



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0046616
(43) 공개일자 2015년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 31/22 (2006.01) C07D 277/66 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01) G01N 33/20 (2006.01)

G01N 33/52 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0126063

(22) 출원일자 2013년10월22일

심사청구일자 2013년10월22일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

정종화

경상남도 진주시 초장로14번길 29, 207동 1804호
(초전동, 진주초전푸르지오2단지)

이진혁

경상남도 양산시 상북면 소토로 27

(74) 대리인

특허법인충정

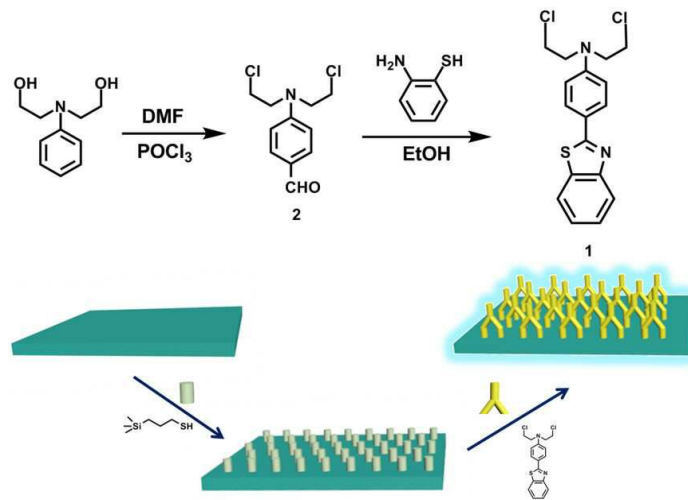
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 발색단이 도입된 필터페이퍼를 이용한 수은 이온 검출용 센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 발색단이 도입된 필터페이퍼를 이용한 수은 이온 검출용 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 형광화합물이 필터페이퍼 표면에 고정화된 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 수은 이온에 대한 선택성이 우수한 형광화합물을 다공성 나노소재인 필터페이퍼에 고정화함으로써 수은과 같은 중금속을 흡착과 동시에 발색 메커니즘을 통하여 그 존재 여부를 판단할 수 있다.

대표도 - 도7



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 192091004

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 환경융합신기술 개발사업

연구과제명 유해가스 제거용 발색, 발광 다공성 나노소재

기 여 율 1/2

주관기관 한국과학기술연구원(KIST)

연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SSAC, Grant No. PJ009041022012

부처명 농림수산식품부

연구관리전문기관 농촌진흥청

연구사업명 차세대 바이오그린 21사업

연구과제명 [2세부]나노입자 및 수용체 개발(2차년도)

기 여 율 1/2

주관기관 경상대학교

연구기간 2012.05.01 ~ 2014.12.31

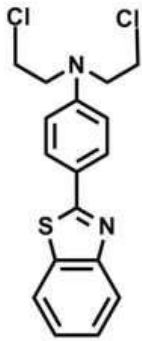
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 필터페이퍼 표면에 고정화된 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서:

[화학식 1]



청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 센서는 시료 내 존재하는 수은(Hg^{2+})과 반응하여 형광이 감소하는 것을 특징으로 하는 복합 센서.

청구항 3

제 1항에 따른 센서를 이용하여 시료로부터 형광 강도의 변화를 측정하는 것을 포함하는 수은 이온의 검출 방법.

청구항 4

하기 단계들을 포함하는 수은 이온 검출용 형광화합물의 제조방법:

- 디메틸포름아미드에 POCl_3 를 넣어 교반하고 N-페놀다이에탄올아민을 첨가하여 반응시키는 단계;
- 상기 반응물에 2-아미노티오펜올을 혼합하고 에탄올/아세트산 용매를 첨가하는 단계;
- 상기 b) 단계 후 용매를 제거한 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹이는 단계; 및
- 상기 결과물을 칼럼크로마토그래피로 정제하는 단계.

