(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0101209
(43) 공개일자 2014년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/22 (2006.01) *G01N 21/80* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0014608
(22) 출원일자 2013년02월08일
심사청구일자 2013년02월08일

(71) 출원인
임종국
광주광역시 북구 일곡로 100 ,101동901호(일곡동,현대아파트)
(72) 발명자
임종국
광주 북구 일곡로 100, 101동 901호 (일곡동, 현대1차아파트)
정병규
광주 서구 화개1로 59-2, 114동 1203호 (금호동, 종원팰리스빌아파트)
김환기
광주 서구 상일로 53, 303동 1402호 (쌍촌동, 호반리젠시빌)
(74) 대리인
이재량

전체 청구항 수 : 총 5 항

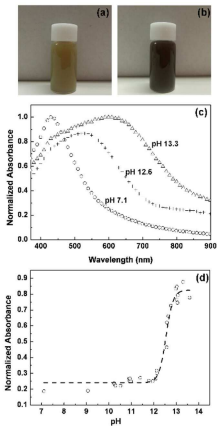
(54) 발명의 명칭 **은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금 나노입자 대신 비용이 저렴한 은 나노 입자를 이용하여 pH>11 이상의 강알칼리 영역에서 정확하게 pH를 지시할 수 있으며 액체 또는 고체상으로 제조하여 다양한 분야에서 활용이 가능한 pH 지시제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제는 질산은 수용액 중에서 환원된 은 나노 입자를 함유하며, pH>11 이상의 강알칼리 영역에서 pH 측정이 가능하다. 그리고 은 나노 입자는 구연산염 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride)에 의해 환원된다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

질산은 수용액 중에서 환원된 은 나노 입자를 함유하며, pH>11 이상의 강알칼리 영역에서 pH 측정이 가능한 것을 특징으로 하는 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 은 나노 입자는 구연산염 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride)에 의해 환원된 것을 특징으로 하는 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 pH 지시제는 상기 은 나노 입자가 지지체 표면에 고정된 것을 특징으로 하는 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제.

청구항 4

a)질산은을 물에 용해시켜 제 1용액을 수득하는 단계와;

b)구연산염 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride)를 물에 용해시켜 제 2용액을 수득하는 단계와;

c)상기 제 1용액과 상기 제 2용액을 혼합하여 환원된 은 나노 입자를 생성시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 c)단계 후 상기 은 나노 입자가 생성된 콜로이드 용액을 지지체에 접촉시켜 상기 지지체의 표면에 상기 은 나노 입자를 고정시키는 것을 특징으로 하는 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금 나노입자 대신 비용이 저렴한 은 나노 입자를 이용하여 pH>11 이상의 강알칼리 영역에서 정확하게 pH를 지시할 수 있으며 액체 또는 고체상으로 제조하여 다양한 분야에서 활용이 가능한 pH 지시제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 은(silver)은 금(gold)과 더불어 공기 중에서 쉽게 산화되지 않는 특성을 갖고 있기 때문에 오래전부터 귀금속의 한 종류로서 일반인들에게 알려져 왔다.

[0003] 일반적으로 금속의 경우 금속 특유의 광택을 갖는데 금의 경우 노란색, 은의 경우 회색을 띠게 된다. 이와 같이 금속의 크기가 클 경우(마이크로미터 이상) 금속들은 각기 고유의 광택을 띠게 되지만, 금속의 크기가 작아지게 되면 완전히 다른 색깔로 변하게 되는데, 금의 경우 노란색에서 빨간색으로 은의 경우 회색에서 노란색으로 변하게 된다.

[0004] 이와 같이 금속의 색깔이 크기가 작아짐에 따라 변하는 이유는 가시광선 영역에 해당하는 빛에 의해 금속의 표면 플라즈몬이 공명 현상을 일으키기 때문인데, 표면 플라즈몬이 공명을 일으키는 에너지는 금속 나노입자들이 뭉친 정도에 따라 예민하게 변하게 된다.

[0005] 일반적으로 금속 나노입자들이 뭉쳐서 전체 크기가 커짐에 따라 공명 에너지는 낮은 쪽으로 옮겨가게 되는데, 이러한 이유로 인해 금 나노입자의 경우 나노입자가 뭉칠수록 빨간색에서 보라색으로 색 변화가 일어나게 되고 은 나노입자의 경우 노란색에서 갈색으로 색 변화가 일어나게 된다. 즉, 금속 나노입자가 나타내는 색깔은 금속

나노입자가 얼마나 뭉치는지를 모니터링할 수 있는 좋은 방법이 되는 것이다. 색깔 변화가 클 경우 육안으로도 그 변화를 관찰할 수 있으며, 육안으로 그 변화를 파악하기 어렵다고 하더라도 흡수분광기로 간단히 그 변화를 모니터링 할 수 있다. 또한 금속 나노입자가 뭉치는 정도에 따라 색깔 변화가 아주 예민하게 일어나기 때문에 이러한 금속 나노입자의 특성을 이용하게 되면 미량의 물질을 높은 검출한계로 쉽게 검출할 수 있게 된다.

