



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0007444
(43) 공개일자 2018년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/00 (2006.01) G01N 27/30 (2006.01)
G01N 27/414 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 33/0045 (2013.01)
G01N 27/305 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0088453
(22) 출원일자 2016년07월13일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
이병환
대구광역시 수성구 청호로 370, 105동 802호(범어동, 장원아파트)
김종섭
경상북도 구미시 상사동로28길 11, 106동 403호(사곡동, 보성2차황실타운)
(74) 대리인
위병갑

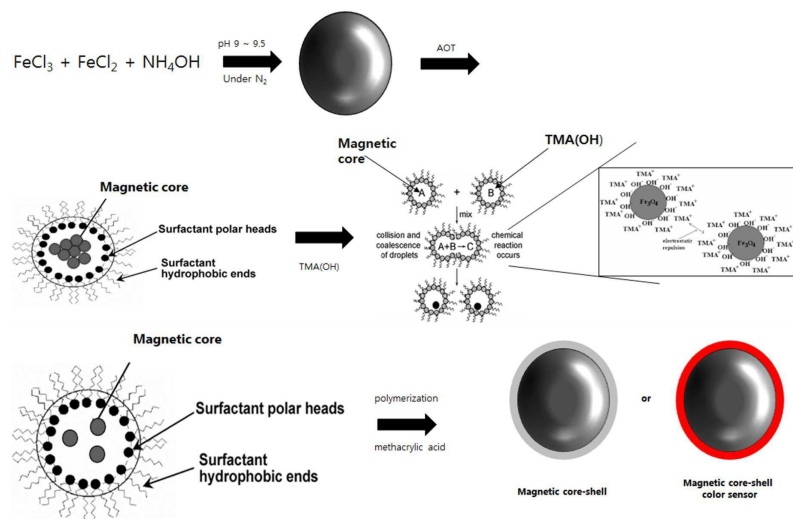
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 수은 검출용 마그네틱 코어셸 컬러센서

(57) 요약

본 발명은 수은 검출용 마그네틱 코어셸 컬러센서에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수은 검출용 마그네틱 코어셸 컬러센서는 단독으로는 적색을 나타내다가 수은 이온에 반응할 경우 노란색으로 변하므로 육안으로 정성 검출이 가능하고, 흡광도 분석을 통해 정량 검출 역시 가능하며, 자성을 이용하여 쉽게 회수가 가능하고, 제조과정에서 수산화테트라메틸암모늄(TMA(OH))을 사용함에 따라서 산화철 코어의 입도를 나노크기로 제어할 수 있어, 수은 이온 센싱 효율이 현저히 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/414 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1D1A1A01057583

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학 개인기초연구지원사업(기본연구)

연구과제명 마그네틱 코어-셸 입자를 이용한 수중 미량오염물질 실시간 검출 및 제거 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

산화철 코어 및 중합체 쉘로 구성되고, 상기 쉘에 수은 이온에 감응하는 염료가 로딩되는 것을 특징으로 하는 수은 검출용 마그네틱 코어셸 컬러센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 컬러센서는 적색이고, 수은 이온에 반응할 경우 노란색으로 변하는 것을 특징으로 하는 컬러센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중합체는 메타크릴산 단량체와 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 염료는 N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II))인 것을 특징으로 하는 컬러센서.

청구항 5

증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 산화철 분말을 분산시켜 제1 마이크로 에멀전을 준비하는 단계(단계 1);

증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 수산화테트라메틸암모늄(TMA(OH))을 분산시켜 제2 마이크로 에멀전을 준비하는 단계(단계 2);

제1 마이크로 에멀전 및 제2 마이크로 에멀전을 혼합하고 초음파 처리하여, TMA(OH) 처리된 산화철 코어를 준비하는 단계(단계 3); 및

증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 단계 3에서 얻은 산화철 코어를 첨가하고, 수은 이온에 감응하는 염료, 단량체, 가교제 및 개시제를 추가로 첨가하여 중합하는 단계(단계 4);

를 포함하는 제1항의 수은 검출용 마그네틱 코어셸 컬러센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 계면활성제는 AOT (Bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 염료는 N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II))이고, 상기 단량체는 메타크릴산이고, 상기 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드이고, 상기 개시제는 AIBN (Azobisisobutyronitrile)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수은 검출용 마그네틱 코어셀 컬러센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현대에 산업이 발달함으로써 100,000종 이상의 합성화학물질들이 국내 산업이나 농업 등에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 이들 중 대부분은 오염물질들을 발생시키며 이들은 하,폐수 처리장, 매립지, 인공 습지 등의 시설들에서 제거를 하고 있다. 그러나 의약품이나 기존에는 오염물질로 고려되지 않았던 향수 및 향료 난연제, 가소제, 퍼스널 케어 제품 등과 같은 유기 폐수 오염물질들과 내분비계 장애물질들 같은 신종 물질들의 존재가 1990년대부터 알려지기 시작하였다. 이러한 미량오염물질들의 존재는 환경오염과 인체에 미치는 영향이 대단히 심각하여 그 중요성에 대한 관심이 커지고 있다.