청구항 5

하기 단계들을 포함하는 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서의 제조방법:

- 함수에탄올에 3-MPTMS(3-mercaptopropyl trimethoxysilane)를 녹인 용액에 필터페이퍼를 침지시키는 단계;
- 상기 침지 후 SH 작용기가 도입된 필터페이퍼를 건져내어 용매를 제거하고 건조하는 단계;
- 상기 건조 후 필터페이퍼를 아세트나이트릴 용액에 담그고, 제 4항에 따른 방법으로 제조된 형광화합물과 탄

산칼륨을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

d) 상기 반응 후 형광화합물이 고정화된 필터페이퍼를 아세트나이트릴 용액으로 세척한 후 건조하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 발색단이 도입된 필터페이퍼를 이용한 수은 이온 검출용 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 화학식 1로 표시되는 화합물이 필터페이퍼 표면에 고정화된 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

급격한 산업발전에 따른 인구의 도시집중화와 함께 유해독성물질의 대량방출은 이미 자연과 생태계에 중대한 위협요소가 되고 있다. 생체에 해로운 영향을 미치는 비소(As), 납(Pb), 베릴륨(Be), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 불소(F), 셀레늄(Se), 수은(Hg) 등 유해 중금속들은 물에 분해되거나 안정한 화합물로 되지 않고, 혼합 상태로 남아 수질과 토양을 오염시키며 먹이연쇄에 따라 물고기 등 각종 음식물을 통하여 몸속으로 이동, 축적되며 생체 내로 흡수되면 생체 내 물질관이 결합하여 잘 분해되지 않는 유기복합체를 형성하기 때문에 몸 밖으로 빨리 배출되지 않고 간장, 신장 등의 실질 장기나 뼈에 축적 되는 성질이 강한 물질로 소량만으로도 건강장해를 유발할 가능성이 있다. 특히 한번 몸에 축적된 중금속은 쉽게 배출되지 않기 때문에 중금속 오염은 그 만큼 무섭고 치유되기 어렵다. 그렇기 때문에 중금속의 처리는 매우 중요한 사안이 되고 있다. 최근에는 처리효율의 고도화, 2차 환경오염(슬러지 발생, 과다 약품사용 등) 최소화, 운영관리의 단순화 등을 위하여 나노과학 기술을 융합한 환경오염물질 처리기술의 연구개발이 되고 있는 경향이다. 폐수 중의 중금속을 효율적으로 흡착하는 다공성 무기나노 소재의 개발은 발전소뿐만 아니라 수은을 배출하고 있는 소각로나 제철소 등 관련된 여러 산업에 활용될 수 있고 근본적으로 중금속을 자연 생태환경으로부터 분리, 제거하는 기술이므로 기술의 파급효과는 지대할 것이다.

[0003]

현재 습식처리 방법으로 수은을 물에 녹여 처리하는 방법으로 약 70% 정도의 효율을 보인다. 본 발명에서는 이러한 수은을 효과적이고 효율적으로 제거를 하고, 2차 오염문제를 발생시키지 않으며, 중금속을 흡착과 동시에 발색 및 발광 메커니즘을 통하여 수은 및 중금속의 존재 여부를 판단할 수 있는 제 3세대 중금속 제거 및 감지용 나노소재 개발하고자 유기-무기 하이브리드 개념을 도입하였다.

[0004]

본 발명자들은 유기물질의 발색단으로서 벤조사이올 및 무기물질로서 필터페이퍼를 사용함으로써 수은 선택성이 우수하면서도 실제 환경에서 안정적으로 적용할 수 있는 새로운 형태의 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서를 제조하고자 실험을 거듭한 끝에, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

따라서 본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물이 필터페이퍼 표면에 고정화된 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006]

또한 본 발명은 상기 센서를 이용한 수은 이온의 검출 방법, 상기 화합물의 제조방법, 및 상기 센서의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물이 필터페이퍼 표면에 고정화된 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서를 제공한다.

