

List	SWNT	DWNT	MWNT
Content	>90% CNT ~ >50% SWNT	>90% nanotubes vs. amorphous carbon (<5%)	>95% nanotubes vs. amorphous carbon (<2%)
Ash content	<2%	0.4%	<2%
Lengths	<2 nm	5~15 nm	1~2 μm, 5~15 μm
Average O.D. selection	1~5 μm, 5~15 μm	<5 nm	<10, 10~30, 40~60, 60~100 nm
Average I.D.	0.34 μm	0.34 nm	0.34 nm

Chemical Structure

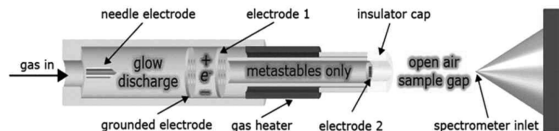
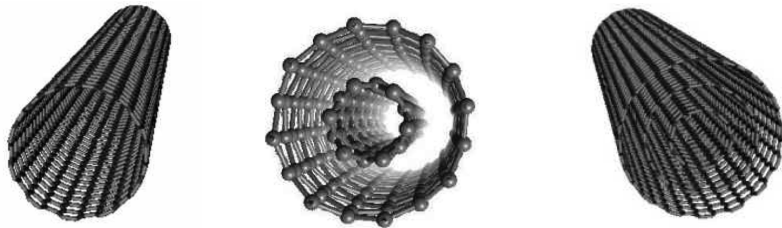


Fig. 1. Structure and ionization flow of DART.

사용하였다. 본 장비의 최대 분해능은 100,000이며, 본 실험에는 50,000을 적용하였으며, 나노물질 및 시료에 대한 측정 질량의 정성(identification)기준인 질량 정확

도(mass accuracy)는 5 ppm(parts per million) 이하의 조건에서 확인하였다. DART-Orbitrap의 운영 세부 조건을 Table 3에 제시하였다.

2.4. 슬러지 시료

DART-Orbitrap 질량분석방법에 적용할 시료로서 정수장의 탈수 슬러지를 이용하였으며 2012년 3월에 K-water 관할 전국 광역상수도 정수장의 탈수 슬러지를 채취하여, 실험실 내 자연건조 후 막자사발에서 분말

Table 3. Operating condition of DART-Orbitrap mass spectrometer

Instrument	Orbitrap Exactive (Thermo, CA)
Scan range	100~1,100
Resolution	50,000
Polarity	positive
Run time	1 min
Ionization source	DART-SVP model
Spray voltage	1.5 Kv
Capillary temp.	250°C
Capillary voltage	25 V
Tube lens voltage	170 V
Skimmer voltage	36 V

조제하여 0.5 mm 메쉬를 통과한 시료를 사용하였다.

2.5. 전자현미경

질량 스펙트럼을 이용한 정성 외에 시각적인 성분 확인 수단으로 전자현미경을 이용하였으며, 장방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)인 JSM-7100F(JEOL, Tokyo, Japan)을 적용하여 5,000~30,000배의 배율에서 관찰 및 촬영하였다.

2.6. 통계프로그램

표준나노물질 및 슬러지에서 분석된 질량스펙트럼의 다성분에 대한 시료간 유사성 등의 특성을 분석하기 위하여 공개 프로그램인 r-statistics 3.0을 이용하여 주성분 분석법을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실시간 이온화 질량분석방법의 성능 평가

