

수정진동자를 이용한 알코올의 수분측정

박수정, 김병철, 타쿠치 야마모토¹, 김영한*
 동아대학교 화학공학과
¹일본 산업기술총합연구소
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

Determination of Water Contents in Ethanol Using Quartz Crystal Resonator

Su Jeong Park, Byoung Chul Kim, Takuji Yamamoto¹ and Young Han Kim*
 Dept. of Chemical Engineering, Dong-A University
¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

1. 서론

자동차의 원료로서 사용하기 위한 에탄올은 상대적으로 깨끗하고, 자원으로 환경에 파괴시키지 않으며 지속적이어서 미래에 사용이 대폭 증가할 것으로 예상된다. 이러한 에탄올은 화학적인 합성을 생산의 주요한 공정으로 사용하여 생산하여 왔으며, 곡물을 사용한 발효공정으로 생산하는 에탄올은 자원의 고갈됨이 없는 매력적이며 바람직한 생산 공정이다. 발효공정으로 생산되는 맥주는 낮은 에탄올 농도와 많은 고체 잔여물질 입자를 많이 가지고 있다. 미세잔여 입자와 물로 공비혼합물의 형성으로 인해, 일반적인 분리기술인 증류방법으로는 에탄올에서 수분의 탈수는 효과적이지 못하다. 제올라이트는 수분을 제거하기 위한 흡착제로 폭 넓게 알려져 있으며, 에탄올에서 수분의 흡착 탈수용으로 개발되었다.

수정 진동자(QCR)는 얇은 수정판의 양쪽에 금속 전극을 설치하고 전극에 전기를 인가하면 수정판이 두께방향으로 평행하게 움직이면서 고유의 공진 주파수를 가진다. 이 주파수는 수정판의 두께와 전극에 따라 고유한 값을 가지지만, 전극표면에 다른 물질이 부착될 때 주파수의 미세한 변화가 생긴다. 예를 들어 9 MHz의 수정진동자의 전극에 1.4 ng의 무게가 추가되면 1 Hz의 주파수 감소가 일어나는 것으로 알려져 있다[1]. 이를 활용한 것이 수정 진동자 미량저울이며 미세한 물질의 무게 변화를 주파수의 변화로 나타내는 특성을 가지고 있다. 수정진동자 표면의 하중을 직접적으로 측정하는 대신에 수정진동자의 전극표면에 변형을 주어서 기상이나 액상에서 유기물질을 측정할 수 있도록 하였으며, 유기 판막을 전극의 한쪽 표면에 코팅하여 목표로 하는 특정물질을 선택할 수 있도록 활용하였다[2,3].

이러한 좋은 선택성에도 불구하고 유기판막은 유지보수와 효율성에 문제가 있다. 고분자막을 사용한 센서는 코팅물질과 그리고 직접적인 물질의 선택성 및 안정성이 개선되었으며, 고체흡착 물질이 코팅된 센서는 다른 특성을 가지고 있다. 탄소가 코팅된 수정진동자 센서는 넓은 범위에 응용이 가능한 고감도이다. 탄소입자가 코팅된 수정진동자 감지기를 간단한 열처리 과정을 거쳐 재생이 쉽게 가능하도록 하는 것을 연구되었다[4]. 다른 연구에서는 활성화된 탄소를 사용하여 폐놀수지를 바인더로 사용하여 수정진동자의 전극표면에 코팅하여 공기 중에서 여러 가지 유기물질을 직접적으로 측정할 수 있도록 하였다. 활성화된 탄소표면에 있는 마이크로 기공에 유기물질의 작은 분자가 흡착할 수 있는 좋은 흡착제이다.

많은 연구에서는 수정진동자를 사용하여 기상 및 액상에서 고체 입자를 진동자의 표면에 코팅하여 측정에 사용되었다. 특히 액상에서 수정 진동자의 표면에 고체입자를 코팅한 것은 많이 연구되지 않았다.

본 연구에서는 수정진동자(QCR)의 한쪽 전극 표면에 바인더를 사용하여 제올라이트 입자를 코팅하여 에탄올에서의 수분을 측정할 수 있는 장치를 개발하려고 하였으며, 이러한 장치의 성능평가는 제올라이트가 코팅된 수정진동자(QCR)를 에탄올에서 수분 농도를 높이면서 성능 평가를 하여 보았다.