[0008]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 센서는 시료 내 존재하는 수은(Hg^{2+})과 반응하여 형광이 감소하는 것을 특징

으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 센서를 이용하여 시료로부터 형광 강도의 변화를 측정하는 것을 포함하는 수은 이온의 검출 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 a) 디메틸포름아미드에 POCl_3 를 넣어 교반하고 N-페놀다이에탄올아민을 첨가하여 반응시키는 단계; b) 상기 반응물에 2-아미노티오페놀을 혼합하고 에탄올/아세트산 용매를 첨가하는 단계; c) 상기 b) 단계 후 용매를 제거한 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹이는 단계; 및 d) 상기 결과물을 칼럼크로마토그래피로 정제하는 단계를 포함하는 수은 이온 검출용 형광화합물의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 a) 함수에탄올에 3-MPTMS(3-mercaptopropyl trimethoxysilane)를 녹인 용액에 필터페이퍼를 침지시키는 단계; b) 상기 침지 후 SH 작용기가 도입된 필터페이퍼를 건져내어 용매를 제거하고 건조하는 단계; c) 상기 건조 후 필터페이퍼를 아세토나이트릴 용액에 담그고, 상기 방법으로 제조된 형광화합물과 탄산칼륨을 첨가하여 반응시키는 단계; 및 d) 상기 반응 후 형광화합물이 고정화된 필터페이퍼를 아세토나이트릴 용액으로 세척한 후 건조하는 단계를 포함하는 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 본 발명의 유기-무기 복합 센서는 수은 이온에 대한 선택성이 우수한 형광화합물을 다공성 나노소재인 필터페이퍼에 고정화함으로써 수은과 같은 중금속을 흡착과 동시에 발색 메커니즘을 통하여 존재 여부를 판단할 수 있다. 따라서 폐수와 같은 환경오염 물질의 처리 분야에 유용하게 이용될 수 있다.

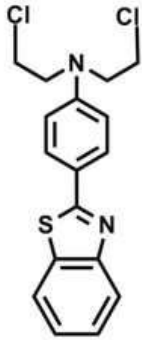
도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 필터페이퍼(a), 페이퍼 P2(b), 페이퍼 P1(c)의 적외선 분광(FT-IR) 측정 그래프이다.
 도 2는 SEM-EDS를 이용하여 Hg 센서용 페이퍼(P1)를 측정한 결과이다.
 도 3은 형광분광기를 이용하여 Hg 센서용 페이퍼 P1의 Hg^{2+} 의 선택성을 확인한 그래프이다.
 도 4는 다른 금속과 Hg^{2+} 가 동시 존재하의 P1의 선택성을 확인한 그래프이다.
 도 5는 P1의 pH에 따른 Hg^{2+} 와의 반응 경향성을 나타낸 그래프이다.
 도 6은 P1의 Hg 이온 농도별 형광 강도를 나타낸 그래프이다.
 도 7은 본 발명에 따른 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서의 합성과정에 대한 모식도이다.
 도 8은 본 발명에 따른 유기-무기 복합 센서가 수은 이온과 반응하여 형광이 감소하는 것을 설명하는 모식도이다.
 도 9는 본 발명에 따른 센서에서 수은 결합 시 형광이 감소하게 되는 원리를 설명한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 필터페이퍼 표면에 고정화된 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서에 관한 것이다. 본 발명자들은 수은 이온의 선택성이 뛰어난 형광화합물을 다공성 나노소재인 필터페이퍼에 고정화함으로써 수은과 같은 중금속을 흡착과 동시에 발색 메커니즘을 통하여 존재 여부를 판단할 수 있는 나노소재를 개발하고자 유기-무기 하이브리드 개념을 도입하였다.

화학식 1



[0015]

[0016]

따라서, 본 발명은 폐수 중 중금속을 효율적으로 흡착함과 동시에 수은 선택성이 우수한 복합 센서를 제공할 수 있고, 이를 이용하여 수은 이온의 검출 및 제거에 유용하게 적용할 수 있다.