검토 대상인 플러렌 및 CNT의 정성 분석에 앞서 DART-Orbitrap MS의 측정 용이성 및 질량정확도 등

을 사전 검토하였다. 기지의 표준물질로서 isoproturon ($C_{12}H_{18}N_2O$)을 선정하여 100 ng/mL 농도의 희석액을 전용 금속 메쉬에 마이크로피펫으로 10 μ L를 도포하고 용매가 휘발된 것을 확인 후 스캔 범위를 100~1,100 amu에서 측정하였으며 주요 측정 조건은 Table 3에 요약하였다. 측정결과는 full scan 스펙트럼 중 isoproturon의 분자량인 206 amu 부근의 질량 범위를 확대하여 해석 소프트웨어인 Xcalibur 2.1에서 원자조성(elemental composition)을 이용하여 추정된 결과, $[M+H]^+$ 및 탄소동위원소들을 확인하였다(Fig. 2). 이 때 측정된 질량정확도(mass accuracy)는 0.87 ppm (monoisotope 계산값과 실측의 오차를 백만배로 환산한 단위)로서 기준으로 적용한 5 ppm 이내에서 정확한 성분확인이 가능하였다. 시료도입 수단으로 GC나 LC를 사용하지 않는 ambient 이온화 방식인 DART의 이온화 메커니즘은 Penning 이온화²⁰⁾에 기반을 둔 장치로서 아래의 식과 같은 전자적 들뜬 상태에 있는 원자(또는 분자) M이 다른 원자나 분자 S와 충돌하였을 때 전자의 들뜸 에너지가 후자에 인도되고 그 에너지를 사용하여 후자가 이온화되는 기작을 일으키는 것으로 알려졌다. 또한 운반 기체인 헬륨은 공기 중의 물분자와 충돌하여 물분자에서 전자를 방출하게 되고 들뜬 상태의 물분자는 다른 물분자와 충돌을 반복하면서 반응성이 높은 전하를 띠게 되어 대상 분자와 충돌시 주로 수소만 치환되는 단순한 이온화가 유도된다. LC-MS 분석에서 가장 많이 사용하는 전자분무 방식(electrospray, ESI)의 경우, 분석하고자 하는 물질을 LC의 이동상과 주변 기체에 의한 이온화가 이뤄지므로, 수소외에도 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 등의 이온과 분석물질과의 반응이 가능하여 분석 성분의 정량 전에 이온화 형태의 확인이 필수적임에 비하여 Penning 이온화 기작은 상대적으로 단순화된 장점이 있다.

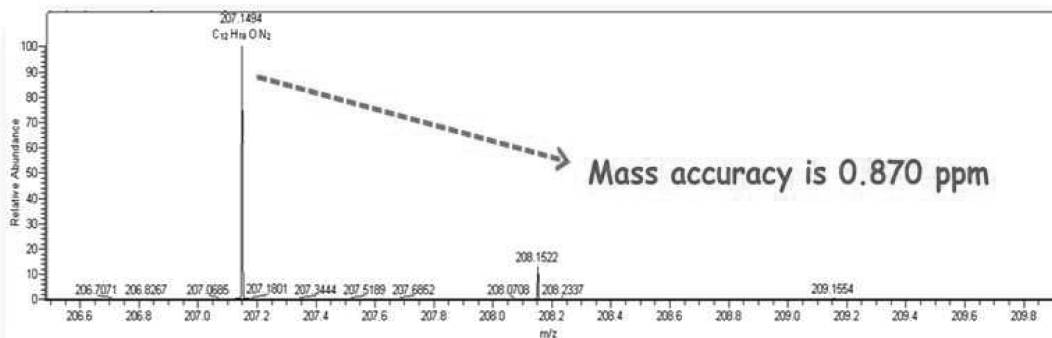
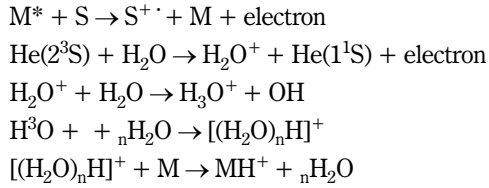


Fig. 2. Mass accuracy test for DART-Orbitrap MS using isoproturon ($C_{12}H_{18}N_2O$).



한편, 선행 연구²¹⁻²²⁾에서 토양시료 표면의 화학물질 직접 검출에 ambient 이온화 방식이 적용되는 등, 고

상(solid) 입자에 대한 적용성²³⁾이 시도되고 있으며 아직 나노입자에 대한 보고는 거의 없는 편이다.