[0005] 또 다른 오염물질인 수은은 환경 중에서 공기, 물, 토양 등에서 여러 가지 형태로 존재한다. 수은은 화학적 형태에 따라 무기수은, 유기수은, 금속수은 등으로 구분할 수 있다. 무기수은 화합물은 소변이나 대변으로 90% 이상 배출된다. 무기수은 화합물은 위장 관을 통해 흡수되기 쉬우며 위장 손상이나 신장의 기능 등 격심한 소화관 장애를 일으키며 만성중독의 증상은 대체로 금속수은 중독의 증상과 비슷하게 나타난다. 유기수은은 주로 금속수은이나 에틸수은의 형태로 존재한다. 지용성물질로서 어패류를 통한 음식으로 섭취 시 소화관에서 90% 이상 흡수되어 간이나 신장 같은 장기에 축적된다. 축적된 수은은 티올기(-SH)와의 친화력이 강해 단백질이나 펩타이드에 있는 시스테인(cysteine)이나 글루타티온(glutathione)에 있는 티올기와 결합하여 체내의 다른 조직이나 장기로 이동하여 분포하며 중추신경계 독성을 나타낸다. 또한 수은은 체내에서 항산화 기능을 하고 단백질 형성에 사용되는 필수 무기 영양소인 셀레늄(Se)과의 반응성 또한 커서 체내에 여러 가지 장애를 가져올 수 있다. 유기수은은 반감기가 70일로 길고 체외로 배출이 늦어 체내에 축적이 잘 된다. 태아에 과다 노출될 경우 뇌, 신경 발달장애를 가져올 수 있다. 수은 중독의 초기 증상은 초기에는 손발이 저리는 정도지만 심해지면 영구적으로 뇌, 신장, 태아에 나쁜 영향을 미치며 사망에까지 이를 수 있다. 우리나라에서는 아직도 수은이 여러 경로를 통해 노출이 되고 있으며 그 위험성에 대한 인식도 부족한 것으로 파악되었다. 최근 환경부의 조사에 따르면 우리나라 사람들이 미국과 독일에 비해 5배나 많은 수은을 체내에 함유하고 있는 것으로 나타났다.

[0007] 최근 이러한 오염물질들을 제거하는 다양한 방법들이 제시되고 있다. 크게 분류되는 방법으로는 막여과, 산화, 생물학적 처리, 흡착 같은 방법들이 있다. 그 중 흡착공정은 상대적으로 낮은 비용과 작용의 용이성 측면에서 널리 사용되는 방법이다. 주로 활성탄을 이용한 흡착방법이 사용되며 비교적 일찍부터 사용되어 왔다. 기존에는 입상 활성탄으로 처리하거나 분말 활성탄을 투입함으로써 수중의 내분비계장애물질이나 미량 오염물질들을 제거하는 연구가 많이 시도되었다. 하지만, 전하를 가지거나 친수성의 물질을 제거하는 경우와 자연 유기물이 존재하는 경우에는 흡착으로 인한 제거효율이 감소하는 것으로 알려졌다.

[0009] 코어셀은 중심에 존재하는 코어물질을 셀을 형성하는 물질이 둘러싼 구조로 이루어져 있다. 그 중 마그네틱 코어셀의 코어인 산화철 입자를 만드는 여러 가지 방법이 있으나 주로 금속염 혼합물의 공침전, 유기용매에서의 열분해, 고상 열분해 방법이 주로 사용된다. 마그네틱 코어셀은 현재 미량오염물질이나 내분비계물질의 검출에 사용되기 보다는 주로 MRI, 약물 전달매체 같은 의학 분야와 촉매, 전자, 광학 분야에서 사용된다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 마그네틱 코어셀에 색센서를 적용하여 흡착 여부를 가시적으로 확인하고 회수할 수 있다면 그 효율을 최적화하고 극대화할 수 있을 것으로 예상하였다. 본 발명에서는 마그네틱 코어셀에 색센서를 적용 마그네틱 코어셀 색센서를 제조하였으며 이를 기반으로 수용액상에 포함되어 있는 오염물질들을 선택적으로 검출하는 시스템으로 사용하였다. 또한 마그네틱 분리공정을 이용하여 회수하는데 있어 간편하고 양질의 결과를 얻을 수 있을 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2011-0105210호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 수은 검출용 마그네틱 코어셀 컬러센서를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 수은 검출용 마그네틱 코어셀 컬러센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0019] 본 발명은 산화철 코어 및 중합체 셀로 구성되고, 상기 셀에 수은 이온에 감응하는 염료가 로딩되는 것을 특징으로 하는 수은 검출용 마그네틱 코어셀 컬러센서를 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 산화철 분말을 분산시켜 제1 마이크로 에멀전을 준비하는 단계(단계 1);

[0022] 증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 수산화테트라메틸암모늄(TMA(OH))을 분산시켜 제2 마이크로 에멀전을 준비하는 단계(단계 2);