2. 본론

2.1 바인더, 흡착물질 및 센서의 제작

실험에 바인더로 사용하기 위한 PMMA(Poly-methyl methacrylate, Sigma Aldrich Co., U.S.A, No. 182230)를 0.1 g 준비하여 아세톤(Acetone 99.5%, Junsei Chemical Co., Japan, No.602081) 9 g이 들어있는 20 mL 비이커에 넣는다. 이렇게 준비된 삼각플라스크를 교반기에 올려놓고 마그네틱 바를 사용하여 약 3시간 교반하여 완전히 녹인다. 흡착물질은 제올라이트(A-5)로서 일본의 산업기술종합연구소에서 제조된 것으로서 직경이 32~40 μm 정도의 크기를 가지고 있으며 기공의 크기는 0.5 nm의 것을 사용하였다. 수정 진동자는 은전극의 기본 주파수 8 MHz(Sunny Electronics Co., Korea)를 가지는 것을 사용하였으며 흡착 물질을 수정진동자 전극 표면에 고르게 코팅하기 위하여 스펀코터(Dong Ah Trade, Korea, Ace-1020)를 사용하였다. 수정진동자를 스펀코터에 고정하기 위하여 특수하게 제작된 실리콘 판을 스펀코터의 상판에 얹고 1,000 rpm으로 회전시키면서 마이크로 피펫을 사용하여 바인더용액 2 μl 를 얇게 도포하고, 여기에 에어 스프레이를 사용하여 제올라이트 입자를 수정진동자의 한쪽 전극의 표면에 도포하였다. 이렇게 제작된 수정진동자를 실리카겔이 들어있는 유리접시에 얹어 전기로(HWA SHIN MED LAB Co., KOREA)에서 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 약 30분 간 건조시킨 후 다시 20분 간 실내온도에서 냉각하였다. 이와 같은 제작방법은 Fig. 1.에 나타내었다.

2.2 실험방법

실험에 사용하기 위한 제올라이트(A-5)가 코팅된 수정진동자가 준비되면 에탄올 용액에 수정진동자를 장착하기 위한 셀 모듈에 코팅된 수정진동자를 조립하였다. 코팅 되어진 수정진동자는 두 개의 폴리프로필렌 판의 사이에 장착을 하였으며, 두 판 사이에는 알코올용액에 모듈 셀을 비이커에 넣었을 때 두 판 사이로 알코올의 누수로 인한 문제를 없애기 위하여 두께 2 mm의 실리콘 고무판을 판 사이에 넣어 사용하였으며, 코팅된 수정진동자 앞면과 폴리프로필렌 판과 사이에는 실리콘오링을 설치하였으며, 코팅되지 않은 수정진동자 뒷면에는 수정진동자 판을 고정시키기 위하여 스프링을 설치하였다. 수정진동자가 장착된 셀 모듈은 50 ml 비이커에 에탄올(99.9% Ethyl alcohol, SK Chemical, Korea) 40 g을 넣어 마그네틱 바를 사용하여 에탄올에서 증류수를 넣었을 때 에탄올에 잘 혼합될 수 있도록 하였다. 이에 대한 자세한 장치도는 Fig. 2.에 나타내었다. 주파수가 안정화 될 때까지 약 20분간 상온에서 마그네틱 바를 교반기를 사용하여 회전시키면서 주파수변화가 없을 때까지 기다렸다. 이후 주파수가 안정화 된 것을 확인한 후 증류수 0.4 g를 마이크로 피펫을 사용하여 떨어뜨리고 5분간 교반하였으며 이렇게 교반하고 나서 다시 5분간 기다리면서 주파수가 안정화 되면 주파수 변화를 확인하였다. 이러한 방법을 반복하면서 질량비가 5 %가 될 때까지 계속 같은 방법을 사용하여 공진 주파수의 변화를 연속적으로 측정하였다. 측정되어진 공진주파수는 컴퓨터에 자동으로 저장되었으며, 실험이 끝나고 나면 %농도에 따른 수분의 흡착 정도를 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3.은 실험을 반복하여 나온 결과를 수분의 농도 증가에 따른 주파수의 변화로 나타낸 그림이다. 여기서 제올라이트 물질만의 수분 흡착을 정확하게 알기 위하여 흡착물질이 코팅되지 아니한 바인더만이 코팅되어진 수정진동자를 사용하여 기본적인 변화값을 알기 위하여 동일한 실험방법을 사용하여 나온 결과를 제올라이트를 사용한 결과값에서 계산하여 제거하여 수분 농도에 따른 주파수 변화값을 나타내었다. 수분의 농도가 올라감에 따라서 주파수의 변화값도 같이 올라가는 것을 알수가 있다.

4. 결론

수분을 흡착할 수 있는 제올라이트를 바인더를 사용하여 수정진동자에 코팅하여 알코올에서의 수분 농도에 따른 흡착변화 측정을 하였다.

수정진동자의 주파수 변화는 제올라이트(A-5) 흡착 물질이 알코올 속에서 수분 농도의 증가에 따라서 수분을 흡착하고 있음을 주파수 변화로서 파악할 수 있으며, 그 흡착 물질의 흡착 정도를 알수가 있다. 이는 제올라이트가 코팅된 수정진동자를 이용한 알코올에서의 수분 측정에 제안된 측정시스템을 사용하여 알코올에서 수분의 농도를 파악할 수가 있음을 보여주고 있다.

