

## QCM화학수감기에 의한 $Pb^{2+}$ 수감 및 흡착특성

홍철, 한광혁

석영결정미크로천평(QCM)화학수감기는 기체나 액체속에서 목적성분의 농도를 높은 정밀도로 실시간분석할수 있으며 분석감도와 정확도가 높은것으로 하여 광범하게 연구개발되고있다.[1-4] 지금까지 유기지방산을 이온선택막전극에 리용한 자료[5]는 발표되었지만 QCM화학수감기의 흡착제로 리용한 자료는 발표된것이 없다.

우리는 카프릴산을 비롯한 유기산들을 흡착제로 피복시킨 QCM화학수감기의 이온수감 및 흡착특성을 평가하였다.

### 실험 방법

시약으로는 분석순의 카프릴산, 스테아린산, 올레인산, 폴리염화비닐(PVC), 세바친산 디부틸에스테르(DBS)와 테트라히드로푸란(THF),  $Pb^{2+}$  표준용액(분석순의 질산염을 2차증류수에 푼것)을, 장치로는 석영결정미크로천평측정장치(자체제작), 항온조(《chrom-4》용)를 리용하였다. 진동편으로는 공진주파수가 4.7MHz, 직경이 8.0mm, 전극직경이 5.0mm, 두께가 0.1mm, 측정정밀도가  $\pm 1Hz$ 인것을 선정하였다.

일정한 량의 카프릴산, PVC, DBS를 THF용매에 푼 용액을 분무기로 한쪽 면을 절연시킨 석영결정진동편의 반대쪽 면에 분무하고 용매를 날려보내는 방법으로  $Pb^{2+}$  수감기를 제작하였다.

시료부(100mL)에 공백시료를 넣고 항온조의 온도와 주파수가 일정할 때 초기주파수  $f_0$ 를 측정하였다. 다음 마이크로피펫로 일정한 량의 시료를 주입하고  $Pb^{2+}$ 이 진동편의 흡착제피복층에서 흡착평형에 이를 때(주파수계의 눈금이 일정해질 때) 주파수  $f$ 를 측정하였다.

시료를 주입하기 전후의 주파수변화( $\Delta f = f_0 - f$ )는 피복층에서의 흡착량에 비례한다.

$$\Delta f = k\Delta m \quad (1)$$

여기서 비례계수  $k$ 는 석영결정진동편의 기본주파수와 겹넓이, 밀도, 탄성률 및 매질의 조성에 관계되며 주어진 조건에서 상수이다.

### 실험결과 및 해석

$Pb^{2+}$  흡착제로 카프릴산을 비롯한 유기산( $2 \cdot 10^{-5} mol/L$ )들을 선택하고 피복제용액의 분무회수에 따르는  $\Delta f$ 변화를 측정한 결과는 그림 1과 같다. 이때 피복제용액은 카프릴산 50mg, 부착제인 PVC 50mg, 가소제인 DBS 100mg을 THF에 풀어 만들었다.

그림 1에서 보는바와 같이 카프릴산을 흡착제로 하였을 때 주파수변화가 제일 크다.

또한 세가지 흡착제에 대하여 3회 분무하여 피복하였을 때 수감기의 감도가 제일 좋다. 이때 흡착제의 피복으로 인한 주파수감소는 18.1kHz인데 이것은 이론적으로  $69.1\mu g$ 의 피복량에 해당한다.

피복제에서 카프릴산함량에 따르는  $Pb^{2+}$  용액( $2 \cdot 10^{-5} mol/L$ )의  $\Delta f$  변화는 그림 2와 같다.