3.2. 플러렌 표준시료 C₆₀, C₇₀, C₈₄의 질량스펙트럼

플러렌 C₆₀은 용매 또는 증류수 등을 이용하지 않고 금속 메시 표면에 직접 도포하여 3.1에서 검토한 DART-Orbitrap MS 조건 중 낮은 온도 조건에서는 플러렌의 안정된 탄소결합구조로 인한 분자이온이 검출

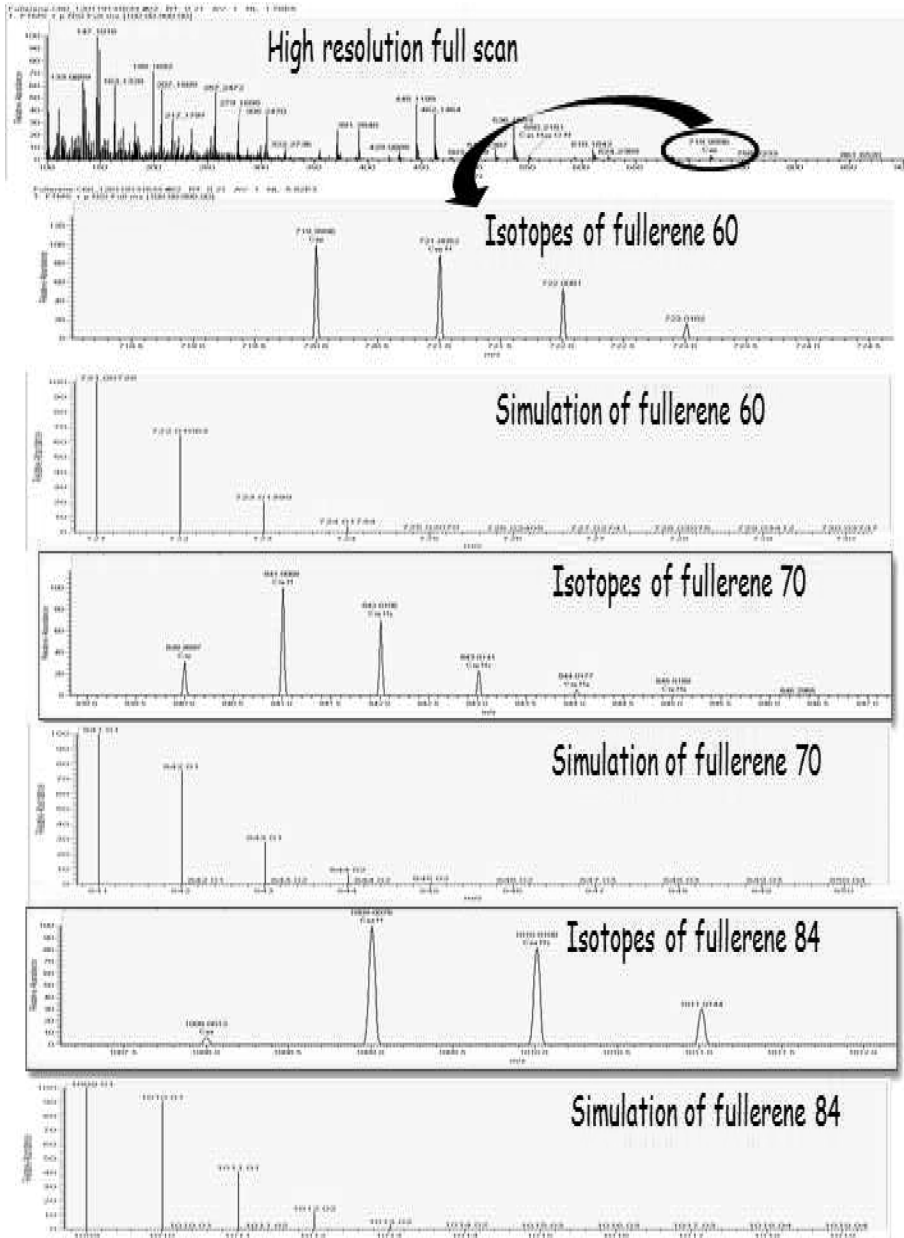


Fig. 3. Mass spectrum and isotopes of target fullerene.

