

소금용액에 포함된 글루코오스 농도의 전기화학적 측정

김 영 한*

Electrochemical Determination of Glucose Concentration Contained in Salt Solution

Y. H. Kim

Key Words : 글루코오스 농도측정(Determination of Glucose Concentration), 전기화학적 측정(Electrochemical Determination), 수정진동자(Quartz Crystal Oscillator), 공진주파수(Resonant Frequency), 공진저항(Resonant Resistance)

Abstract

A possibility of the implementation of a quartz crystal sensor to the determination of chemical oxygen demand is examined by checking the electrochemical behavior of the sensor in a glucose solution. Since the surface of a quartz crystal has to be oxidized, a relatively active metal is coated on the surface of a usual 9 MHz AT-cut crystal. The electrochemical behavior is investigated by measuring the changes of current, resonant frequency and resonant resistance while a constant potential is applied. The crystal is installed in a specially designed container, and a quartz crystal analyzer is utilized to measure the frequency and resistance simultaneously.

The variations of the measurements are examined at different concentrations of glucose solution, and a proper relation between the concentration and the measurements is analyzed. As a result, it is found that a linear relation between the concentration of less than 900 ppm and the peak current when a constant potential of -180 mV (SSCE) is applied. This relation can be utilized for the determination of glucose concentration in sea water, and considering a direct relation between glucose concentration and chemical oxygen demand tells a possibility of the measurement of chemical oxygen demand using quartz crystal oscillators.

* 정회원, 동아대학교 공과대학 화학공학과 교수

1. 서 론

화학적 산소 요구량(COD; chemical oxygen demand)은 유량이 한정적이거나 질소화합물 등 난분해성 고분자물이 많이 포함된 호수나 해안에 있어서의 유기 오염물의 측정에 이용되어진다. 특히 해수의 경우 생물학적 산소요구량의 측정이 불가능하기 때문에 해수의 수질 측정에는 기본적으로 사용되고 있다. 그러나 지금 통용되고 있는 두가지의 산소요구량 측정은 장시간을 요구하며 측정에서 발생하는 폐수의 양이 무시하지 못할 정도로 많아 이차적인 환경 오염의 문제를 가지고 있다. 따라서 간단하면서 빠른 측정이 가능한 그리고 이차적인 환경 오염을 야기하지 않는 센서의 개발을 위하여 많은 가능성들이 제안되고 있으나 아직 명확한 답은 얻어지지 않고 있다.

수정진동자는 표면에서의 질량이나 점도와 같은 물리적 성질의 다양한 변화를 측정하는 미소 장치로서 널리 사용되고 있다. 특히 용액 중에서 작용 전극과 대극 사이에 전압이 인가될 때 작용 전극의 표면 형상과 표면에 부착된 물질은 인가된 전압에 의해 여러 가지의 변화를 받게된다. 따라서 용액에서의 특성을 조사할 때 전압을 이용하지 않는 경우의 분석 보다 쉬워지고 간단해진다. 최근의 전기화학적 수정진동자 시스템의 응용[1]으로서 중합과정의 유변학적 특성 변화[2,3]와 금속의 부식[4]에까지 응용하고 있다.

본 연구에서는 수정진동자의 전기화학적 특성의 변화를 이용하여 해수의 소금농도와 유사한 0.5 M 소금용액에서 글루코오스의 농도에 따른 특성변화를 수정진동자 시스템의 전기화학적 특성분석장치를 이용하여 측정하고자 한다. 글루코오스의 농도가 COD에 직접적인 관계를 가지고 있기 때문에 본 실험은 해수의 COD 측정용 센서의 개발 가능성을 시험하기 위해 수행되었다. 0.5 M 소금용액에 포함된 소금의 양은 해수의 소금양과 유사하게 하기 위함이고 글루코오스는 COD 발생 원으로 사용되었다.

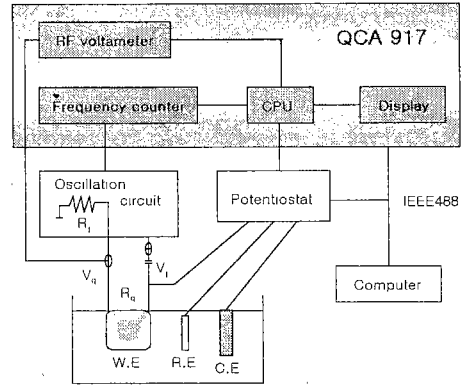


Fig. 1 Schematic diagram of QCA measuring system coupled with electrochemical analyzer