[0017]

본 발명에 있어서, 상기 센서는 시료 내 존재하는 수은(Hg^{2+})과 반응하여 형광이 감소하는 것을 특징으로 한다. 상기 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서는 발색단으로서 벤조사이올을 함유하는데 이 화합물이 수은 이온과 결합하게 되면 도 8과 같이 형광이 소광되기 때문에 수은 이온을 쉽게 검출할 수 있다.

[0018]

본 발명에서, 형광이 감소하게 되는 원리는 PET(Photoinduced Electron Transfer) 효과에 의한 소광이다 (도 9 참조). 즉, 전자가 빛을 받으면 들뜨게 되는데 들뜬 전자가 안정화 되면서 그 차이의 에너지만큼 형광을 방출하게 된다. 하지만 수은과 결합하면서 Hg의 전자가 상기 센서(P1)의 들뜬 전자의 빈자리를 채우기 때문에 P1의 들뜬 전자는 비어있는 자리를 채우지 못하여 에너지가 방출하지 못하게 된다. 이러한 이유로 P1이 수은과 결합하면 형광이 소광된다.

[0019]

또한, 본 발명은 상기 센서를 이용하여 시료로부터 형광 강도의 변화를 측정하는 것을 포함하는 수은 이온의 검출 방법을 제공한다. 상기 센서에 포함된 형광화합물은 수은 이온에 강한 선택성을 나타내며 수은 이온과 결합시 소광 현상을 나타내므로 폐수와 같은 시료에 포함된 수은의 검출에 유용하게 이용될 수 있다.

[0020]

본 발명의 실시예에서는, 상기 복합 센서를 이용하여 여러 금속들 중에서 수은 이온에서만 형광이 감소하는 것을 확인하였으며 (도 3 참조), 특히 다른 금속과 동시에 존재하는 경우에서도 수은 선택성이 우수함을 확인하였다 (도 4 참조).

[0021]

또한, 본 발명은 하기 단계들을 포함하는 수은 이온 검출용 형광화합물의 제조방법을 제공한다:

[0022]

a) 디메틸포름아미드에 $POCl_3$ 를 넣어 교반하고 N-페놀다이에탄올아민을 첨가하여 반응시키는 단계;

[0023]

b) 상기 반응물에 2-아미노티오폴레놀을 혼합하고 에탄올/아세트산 용매를 첨가하는 단계;

[0024]

c) 상기 b) 단계 후 용매를 제거한 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹이는 단계; 및

[0025]

d) 상기 결과물을 칼럼크로마토그래피로 정제하는 단계.

[0026]

본 발명의 형광화합물의 제조방법에 있어서, 상기 a) 단계에서의 반응은 60-100℃에서 6-10시간 환류시킨 후 반응물을 얼음물에 넣고 2-6시간 동안 교반시켜 수행될 수 있다. 반응 후 소결유리필터를 사용하여 고체를 거르고 세척하여 연갈색의 반응물(화합물 2)을 얻을 수 있다.

[0027]

본 발명의 형광화합물의 제조방법에 있어서, 상기 b) 단계는 용매 첨가 후 60-100℃에서 8-12시간 환류시키고 회전증발기로 용매를 제거할 수 있다.