되지 않음에 따라 450°C에서 3회씩 반복 측정하였다. 측정 데이터는 각 플러렌의 분자량 부근의 질량스펙트럼을 관찰하고 주요 검출이온에 대해 원소 조성 시뮬레이션(elemental composition simulation) 프로그램에서 예상한 동위원소 분포의 비교 및 질량 정확도를 확인하였다. Fig. 3에 플러렌 표준시료별 질량스펙트럼과 시뮬레이션 비교 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 C₆₀ 분자의 이론적 질량인 720.0 amu 근처를 확대하여 M+, M+1, M+2 등의 질량스펙트럼이 검출되며 동위원소 패턴을 보이고 있음을 확인하였고, Xcalibur 2.1의 시뮬레이션에서 도출된 이론적인 동위원소 조성비와도 유사한 것으로 나타나 플러렌 C₆₀의 검출을 확인할 수 있었다. 이 때 측정된 정밀 질량(measured mass)은 719.9998로서 이론값(theoretical mass)과의 질량 정확도(mass accuracy)는 0.55 ppm으로 산출되었으며 고분해능 질량분석방법의 정도관리 기준으로 사용되는 5 ppm²⁴⁾ 내를 만족하는 정확도를 확인할 수 있었다. 또한 플러렌의 전체 스펙트럼에서 나트륨(Na) 및 암모니아(NH₄)가 치환된 이온의 형태는 검출되지 않아 3.1의 penning 이온화 메커니즘을 따르는 것으로 추정하였다. 다음으로, C₇₀과 C₈₄ 구조의 플러렌에 대해서도 동일한 방법으로 3회씩 반복 측정하여 측정 스펙트럼을 시뮬레이션 결과를 관찰하였다. C₇₀과 C₈₄에 대해서도 M+, M+1, M+2 등의 질량스펙트럼이 관찰되었고 시뮬레이션 결과와 유사한 것을 확인할 수 있었다. 분자 이온에 대한 각각의 이론값 840.0 amu와 1008.0 amu에 대한 측정 질량은 839.9997과 1008.0012로서 질량 정확

도는 0.28 및 1.77 ppm 으로서 역시 5 ppm 이내를 만족하였다.

3.3. 탄소나노튜브 표준시료의 질량스펙트럼

CNT의 각 표준물질 SWNT, DWNT, MWNT에 대해서 3.2와 동일한 조건 및 450°C에서 3회씩 반복 측정하였다. 질량스펙트럼 결과는 Fig. 4에 도시하였다. 각 CNT 표준물질은 제조사의 물질정보 및 문헌상에서도 고유 질량정보가 알려지지 않았으며 800 amu 이상의 범위에서는 특징적인 스펙트럼이 관찰되지 않고 주로 600 amu 이하의 범위에서 구조 추정이 어려운 다양한 스펙트럼이 나타났다. 또한 10초간 측정범위의 평균 스펙트럼을 비교해도 단일, 이중, 다중벽 구조의 나노튜브를 정성적으로 구별할 수 있는 고유의 스펙트럼은 추정이 곤란하였고 상대적으로 세기(intensity)가 큰 스펙트럼은 시료마다 공통적인 것으로 판단되었다. 기존 연구사례에서도 탄소나노튜브의 특징적인 질량스펙트럼이 보고되지 않은 것은 표준시료의 제조사 공정 및 측정 조건에 따라 다양한 탄소결합 조각이 존재할 것으로 예측된다. 이러한 측정결과로부터 향후 수처리 재료로서 CNT가 사용될 경우, 실제 공정에 적용될 나노재료와 슬러지 시료와의 비교가 타당한 성분 분석 결과를 제시할 것으로 예측되며, 통계적 기법을 적용한 성분 확인 등이 필요할 것으로 판단되었다.

