(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0111846
(43) 공개일자 2023년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/543 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 33/54346 (2013.01)
G01N 33/54366 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0007806
(22) 출원일자 2022년01월19일
심사청구일자 2022년03월25일

(71) 출원인
한국전자통신연구원
대전광역시 유성구 가정로 218 (가정동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이형근
대전광역시 유성구 가정로 218
허정석
대전광역시 유성구 문화원로 13(장대동, 드림월드아파트) 103동 1202호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 고려

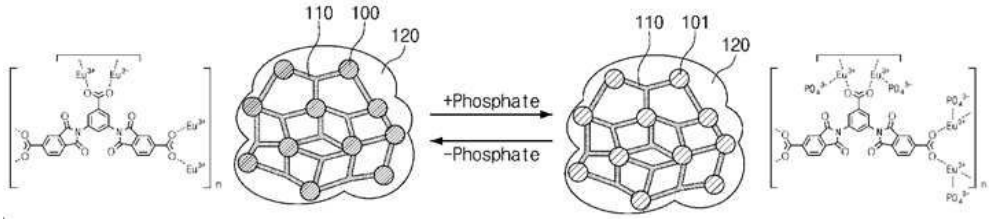
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **인산염 감지용 나노 입자, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 인산염 감지용 멤브레인**

(57) 요 약

본 발명은 인산염 감지용 나노 입자, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 인산염 감지용 멤브레인에 관한 것이다. 상기 인산염 감지용 나노 입자는 란탄계 금속 이온 및 리간드가 배위 결합된 배위고분자, 및 폴리머를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김도엽

대전광역시 유성구 가정로 218

김동규

대전광역시 유성구 문화원로47번길 38(궁동) 스위트빌 b동 405호

김영일

대전광역시 서구 가장로 106(가장동, 삼성 래미안 아파트) 110동 1602호

정봉진

대전광역시 유성구 가정로 218

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711103156
과제번호	2018-0-00219
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	정보통신기획평가원(IITP)
연구사업명	ETRI연구개발지원사업
연구과제명	직독식 수질복합센서 및 초분광영상 기반 시공간 복합 인공지능 녹조 예측 기술
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국전자통신연구원(ETRI)
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

란탄계 금속 이온 및 리간드가 배위 결합된 배위고분자; 및

폴리머를 포함하는 인산염 감지용 나노 입자.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 란탄계 금속 이온은 유로피움(Europium, Eu^{3+})을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 리간드는 삼각대 리간드(Tripod ligand)를 포함하는 인산염 감지용 나노 입자.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 리간드는 2,2'-(5-carboxy-1,3-phenylene)bis(1,3-dioxoisoindoline-5-carboxylic acid을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리비닐피놀리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 인산염 감지용 나노 입자의 직경은 50 nm 내지 150 nm인 인산염 감지용 나노 입자.

청구항 7

란탄계 금속 이온, 리간드, 및 폴리머를 유기 용매에 첨가하여 혼합 용액을 형성하는 것;

상기 혼합 용액 상에 열처리 공정 및 가압 공정을 수행하는 것; 및

상기 혼합 용액 상에 원심 분리 공정을 수행하여, 인산염 감지용 나노 입자를 수득하는 것을 포함하되,

상기 인산염 감지용 나노 입자는:

상기 란탄계 금속 이온 및 상기 리간드가 배위 결합된 배위고분자; 및

폴리머를 포함하는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 유기 용매는 디메틸포름알데히드 및 에탄올을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 유기 용매는 황산을 더 포함하는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 10

제7 항에 있어서,

상기 열처리 공정은 100 ℃ 내지 200 ℃에서 수행되는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 11

제7 항에 있어서,

상기 혼합 용액 상에 원심 분리 공정을 수행하는 것은:

상기 혼합 용액에 디메틸포름알데히드(DMF)를 첨가하는 것;

상기 혼합 용액 상에 초음파를 가해 분산시키는 것; 및

상기 원심 분리 공정을 통해 불순물을 제거하는 것을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 12

제7 항에 있어서,

상기 인산염 감지용 나노 입자의 직경은 50 nm 내지 150 nm인 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 13

제7 항에 있어서,

상기 란탄계 금속 이온은 유로피움(Europium, Eu^{3+})을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 14

제7 항에 있어서,

상기 리간드는 2,2'-(5-carboxy-1,3-phenylene)bis(1,3-dioxoisoindoline-5-carboxylic acid을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 15

제7 항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리비닐피놀리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법.

청구항 16

다공성 멤브레인; 및

상기 다공성 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자를 포함하되,

상기 인산염 감지용 나노 입자는:

란탄계 금속 이온 및 리간드가 배위 결합된 배위고분자; 및

폴리머를 포함하는 인산염 감지용 멤브레인.

청구항 17

제16 항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리비닐피놀리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 포함하는 인산염 감지용 멤브레인.

청구항 18

제17 항에 있어서,

상기 란탄계 금속 이온은 유로피움(Europium, Eu^{3+})을 포함하고,

상기 리간드는 2,2'-(5-carboxy-1,3-phenylene)bis(1,3-dioxoisoindoline-5-carboxylic acid을 포함하는 인산염 감지용 멤브레인.

청구항 19

제16 항에 있어서,

상기 다공성 멤브레인은 PVC, glass microfiber, 및 나일론 중에서 적어도 하나를 포함하는 인산염 감지용 멤브레인.