- [0028] 본 발명의 형광화합물의 제조방법에 있어서, 상기 d) 단계는 c) 단계의 결과물을 헥산/에틸아세테이트를 용매로 하여 실리카 칼럼크로마토그래피를 통해 수행될 수 있다. 정제 후 헥산에서 재결정함으로써 형광화합물(화학식 1의 화합물 1)을 얻을 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 하기 단계들을 포함하는 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서의 제조방법을 제공한다:
- [0030] a) 함수에탄올에 3-MPTMS(3-mercaptopropyl trimethoxysilane)를 녹인 용액에 필터페이퍼를 침지시키는 단계;
- [0031] b) 상기 침지 후 SH 작용기가 도입된 필터페이퍼를 건져내어 용매를 제거하고 건조하는 단계;
- [0032] c) 상기 건조 후 필터페이퍼를 아세트나이트릴 용액에 담그고, 제 4항에 따른 방법으로 제조된 형광화합물과 탄산칼륨을 첨가하여 반응시키는 단계; 및
- [0033] d) 상기 반응 후 형광화합물이 도입된 필터페이퍼를 아세트나이트릴 용액으로 세척한 후 건조하는 단계.
- [0034] 본 발명의 유기-무기 복합 센서의 제조방법에 있어서, 상기 a) 단계에서의 침지는 1-5시간 담구어 둔 후 20-60℃에서 1-5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 유기-무기 복합 센서의 제조방법에 있어서, 상기 a) 단계와 b) 단계를 졸-젤 공법이라 하는데, 3-MPTMS의 말단(Si-O-R)과 필터페이퍼의 말단(Si-O-H)이 가수분해와 중합반응 과정을 통해서 Si-O-Si 형태의 결과가 나타나게 된다.
- [0036] 본 발명의 유기-무기 복합 센서의 제조방법에 있어서, 상기 c) 단계에서의 반응은 60-100℃에서 8-12시간 동안 환류시켜 수행될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 유기-무기 복합 센서의 제조방법에 있어서, 상기 c) 단계를 테더링 공법이라 하는데, 표면에 발광기능을 가진(화합물 1)을 붙이기 위해서 먼저 필터페이퍼에 졸-젤 공법을 이용하여 3-MPTMS를 표면과 결합시킨 후 부착시키고자 하는 화합물 1을 유기합성방법으로 결합시키는 것을 말한다.
- [0038] 본 발명의 유기-무기 복합 센서의 제조방법에 있어서, 상기 d) 단계에서 건조된 형광화합물이 도입된 필터페이퍼는 본 발명에 따른 수은 이온 검출용 유기-무기 복합 센서로서 환경오염물질 처리기술에 유용하게 이용될 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 유기-무기 복합 센서의 제조방법에서, 상기 3-MPTMS는 졸-젤(Sol-Gel) 공법을 이용하여 필터페이퍼에 고정시킬 수 있으며, 발색단인 화학식 1로 표시되는 형광화합물을 테더링(Tethering) 공법에 의해서 필터페이퍼에 고정화시킴으로써 수은 센서용 필터페이퍼를 만들 수 있다. 이러한 유기-무기 복합 센서의 제조 과정에 대한 모식도는 도 7과 같다.
- [0040] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] **제조예 1. 화합물 2의 제조**
- [0042] 무수 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 20 mL에 POCl_3 7.4 mL를 넣은 후 아이스배스(Ice bath)에서 30분간 교반시켰다. N-페놀다이에탄올아민(N-phenyldiethanolamine; CAS NO. 120-07-0, Sigma Aldrich) 4.7 g을 넣은 후 80℃로 환류시켰다. 8시간 후 반응물을 얼음물에 넣은 후 4시간 교반시켰다. 여과지(ADVANTEC NO.2 185mm)를 사용하여 고체를 거른 후 물로 여러 번 씻어주었다. 이렇게 얻은 연갈색의 고체를 89% 수율로 5.7 g의 화합물 2를 얻었다.
- [0043] **제조예 2. 화합물 1의 제조**
- [0044] 상기 제조예 1에서 얻은 화합물 2의 1 g을 둥근바닥 플라스크에 넣고 2-아미노티오펜올(Aminothiophenol) 0.6 g을 넣은 뒤 질소상태를 만들어 주었다. 에탄올/아세트산(40 mL/2 mL) 혼합용매를 넣어준 후 80℃에서 환류시켰

다. 10시간 후 플라스크를 식힌 뒤 혼합용매를 회전 증발기를 이용하여 제거하였다. 메틸렌클로라이드(Methylene Chloride) 50 mL에 상기 반응물을 녹인 후 분별깔때기를 이용하여 물로 30 mL씩 3회 씻어주었다. 헥산/에틸아세테이트(5/1)(v/v)를 용매로 하여 실리카 칼럼크로마토그래피(Silica gel 60, 0.0630.200 mm)를 통하여 반응물을 받은 후 헥산에서 재결정을 하여 화합물 1을 35% 수율로 0.4 g을 얻었다.

