

Viologen 유도체를 이용한 항만오염물질의 전기화학적 특성

최용성* · 지유강* · 박수봉* · 이경섭*

*동신대학교

Electrochemical Sensing Property of Harbor Pollutants using Viologen Derivative

Yong-Sung Choi* · Yoo-Kang Ji* · Soo-Bong Park* · Kyung-Sup Lee*

*Dongshin University

E-mail : yschoi67@dsu.ac.kr

요 약

본 연구에서는 항만오염의 주원인의 하나인 오염물질을 검출할 수 있는 센서 개발을 위하여 Viologen 유도체를 사용하였다. 자기조립법을 이용하여 Viologen 유도체를 수정진동자의 금 전극에 수식하였으며, 순환전압전류법을 이용하여 산화·환원 반응 특성과 피크전류의 변화를 관찰하였다. 그리고 벤젠, 인산염, 계면활성제 등의 오염물질에 대한 선택적 특성을 검토하였다.

ABSTRACT

In this paper, viologen derivative is used as charge transfer material to develop sensors for detecting the organic pollutants which are the main reason of harbor pollution. We fabricated self-assembled monolayers of viologen derivative on gold electrode of QCM and investigated an electrochemical behavior property. We also determined electrochemical sensing property about environmental pollution materials such as benzene, phosphate and surfactant through quantitative and qualitative analysis of charge transfer using intrinsic property of viologen derivative by temperature and concentration change. From the achieved results, we can apply and develop the detecting sensors for harbor pollutants.

키워드

Viologen 유도체, 자기조립법, 수정진동자, 금 전극, 순환전압전류법

1. 서 론

우리나라의 항만환경은 연안해역의 천해성, 특정해역의 집중성, 환경인식의 부족 등으로 항만오염의 위험을 안고 있다. 특히 서해는 간척과 매립이, 남해는 수질의 부영양화에 따른 적조발생, 동해는 선박의 대형화에 의한 항만오염 등의 문제가 대두되고 있다 [1]. 이런 이유로 항만의 오염물질을 측정하기 위해서 많은 방법이 개발되고 있으나 기존의 측정 장치들은 가격이 비싸고, 조작이 복잡하며, 측정시간이 길어 현장에서 실시간으로 분석하지 못하는 문제점들이 있다 [2]. 이러한 문제점을 해결하는 새로운 측정원리의 발견과 소형 장치의 개발을 통해 원거리에서 측정이 가능하며, 미량의 농도를 빠른 시간 안에 측정할 수 있는 측정센서의 개발이 요구되고 있다 [3].

본 연구에서는 항만오염의 주원인의 하나인 오염물질을 검출할 수 있는 센서 개발을 위하여 Viologen 유도체를 사용하였다. 자기조립법을 이용하여 Viologen 유도체를 수정진동자의 금 전극에 수식하였으며, 순환전압전류법을 이용하여 산화·환원 반응 특성과 피크전류의 변화를 관찰하였다. 그리고 벤젠, 인산염, 계면활성제 등의 오염물질에 대한 선택적 특성을 검토하였다.

II. 실험

본 실험에는 자기조립법으로 박막이 형성될 수 있도록 Alkyl 기에 Thiol 기를 가지고 있는 Viologen (HSC₆VC₆SH) 분자를 사용한다. 먼저

Piranha 용액(H₂SO₄:H₂O₂=3:1)을 이용하여 수정진동자의 금 전극 표면을 전처리한 후, Ar 가스 환경에서 건조, 보관하였다. 전처리된 수정진동자는 2 mM 농도로 제조, 정제된 용매(Ethanol: Acetonitrile=1:1)에 자기조립 하였으며, 제작된 박막은 전기화학적 특성을 분석하는데 이용하였다. 또한, 대표적인 항만오염물질인 벤젠, 인산염, 계면활성제 등의 검출 특성을 관찰하기 위하여 오염물질의 주입에 따른 Viologen 박막의 피크전류 변화를 측정, 분석하였다.

수정진동자의 특성 측정은 QCA 922 (Seiko EG&G, Japan)을 이용하여 측정하였으며, Viologen 박막의 전기 화학적 거동은 Potentiostat 263A (PerkinElmer, USA)를 이용하여 분석하였다. 자기조립된 Viologen 박막은 작업전극 (Working Electrode), Pt wire는 상대전극 (Counter Electrode), 완충 용액으로 KCl 용액을 사용하는 Ag/AgCl 전극은 기준전극 (Reference Electrode)으로 각각 사용하였다. 전해질 용액은 항만과 비슷한 0.1 M NaCl 용액을 이용하여 오염물질을 5회 주입한 결과를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

수정진동자에 자기조립을 행한 후, 화학적 흡착이 아닌 물리적으로 침전된 Viologen 분자들을 씻어낸 후, 0.1 M NaCl 전해질 용액에서 산화·환원반응 실험을 하였다.

그림 1은 0.1 M NaCl 전해질 용액에서의 산화·환원반응 특성과 주사속도와 피크전류의 값의 상관관계를 나타내고 있다. Viologen 박막의 산화·환원 피크전류는 각각 -0.38 V, -0.56 V에서 나타나고 있으며, 산화·환원 피크전류의 값이 같음을 확인할 수 있다. 또한, 50 mV에서 400 mV까지 주사속도의 증가에 따라 피크전류가 선형적으로 증가함을 알 수 있으며, 이러한 결과는 피크전류의 변화값을 통해 반응이 가역적으로 일어남을 확인할 수 있다 [4].