[0023] 제1 마이크로 에멀전 및 제2 마이크로 에멀전을 혼합하고 초음파 처리하여, TMA(OH) 처리된 산화철 코어를 준비하는 단계(단계 3); 및

[0024] 증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 단계 3에서 얻은 산화철 코어를 첨가하고, 수은 이온에 감응하는 염료, 단량체, 가교제 및 개시제를 추가로 첨가하여 중합하는 단계(단계 4);

[0025] 를 포함하는 제1항의 수은 검출용 마그네틱 코어셀 컬러센서의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 수은 검출용 마그네틱 코어셀 컬러센서는 단독으로는 적색을 나타내다가 수은 이온에 반응할 경우 노란색으로 변하므로 육안으로 정성 검출이 가능하고, 흡광도 분석을 통해 정량 검출 역시 가능하며, 자성을 이용하여 쉽게 회수가 가능하고, 제조과정에서 수산화테트라메틸암모늄(TMA(OH))을 사용함에 따라서 산화철 코어의 입도를 나노크기로 제어할 수 있어, 수은 이온 센싱 효율이 현저히 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 마그네틱 코어-셸 색센서의 제조과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 2에서 A(배율 3만배)는 마그네틱 코어셸 제조 전인 Fe_3O_4 를 TEM으로 분석한 이미지이고,
- 도 2에서 B(배율 6만배) 및 C(배율 10만배)는 마그네틱 코어셸 제조 후에 건조된 상태에서 TEM으로 분석한 이미지이며,
- 도 2에서 D(배율 6만배)는 건조된 마그네틱 코어셸을 증류수에 담지하여 부피가 증가한 상태에서 TEM으로 분석한 이미지이다.
- 도 3에서 A는 TMA(OH)와 AOT(계면활성제)까지 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이고,
- 도 3에서 B는 TMA(OH)만 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이며,
- 도 3에서 C는 어떠한 처리도 되지 않은 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이다.
- 도 4에서 A는 TMA(OH)와 AOT(계면활성제)까지 처리하고 초음파 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이고,
- 도 4에서 B는 TMA(OH)만 처리하고 초음파 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이며,
- 도 4에서 C는 어떠한 처리도 하지 않고 초음파 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이다.
- 도 5에서 A는 실시예 1에서 제조된 마그네틱 코어셸 색센서에 염료를 첨가하기 전/후에 촬영한 컬러 이미지이고,
- 도 5에서 B는 수은 용액 속에서의 마그네틱 코어셸 색센서의 컬러 이미지이며,
- 도 5에서 C는 수은을 포함한 여러 가지 오염물질들 속에서 마그네틱 코어셸 색센서의 컬러 이미지이다.
- 도 6은 실시예 1에서 제조된 마그네틱 코어셸 색센서를 다양한 농도의 수은 용액에 첨가한 후 자외선/가시광선 분광광도계(UV-Vis)를 통해 마그네틱 코어셸 색센서의 흡광도를 측정한 그래프이다.
- 도 7은 수은 농도에 변화에 따른 마그네틱 코어셸 색센서의 흡광도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] **수은 검출용 마그네틱 코어셸 컬러센서**
- [0033] 본 발명은 산화철 코어 및 중합체 셸로 구성되고, 상기 셸에 수은 이온에 감응하는 염료가 로딩되는 것을 특징으로 하는 수은 검출용 마그네틱 코어셸 컬러센서를 제공한다.
- [0034] 상기 컬러센서는 적색이고, 수은 이온에 반응할 경우 노란색으로 변하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 상기 중합체는 메타크릴산 등의 단량체와 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 등의 가교제를 포함할 수 있고, 또한 AIBN (Azobisisobutyronitrile) 등의 개시제를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 염료는 수은 이온에 반응하여 색이 변하는 염료를 사용할 수 있고, 본 발명에서는 일례로 N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II))를 사용하였다.
- [0038] **제조방법**
- [0039] 증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 산화철 분말을 분산시켜 제1 마이크로 에멀전을 준비하는 단계(단계 1);
- [0040] 증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 수산화테트라메틸암모늄(TMA(OH))을 분산시켜 제2 마이크

로 에멀전을 준비하는 단계(단계 2);

[0041] 제1 마이크로 에멀전 및 제2 마이크로 에멀전을 혼합하고 초음파 처리하여, TMA(OH) 처리된 산화철 코어를 준비하는 단계(단계 3); 및

[0042] 증류수, 계면활성제 및 톨루엔으로 이루어지는 용매에 단계 3에서 얻은 산화철 코어를 첨가하고, 수은 이온에 감응하는 염료, 단량체, 가교제 및 개시제를 추가로 첨가하여 중합하는 단계(단계 4);

[0043] 를 포함하는 상기 수은 검출용 마그네틱 코어셀 컬러센서의 제조방법을 제공한다.

[0045] 상기 계면활성제는 AOT (Bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt) 등을 사용할 수 있고, 상기 염료, 단량체, 가교제 및 개시제는 상술한 바와 같다.