m.p. 100-101°C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ =8.2, 8.2, 8.1, 8.1(m, 3H), 7.8(d, ^2J (H,H)=28 Hz, ^1H ; Ar-H), 7.4(t, ^3J (H,H)=24 Hz, ^1H ; Ar-H), 7.3(t, ^3J (H,H)=27 Hz, ^1H ; Ar-H), 6.8(d, ^2J (H,H)=29 Hz, ^2H ; Ar-H), 3.8(t, ^3J (H,H)=24 Hz, ^3H ; CH_2), 3.7(t, ^3J (H,H)=22 Hz, ^3H ; CH_2) ^{13}C NMR(300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ =169, 133, 154, 149, 129, 129, 125, 124, 121, 121, 120, 112, 112, 53, 53, 40, 40; FT-IR (KBr): ν =2953, 2840, 1737, 1603, 1557, 1256, 1090, 920, 818 cm^{-1} ; ESI-MS m/z 351[(M+H) $^+$] calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{S}$: 350.04

제조예 3. 페이퍼 P2의 제조

비커에 에탄올/물(40 mL/10 mL) 혼합용매에 3-MPTMS(mercaptopropyl trimethoxysilane) 2 mL를 녹인 다음 필터페이퍼(1.5 cm x 1.5 cm)를 준비하여 2시간 동안 담구어 둔 후 40°C로 3시간 온도를 유지시켰다. 110°C에서 에탄올/물 혼합용매를 제거하였다. 에탄올로 세척한 후, 실온에서 말린 뒤 FT-IR ATR을 측정하였다. FT-IR ATR : ν = 3339, 2932, 2848, 2558, 1646, 1429, 1245, 1022, 889 cm^{-1}

제조예 4. Hg 센서용 페이퍼 P1의 제조

상기 제조예 3에서 제조된 페이퍼 P2의 4 EA를 아세트나이트릴 30 mL에 담구어 둔 후, 상기 화합물 1 (0.3 g) 및 K_2CO_3 (0.2g)을 넣은 다음 80°C에서 환류시켰다. 10시간 후 식힌 다음, 아세트나이트릴로 3번 세척한 후 실온에서 말린 뒤 FT-IR ATR을 측정하였다. FT-IR ATR : ν = 3341, 2916, 2851, 1604, 1437, 1105, 1015, 797 cm^{-1}

실시예 1. 적외선 분광을 이용한 Hg 센서용 페이퍼 P1의 구조 확인

상기 제조예를 통해 만들어진 Hg 센서용 페이퍼의 구조의 확인은 FT-IR 및 SEM을 이용하였다.

도 1은 필터페이퍼, 페이퍼(P2) 및 Hg 센서용 페이퍼(P1)의 적외선 분광(FT-IR) 측정 그래프이다.

도 1에서, 적외선 분광기(FT-IR)로 필터페이퍼를 측정하였을 때 전형적인 셀룰로오스의 C-O 단일결합을 1000 cm^{-1} 부근에서 확인할 수 있었으며, 표면의 3300 cm^{-1} 부근의 O-H 작용기를 보아 졸-겔 공법을 통하여 3-MPTMS를 필터페이퍼 표면에 결합시킬 수 있음을 예상할 수 있었다. 또한 페이퍼 P2(빨간색)의 FT-IR 측정결과에서 3-MPTMS의 전형적인 피크인 2550 cm^{-1} 부근의 S-H 작용기 피크를 확인할 수 있었고, 2833 cm^{-1} 에서의 CH_2 대칭신축 피크를 확인할 수 있었다.