3.4. 슬러지 시료의 성분 분석

플러렌과 CNT는 물에 녹기 어려운 물리화학적 특성

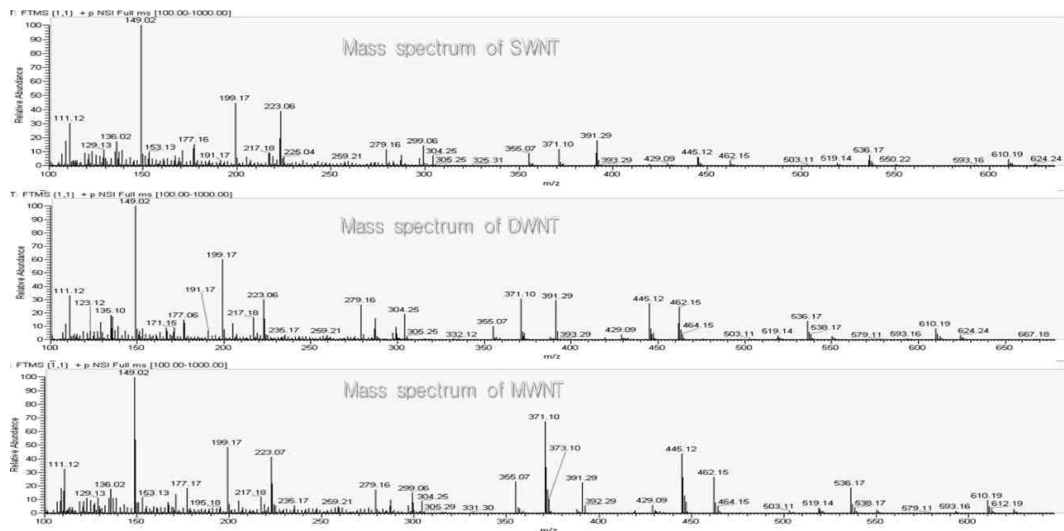


Fig. 4. Averaged mass spectrum of SWNT, DWNT and MWNT.

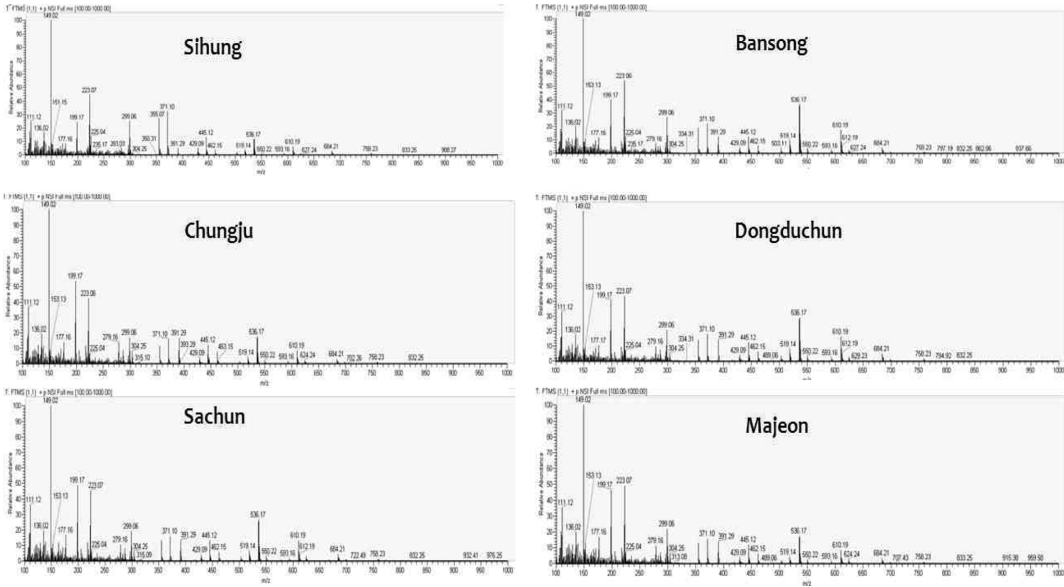


Fig. 5. Full scan mass spectrum of sludge samples from drinking water treatment plant.

을 가지므로 물환경에 유입시에 자연유기물에 흡착한 형태로, 특히 소수성 입자들과 유사한 거동을 가질 것으로 예상됨에 따라 정수장에서는 응집-침전·여과 공정을 거치면서 슬러지에 집적될 가능성이 높다. 2012년 1분기에 전국 36개 정수장에서 샘플링한 탈수슬러지들을 풍건 및 균질화한 후 3.2 및 3.3과 동일한 조건에서 시료당 10회씩 반복 측정하여 대상 나노물질의 성분 확인을 시도하였다. 플러렌 C₆₀, C₇₀, C₈₄는 3.2와 같이 고유의 질량스펙트럼을 이용한 성분 확인이 가능하였고 모든 시료에서 대상 스펙트럼은 검출되지 않았다(Fig. 5). 한편, CNT의 경우 표준시료에서 특징적인 질량스펙트럼의 확인이 곤란하며 슬러지 시료의 full scan 스펙트럼 데이터를 이용한 정성 분석은 사실상 불가능하여 플러렌과 달리 슬러지 시료에 CNT 성분을 불검출로 판단하기 어려운 점이 있다. 표준시료와 슬러지 시료간의 공통적인 백그라운드 스펙트럼을 제외하고 60개의 주요 스펙트럼을 이용하여 다변량 분석방법인 주성분 분석(principal component analysis, PCA) 적용 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PC1에서는 CNT 표준시료는 좌측, 시료클러스터는 우측에 분포하며, PC2의 경우 시료클러스터가 가운데 위치한 반면 CNT 표준시료는 상, 하단으로 분리된 분포를 나타내었다. 이는 주로 CNT 표준시료 중 단일(single wall), 이중(double wall) 구조보다 상대적으로 다중벽(multi wall) CNT에서 분자량이 높은 스펙트럼이 존재한 점과, 슬러