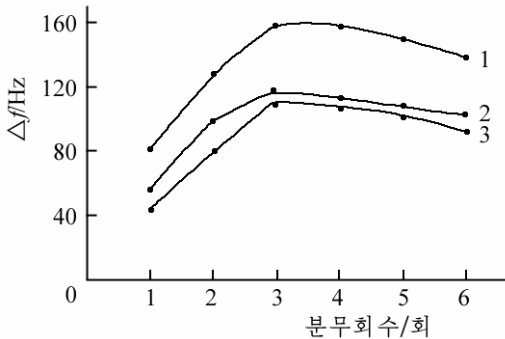


그림 1. 피복량에 따르는  $\Delta f$  변화  
1-카프릴산, 2-스테아린산, 3-올레인산

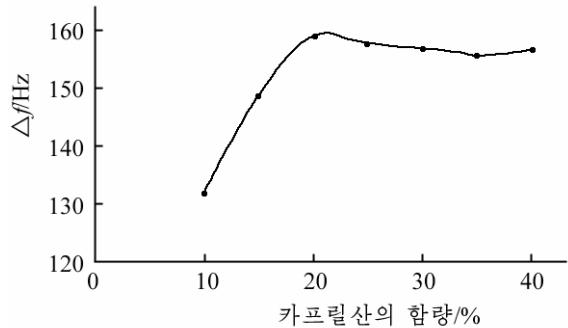


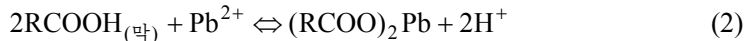
그림 2. 카프릴산함량에 따르는  $\Delta f$  변화

그림 2에서 보는바와 같이 카프릴산의 함량이 많아짐에 따라 주파수변화가 커지다가 20%에서 최대로 되고 그 이상에서는 약간 작아졌다. 즉 카프릴산의 함량이 20%일 때 감도가 제일 좋다.

카프릴산을 흡착제로 피복하였을 때 묽은 염산과 가성소다를 리용하여 pH에 따르는  $Pb^{2+}$  용액( $2 \cdot 10^{-5} mol/L$ )의  $\Delta f$  변화를 측정한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 매질의 pH가 7일 때 감도가 제일 좋다.

이것은 반응식에 의하여 설명할수 있다.



즉  $pH < 7$ 일 때에는 평형이 왼쪽으로 옮겨지므로 수감기의 응답성이 떨어지며  $pH > 7$ 에서는  $Pb^{2+}$ 이  $Pb(OH)_2$ 로 침전되기때문에 주파수변화가 급격히 감소한다.

카프릴산의 함량 20%, 3회 분무, pH 7의 조건에서  $Pb^{2+}$  표준용액계렬로부터 얻은 검량선은 그림 4와 같다.

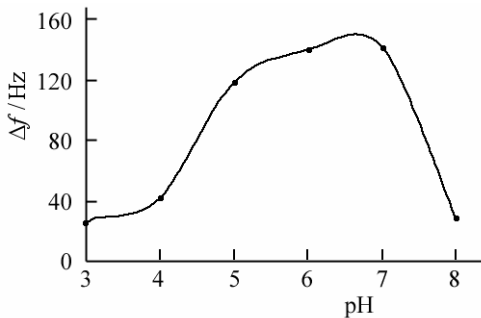


그림 3. pH에 따르는  $\Delta f$  변화

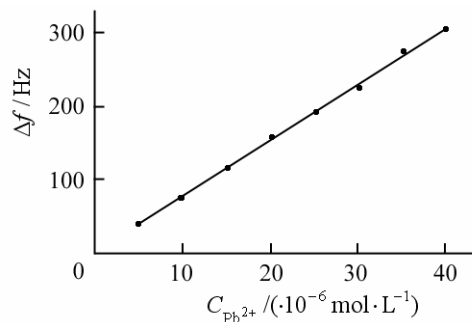


그림 4.  $Pb^{2+}$ 의 검량선

검량선의 회귀방정식은 다음과 같다.

$$\Delta f = 7.764 \cdot 3C_{\text{Pb}^{2+}} + 8.178 \cdot 6 \quad (3)$$

( $20 \pm 0.5$ )°C에서  $\text{Pb}^{2+}$ 의 농도를 변화시키면서 흡착시간에 따르는 주파수변화  $\Delta f$ 를 측정한 결과는 그림 5와 같다.