[0006] 금속 나노입자의 뭉치는 정도는 금속 나노입자 표면의 특성에 따라 예민하게 변한다. 예를 들어, 금속 나노입자가 담겨 있는 용액의 pH가 변할 경우 금속 나노입자의 표면 전하가 달라지고, 전기이중층의 두께 역시 달라지는데, 이는 결국 입자와 입자 사이에 작용하는 상호작용 에너지를 변화시키기 때문에 금속 나노입자의 뭉치는 정도를 변화시킨다.

[0007] 최근에 이러한 특성을 바탕으로 하여 금 나노입자를 기반으로 하는 액체 형태의 pH 지시제가 보고된 바 있다.[1] 구연산염으로 환원된 금 나노입자는 용액의 pH가 12.7 ± 0.3 이상으로 증가하게 되면 급격하게 뭉치게 되는데, 이러한 뭉침에 의해 빨간색이었던 금 나노입자는 보라색으로 변하게 된다. 이러한 색변화를 통해 쉽게 용액의 pH를 모니터링할 수 있다.

[0008] 강알칼리 영역에서 pH를 측정하는 일은 많은 분야에서 요구되고 있는데 산업체, 의 약학 분야를 비롯해서 바이오기술, 농업, 환경에 이르기까지 다양한 분야에서 필수적으로 요구되고 있는 과정 중 하나이다.[2] 이러한 요구에도 불구하고 현재까지 강알칼리 영역에서 pH를 측정하고 모니터링 할 수 있는 방법은 많지가 않았다. 일단 pH를 측정하기 위해 흔히 사용되는 유리전극을 통한 전기화학적 방법의 경우 유리전극 자체가 강알칼리 영역에서 큰 오차를 줄 수 있기 때문에 효과적인 방법이 될 수 없다.[3] 또한 강알칼리 영역에서 변화가 일어나는 지시약이 거의 알려져 있지 않고, 그나마 알려져 있는 지시약의 경우에도 가격이 비싸거나 폭발성이 있고, 인체에 해롭기 때문에 유용하게 사용되지 않고 있다.

[0009] 이러한 의미에서 보았을 때 금 나노입자 기반의 pH 지시제는 상온, 상압에서 안정적으로 존재할 수 있을 뿐만 아니라 쉽게 산화되지 않는 귀금속의 한 종류이며 인체에 해롭기 않기 때문에 강알칼리 영역의 pH를 모니터링 할 수 있는 좋은 예가 된다고 할 수 있다.

[0010] 그러나 종래의 금 나노입자 기반의 pH 지시제는 금으로 구성된 나노입자를 사용하고 있기 때문에 가격 면에서 보았을 때 저렴하지가 않다. 따라서 금이 갖고 있는 장점을 살리면서 가격 면에서 더욱 저렴한 pH 지시제가 요구되고 있는 실정이다.

[0011] 또한, 종래의 금 나노입자 기반의 pH 지시제는 액체상태이기 때문에 다양한 방면에 응용을 하는데 여러 가지 제약이 많다. 액체상태의 pH 지시제의 경우 pH를 측정하고자 하는 용액을 pH 지시제에 넣거나 혹은 반대로 pH를 측정하고자 하는 용액에 pH 지시제를 넣은 후 색깔 변화를 관찰해야 한다. 따라서 액체로 존재하는 물질의 pH만 측정할 수 있다는 단점이 있고, 용액을 섞어야 하는 불편함이 따르게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 제 10-0850160호

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) 2. M. Hecht, W. Kraus, K. Rurack, Analyst 138, 325 (2013).

(비특허문헌 0002) 3. J. Li, T. Peng, Analytica Chimica ACTA 478, 337 (2003).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기의 문제점을 개선하고자 창출된 것으로서, 금 나노입자 대신 비용이 저렴한 은 나노 입자를 이용하여 pH>11 이상의 강알칼리 영역에서 정확하게 pH를 지시할 수 있는 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH

지시제 및 이의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 사용이 간편하고 다양한 분야에 활용이 가능하도록 은 나노입자를 지지체 위에 고정시킨 고체 형태의 pH 지시제를 제조함으로써 종래의 액체 형태의 pH 지시제의 제약을 극복할 수 있는 pH 지시제 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제는 질산은 수용액 중에서 환원된 은 나노 입자를 함유하며, pH>11 이상의 강알칼리 영역에서 pH 측정이 가능한 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 은 나노 입자는 구연산염 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride)에 의해 환원된 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 pH 지시제는 상기 은 나노 입자가 지지체 표면에 고정된 것을 특징으로 한다.

[0019] 그리고 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제의 제조방법은 a)질산은을 물에 용해시켜 제 1용액을 수득하는 단계와; b)구연산염 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride)를 물에 용해시켜 제 2용액을 수득하는 단계와; c)상기 제 1용액과 상기 제 2용액을 혼합하여 환원된 은 나노 입자를 생성시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 c)단계 후 상기 은 나노 입자가 생성된 콜로이드 용액을 지지체에 접촉시켜 상기 지지체의 표면에 상기 은 나노 입자를 고정시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 금 나노입자 대신 상대적으로 가격이 저렴한 은 나노입자를 사용하여 강알칼리 영역에서 pH 지시제로 충분히 사용할 수 있음을 확인하였다. 본 발명의 은 나노입자를 기반으로 하는 액체형, 고체형 pH 지시제는 다양한 분야에서 강염기의 pH를 모니터링하는데 유용하게 활용될 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 점도가 큰 은 콜로이드 용액을 이용하여 은 나노입자를 거름종이 위에 고정하는데 성공하여 고체 형태의 pH 지시제를 제공함으로써 사용이 편하고 종래의 액체 형태의 pH 지시제의 제약을 극복할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 은 본 발명의 일 실시 예에 따라 구연산염으로 환원된 은 나노입자를 함유한 액체 형태의 pH 지시제의 pH에 따른 이미지와 흡수 스펙트럼이고,