이후 유기합성 반응을 통하여 화합물 2를 필터페이퍼 표면에 있는 S-H와 반응시키고자 실험을 실시하였다. 그 결과, 도 1의 페이퍼 P1(파란색)의 FT-IR 측정결과에서, 이전에 나왔던 2550 cm^{-1} 의 피크는 사라지게 되었고 1600 cm^{-1} 부근의 C-N의 피크를 확인하여 화합물 2가 테더링 방법을 통하여 필터페이퍼에 도입된 것을 확인하였다.

도 2는 SEM-EDS를 이용하여 Hg 센서용 페이퍼(P1)를 측정한 결과이다. 도 2에서, Hg 센서용 페이퍼 P1은 Si, S 원소를 포함하고 있음을 확인할 수 있었다. Hg 이온 검출은 HSAB (Hard and Soft Acid Base) 이론에 의하여 필터페이퍼의 S 원소와 Hg 양이온이 결합하게 된다. Hg 이온은 높은 전기음성도를 가지며 전하밀도가 낮아서 쉽게 양이온으로 편극이 되는 대표적 무른산(Soft Acid) 원소가 된다. 그리고 S 원소는 크기가 크고 전하밀도가 낮아서 편극이 잘되는 무른염기(Soft Base) 원소이다. 따라서 두 원소가 결합할 것이라 예상하였으며, 이하 금속의

선택성을 위해서 무른산의 대표적 금속들도 같이 실험을 실시하였다. 모든 실험에서의 용매는 우리와 실생활에서 가장 많이 쓰이고 인체, 환경적으로 가장 중요한 물을 사용하였다.

[0057] 실시예 2. 형광분석을 이용한 Hg 센서용 페이퍼 P1의 특성 확인

[0058] 상기 제조예를 통해 만들어진 Hg 센서용 페이퍼의 특성의 확인은 형광분석기를 이용하였다.

[0059] 도 3은 형광분광기를 이용하여 Hg 센서용 페이퍼 P1의 Hg^{2+} 의 선택성을 확인한 그래프이다. 도 3에서, 들뜸과장(excitation)을 397 nm로 하여 측정한 결과, 필터페이퍼의 최대 발광파장은 440 nm가 되는 것을 확인하였다. 그리고 여러 금속(Hg, Ag, Cd, Cu, Mg, Na, Pb, 및 Zn)을 첨가하여 측정한 결과, Hg 이온에서만 형광이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 필터페이퍼가 Hg 감지용 센서로서 사용가능 함을 의미한다.

[0060] 그렇다면, 다른 금속이 동시에 존재하여 페이퍼 P1과 Hg 이온의 결합을 방해한다면 어떤 결과가 나오는지 확인하기 위하여 다른 금속 존재 하에 형광을 측정하였다.

[0061] 도 4는 다른 금속과 Hg^{2+} 가 동시 존재하의 P1의 선택성을 확인한 그래프이다. 도 4에서, P1의 형광이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 방해요인이 존재하더라도 P1과 Hg 이온이 결합하여 형광이 감소함을 의미한다. 중금속 센서를 사용하기 위해서는 우리가 생활하는 환경조건에 따라서도 그 기능이 유지되어야 한다.

[0062] 또한, 앞선 실험에서는 방해요인의 따른 P1의 경향성을 보았다면 이번에는 물의 pH 세기에 따라서 그 경향성을 살펴보는 실험을 진행하였다.

[0063] 도 5는 P1의 pH에 따른 Hg^{2+} 와의 반응 경향성을 나타낸 그래프이다. 도 5에서, pH 2, 3, 11에서는 P1이 Hg 이온과 결합하더라도 형광의 감소폭이 소량인 것을 알 수 있었다. 그리고 pH 4~10 사이의 범위에서는 P1의 기능이 그대로 유지됨을 알 수 있다. 이는 우리가 생활하는 실생활에서 P1이 Hg 이온 센서로서 사용이 가능함을 의미한다.

[0064] 또한, P1을 Hg 이온 농도에 따른 실험을 진행하였다.