2. 실험

2.1 실험장치

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 수정진동자 분석기 시스템을 나타내었다. 이 실험 장치의 전기화학 셀을 Fig. 2와 같이 특수하게 제작된 액체 샘플용 용기를 사용하였다. 9-MHz At-cut 수정진동자는 Fig. 2에서와 같이 장착하였다. 작용 전극의 리드선은 쉽게 장착되도록 구부렸고, 전극 표면은 진한 황산 용액으로 씻어낸 후 증류수로 세척하여 사용하였다. 도금 전 수정진동자의 전극은 금전극이기 때문에 진한황산에 손상되지 않으며 물로써 충분히 세척하

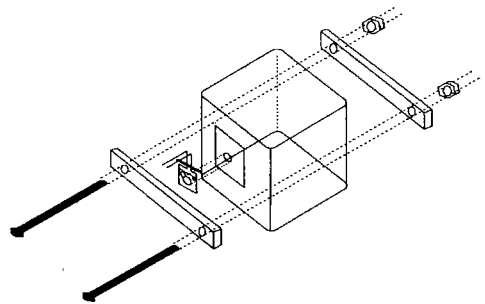


Fig. 2 Schematic diagram of a liquid sample container

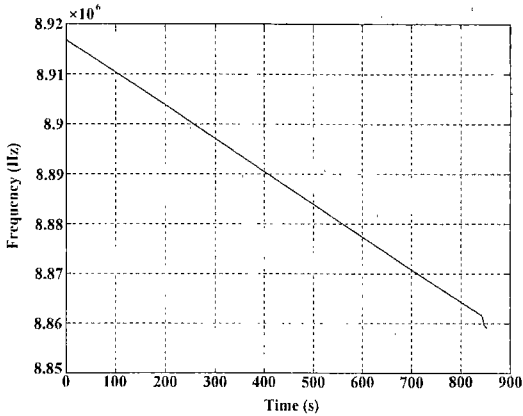


Fig. 3 Frequency variation with copper electroplating

였기 때문에 추가적인 중화처리는 하지 않았다. 실험에 사용한 대극은 백금판을 사용하였다.

공진 주파수와 공진 저항은 수정진동자 분석기 (Seiko EG&G, Model QCA 917)를 사용하여 측정하였고, 정전위는 정전위계(Bioanalytical Systems,

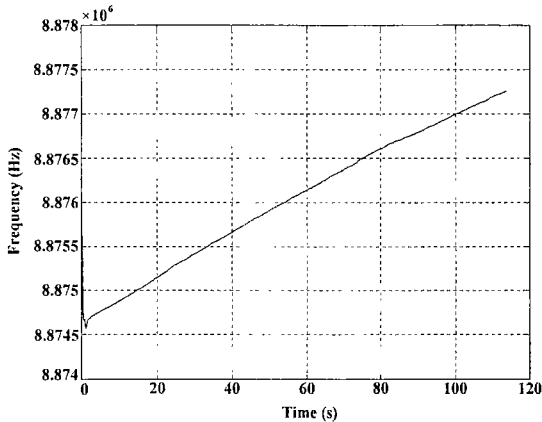


Fig. 4 Variation of resonant frequency with 1125 ppm glucose containing solution

Inc., Model CV-27)로 측정하였고, 전압, 전류, 공진주파수는 수정진동자 분석기로 측정되었다. 아나로그로 측정된 신호들은 디지털 변환기에서 디

지털화 된 데이터를 연결되어 있는 컴퓨터로 온라인 분석하였다.

2.2 실험방법

구리전극을 사용한 연구[5]에서 구리 전극은 강한 산화력과 장시간의 안정성을 가지므로 염 용액에 포함되어 있는 글루코오스의 전하 측정에 적당하다는 것이 발표된 바 있다. 따라서 구리 전극을 만들기 위하여 0.05 M CuSO₄ 용액에서 15분간 -100 mV(SSCE)로 정전위를 인가하여 수정진동자의 표면인 금전극 위에 전기도금을 하였다. 이 과정에서 Fig. 3 에서와 같이 약 60,000의 주파수 감소가 측정되었으며 이는 약 60 µg에 해당한다. 구리도금의 전처리 는 수정진동자의 금전극 표면을 진한황산으로 세척하여 유기물을 제거하고 물로써 충분히 수세하였다.

전기도금을 실행한 후 Fig. 2의 콘테이너 안에 글루코오스를 포함한 0.5 M 소금 용액을 채워두고 정전위 -180 mV(SSCE)를 인가하여 주파수, 저항, 전압 그리고 전류를 측정하여 컴퓨터에 저장하였다.