청구항 20

제16 항에 있어서,

상기 인산염 감지용 나노 입자의 직경은 50 nm 내지 150 nm인 인산염 감지용 멤브레인.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실시간으로 인산염을 감지할 수 있는 인산염 감지용 나노 입자, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 인산염 감지용 멤브레인에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수중에 존재하는 인 성분은 수생물의 생존에 필수적인 영양분 중의 하나이며, 그 존재량에 따라 가끔은 조류(algae)의 대번성을 일으켜 다른 수생물의 생존을 위험하게 하거나, 또는 수생태의 오염원으로 작용하기도 한다. 이에 환경부처에서는 물환경 관리를 위해 수질오염공정시험법 상에서 총인, 용존총인, 정인산염 등의 인 관련 항목을 정량 분석하는 표준을 만들고 운영하고 있다. 이에 수생태계의 온전한 이해와 더불어, 수질 오염 방지를 위하여 인(P) 성분을 모니터링 할 필요가 있다. 다만, 물환경 관리에서 제시하는 인 관련 항목 정량 분석은 산화/환원 반응을 위한 화학 첨가제와 원활한 화학반응을 위한 화학프로세스가 존재하여, 즉각적이며 추가적인 처리없이 인 성분을 모니터링하는 것에는 한계점이 존재한다. 하나의 예로, 총인 분석을 위해 수질 오염 공정 시험법에서는 최소 30분동안 외부의 추가적인 화학약품의 첨가와 가열 또는 자외선 조사 등의 화학반응을 통해 인 성분의 농도를 결정하고 있다. 이러한 방법으로는 인 성분의 농도를 실시간으로 감지하는 것이 불가능하고 즉각적인 모니터링을 통한 수질 오염 방지 대책의 적절한 투입 결정이 어렵다.

[0003] 수중 인산염을 감지하는 방법으로는 일반적으로 비색법(colorimetry) 또는 전기화학식 분석법(electrochemical analysis) 등이 제공된다. 비색법은 수질오염공정시험법에서 사용하는 방식으로 추가적인 화학첨가물 및 고온/고압의 화학반응과 그에 따른 반응시간이 필요하다. 이에 직독식 센서 방식에는 부적합하다. 전기화학식 분석법에는 이온-선택적 멤브레인을 활용하여, 인산염 존재에 따라 막 전위의 변화를 감지하여 추가 화학 첨가물 없이 인산염 분석이 가능하다. 다만, 현장에서 사용하기에는 타 이온에 대한 선택성이 떨어지며, 고분자 감지막의 변형으로 내구성이 확보되지 못하여 현장에서 사용되지 못하고, 실험실 수준에서 인산염 정량 분석에 활용되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 란탄계 금속 이온을 포함하는 인산염 감지용 나노 입자, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 인산염 감지용 멤브레인을 제공하는 데 있다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 인산염 감지용 나노 입자는, 란탄계 금속 이온 및 리간드가 배위 결합된 배위고분자, 및 폴리머를 포함할 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 인산염 감지용 나노 입자의 제조 방법은, 란탄계 금속 이온, 리간드, 및 폴리머를 유기 용매에 첨가하여 혼합 용액을 형성하는 것, 상기 혼합 용액 상에 열처리 공정 및 가압 공정을 수행하는 것, 및 상기 혼합 용액 상에 원심 분리 공정을 수행하여, 인산염 감지용 나노 입자를 수득하는 것을 포함하되, 상기 인산염 감지용 나노 입자는, 상기 란탄계 금속 이온 및 상기 리간드가 배위 결합된 배위고분자, 및 폴리머를 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 인산염 감지용 멤브레인은, 다공성 멤브레인, 및 상기 다공성 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자를 포함하되, 상기 인산염 감지용 나노 입자는, 란탄계 금속 이온 및 리간드가 배위 결합된 배위고분자, 및 폴리머를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 란탄계 금속 이온을 포함할 수 있다. 인산염 감지용 나노 입자가 인산염과 반응할 경우, 발광(luminescence) 특성이 감쇄되고 소광(quenching) 특성이 나타날 수 있다. 이에 따라, 인산염 감지용 나노 입자의 감소된 발광 세기를 측정함으로써, 인산염의 농도를 실시간 및 고감도로 측정할 수 있다.

[0010] 또한, 추가적인 산화/환원제 및 발색제가 필요하지 않고, 고온 열처리 등을 동반하지 않으므로, 실시간으로 수중에 존재하는 인산염을 감지할 수 있다. 이에 더하여, 일회성으로 사용하는 것이 아니고, 현장에 설치하여 무인으로 운영 가능한 형태의 연속 측정이 가능할 수 있따. 이에 따라, 현장에서의 신뢰성이 향상된 인산염 감지

용 나노 입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자의 구조 및 인산염과 반응한 나노 입자의 구조를 설명하기 위한 개략적인 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자를 이용하여 인산염을 감지하는 메커니즘을 설명하기 위한 개략적인 도면이다.

도 3a는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 3b는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자들의 입자크기 분포 그래프를 나타낸 것이다.

도 4a는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자가 용액상 분산된 상태에서 다양한 농도의 인산염을 감지했을 때의 발광 특성 그래프를 나타낸 것이다.