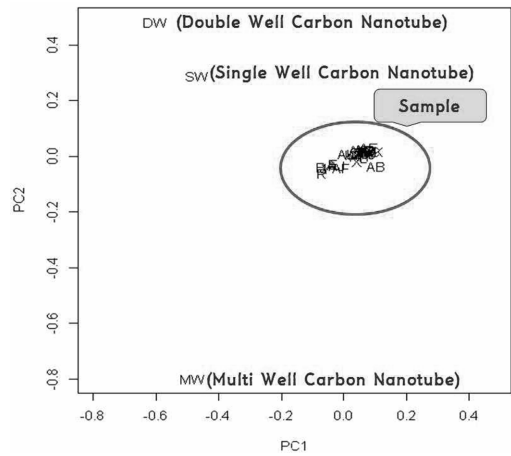


Fig. 6. PCA results between CNT and sludge samples.

지 시료는 표준시료에 존재하지 않으나 확인할 수 없는 공통적인 스펙트럼들이 발견되는 특징을 보였다. 따라서 다변량 통계에 의한 분석결과는 정수장 슬러지 시료에 CNT 성분들이 존재하지 않는 것으로 판단되었다. 그러나, 탄소나노튜브를 포함한 나노물질은 제조사마다 적용하는 공정에 따라 표준시료의 성상차이가 큰 것으로 알려져 있으므로 본 결과는 향후에 현장의 실공정에 적용할 CNT를 이용한 성분확인 이 중요할 것이라는 점을 시사한다. 추가적인 성분확인을 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용해 5,000~30,000배를 범위에서 CNT 표준물질과 슬러지 표면을 비교하였다(Fig. 7). 이 결과

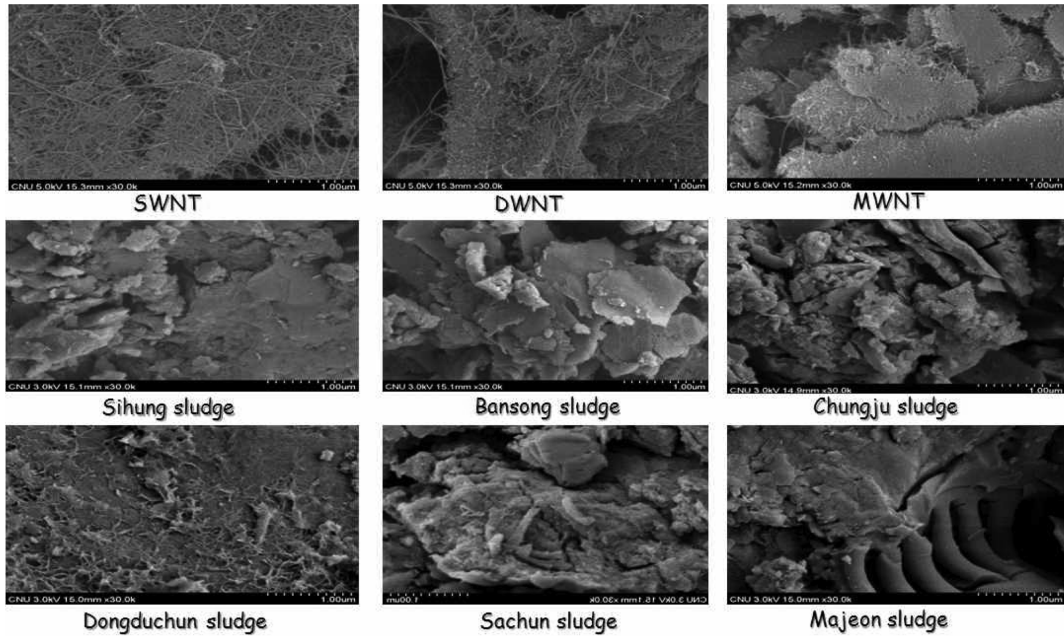


Fig. 7. SEM image (×30K) of typical CNTs and sludge samples.