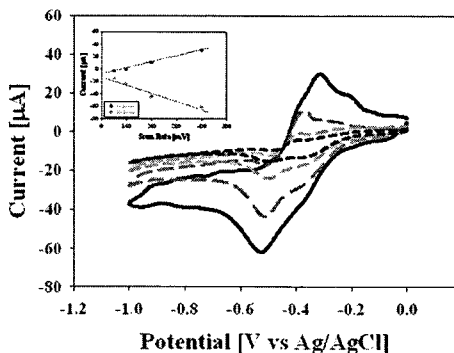
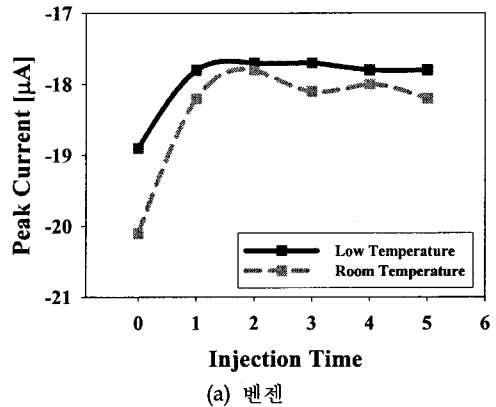
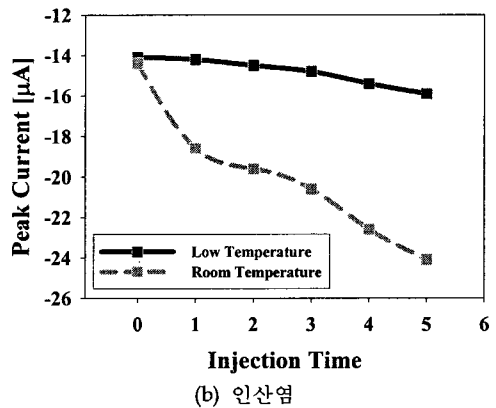


그림 1. 0.1 M NaCl 전해질 용액에서의 산화·환원 반응

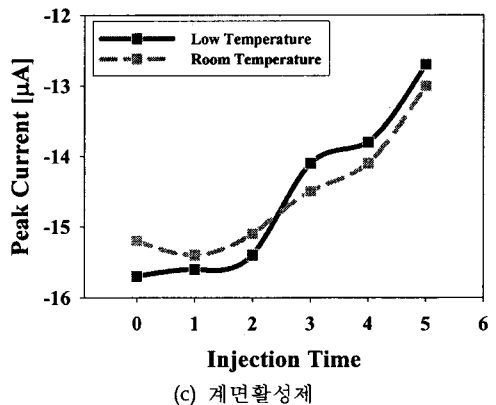
그림 2는 산화·환원 반응에서 벤젠, 인산염, 계면활성제 등의 오염물질의 주입에 따른 피크전류의 변화를 나타내고 있다. 전해질은 항만과 유사한 NaCl 용액을 사용하였으며, 온도 특성에 맞춰 저온과 실온으로 나누어 실험하였다.



(a) 벤젠



(b) 인산염



(c) 계면활성제

그림 2. 오염물질 주입에 따른 피크전류의 변화

그림 2의 (a)와 (b)는 벤젠과 인산염의 농도 변화에 따른 피크전류의 변화를 나타내고 있다. 벤젠의 경우 온도에 관계없이 유입된 양에 의해 피크전류의 값이 변하는 것을 알 수 있었으며, 일정한 양이 투입된 후에는 피크전류값의 증가가 완만하게 나타나 초기 해양으로 유입되는 벤젠을 실시간으로 검출할 수 있을 것으로 생각된다. 인산염의 경우 피크전류의 값은 저온과 실온에 따라 다르게 나타났으며, 이러한 특성은 오염물질에 의한 적조현상이 겨울보다는 여름에 많이 발생하는 현상과 유사한 결과를 나타내었다. 다시 말해, 인산염은 적조가 발생하는 요인 중 하나인 온도 상승에 반응하는 특성을 나타내고 있다.

그림 2의 (c)는 계면활성제의 농도 변화에 따른 변화를 나타내고 있다. 계면활성제는 항만에 유입되는 대표적인 오염물질로서 상시 검출할 필요성이 있는 물질이다. 피크전류의 변화로부터 계면활성제는 지속적으로 검출되었으며, 온도에 관계없이 유입되는 계면활성제는 검출이 가능할 것으로 예상된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 항만에 유입되는 대표적인 오염물질인 벤젠, 인산염, 계면활성제를 전기화학적 특성을 이용하여 검출하였다. 전기화학적 검출에는 미세 질량변화를 감지할 수 있는 수정진동자를 사용하였으며, 각각의 특성은 항만과 유사한 NaCl 전해질 용액을 사용하여 측정하였다. 온도와 농도 변화에 따른 오염물질의 고유 특성을 측정, 분석하였으며, 이러한 결과는 항만오염물질 검출용 센서 개발에 응용될 수 있을 것이라고 생각된다 [5].

참고문헌

- [1] 정혜원, 한국해양수산개발원, p.1150, 2004.
- [2] 윤성순, 월간 해양수산, Vol.189., p.33, 2000.
- [3] 이동윤, 박상현, 신훈규, 박재철, 장정수, 권영수, "전해질 변화에 따른 Viologen 자기조립박막의 전하이동특성", 전기전자재료학회지, Vol.17, p.1337, 2004.
- [4] D.-Y. Lee, A.K.M. Kafi, S.-H. Park, Y.-S. Kwon, "Charge Transfer Property of Self-Assembled Viologen Derivative by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Response", J. Nanosci. Nanotechnol., Vol.6, p.3657, 2006.
- [5] A.K.M. Kafi, D.-Y. Lee, S.-H. Park, Y.-S. Kwon, "Development of a peroxide biosensor made of a thiolated-viologen and hemoglobin-modified gold electrode", Microchemical J., Vol.85, p.308, 2007.