도 4b는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자가 다양한 농도의 인산염을 감지했을 때의 발광 세기의 상대적 변화(I_0/I) 그래프를 나타낸 것이다.

도 5a는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 주사전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 5b는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자가 다양한 농도의 인산염을 감지했을 때의 발광 세기의 상대적 변화(I_0/I) 그래프를 나타낸 것이다.

도 6a는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 다양한 산도(pH)에 따른 신호 안정성 그래프이다.

도 6b는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 연속 측정에 따른 발광 세기의 상대적 변화(I_0/I) 그래프이다.

도 7은 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 인산염 대비 다른 이온들에 대한 신호 선택성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0013] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0014] 본 명세서에서 어떤 막(또는 층)이 다른 막(또는 층) 또는 기판 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 막(또는 층) 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 막(또는 층)이 개재될 수도 있다.

[0015] 또한, 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서, 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 따라서, 도면에서 예시된 영역들은 개략적인 속성을 가지며, 도면에서 예시된 영역들의 모양은 소자의 영역의 특정 형태를 예시하기 위한 것이며 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0016] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진

자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자의 구조 및 인산염과 반응한 나노 입자의 구조를 설명하기 위한 개략적인 도면이다.

[0019] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 란탄계 금속 이온(100) 및 리간드(110)가 배위 결합된 배위고분자를 포함할 수 있다. 상기 란탄계 금속 이온(100)은 예를 들어, 유로피움(Europium, Eu^{3+})을 포함할 수 있다. 상기 리간드(110)는 삼각대 리간드(Tripod ligand)을 포함할 수 있다. 삼각대 리간드(Tripod ligand)는 3개의 결합 자리를 통하여 다중으로 금속 이온들과 결합할 수 있어, 넓은 pH 범위에서 높은 화학적인 안정성을 가질 수 있다. 일 예로, 인산염과의 결합에 의해, 하나의 배위 결합이 약해지더라도 나머지 두개의 배위 결합을 유지하여 높은 안정성을 가질 수 있다. 상기 리간드(110)는 예를 들어, 2,2'-(5-carboxy-1,3-phenylene)bis(1,3-dioxoisoindoline-5-carboxylic acid을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 폴리머(120)를 더 포함할 수 있다. 상기 폴리머(120)는 예를 들어, 폴리비닐피놀리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 포함할 수 있다. 폴리머(120)은 캡핑 폴리머일 수 있다. 예를 들어, 폴리머(120)는 란탄계 금속 이온(100) 및 리간드(110)를 포함하는 인산염 감지용 나노 입자를 둘러쌀 수 있다. 상기 인산염 감지용 나노 입자는 예를 들어, metal complex 형태 또는 배위고분자(일 예로, 서브 나노 입자) 및 폴리머의 composite(혼합물) 형태일 수 있다. 상기 인산염 감지용 나노 입자의 직경은 예를 들어, 50 nm 내지 150 nm일 수 있다.

[0020] 도 1에 도시된 바와 같이, 발광 특성(luminescence)을 가지는 란탄계 금속 이온(100)에 의해, 발광 특성(luminescence)을 가지는 인산염 감지용 나노 입자(luminescent coordination polymer nano-particle, CPP)가 제공될 수 있다. 다만, 인산염(phosphate)이 첨가되는 경우, 상기 란탄계 금속 이온(100)이 인산염과 반응하여, 발광 특성이 감쇄될 수 있고, 소광(quenching)된 란탄계 금속 이온(101)이 제공될 수 있다. 즉, 발광 특성(luminescence)을 가지는 인산염 감지용 나노 입자(luminescent CPP)는 인산염과 반응하여, 소광(quenching)된 인산염 감지용 나노 입자(quenched CPP)로 변할 수 있다. 이 때, 인산염(phosphate)은 예를 들어, 무기인산염, 유기인산염(organophosphate), 및 유기포스포네이트(organophosphonate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 도 2는 본 발명에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자를 이용하여 인산염을 감지하는 메커니즘을 설명하기 위한 개략적인 도면이다. 인산염과 반응하지 않은 상태의 인산염 감지용 나노 입자(1)와 인산염(150)과 반응한 상태의 인산염 감지용 나노 입자(2)가 도 2에 도시되어 있다. 도 2를 참조하면, 인산염(150)은 예를 들어, 무기인산염, 유기인산염(organophosphate), 및 유기포스포네이트(organophosphonate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 멤브레인(300)에 인산염과 반응하지 않은 상태의 인산염 감지용 나노 입자(1)가 고정될 수 있다. 이 때, 인산염과 반응하지 않은 상태의 인산염 감지용 나노 입자(1)는 발광 특성(luminescence)을 가질 수 있다. 보다 상세하게, 자외선 조사 시 인산염 감지용 나노 입자 내의 란탄계 금속 이온에 의해 발광 특성이 나타날 수 있다. 인산염(150)을 첨가하는 경우, 인산염(150)과 반응한 상태의 인산염 감지용 나노 입자(2)는 발광 특성이 감쇄될 수 있고, 소광(quenching)된 상태의 광 특성을 가질 수 있다. 보다 상세하게, 인산염 감지용 나노 입자와 상기 인산염(150)이 반응함에 따라, 인산염(150)과 반응한 상태의 인산염 감지용 나노 입자(2) 내의 란탄계 금속 이온의 발광 특성이 감쇄되어 소광(quenching) 특성이 나타날 수 있다. 이에 따라, 인산염의 첨가에 따른 본 발명의 인산염 감지용 나노 입자의 감소된 발광 세기를 측정함으로써, 인산염의 농도를 실시간 및 고감도로 측정할 수 있다. 상기 멤브레인(300)은 일 예로, 필터 멤브레인일 수 있다. 상기 멤브레인(300)은 일 예로, 다공성 멤브레인을 포함할 수 있다. 상기 멤브레인(300)은 예를 들어, PVC, glass microfiber, 및 나일론 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서는, 도시된 바와는 다르게 인산염 감지용 나노 입자는 수용액에서 분산된 상태로 존재할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자를 제조하는 방법은 란탄계 금속 이온, 리간드, 및 폴리머를 유기 용매에 첨가하여 혼합 용액을 형성하는 것, 상기 혼합 용액 상에 열처리 공정 및 가압 공정을 수행하는 것, 및 상기 혼합 용액 상에 원심 분리 공정을 수행하여 인산염 감지용 나노 입자를 수득하는 것을 포함할 수 있다. 상기 란탄계 금속 이온은 예를 들어, 유로피움(Europium, Eu^{3+})을 포함할 수 있다. 상기 리간드는 예를 들어, 2,2'-(5-carboxy-1,3-phenylene)bis(1,3-dioxoisoindoline-5-carboxylic acid을 포함할 수 있다. 상기 폴리머는 예를