에서도 비록 슬러지 내부의 CNT 성분 확인에는 한계가 있으나, CNTs과 슬러지시료들의 표면 영상은 유사점이 관찰되지 않았다.

플러렌의 환경분석을 위한 지금까지의 방법은 수질, 토양, 생체시료에 대한 추출 및 정제가 불가피하였으며 특히 탄소 중심의 나노구조를 갖는 화합물의 안정성으로 인하여 톨루엔이나 THF 등의 유기 용매를 다량으로 사용하여 폐용매 발생 및 이온 소스에 대한 오염 등의 문제들이 지적되어 왔다. 본 연구에서 적용한 실시간 탈착이온화 방법인 DART 방법은 이온화 메커니즘이 단순하여 최적화에 필요한 시간을 줄일 수 있고, HPLC를 이용시에 필요한 용매, 컬럼 등 분석 조건 검토 등의 전반적인 비용 부담에 대한 절감 효과도 기대되며, 특히 시료에 대한 전처리 단계를 거의 거치지 않고 매우 짧은 시간에 정성분석이 가능한 점이 최대의 잇점으로서 나노물질 외에도 환경 사고 등 시급성을 요구하는 분석에서 목적 및 미지 화합물의 동정에 응용이 기대된다. 또한 본 연구의 이온 스펙트럼 결과에서 제시한 바와 같이 정확한 성분의 정보를 얻기 위해 본 이온화 방법은 고분해능의 질량분석방법과의 조합이 분석 성분에 대한 신뢰도를 높일 것으로 판단된다. 또한 향후에 이러한 실시간 이온화 방법을 활용한 시료의 정량성에 대한 검토도 필요하다.

4. 결 론

본 연구는 플러렌과 탄소나노튜브(CNT)의 정성분석 방법으로서 실시간 직접 이온화 방법인 DART와 분해능 50,000으로 운용한 고분해능 스캐닝 질량분석법(HRMS)의 조합을 이용하여 나노 표준시료 및 정수장 슬러지에 적용한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플러렌 표준시료인 C₆₀, C₇₀, C₈₄는 450°C 이상의 고온 조건에서 분자이온 중심의 M⁺ 및 [M+H]⁺이온과 탄소동위원소를 0.55~1.77 ppm 범위의 높은 질량 정확도에서 확인하였으며, 이는 소프트웨어를 이용한 시뮬레이션 결과와 유사성을 나타내었다. 또한 고온에서 이뤄지는 이온화는 플러렌의 구조적 안정성에 의한 것으로 판단되었다.

2. CNT 표준시료인 SWNT, DWNT, MWNT의 DART 이온화 결과, 주요 스펙트럼은 600 amu 이하에서 주로 관찰되었으며, 제품마다의 구조적 특성보다는 공통 스펙트럼을 보였고, 이는 기본적인 다중 탄소결합에서 유래하는 것으로 판단되었다. 따라서 CNT 제품별 특유의 스펙트럼을 이용한 구조 추정 및 이온스펙트럼 정보만을 이용한 시료의 정성적인 분석은 거의 불가능할 것으로 예상하였다.

3. 본 연구에서 검토한 분석조건을 이용하여 전국 36

개 정수장의 탈수 슬러지에 대한 성분 분석 결과를 10 회 반복 측정하여 비교한 결과, 플러렌은 C₆₀, C₇₀, C₈₄ 모두 검출되지 않은 것을 확인하였고, CNT는 백그라운드 질량 스펙트럼을 제외한 60개의 스펙트럼을 무작위로 추출하여 주성분 분석법을 이용하여 표준 CNT시료와 슬러지 시료의 클러스터 분포를 비교한 결과, 표준시료와 슬러지 시료의 분포 특성은 차이가 있음을 시사하였다. 또한 주사전자현미경 촬영 결과에서도 슬러지 시료내에 CNT 성분은 확인되지 않았다.