도 2 는 본 발명의 다른 실시 예에 따라 소듐 보로하이드라이드로 환원된 은 나노입자를 함유한 액체 형태의 pH 지시제의 pH에 따른 이미지와 흡수 스펙트럼이고,

도 3은 본 발명의 또 다른 실시 예에 따라 구연산염으로 환원된 은 나노입자를 함유한 고체 형태의 pH 지시제의 이미지와 스캐너를 이용해서 정량화된 명암도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 은 나노입자를 이용한 강알칼리 영역의 pH 지시제 및 이의 제조방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0025] 본 발명의 pH 지시제는 색 변화를 통해 pH>11 이상의 강알칼리 영역에서 정확하게 pH를 지시할 수 있다. 본 발명의 pH 지시제는 제조 단가가 비싼 금 나노 입자 대신 제조 단가가 싼 은 나노 입자를 기반으로 한다. 은(silver)의 경우 주기율표상에서 금과 같은 족에 위치하고 있는 귀금속으로서 금과 비슷한 성질을 가진다. 은은 상온, 상압에서 안정적으로 존재할 수 있을 뿐만 아니라 인체에 해롭지 않고 입자의 표면 플라즈몬 공명에너지 역시 금 나노입자와 마찬가지로 가시광선 영역이기 때문에 은 나노입자의 뭉치는 정도를 쉽게 색깔로서 판별이 가능하다.

[0026] 본 발명에서 질산은 용액을 출발물질로 하여 pH 지시제를 제조한다. 질산은 용액 중의 은 이온은 구연산염 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride, $NaBH_4$)에 의해 환원시켜 은 나노 입자를 생성한다. 구연산염으로 구연산나트륨($C_6H_5Na_3O_7$)을 이용할 수 있다.

[0027] 본 발명의 pH 지시제는 액체 또는 고체 형태로 제공된다. 바람직하게 고체 형태로 제공되는 것이다. 고체형태의 pH 지시제의 예로 구연산염 또는 소듐 보로하이드라이드에 의해 환원된 은 나노 입자가 지지체 표면에 고정되는 것이다. 지지체로 종이, 부직포, 직물, 해면체, 목재나 금속 또는 수지 소재의 스틱(stick)이나 바(bar) 등이 이용될 수 있다. 은 나노 입자는 상술한 지지체의 표면에 고정된다. 고정은 물리적 또는 화학적 방법에 의해 흡착 또는 고착 방식, 바인더에 의한 부착방식 모두 가능하다.

[0028] 본 발명의 pH 지시제를 제조하기 위한 일 예로 질산은을 물에 용해시켜 제 1용액을 수득하는 단계와, 구연산 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride)를 물에 용해시켜 제 2용액을 수득하는 단계와, 제 1용액과 상기 제 2용액을 혼합하여 은 이온을 환원시켜 은 나노 입자를 생성시키는 단계를 포함한다. 이와 같이 제조된 pH 지시제는 액체상으로, 은 나노입자가 액 중에 분산된 콜로이드 용액 형태로 존재한다.

[0029] 그리고 pH 지시제를 제조하기 위한 다른 예로 질산은을 물에 용해시켜 제 1용액을 수득한 다음, 구연산 또는 소듐 보로하이드라이드(Sodium Borohydride)를 물에 용해시켜 제 2용액을 수득한다. 그리고 제 1용액과 상기 제 2용액을 혼합하여 반응시켜 콜로이드 용액을 얻는다. 콜로이드 용액은 환원되어 생성된 은 나노입자가 액 중에 분산된 형태로 존재한다. 콜로이드 용액이 준비되면 콜로이드 용액을 액체를 흡수할 수 있는 지지체에 접촉시킨 다음 건조시켜 지지체의 표면에 은 나노 입자를 고정시킨다. 가령, 고정방법의 구체적 예로 콜로이드 용액을 거름종이에 일정량 떨어뜨리면 액체는 거름종이에 흡수되고, 은 나노 입자는 거름종이에 남는다. 이후 건조시키면 지지체에 고정된 고체형태의 pH 지시제를 제조할 수 있다. 고체형태의 pH 지시제를 만들기 위해 점도가 큰 콜로이드 용액을 합성하는 것이 중요하다. 점도가 낮은 콜로이드 용액의 경우 거름종이에 도포하였을 때 콜로이드 용액이 거름종이 표면을 따라 퍼지기 때문에 작은 스팟(spot)의 형태로 도포할 수 없어 강염기 용액과 접촉을 시키더라도 색 변화를 뚜렷이 관찰할 수 없다. 점도가 큰 콜로이드 용액을 이용하여야 거름종이를 적시며 퍼지는 현상을 방지하고, 강염기와 접촉이 이루어졌을 때 뚜렷한 색 변화를 관찰할 수 있다. 고체형태의 pH 지시제를 만들기 위한 콜로이드 용액의 점도는 25℃에서 1.1 내지 1.5mPas(순수한 물의 점도:0.894mPas)일 수 있다. 1.1mPas 미만이면 지지체에서 퍼져 응집된 입자분포를 얻기 어렵고, 1.5mPas를 초과하면 취급이 불편하고, 효과의 상승이 미미하다.