들어, 폴리비닐피놀리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 디메틸포름알데히드 및 에탄올을 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 황산을 더 포함할 수 있다. 상기 열처리 공정은 100 ℃ 내지 200 ℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정은 예를 들어, 150 ℃에서 수행될 수 있다. 상기 혼합 용액 상에 원심 분리 공정을 수행하는 것은 상기 혼합 용액 상에 원심 분리 공정을 수행하는 것은, 상기 혼합 용액에 디메틸포름알데히드(DMF)를 첨가하는 것, 상기 혼합 용액 상에 초음파를 가해 분산시키는 것, 및 상기 원심 분리 공정을 통해 불순물을 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0026] 실시예 1

[0027] 32 mL의 디메틸포름알데히드(DMF)와 19.2 mL의 에탄올의 혼합 용매에 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (235 mg, 0.64 mmol, 5.3 당량) 및 Tripod 리간드(60 mg, 0.12 mmol, 1 당량)를 녹인다. 이 때, Tripod 리간드로 (2,2'-(5-carboxy-1,3-phenylene)bis(1,3-dioxoisoindoline-5-carboxylic acid)를 사용하였다. 추가로 리간드 역할을 하는 1600 mg의 폴리비닐피놀리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 상기 혼합 용매에 첨가하여 섞어, 혼합 용액을 제조한다. 상기 혼합 용액에 3.3 μL의 진한 황산을 첨가한 후, 초음파를 가하면서 30분에 걸쳐 완전히 녹인다. 상기 혼합 용액을 테프론 용기가 장착된 고압 반응기에 넣고 밀봉한 후에, 150 ℃ 에서 12시간 동안 반응시킨다. 이후 6시간에 걸쳐서 상기 혼합 용액을 상온으로 서서히 냉각시킨다. 이에 따라, 형성된 콜로이드 나노 입자들은 원심분리하고 상층액은 버린다. 분리된 나노 입자에 디메틸포름알데히드(DMF)를 새로 첨가한 후, 초음파를 가해 분산시키고 원심분리하여 불순물을 제거하는 공정을 3회 반복한다. 최종적으로 나노 입자를 에탄올로 1회 세척한다. 70 ℃에서 3시간 건조하여, 핑크색이 도는 백색의 고체 형태의 인산염 감지용 나노 입자인 란탄계 배위고분자 나노 입자를 수득한다.

[0029] 실험예 1

[0030] 도 3a는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 도 3b는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자들의 입자크기 분포 그래프를 나타낸 것이다.

[0031] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 수득된 인산염 감지용 나노 입자는 구형의 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 수득된 334개의 인산염 감지용 나노 입자의 크기를 분석하였을 때, 88.1 ± 12.2 nm 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다. 사용한 Eu 이온, Tripod 리간드, 폴리비닐피놀리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)의 조성비, 및/또는 용매에 따라 생성되는 입자의 크기 및/또는 형태는 달라질 수 있다. 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 나노 크기의 직경을 가지고, 100 nm 이내의 균일한 크기를 가질 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 수용액 상에서 중력에 의한 침강 없이 균일하게 분산되는 장점이 있다. 이에 더하여, 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자를 멤브레인에 함침시킬 때, 추가적인 접착제 없이도 멤브레인에 존재하는 다공성 구조물에 나노 입자들이 효과적으로 고정되는 장점을 갖게 된다.

[0033] 실험예 2

[0034] 도 4a는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자가 용액상 분산된 상태에서 다양한 농도의 인산염을 감지했을 때의 발광 특성 그래프를 나타낸 것이다. 도 4b는 실시예 1에 따라 제조된 인산염 감지용 나노 입자가 다양한 농도의 인산염을 감지했을 때의 발광 세기의 상대적 변화(I_0/I) 그래프를 나타낸 것이다.