3. 결과 및 고찰

실험에서 측정한 공진주파수의 변화를 예시하기 위하여 Fig. 4 에 나타내었다. 그림은 글루코오스 농도가 1125 ppm 인 경우의 주파수 변화량이며 주파수가 지속적으로 증가함을 보여준다. 정전위계의 스위치를 준비 상태에서 작용전극에 정전위를 인가하자마자 공진주파수가 연속적으로 증가하고 공진저항 (Fig. 5)이 점차적으로 감소하는 동안 전류 (Fig. 6)는 급격하게 증가하다가 지속적으로 감소하였다. 수정진동자 전극의 자연전위(정전위계의 대기상태에서의 전위)는 -75 mV (SSCE) 이며 -180 mV (SSCE)를 가할 때 양전류 (구리도금 시음전류)가 흐름을 감안하면 양분극이 형성되어 산화가 일어남을 알 수 있다. 이때의전위는 거의 일

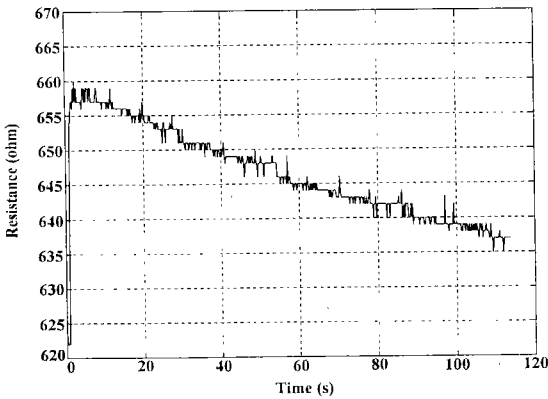


Fig. 5 Variation of resonant resistance with 1125 ppm glucose containing solution

정하게 유지됨을 Fig. 7 에서 알 수 있다. 공진주파수가 점진적으로 증가하는 것은 도금된 구리층이 산화되어 전해질 용액으로 용해되어 가는 것을 나타내고 있고, 저항의 감소는 용해되므로 인한 표면의 거칠기가 줄어드는 것을 나타낸다. 구리의 표면이 용해되는 것은 공진주파수가 증가하는 것 즉 표면질량이 감소되는 것으로 알 수 있고 또 공진저항이 감소하는 것으로부터 표면의 거칠음이 감소하는 것 즉 표면이 용해되어 표면상태가 매끄러워짐 역시 구리의 용해를 나타낸다. 이는 글루코오스의

존재에 의해 구리의 표면이 산화되어 용해되는 과정이 촉진됨을 보여준다.

여러 가지 글루코오스 농도에서 이러한 전기화학적 특성의 변화를 관찰한 결과 글루코오스 농도와 피크전류 사이에 일정한 관계가 있음을 알 수 있었고 이를 활용하면 글루코오스 농도의 측정이 가능함을 알 수 있었다. 그러나 이러한 관계는 특정의 인가전위에서 가장 관찰이 용이하다는 것도 알아내었다. 여러 가지 인가전위가 다른 경우에 실험한 결과와 비교하여 -180 mV 일 때가 가장 적합하였다. 글루코오스 농도 125 ppm에서 인가전위가 -220 mV (SSCE)이면 피크전류가 18 mA로 너무 적고 -100 mV이면 510 mA로 너무 커서 실험에 적당한 피크전류를 감안하여 -180 mV에서 실험을 수행하였다.

글루코오스 농도와 피크 전류와의 관계를 Fig. 8 에 나타내었다. 글루코오스 농도가 900 ppm이 될 때까지 선형적인 관계를 나타내므로 이 관계를 이용하여 염 용액에서의 글루코오스 농도의 측정에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 900 ppm 까지의 글루코오스 농도와 피크전류의 관계로부터 다음과 같은 직선식을 얻었다.