[0030] 이하, 실시 예를 통하여 본 발명의 pH 지시제의 제조방법에 대해 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시 예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위를 하기의 실시 예로 한정하는 것은 아니다.

[0031] 1. 액체상 pH 지시제 제조

[0032] 구연산염과 소듐보로하이드라이드를 이용하여 질산은을 용액 상에서 환원시켜 pH 지시제를 제조하였다.

[0033] 각각의 구체적인 제조 방법은 다음과 같다. 특별히 언급되지 않는 한, 모든 화학물질은 시약등급이며, 18.2 MΩ cm 이상의 저항을 갖는 3차 증류수를 사용하여 수용액을 제조하였다.

[0034] (1)구연산염을 이용한 pH 지시제 제조

[0035] 질산은($AgNO_3$) 45mg을 물 250ml에 먼저 용해시키고, 마그네틱 바로 용액을 격렬하게 교반하면서 구연산나트륨 1%(질량%) 수용액을 10mL 첨가시킨 후 약 10분간 가열하였다. 용액의 색깔이 무색에서 옅은 노란색으로 변하게 되는데, 이 상태에서 약 10분간 더 가열하여 용액의 색깔이 불투명한 진한 노란색이 되도록 한다. 진한 노란색은 은 나노입자가 성공적으로 합성되었음을 의미한다.

[0036] (2)소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$)를 이용한 pH 지시제 제조

[0037] 소듐 보로하이드라이드 3.783mg을 물 50mL에 용해시켜 수용액 2 mM을 만들었다. 그리고 질산은 42mg을 물 50mL에 넣어 5mM 질산은 수용액을 만든 뒤 마그네틱 바로 격렬하게 교반하면서 얼음으로 냉각시켰다. 소듐 보로하이드라이드 용액 50 mL에 5mM 질산은 용액을 한 방울씩 떨어뜨려 대략 30 ~ 40 방울 첨가한다. 질산은 수용액을 급하게 넣을 경우 나노입자가 쉽게 뭉치는 등 성공적으로 만들어지지 않게 된다. 질산은 수용액을 첨가할 때마다 용액의 색깔은 무색에서 점점 노란색으로 변한다. 변해가는 용액의 색깔을 통해 넣어주는 질산은의 방울수를 조절한다. 더 이상 용액의 색깔이 변하지 않을 때까지 질산은을 넣어준다.

[0038] 2. 고체상 pH 지시제 제조

[0039] 점도가 큰 은 콜로이드 용액을 아래와 같은 방법으로 준비한 뒤 거름종이 위에 스포이드를 이용하여 한 방울씩 도포한다. 점도가 큰 은 콜로이드 용액을 만드는 과정은 아래와 같다.

[0040] 질산은 5.63g을 물 250mL에 용해시켜 132.5mM의 질산은 수용액을 만든다. 그리고 구연산나트륨 9.99g을 물 10mL

에 용해시켜 3.4M의 구연산염 수용액을 만든 뒤에 3.4M 구연산염 10mL와 132.5mM 질산은 수용액 250ml를 혼합한 뒤 마그네틱 바로 격렬하게 교반시키면서 가열을 해준다. 가열을 하는 과정에서 용액의 색깔은 무색에서 불투명한 하얀색으로 변하게 되며 더 가열하게 되면 짙은 갈색으로 변하게 되는데 이때 가열을 중지한다. 총 가열시간은 대략 20분간이다.

[0041] 스포이드를 이용하여 준비된 은 콜로이드 용액을 거름종이에 점적한 후 건조시켜 고체상 pH 지시제를 제조하였다. 은 콜로이드 용액을 점적하였을 때 은 나노 입자가 거름종이를 따라 퍼지지 않고 점적된 자리에 스팟(spot)을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 거름종이 위에 고정된 은 나노입자의 색깔은 회색을 나타내었다.

[0042] 3. 측정방법

[0043] 액체상 pH 지시제에 수산화나트륨을 첨가하여 pH에 따른 액상 pH 지시제의 색깔 변화를 일차적으로 육안으로 관찰하였다. 색깔 변화를 좀 더 자세히 알아보기 위해 흡수 분광기(Optizen 3220UV, Mecasys)를 이용하여 흡수 스펙트럼을 조사하였다.

[0044] 그리고 거름종이 위에 도포된 고체상 pH 지시제의 pH에 따른 색깔 변화를 관찰하기 위해서 수산화나트륨에 의해 pH 별로 제작된 염기용액을 뿌린 뒤 일차적으로 육안으로 색 변화를 관찰하였다. 그리고 스팟의 명암도를 정량화하여 비교하기 위해서 스캐너(CLX-3307W, Samsung)을 이용하여 이미지파일로 바꾼 뒤, 이미지 소프트웨어를 이용하여 명암도를 정량화하여 비교하였다.