[0035] 인산염 감지용 나노 입자에 260 nm 자외선을 조사하여 여기(excitation)시키고, 615 nm 가시광선 영역에서 발광 특성을 관찰하였다. 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 2 μM 농도의 인산염 시료부터 500 μM 농도의 인산염 시료까지의 다양한 농도의 인산염을 감지할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 보다 상세하게는, 인산염 농도가 증가할수록 발광 세기 감소율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 500 μM 농도의 인산염을 감지했을 때, 초기 발광 특성에 비해 발광 특성이 약 90% 감쇄되고 10%의 발광 특성이 발현되는 것을 확인할 수 있다.

[0037] 실시예 2

[0038] 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자를 인산염 농도 분석에 반복적으로 활용하기 위해, 인산염 감지용 나노

입자를 멤브레인에 고정시킨다. 이 때, 멤브레인은 일 예로, 필터 멤브레인일 수 있고, 예를 들어, PVC, glass microfiber, 및/또는 나일론 재질 등을 포함할 수 있다. 인산염 감지용 나노 입자는 멤브레인의 표면에 흡착 가능하다. 멤브레인의 기공은 예를 들어, 수백 nm 내지 수십 μm 일 수 있다.

[0039] 실시예 1에 따라 제조된 50 nm 내지 150 nm의 입자 크기를 가지는 인산염 감지용 나노 입자를 사용하여 0.01 wt% 내지 10 wt% 농도의 인산염 감지용 나노 입자 분산액을 제조하였다. 이 때, 인산염 감지용 나노 입자 분산액의 용매는 예를 들어, 물 또는 휘발성 유기 용매 등을 사용할 수 있다. 인산염 감지용 나노 입자 분산액을 멤브레인 표면에 떨어뜨리거나, 멤브레인을 인산염 감지용 나노 입자 분산액에 담글 수 있다. 그 후, 가열기를 이용하거나 자연 건조 방법에 따라, 멤브레인을 건조시킬 수 있다. 건조 후, 멤브레인의 표면에 흡착되지 않은 인산염 감지용 나노 입자를 제거하기 위해, 물 또는 휘발성 유기 용매를 이용하여 수 차례 세척한 후 재건조할 수 있다.

[0041] 실험예 3

[0042] 도 5a는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 주사전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 도 5b는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자가 다양한 농도의 인산염을 감지했을 때의 발광 세기의 상대적 변화(I_0/I) 그래프를 나타낸 것이다.

[0043] 도 5a를 참조하면, 주사전자 현미경을 통해 인산염 감지용 나노 입자가 멤브레인에 고정된 것을 확인할 수 있다. 이를 이용하여, 500 μM 이하의 농도를 갖는 인산염 용액을 감지하는 실험을 진행하였다. 그 결과, 도 5b를 참조하면, 500 μM 농도에서 발광 신호가 40% 감쇄되는 것을 확인할 수 있다. 인산염 감지용 나노 입자는 멤브레인에 고정된 상태에서도 인산염을 효과적으로 감지하는 것을 확인할 수 있다. 인산염 농도와 발광 세기의 상대적 변화(I_0/I)의 상관 관계로부터 감지 하한 농도를 분석한 결과, 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 감지 하한(3시그마/기울기, 시그마 = I_0/I 표준편차, 기울기 = I_0/I vs 인산염 농도 그래프의 직선 기울기)이 1.52 μM임을 확인할 수 있다.

[0045] 도 6a는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 다양한 산도(pH)에 따른 신호 안정성 그래프이다. 도 6b는 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 연속 측정에 따른 발광 세기의 상대적 변화(I_0/I) 그래프이다.

[0046] 도 6a를 참조하면, 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자를 pH 2 내지 pH 10의 다양한 산도를 갖는 수용액에 40분간 담궈 보관하였을 때, 발광 신호를 살펴보았다. pH 2에서 발광 신호가 일정량(약 25%) 변동이 있으나, 이외의 산도(pH 3 내지 pH 10) 조건에서는 발광 신호가 40분간 일정하게 유지됨을 확인할 수 있다. 이를 바탕으로, 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 다양한 환경에서 인산염 감지에 사용될 수 있음을 확인할 수 있다. 도 6b를 참조하면, 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 측정 중에도 멤브레인에 고정되어 있어, 5회 연속 측정 중에도 동일한 농도의 인산염 감지에 따라 실질적으로 동일한 소광 신호를 보이는 것을 확인할 수 있다.

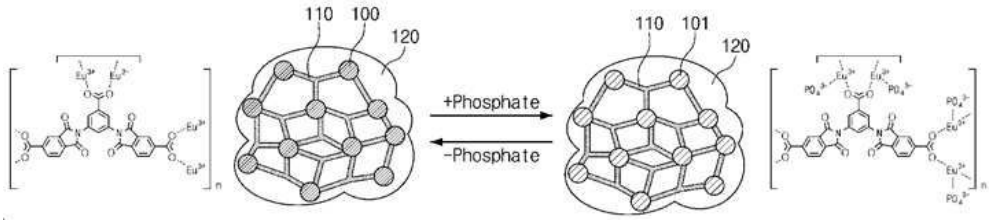
[0048] 도 7은 실시예 2에 따른 멤브레인에 고정된 인산염 감지용 나노 입자의 인산염 대비 다른 이온들에 대한 신호 선택성 그래프이다. 현장에서는 인산염 이외에 다양한 이온이 존재하게 된다. 도 7을 참조하면, 황산염, 질산염, 아세트산염, 염소 이온이 일정 농도로 존재하는 용액에서는 인산염 감지용 나노 입자의 발광 특성이 일관적으로 감쇄되지 않고, 오로지 인산염 용액에서만 인산염 감지용 나노 입자의 발광 특성이 소광되는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 인산염 감지용 나노 입자는 인산염 선택성을 보인다는 것을 확인할 수 있다.