[0047] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0049] 사용 재료 및 시약

[0050] Fe_3O_4 를 제조하기 위해 제1염화철($FeCl_2$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$, Germany)과 제2염화철($FeCl_3$, Sigma-Aldrich, 97% , Germany)이 포함된 수용액에 암모니아수(NH_4OH , 25% , OCI Compant Ltd., Korea)를 이용하여 환원시켰다. 계면활성제 AOT(Bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt, 제조사: Alfa Aesar, 순도: 96% , 제조국: USA)와 톨루엔(Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$ for HPLC, U.S.A)으로 용매를 제조하였으며, 제조된 Fe_3O_4 를 용매에 분산시킨 후 같은 용매에 녹아있는 수산화테트라메틸암모늄(TMA(OH), Acros, 97% , U.S.A)을 첨가하였다. 다음 과정으로 메타크릴산(Sigma-Aldrich, 99% , U.S.A)을 이용하여 중합반응을 시켰으며 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(Sigma-Aldrich, U.S.A)를 가교제로 AIBN(Jumsei, 98.0% , Japan)을 개시제로 사용하였다. 색센서의 염료로는 N719(Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), 제조사: Sigma-Aldrich, 순도: 95% , 제조국: Australia)를 이용하였다.

[0052] <실시예 1> 마그네틱 코어셀 색센서의 제조

[0053] 250 mL 비커에 $FeCl_3$ 1.62 g과 $FeCl_2$ 0.995 g을 담는다. 그 후 증류수 100 mL를 넣어 수용액을 제조한다. 환원제로는 1M 암모니아 용액을 준비하였다. 용액을 교반시켜 주면서 pH 미터기로 pH가 9 ~ 9.5가 되도록 비커에 1M 암모니아를 천천히 넣어주게 되면 Fe_3O_4 가 만들어진다. 만들어진 Fe_3O_4 입자를 자석을 이용하여 수집하여 증류수를 이용하여 세척 후 진공오븐에서 밤새 건조 시키고 막자 사발에서 분쇄하면 파우더 형태의 Fe_3O_4 입자가 만들어진다. 자성을 가지는 Fe_3O_4 파우더를 코어로 준비하여 다음 실험을 진행하였다.

[0054] 용매로는 증류수, AOT(계면활성제), 톨루엔을 질량비 1:8:15로 제조하여 사용하였다. Fe_3O_4 를 용매에 0.05 mol/L로 분산시켜 250 mL 삼구 플라스크에 담아 마이크로 에멀전 형태로 제조하였다. 똑같은 방법으로 10 wt% TMA(OH)용액을 250 mL 비커에 준비하였다. 그 후 삼구플라스크에 질소를 이용하여 퍼징시켰다. 다음으로 TMA(OH) 마이크로 에멀전 용액을 Fe_3O_4 마이크로 에멀전 용액과 혼합하여 30분간 초음파 처리하였다. 이때 두 마이크로 에멀전이 합쳐지면서 Fe_3O_4 와 TMA(OH)가 만나 Fe_3O_4 입자가 더 작은 사이즈로 분산 및 안정화된다. 교반이 끝난 용액은 아세톤, 메탄올을 9:1로 만든 용액을 이용하여 침전시킨 후 자석을 이용하여 회수하여 TMA(OH) 처리된 Fe_3O_4 를 준비 하였다. 이번에는 증류수, AOT, 톨루엔의 질량비를 2:5:25로 용매를 제조하였다. 250 mL 삼구 플라스크에 TMA(OH) 처리된 Fe_3O_4 를 0.45 wt%로 제조한 용매에 분산시켰다. 그 후 단량체로 사용되는 메타크릴산을 2.3 wt% 첨가하고 가교제는 단량체질량의 1/200를 첨가하였다. 삼구 플라스크를 냉각환류기와 모터교반기와 연결한 후에 질소로 50분간 퍼징하였다. 퍼징이 끝나고 질소환경이 된 삼구 플라스크를 55 °C까지 온도를 올린 후 개시제를 0.2 wt% 첨가 하여 중합 반응을 시작하였다.