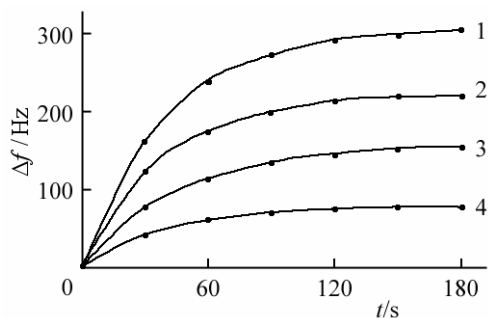


그림 5. 흡착시간에 따르는  $\Delta f$ 변화  
1-4는  $\text{Pb}^{2+}$ 의 농도가 각각  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ 인 경우

화량,  $k_1$ ,  $k_{-1}$ 은 각각 흡착속도상수 및 탈착속도상수이다.

그림 5의 실험자료를 리용하여  $C_{\text{Pb}^{2+}}$ 에 따르는  $\tau^{-1}$ 변화를 계산한 결과는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이  $C_{\text{Pb}^{2+}}$ 와  $\tau^{-1}$ 사이에는 선형관계가 있다.

그림 6의 경사도와 절편값으로부터  $k_1$ 과  $k_{-1}$ 을 구하면 각각  $439 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ,  $9.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이다.

그림 5에서 보는바와 같이 흡착시간이 길어짐에 따라  $\Delta f$ 는 지수함수적으로 증가한다.

카프릴산수감막에서  $\text{Pb}^{2+}$ 의 흡착이 랑그무어 흡착등온식에 따른다고 가정하면 실험자료는 다음의 식들로 표시할수 있다.[3]

$$\Delta m_t = \Delta m_{\infty} (1 - e^{-(1/\tau)t}) \quad (4)$$

$$\Delta f_t = \Delta f_{\infty} (1 - e^{-(1/\tau)t}) \quad (5)$$

$$\tau^{-1} = k_1 C_{\text{Pb}^{2+}} + k_{-1} \quad (6)$$

여기서  $\Delta f_t$ 는 시간에 따르는 주파수변화,  $C_{\text{Pb}^{2+}}$ 는  $\text{Pb}^{2+}$ 의 농도,  $\Delta f_{\infty}$ 은 흡착평형상태에서의 주파수변

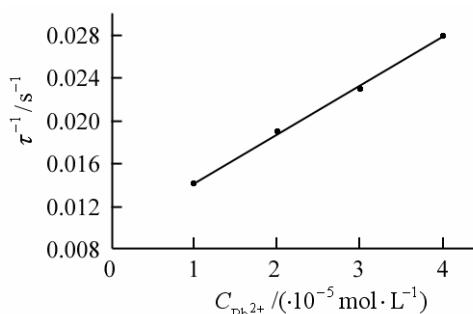


그림 6.  $C_{\text{Pb}^{2+}}$ 에 따르는  $\tau^{-1}$ 변화

## 맺는 말

카프릴산을 흡착제로 하는 QCM화학수감기에서 카프릴산의 함량을 20%로 하여 3회 분무하였을 때  $\text{Pb}^{2+}$ 수감특성이 제일 좋으며 온도가 ( $20 \pm 0.5$ )°C, pH가 7일 때 카프릴산수감막에서  $\text{Pb}^{2+}$ 의 흡착속도와 탈착속도상수는 각각  $439 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ,  $9.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이다.

## 참고 문헌

- [1] Yoshio Okahata et al.; Anal. Chem., 70, 1288, 1998.
- [2] Guifeng Li et al.; Anal. Chem., 76, 788, 2004.
- [3] Jian Yin et al.; Anal. Biochem., 360, 99, 2007.
- [4] E. G. Aren et al.; Anal. Chem., 77, 304, 2005.
- [5] Shouzhuo Yao et al.; Talanta, 50, 469, 1996.

## **Sensing and Adsorption Characteristics of $\text{Pb}^{2+}$ by Quartz Crystal Microbalance Chemical Sensor**

*Hong Chol, Han Kwang Hyok*

We made a quartz crystal microbalance chemical sensor based on caprylic acid and considered the sensing and adsorption characteristics of  $\text{Pb}^{2+}$ . At the temperature of  $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  and pH 7, the constants of adsorption and desorption rate are  $439\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  and  $9.8 \cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$ , respectively.

Key words: quartz crystal microbalance(QCM) chemical sensor,  $\text{Pb}^{2+}$ , adsorption