[0050] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정

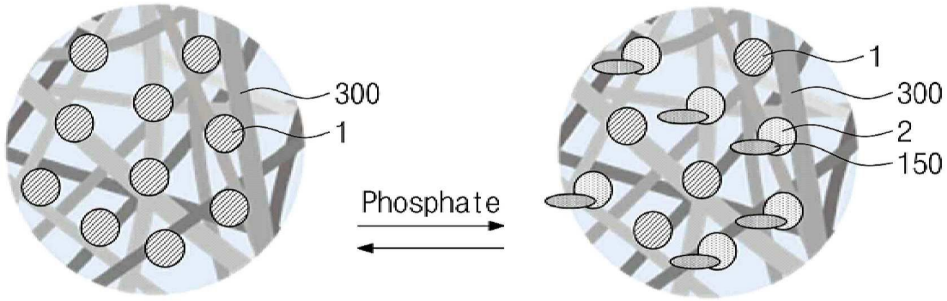
적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

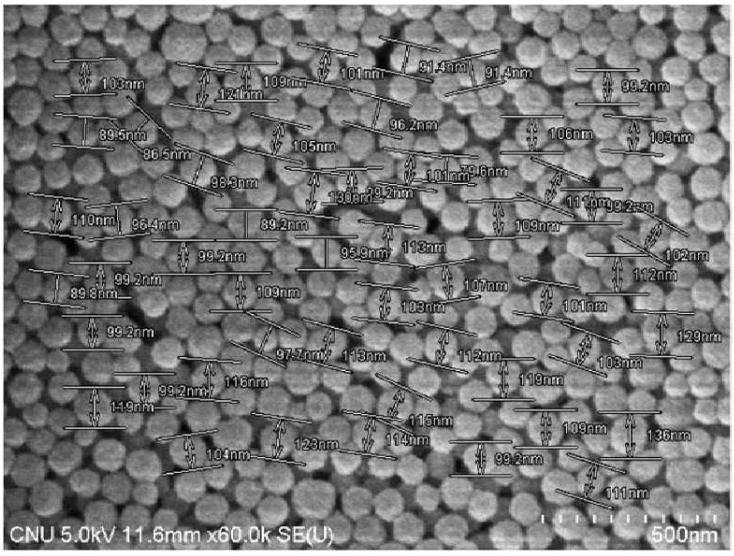
도면1



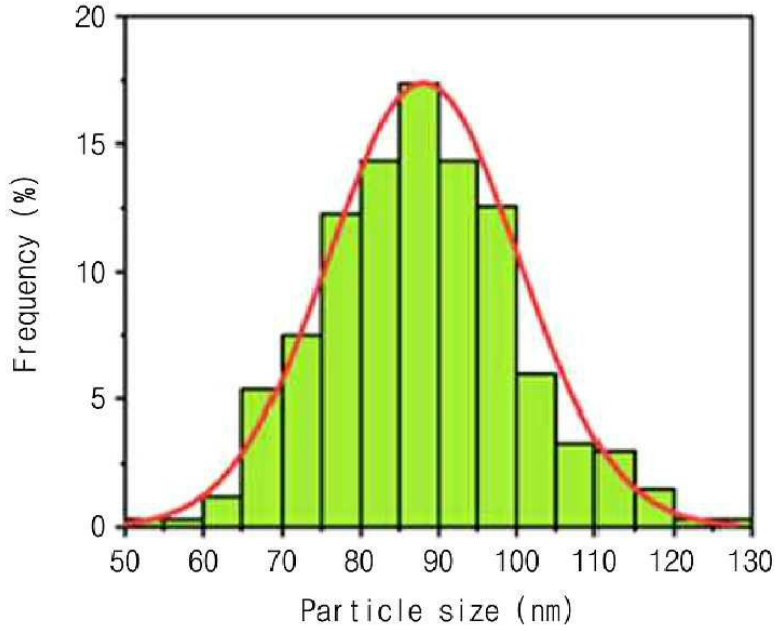
도면2



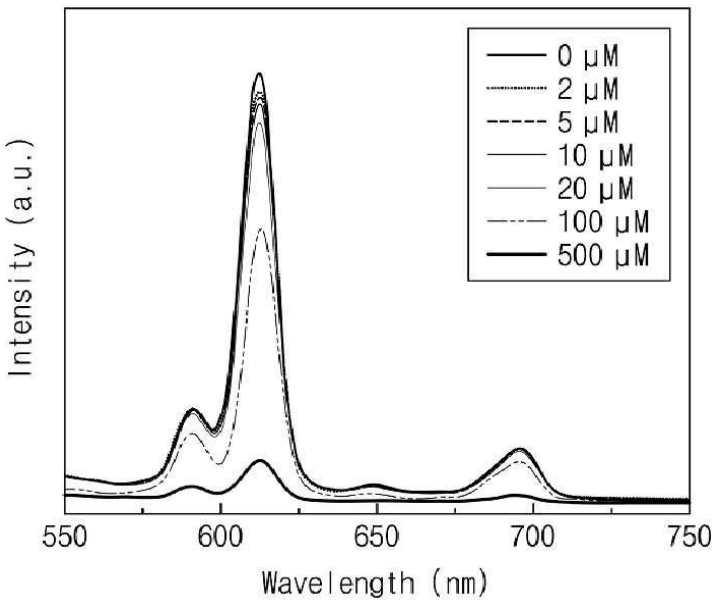
도면3a



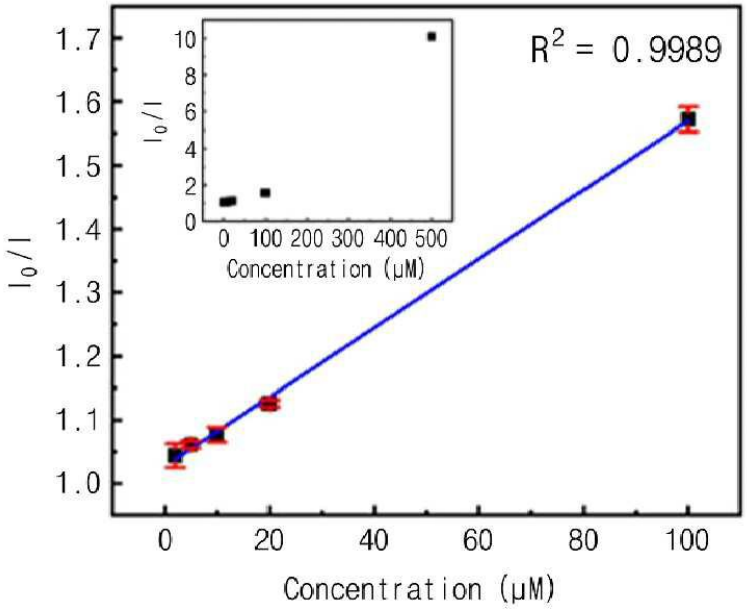
도면3b


20
15
10
5
0
Frequency (%)
50
60
70
80