참고문헌

1. K.J. Choi, Y.H. Kim, S.M. Chang, A. Egawa and H. Muramatsu, *Anal. Chim. Acta.*, 386 229-236(1999).
2. N. Kasai, I. Sugimoto, M. Nakamura and T. Katoh, *Biosens. Bioelectron.*, 14, 337(1999).
3. K. Nakamura, T. Nakamoto, T. Moriizumi, *Sens. Actuators B: Chem.*, 69, 295(2000).
4. J.M. Kim, S.M. Chang, Y. Suda, H. Muramatsu, *Sens. Actuators A: Phys.* 72, 140 (1999).

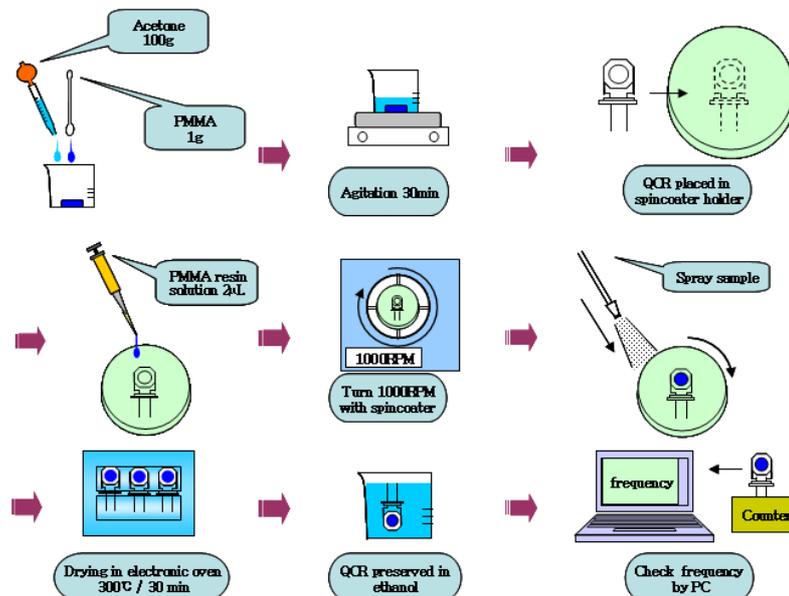


Fig. 1. A schematic of QCR preparation procedure

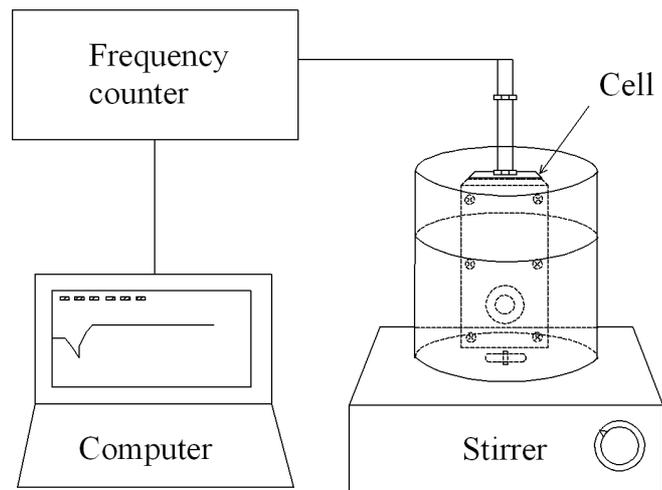


Fig. 2. A schematic diagram of experimental setup.

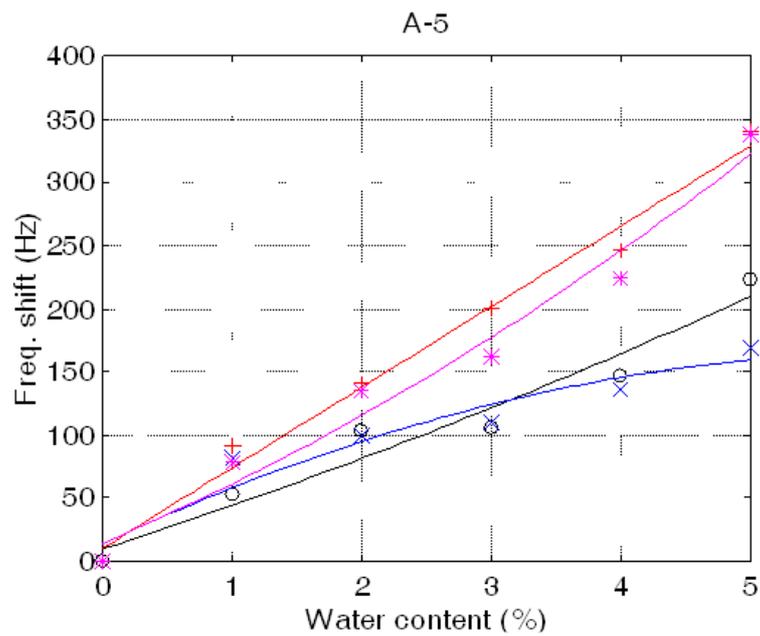


Fig. 3. Frequency shifts of A-5 coated QCR at different water contents.