- [0055] 중합시간은 1시간 동안 진행하여 마그네틱 코어셸을 제조하였다. 중합이 끝난 마그네틱 코어셸은 아세톤, 메탄올이 9:1인 용액을 이용하여 침전시켜 회수하였다. 회수된 마그네틱 코어셸을 에탄올과 증류수를 이용하여 수회 세척하였다. 세척이 끝난 마그네틱 코어셸은 진공오븐에서 밤새 건조하였다.
- [0056] 색센서 기능이 있는 마그네틱 코어셸 색센서를 제조하기 위해 마그네틱 코어셸과 동일한 제작과정을 거쳤으며 단량체 중합 전 수에 대한 흡착능이 있는 N719 염료를 첨가하였다.
- [0058] 도 1에 마그네틱 코어-셸 색센서의 제조과정을 개략적으로 나타내었다.
- [0060] **<실험예 1> 마그네틱 코어셸 색센서의 특성 분석**
- [0061] 실시예 1에서 제조된 마그네틱 코어셸의 물리적·화학적 특성을 분석하였다. 제조된 마그네틱 코어셸 색센서의 형태 및 구조와 고분자의 형상을 확인하기 위하여 Transmission Electron Microscope(TEM, HD-2300, Hitachi, Japan)을 분석을 실시하였다. 또한, 제조된 입자들의 크기를 입도분석(Particle Size Analyzer, Mastersizer & Zetasizer, Malvern, United Kingdom)을 통해 확인하였다. 나아가, 마그네틱 코어셸 색센서의 색센서 기능을 확인하기 위해 여러 가지 오염물질 수용액에서의 색 변화를 Color image로 확인하였다.
- [0063] TEM을 통한 형상 확인
- [0064] 제조된 마그네틱 코어셸 색센서의 형태를 확인하기 위하여 Transmission Electron Microscope(TEM) 분석을 실시하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0066] 도 2에서 A(배율 3만배)는 마그네틱 코어셸 제조 전인 Fe_3O_4 를 TEM으로 분석한 이미지이고,
- [0067] 도 2에서 B(배율 6만배) 및 C(배율 10만배)는 마그네틱 코어셸 제조 후에 건조된 상태에서 TEM으로 분석한 이미지이며,
- [0068] 도 2에서 D(배율 6만배)는 건조된 마그네틱 코어셸을 증류수에 담지하여 부피가 증가한 상태에서 TEM으로 분석한 이미지이다.
- [0070] 도 2에 나타난 바와 같이, A 이미지의 Fe_3O_4 와 B, C 이미지의 마그네틱 코어셸은 서로 다른 물질이지만 이미지상으로는 코어 물질이 모두 뭉쳐있는 모습을 나타낸다. 하지만, B, C 이미지에서는 A 이미지에서는 없는 셸 부분의 고분자를 확인할 수 있으며, D 이미지에서는 이 고분자 셸 부분이 부풀어 올라 뭉쳐 있던 코어물질이 분산되는 것을 확인할 수 있었다. 도 2의 TEM 분석 이미지를 통해 마그네틱 코어셸이 형성되어 있는 형태를 확인할 수 있었다. 또한, A 이미지에서 Fe_3O_4 끼리만 있을 경우 특유의 자성으로 인해 뭉쳐있는 것도 확인할 수 있었다.
- [0072] 입도 분석
- [0073] 제조된 코어물질인 Fe_3O_4 의 크기를 알아보기 위해 입도분석을 실시하였다. 물질은 TMA(OH)와 AOT(계면활성제)까지 처리된 Fe_3O_4 (A), TMA(OH)만 처리된 Fe_3O_4 (B), 어떠한 처리도 되지 않은 Fe_3O_4 (C)를 각각 측정하여 도 3에 나타내었다.
- [0074] 도 3에서 A는 TMA(OH)와 AOT(계면활성제)까지 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이고,
- [0075] 도 3에서 B는 TMA(OH)만 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이며,
- [0076] 도 3에서 C는 어떠한 처리도 되지 않은 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이다.