[0045] 4. 실험결과

[0046] (1)구연산염을 이용한 액체상 pH 지시제

[0047] 금 나노입자 대신 은 나노입자를 강염기 영역에서 pH 지시제로 사용할 수 있는지 여부를 확인하기 위해 구연산염을 이용하여 은 이온을 환원시키는 방법을 이용하여 은 나노 입자를 합성하였고, pH에 따라 용액의 색깔 및 흡수 스펙트럼이 어떻게 달라지는지 육안으로 그리고 흡수 분광기를 사용하여 관찰하였다.

[0048] 도 1(a)와 같이 용액의 pH가 7.1일 경우 용액의 색깔은 짙은 노란색이었는데, 이는 전형적인 구형 은 나노입자의 색깔로서 대략 20nm 크기의 은 나노입자가 함유되어 있는 콜로이드 용액임을 나타내는 색깔이다.

[0049] pH를 증가시키기 위해서 수산화나트륨을 첨가하면서 pH를 측정하였다. 콜로이드 용액의 pH가 11을 넘어가면서 짙은 노란색이었던 용액의 색깔이 점차 갈색으로 변하는 것을 확인할 수 있었는데 이는 은 나노입자가 서로 뭉치면서 그 크기가 커짐으로 인해 표면 플라즈몬 공명 에너지가 장파장 쪽으로 옮겨가고 있음을 의미한다. 수산화나트륨을 더 첨가하여 pH가 13.3에 도달하였을 때 용액의 색깔은 도 1(b)와 같은 짙은 갈색을 나타내었으며 이후로는 수산화나트륨을 더 첨가하여도 더 이상 커다란 색변화를 나타내지 않았다.

[0050] pH에 따른 색깔 변화를 좀 더 자세히 알아보기 위해 흡수 분광기를 이용하여 pH에 따른 용액의 스펙트럼을 측정하였다. pH가 7.1일 때 육안으로 관찰했을 때 예상했던 바와 마찬가지로 짙은 노란색의 콜로이드 용액은 대략 400nm 파장에서 큰 흡수를 보였는데(도 1(c)), 이 파장 영역은 대략 20nm의 직경을 가진 은 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 에너지에 해당한다. 수산화나트륨을 첨가했을 때 노란색이었던 콜로이드 용액의 색깔이 짙은 갈색으로 변하는 이유는 나노입자가 서로 뭉치면서 표면 플라즈몬의 공명 에너지가 낮은 쪽을 옮겨가고 있기 때문인데 이러한 사실을 도 1(c)에서 확인할 수 있다. pH가 12.6일 때 400nm에서 큰 흡수를 보이던 스펙트럼은 대략 500nm에서 큰 흡수를 보이는 스펙트럼으로 바뀌는 것을 볼 수 있으며 pH 13.3에 이르러서는 가장 큰 흡수를 보이는 파장이 600nm까지 옮겨갔음을 도 1(c)에서 확인할 수 있다. 어떤 pH 영역대에서 흡수 스펙트럼이 급격히 변하는지 확인하기 위해서 파장이 750nm 인 부근에서 상대적인 흡광도를 비교하여 pH에 따라 그려보면 도 1(d)과 같은 적정곡선을 얻을 수 있다. 특정 pH 영역에서 흡광도가 급격히 변함을 알 수 있었고, 이는 구연산염으로 환원된 은 나노입자를 강염기 영역에서 pH 지시제로 사용할 수 있음을 나타내는 결과이다. 구연산염으로 환원된 은 나노입자의 경우 pH 12.5 근처에서 흡광도가 급격히 바뀌는 것을 도 1(d)를 통해 알 수 있다.

[0051] (2)소듐 보로하이드라이드을 이용한 액체상 pH 지시제

[0052] 구연산염으로 만들어진 은 나노 입자를 이용하여 했던 실험과 동일한 방식으로 실험을 수행하였다.

[0053] 소듐 보로하이드라이드을 이용하여 환원시켜 제조한 액체상 pH 지시제의 색깔은 노란색으로서, 이는 대략 직경 20nm 의 은 나노입자가 콜로이드 용액에 함유되어 있음을 나타낸다. pH가 중성일 때부터 pH가 9.3에 이르기까지 용액의 색깔은 큰 변화를 보이지 않았다 (도 2(a)). 수산화나트륨을 첨가하여 pH가 12.5를 넘어가기 시작하면서 용액의 색깔변화가 나타나기 시작하여 pH 13.3에 이르렀을 때 용액의 색깔이 짙은 갈색으로 변하였으며 (도

2(b)), 그 이후로는 수산화나트륨을 더 첨가하여도 큰 색깔변화를 보이지는 않았다.