90
100
110
120
130
Particle size (nm)

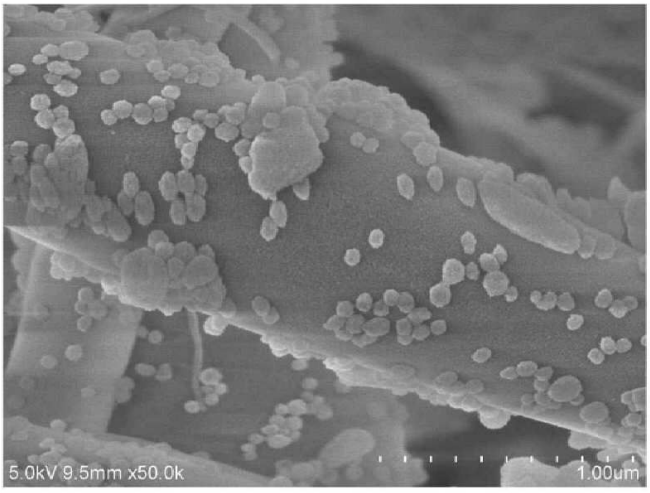
도면4a


0 μM
2 μM
5 μM
10 μM
20 μM
100 μM
500 μM
Intensity (a.u.)
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)

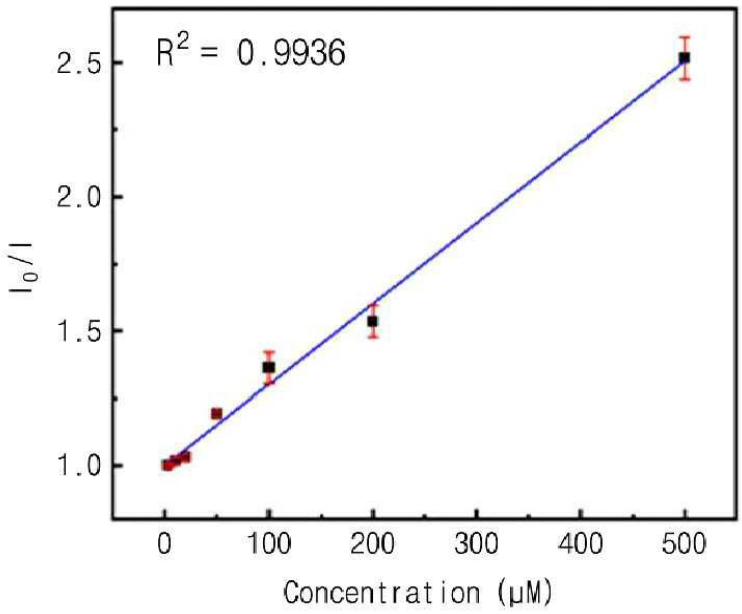
도면4b


R2 = 0.9989
I0 / I
Concentration (μM)
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0
20
40
60
80
100
10
8
6
4
2
0
0 100 200 300 400 500