- [0078] 도 3에 나타난 바와 같이, 예상과는 달리 입자들의 크기가 1 μm 이상의 크기들이 주로 나타났다. 특히 아무 처리되지 않은 Fe_3O_4 의 경우(c)에는 그 크기가 100 ~ 300 μm 에서 주로 나타났다. 이것은 자성을 가진 Fe_3O_4 의 특성으로 인해 뭉쳐있는 상태를 나타낸 것으로 사료된다. TMA(OH)나 AOT 처리를 진행하였을 때 입자들의 사이즈는 점점 작아지는 모습을 관찰할 수 있다. 여기서 TMA(OH)처리만 하였을 때(B) 입자들의 크기가 작아지는 경향이 AOT 처리까지 하였을 때(A) 보다 작아 더욱더 분산이 잘되는 입자는 AOT 처리까지 마친 Fe_3O_4 (A)임을 알 수 있었다. 또한, 분석 전에 초음파처리를 했을 때의 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0080] 도 4에서 A는 TMA(OH)와 AOT(계면활성제)까지 처리하고 초음파 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이고,
- [0081] 도 4에서 B는 TMA(OH)만 처리하고 초음파 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이며,
- [0082] 도 4에서 C는 어떠한 처리도 하지 않고 초음파 처리된 Fe_3O_4 의 입도분석 결과이다.
- [0084] 도 4에 나타난 바와 같이, 초음파 처리전과는 다르게 입자들의 크기가 0.3 ~ 0.5 μm 에서 주로 나타났으며 분포 또한 범위 내에서 20 % 정도의 분포율을 보여 도 3과 비교할 때 약 1,000배 작아진 사이즈를 나타내었다. 하지만, 사이즈가 작아졌다 하여도 나노사이즈로 볼 때 200 nm의 결과를 나타내고 있다. 이것은 도 2의 TEM에서 나타나는 사이즈와 비교해 볼 때 오차가 크게 나타난다. 이것을 토대로 좀 더 강한 초음파처리를 하였다면 입도분석의 결과 또한 달라졌을 것이라 사료된다.
- [0086] 색 변화 평가
- [0087] 제조된 마그네틱 코어셸 색센서의 색센서 특성을 평가하기 위해 Color image를 촬영하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0089] 도 5에서 A는 실시예 1에서 제조된 마그네틱 코어셸 색센서에 염료를 첨가하기 전/후에 촬영한 컬러 이미지이고,
- [0090] 도 5에서 B는 수은 용액 속에서의 마그네틱 코어셸 색센서의 컬러 이미지이며,
- [0091] 도 5에서 C는 수은을 포함한 여러 가지 오염물질들 속에서 마그네틱 코어셸 색센서의 컬러 이미지이다.
- [0093] 도 5에 나타난 바와 같이, A 이미지를 통해 염료와 함께 만들어진 마그네틱 코어셸 색센서는 염료가 없는 마그네틱 코어셸의 검은색과는 다르게 붉은 빛을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. B 이미지에서는 붉은색을 띠던 마그네틱 코어셸 색센서가 수은이온 용액 속에서 노란빛을 띠며 색이 변한 것을 확인하였으며, 이 마그네틱 코어셸 색센서를 자석으로 수집하였을 때 용액의 색이 투명하게 나타나 색변화가 마그네틱 코어셸 색센서에서만 나타난다는 것을 확인하였다. 또한, C 이미지를 통해 마그네틱 코어셸 색센서가 수은이온이 아닌 다른 오염물질들과는 반응하지 않고 마그네틱 코어셸 색센서의 색인 붉은빛을 계속해서 나타내었다. 이것으로 마그네틱 코어셸 색센서는 수은이온 용액 속에서만 선택적으로 색이 변화하는 것을 확인하였으며, 마그네틱 코어셸 색센서가 수은이온에 대해 선택적 흡착능을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0095] **<실험예 2> 수은 센싱 평가**
- [0096] 실시예 1에서 제조된 마그네틱 코어셸 색센서를 이용한 센싱 능력을 평가하는데 자외선/가시광선 분광광도계(UV-Vis)를 이용하였다. 마그네틱 코어셸 색센서를 0.05 ~ 0.3 mM 농도의 수은 수용액에 1 g/ 1 mL로 하여 30 mL를 제조하였다. 그 후 마그네틱 코어셸 색센서에 수은이 흡착되도록 약 1분간 대기하였다. 색이 변한 마그네틱 코어셸 색센서를 자석을 이용하여 수집하였으며 셀 부분을 흡광도를 측정하기 위해 건조하였다. 건조된 마그네틱 코어셸 색센서의 흡광도가 수은 농도에 따라 어떻게 변화되는지 측정하였다. 그 결과를 도 6에

나타내었다.

[0098] 도 6은 실시예 1에서 제조된 마그네틱 코어셸 색센서를 다양한 농도의 수은 용액에 첨가한 후 자외선/가시광선 분광광도계(UV-Vis)를 통해 마그네틱 코어셸 색센서의 흡광도를 측정한 그래프이다.

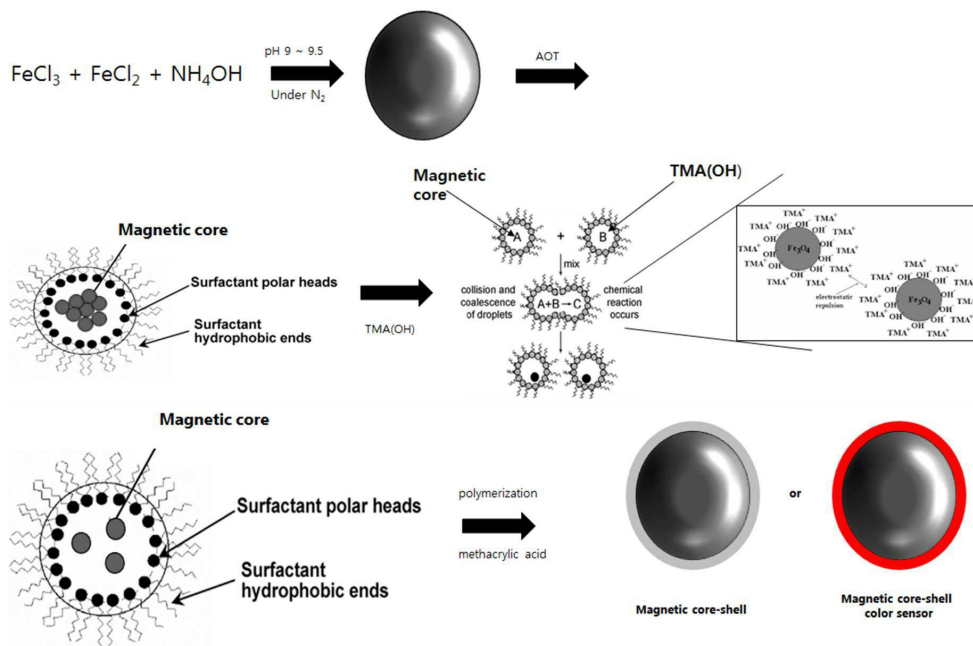
[0100] 도 6에 나타난 바와 같이, 310 nm 부근에서 마그네틱 코어셸 색센서의 흡광도 peak가 나타났다. 흡광도의 크기는 수은 이온의 농도가 증가할수록 흡광도 또한 같이 증가하였다.