[0054] 색깔 변화가 일어나는 pH 영역을 확인하기 위해 흡수 분광기를 이용하여 pH에 따른 콜로이드 용액의 흡수 스펙트럼을 측정하였다(도 2(c)). 도 2(a)를 통해 확인한 바와 같이 pH가 9.3일 때까지 흡수 스펙트럼은 큰 변화를 보이지 않았으며 pH가 12.5를 넘어가기 시작하면서 서서히 스펙트럼의 형태가 변하는 것을 확인할 수 있었다. 흡광도가 가장 큰 파장은 여전히 400nm 근처지만 약 500nm 근처에서 새로운 피크가 생겨나고 있음을 확인할 수 있고 이는 이 파장 영역 대에 해당하는 표면 플라즈몬 공명 에너지를 갖는 뭉친 나노입자들이 형성되고 있음을 나타내고 있는 것이다. pH가 13.3에 이르러서는 장파장 영역 대에서 커지기 시작한 피크의 크기가 더욱 성장해 400nm에서 나오던 피크와 거의 동등한 흡광도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0055] 구연산염으로 환원된 pH 지시제와 비교해 보았을 때, 더 높은 pH에서 나노입자의 뭉침이 시작되는 것을 알 수 있다. 육안으로 관찰되는 용액의 색깔은 구연산염으로 만들어진 은 나노 입자의 경우와 마찬가지로 대략 pH가 12일 때부터 노란색 용액의 색깔이 pH 13에 이르기까지 갈색으로 바뀌었다 (도 2(a), (b)). 구연산염으로 만들어진 은 나노 입자의 경우 pH가 12.6일 때 이미 최대 흡광도를 나타내는 파장이 500nm 근처로 이동하였지만 소듐 보로하이드로 환원시킨 은 나노입자의 경우 pH 12.6보다 더 높은 12.8임에도 불구하고 여전히 400nm 근처의 피크가 가장 크게 나오는 것을 볼 수 있다. 즉, 구연산염으로 만들어진 은 나노입자의 경우 pH 12.5 근처에서 은 나노입자 용액의 색깔변화가 일어나지만 소듐 보로하이드라이드로 만들어진 은 나노입자의 경우 더 강한 염기 조건에서 나노입자의 뭉침이 시작된다는 것을 알 수 있다.

[0056] 이러한 사실을 확인하기 위해 pH에 따른 파장 650 nm에서 상대적인 흡광도를 비교하여 pH에 변화에 따른 흡광도 변화가 어떻게 일어나는지 확인하였다(도 2(d)). 도 2(c)에서 예상했던 바와 같이 소듐 보로하이드라이드로 환원된 은 나노입자의 경우 구연산염으로 환원된 은 나노입자보다 더 높은 pH 영역에서 흡광도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 구연산염으로 환원된 은 나노입자의 경우 약 pH 12.5에서 나노입자가 급격히 뭉치게 되고 이로 인해 콜로이드 용액의 색깔 변화가 일어나게 되는데, 소듐 보로하이드라이드로 환원된 은 나노입자의 경우도 2(d)를 통해 확인할 수 있는 바와 같이 대략 pH 13 근처에서 흡광도의 변화가 급격히 일어나는 것을 볼 수 있다.

[0057] (3)고체상 pH 지시제

[0058] 액체상 pH 지시제의 경우 사용하는데 있어서 불편이 따르고 다양한 방면에 응용하는데 있어서 여러 가지 제약이 따르게 된다. 만일 은 나노입자 기반 pH 지시제가 임신여부를 테스트하는 스틱(stick)과 같은 형태로 만들 수 있어 스틱의 색 변화를 통해서 간단히 pH를 측정할 수 있다면 은 나노 입자 기반 pH 지시제의 응용범위는 더욱 확대될 것이다.

[0059] 예를 들어 용액의 pH를 측정하기 위해서는 은 나노입자 기반 pH 지시제 스틱을 용액 속에 담가서 색 변화를 보기만 하면 되고, 또 이러한 방식의 pH 측정은 용액뿐만 아니라 토양 및 기체에도 적용할 수 있고 또 아주 소량의 샘플만 있어도 pH를 측정할 수 있기 때문에 더욱 유용할 것이다. 은 나노입자 기반 pH 지시제를 스틱의 형태로 만들기 위해서는 은 나노입자를 고체상(예를 들어, 거름종이와 같은 고체)에 고정시키는 과정이 필요하게 된다.

[0060] 상술한 실시예에서 제조된 액체상 pH 지시제는 거름종이와 같은 고체상에 도포하였을 때 거름종이를 적시면서 거름종이 표면을 따라 퍼지기 때문에 은 나노입자가 흩어져 버리므로 강염기 용액과 접촉을 시키더라도 색 변화를 뚜렷이 관찰할 수 없다. 은 나노입자를 거름종이와 같은 고체상에 고정시키고 강염기 용액과 접촉하였을 때 뚜렷한 색변화를 관찰하기 위해서는 은 나노입자가 고체상에서 높은 밀도로 도포되어야 한다. 이를 위해서 점도가 큰 은 콜로이드 용액을 제조하여 거름종이에서 퍼지는 현상을 방지해야 한다.

[0061] Ostwal 점도계를 이용하여 점도를 측정해 본 결과, 구연산염으로 환원된 액체상 pH 지시제의 점도는 25℃에서 1.00mPas인 반면에, 고체상 pH 지시제를 제조하기 위한 콜로이드 용액의 점도는 25℃에서 1.16mPas이었다. 통상적으로 순수한 물의 점도는 25℃에서 0.894mPas이다.