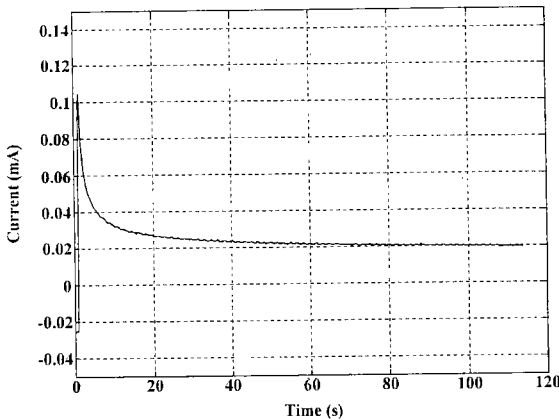


Fig. 6 Variation of current with 1125 ppm glucose containing solution

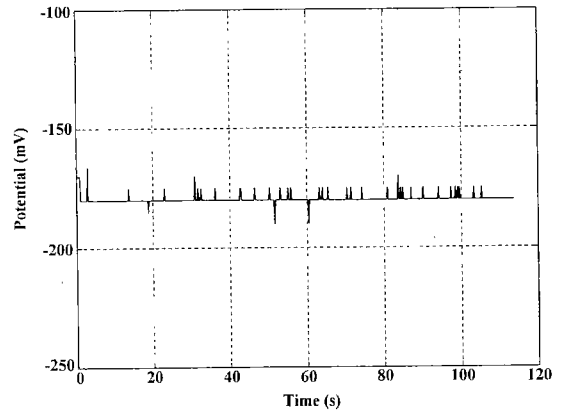


Fig. 7 Variation of resonant resistance with 1125 ppm glucose containing solution

$$C_G = 1.53 \times 10^4 I_p - 770 \quad (1)$$

여기서 I_p 는 mA 단위의 피크전류이고 C_G 는 ppm 단위의 글루코오스 농도이다.

전해질 용액에 담구어 둔 두 전극에 전압이 인가될 때 전기적 이중층이 표면에 형성된다. 동시에 이중층은 많은 양의 전기적 흐름을 요구하므로 이 실험에서는 피크 전류의 결과로 나타난다. 염 용액에서 수은의 이중층 용량은 -500 mV (SSCE)보다 높은 전압에서 매우 크다[6]. 본 실험에서 다양한 전압을 인가한 결과 -180 mV (SSCE) 전압이 피크 전류를 측정하는데 적당하다는 것을 알았다. 비록 공진주파수와 공진저항과 같은 수정진동자 본래의 성질을 글루코오스 농도의 측정에 직접 적용하기는 어려웠으나, 유용한 표면구조 정보와 도포된 구리층의 양에 관한 자료를 제공하므로서 전체 과정을 설명하는 데 필요하였다. 또한 이 자료는 수정진동자 센서의 유지 보수에 필요하다.

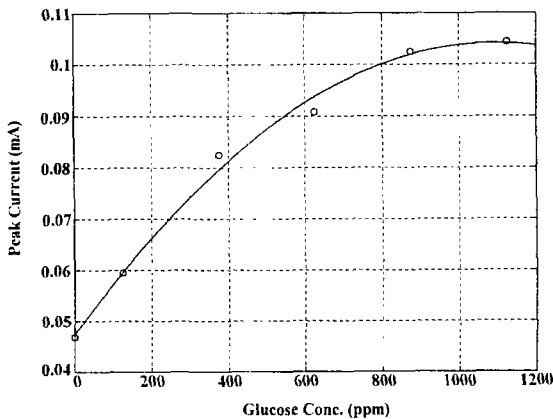


Fig. 8 Variation of peak current with different concentrations of glucose in 0.5 M NaCl solution

4. 결론

소량의 글루코오스를 포함한 0.5 M 소금 용액에

서의 수정진동자 전극 표면에 도포된 구리층의 전기화학적 거동을 수정진동자 분석기와 정전위계를 이용하여 조사하였다. 인가된 전압과 전류에 따라 공진 주파수와 공진 저항은 전기화학적 분석에 의해 자동적으로 측정되었다.

공진 주파수의 변화는 도포된 구리층의 용해를 나타내었고, 공진 저항의 변화는 용해에 의한 표면의 거칠기가 줄어들음을 나타내었다. 또한 이 실험에서 -180 mV의 정전위를 인가할 때 피크 전류와 900 ppm 까지의 글루코오스 농도 사이에 선형적인 관계가 있음을 알았으며 이를 이용하면 해수의 COD 측정에 활용할 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- 1) D. A. Buttry and M. D. Ward, Chem. Rev., 92, 1355, 1992.
- 2) H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara and T. Ataka, J. Electroanal. Chem., 322, 311, 1992.
- 3) J. M. Kim, H. W. Lee, Y. H. Kim, Y. S. Kwon, H. Muramatsu and S. M. Chang, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 316, 141, 1999.
- 4) K. J. Choi, Y. H. Kim, S. M. Chang, A. Egawa and H. Muramatsu, Anal. Chim. Acta, 386, 229, 1999.
- 5) K. H. Lee, T. Ishikawa, S. J. McNiven, Y. Nomura, A. Hiratsuka, S. Sasaki, Y. Arikawa and I. Karube, Anal. Chim. Acta, 386, 211, 1999.
- 6) J. S. Newman, Electrochemical Systems, Prentice-Hall, N. J., 2nd ed., p.172, 1991.