[0102] 도 7은 수은 농도에 변화에 따른 마그네틱 코어셸 색센서의 흡광도 그래프이다.

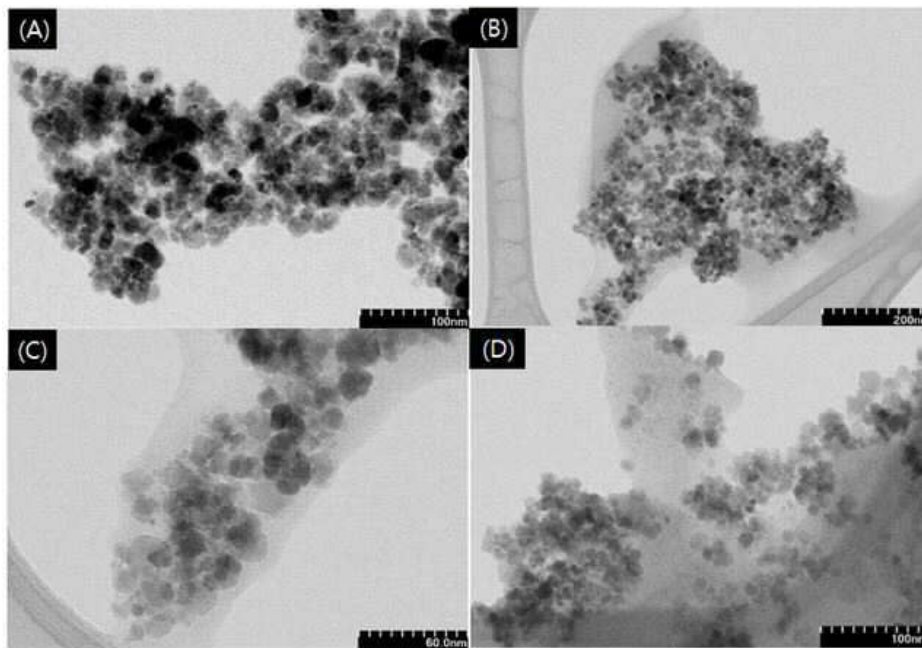
[0104] 도 7에 나타난 바와 같이, 마그네틱 코어셸 색센서의 흡광도는 수은의 농도에 비례하여 증가하였다. 또한, 상관 계수가 0.996으로 신뢰할 수 결과로 나타났다. 이것으로 마그네틱 코어셸 색센서로 수은 이온에 대한 정량적인 검출이 가능함을 알 수 있었다.