[0062] 본 발명에서는 고체상 pH 지시제를 제조하기 위해 점도가 큰 은 콜로이드 용액을 이용하여 거름종이에 고정시키고 이와 같은 방법으로 거름종이에 고정된 은 나노입자의 색깔이 pH에 따라 실제로 변하는지 관찰해보았다.

[0063] 점도가 큰 은 콜로이드 용액의 경우 높은 점도로 인해 거름종이에 스포이드를 이용하여 점적하였을 때 거름종이에서 퍼지지 않고 도 3(a)와 같이 스팟(spot)이 잘 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 거름종이 위에 건조된 은 나노입자 스팟의 색깔은 회색을 나타내었다. pH 7, 9, 10.2, 11.3, 12.9 수산화나트륨 수용액을 준비한 뒤 스포

이드로 한 방울씩 스팟에 떨어뜨려 색변화가 어떻게 달라지는지 조사하였다.

[0064] 육안으로 관찰하였을 때 pH 7, 9, 10.2, 11.3의 용액을 떨어뜨린 스팟의 경우 색깔 변화가 거의 없었으며 모두 용액을 떨어드리기 전과 비슷한 회색을 나타내었다. 단지 pH 12.9의 용액을 떨어뜨린 스팟의 색깔만이 회색에서 짙은 갈색으로 변화되었다. 이러한 실험결과를 통해 점도가 큰 은 나노입자를 거름종이와 같은 고체상에 고정시켰을 때 강염기 영역에서 pH 지시제로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

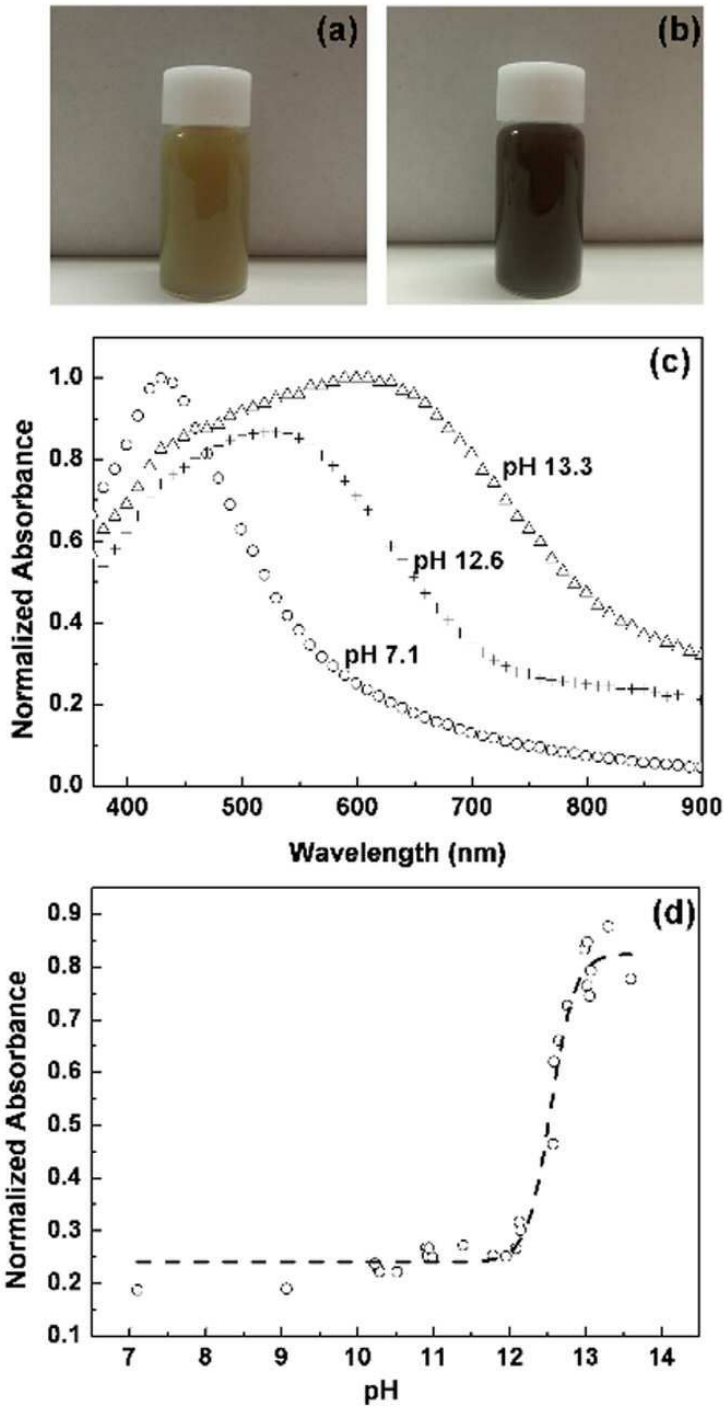
[0065] 스팟의 색깔 변화를 좀 더 정량적으로 파악하기 위해 거름종이를 스캐너를 이용하여 그림 파일로 전환한 뒤 스팟의 명도를 정량화하였다(도 3(b)). 도 3(b)의 스팟 사진들은 스캐너를 이용하여 전환된 이미지이며, pH가 낮은 수산화나트륨이 뿌려진 스팟과는 달리 pH가 12.9일 때 스팟의 색깔이 상대적으로 진한 것을 확인할 수 있다.