4. 본 연구에서 검토한 DART-Orbitrap 고분해능 질량 분석은 나노입자와 같은 고상(solid) 시료에 대해 성상을 변화시키지 않는, 즉 전처리 과정을 거치지 않는 직접 이온화 방법과 분해능 50,000, 질량 정확도 5 ppm 이내의 질량분석법을 조합한 방법으로서 이온화에서 측정까지 1분 정도 소요되는 매우 신속한 분석과 정확한 성분 확인이라는 장점을 제시하였으며, 환경분석에서 다양한 적용성이 기대된다.

참고문헌

- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
- K. H. Kwok and W. K. S. Chin, *Carbon*, **2005**, 43, 437-446.
- C. Tang, Q. Zhng, K. Wang, Q. Fu and C. Zang, *Journal of Membrane Science*, **2009**, 240-247.
- Y. Chan and J. M. Hill, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 57-65.
- U. K. K. Upadhyayula, S. Deng, M. C. Mitchell and G. B. Smith, *Science of Total Environment*, **2009**, 1-13.
- C. M. Sayes, A. M. Gobin, K. D. Ausman, J. Mendez, J. L. West and V. L. Colvin, *Biomaterials*, **2005**, 26, 7587-7595.
- E. Oberdrster, S. Zhu, T. M. Blickey, P. M. Green and M. L. Haasch, *Carbon*, **2006**, 44, 1112-1120.
- J. R. Deye, A. N. Shiveley, S. A. Oehrlé and K. Walters, *Journal of Chromatography A*, **2008**, 1181, 159-161.
- S. G. Penn, D. A. Costa, A. L. Balch and C. B. Lebrilla, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1997**, 169/170, 371-386.
- B. Natalini, V. Capodiferro, L. Mattoli, M. Marinozzi, G. Costantino and R. Pellicciari, *Journal of Chromatography A*, **1999**, 847, 339-343.
- R. Demian, A. U. Jackson, P. Giuseppe and R. G. Cooks, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2009**, 394(8), 1995-2008.
- J. H. Lin, Z. H. Wu and W. L. Tseng, *Anal. Methods*, **2010**, 2, 1874-1879.
- A. Monopoli, A. Nacci, V. Calo, F. Ciminale, P. Cotugno, A. Mangon, L. C. Giannossa, P. Azzono and N. Cioffi, *Molecules*, **2010**, 15(7), 4511-4525.
- M. Roming, C. Feldmanh, Y. S. Auadhut and J. S. A. D. Gunne, *Chem. Mater.*, **2008**, 20(18), 5787-5795.
- M. J. Lqbal and Z. Ahamad, *Journal of Power Sources*, **2008**, 763-769.
- S. Zhang and H. C. Zen, *Chem. Mater.*, **2009**, 21(5), 871-883.
- R. B. Cody, J. A. Laramée and H. D. Durst, *Anal. Chem.*, **2005**, 77, 2297-2302.
- G. A. Harris, L. Nyadong and F. M. Fernandez, *Analyst*, **2008**, 133, 1297-1301.
- D. J. Weston, *Analyst*, **2010**, 135, 661-668.
- L. Song, C. G. Stephen, D. Bhandari, D. C. Kelsey and J. E. Bartmess, *Anal. Chem.*, **2009**, 81, 10080-10088.
- N. Na, C. Zhang, M. Zhao, S. Zhang, C. Yang, X. Fang and X. Zhang, *J. Mass Spec.*, **2007**, 42(8), 1079-1085.
- J. N. Michael, T. R. Connell, S. T. Stokes and H. D. Dupont, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2010**, 35(5), 446-451.
- E. S. Chernetsova, P. O. Bochkov, M. V. Ovcharov, S. S. Zhokhov and R. A. Abramovich, *Drug Testing and Analysis*, **2010**, 2(6), 292-294.
- L. Vaclavik, M. Zachariasova, V. Hrbek and J. Hajslova, *Talanta*, **2010**, 82(5), 1950-1957.