도면

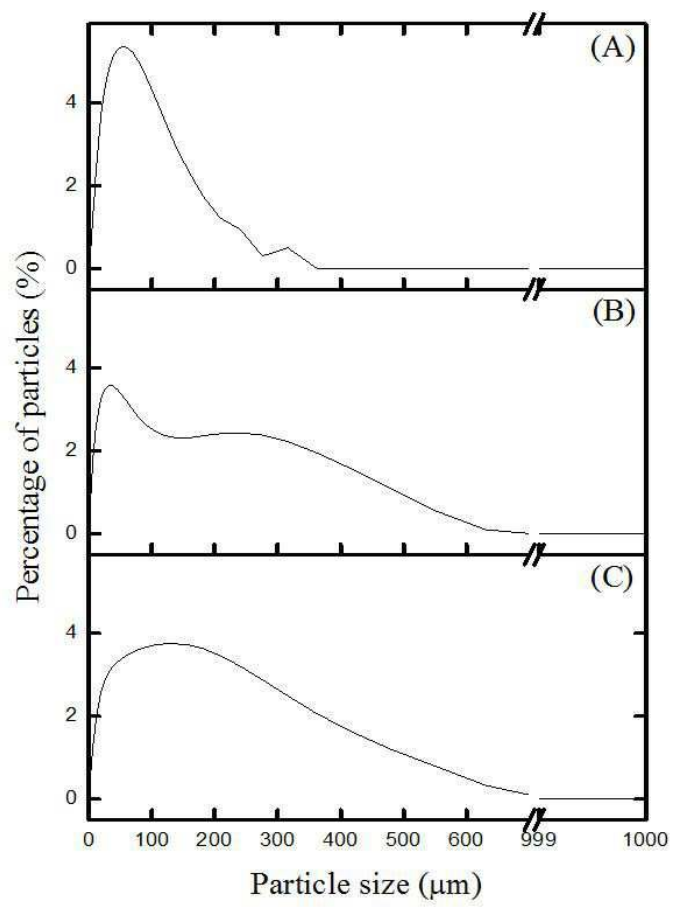
도면1



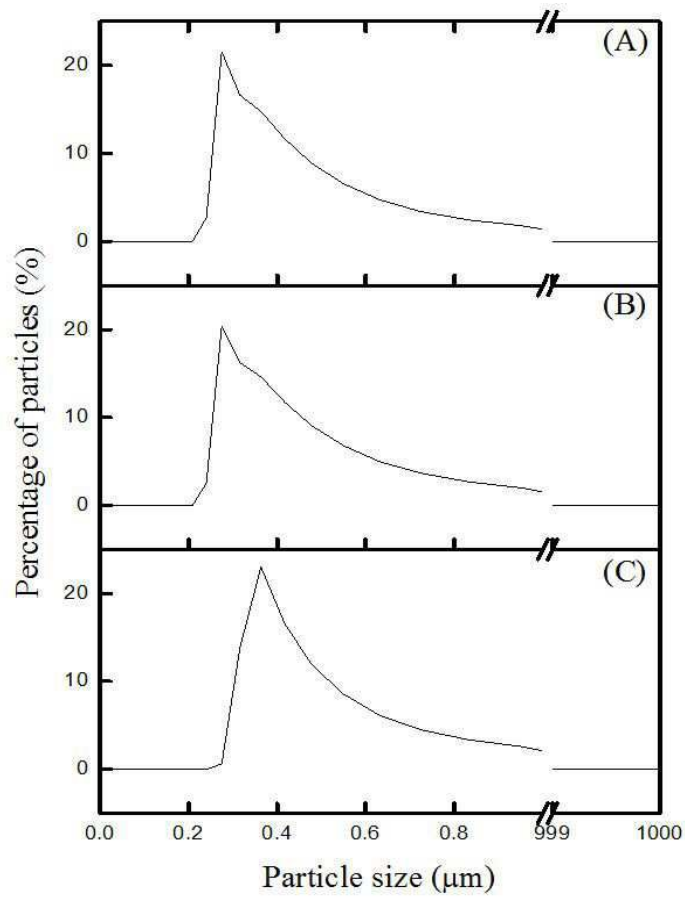
도면2



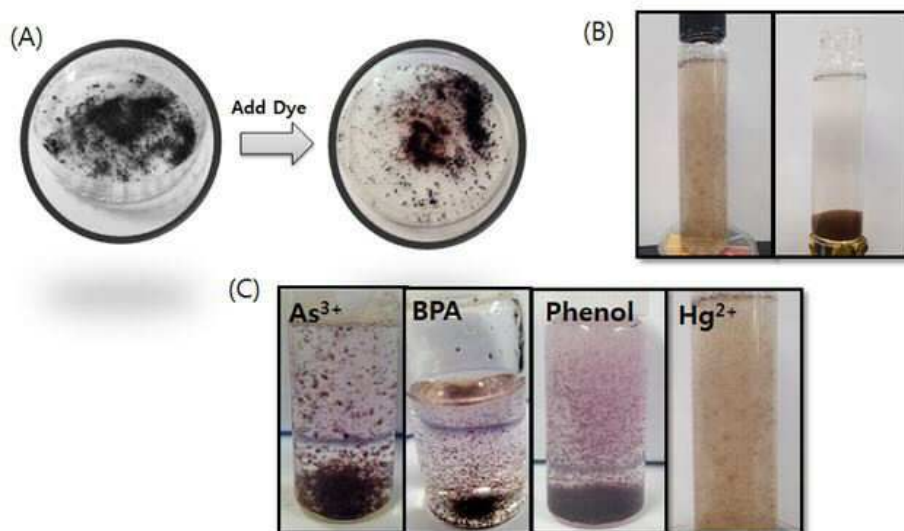
도면3



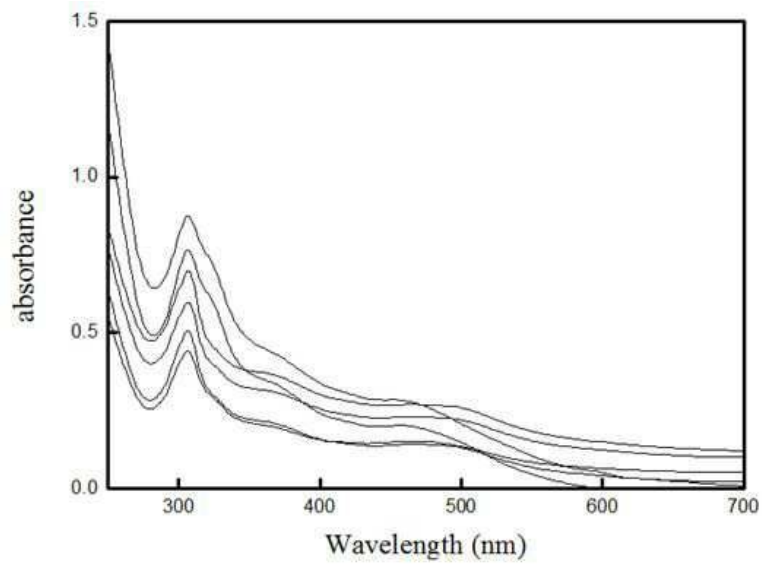
도면4



도면5



도면6



도면7