[0066] 상술한 실험결과를 통해 점도가 큰 은 콜로이드 용액을 이용하여 은 나노입자를 거름종이 위에 퍼짐 없이 도포하는데 성공하였고, 이러한 은 나노입자를 기반으로 하는 고체형태의 pH 지시제가 실제로 작동 가능함을 보여주었다.

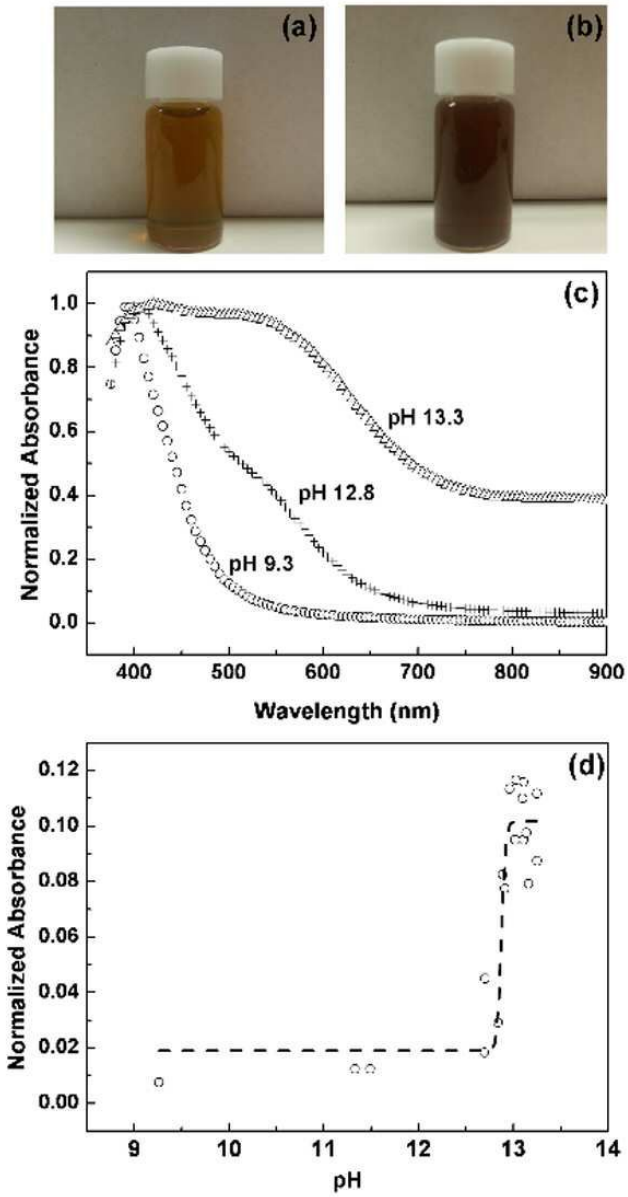
[0067] 이상, 본 발명은 일 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 보호 범위는 첨부된 청구범위에 의해서만 정해져야 할 것이다.

도면

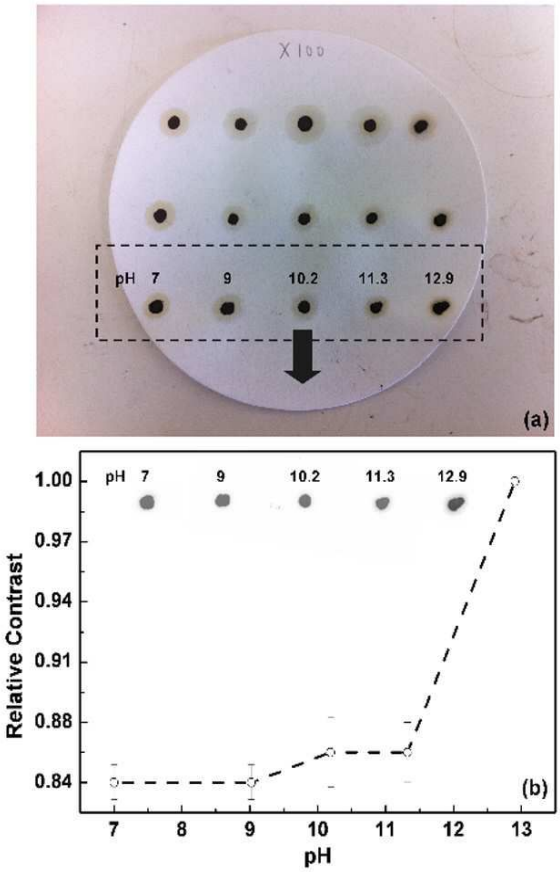
도면1


(a)
(b)
(c)
pH 13.3
pH 12.6
pH 7.1
Normalized Absorbance
Wavelength (nm)
(d)
Normalized Absorbance
pH

도면2


(a)
(b)
(c)
Normalized Absorbance
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
pH 13.3
pH 12.8
pH 9.3
(d)
Normalized Absorbance
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
9
10
11
12
13
14
pH

도면3


pH 7
9
10.2
11.3
12.9
(a)
Relative Contrast
1.00
0.97
0.94
0.91
0.88
0.84
7
8
9
10
11
12
13
pH
(b)