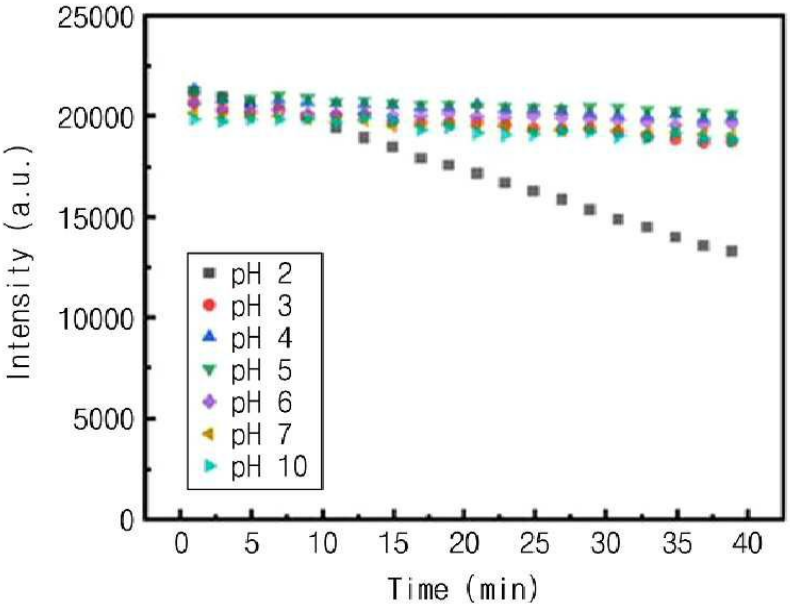
도면5a


5.0kV 9.5mm x50.0k
1.00um

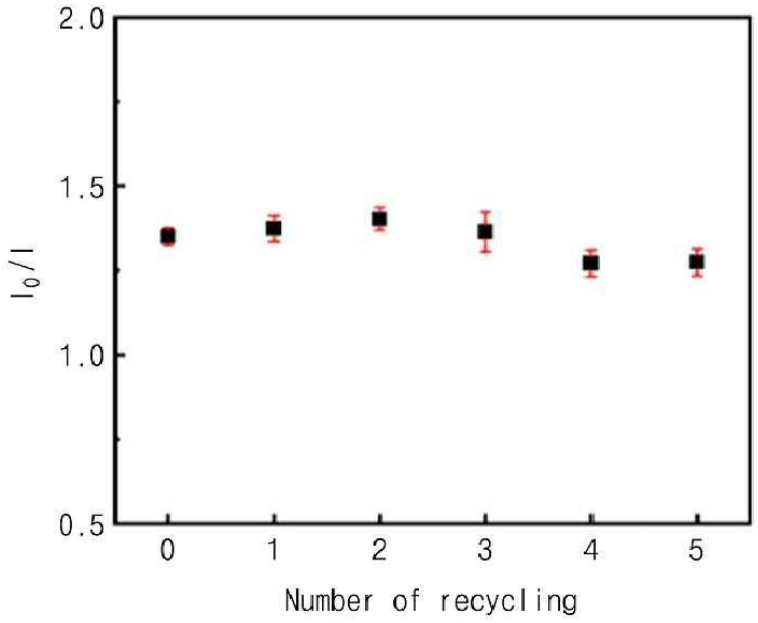
도면5b


R2 = 0.9936
I0/I
Concentration (μM)
2.5
2.0
1.5
1.0
0
100
200
300
400
500

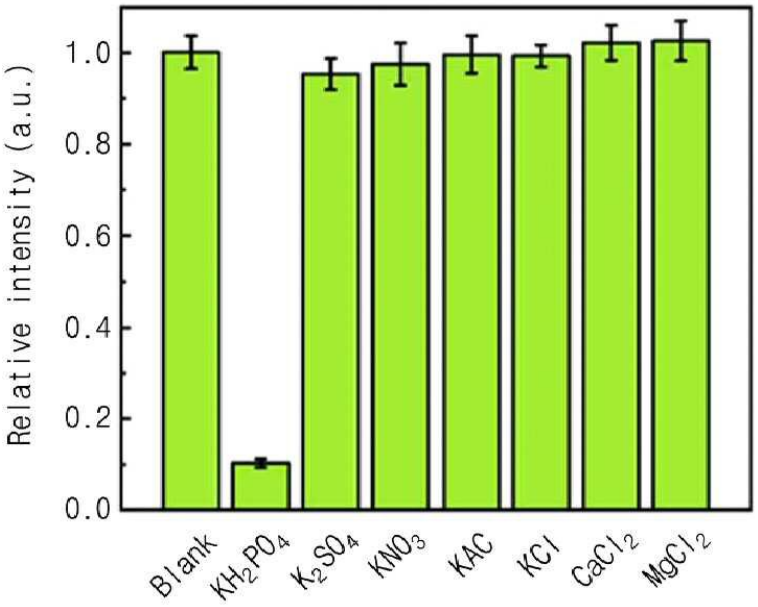
도면6a


Intensity (a.u.)
Time (min)
pH 2
pH 3
pH 4
pH 5
pH 6
pH 7
pH 10
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40

도면6b


2.0
1.5
1.0
0.5
I_0/I
0
1
2
3
4
5
Number of recycling

도면7


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Relative intensity (a.u.)
Blank
KH_2PO_4
K_2SO_4
KNO_3
KAC
KCl
$CaCl_2$
$MgCl_2$