[0065] 도 6은 P1의 Hg 이온 농도별 형광 강도를 나타낸 그래프이다. 도 6에서, Hg 이온 농도가 3×10^{-3} M에서는 형광이 완전히 소광되는 것을 관찰하였고, 3×10^{-4} M, 3×10^{-5} M, 3×10^{-6} M, 3×10^{-7} M로 갈수록 점차적으로 형광의 소광되는 정도가 줄어드는 것을 알 수 있었다.

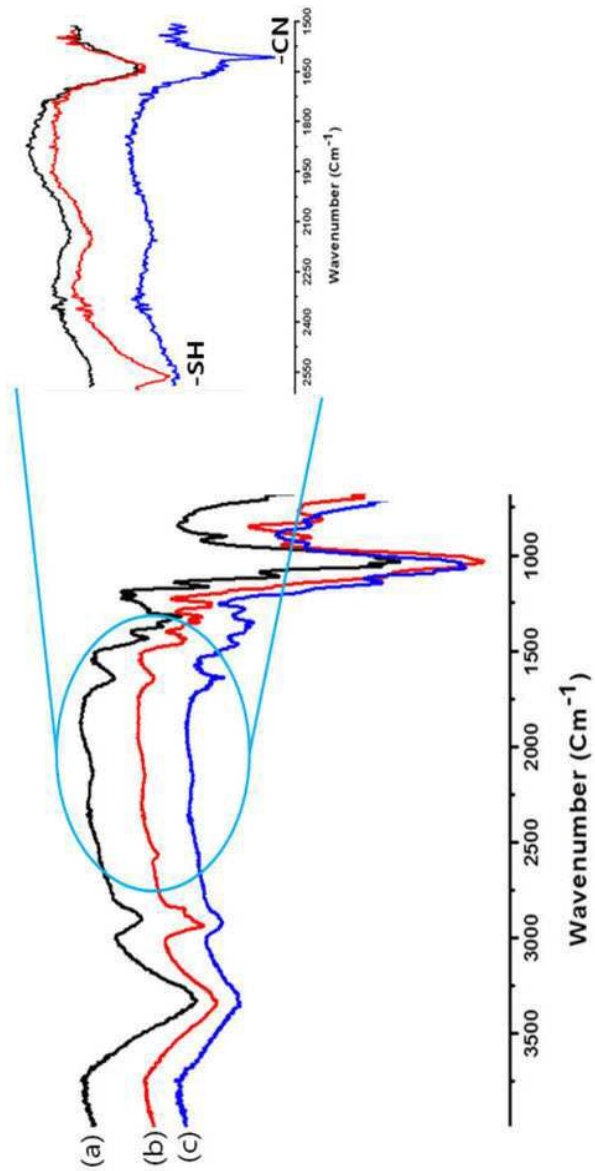
[0066] 요약하면, 하이브리드 중금속 센서를 연구하기 위하여 유기물인 발색단을 간단한 두 단계 합성을 통하여 만들었고, 필터페이퍼를 사용하여 무기물과 유기물이 조화된 유기-무기 하이브리드 중금속 센서(P1)를 만들었다. 또한 P1의 성능을 알아보기 위해서 다양한 금속과 실험한 결과, 첫째, Hg에서만 형광이 소광되는 것을 관찰하였다. 둘째, P1의 형광은 다른 금속이 동시에 존재하여 Hg와 P1의 결합을 방해하더라도 P1은 Hg를 선택적으로 감지하여 형광을 소광시켜 Hg 센서로서 우수한 성능을 가짐을 알 수 있었다. 셋째, 인체와 환경에서 가장 중요한 물의 pH 경향성에 대해서도 pH 4~10 범위 내에서는 경향성을 유지함으로 보아 Hg 센서로서 사용이 가능함을 의미한다. 이러한 연구 결과는, 중금속 센서의 응용성을 보여주는 결과이며 이 응용성을 통해서 중금속 센서의 개념이 유기물에만 그치지 않고 친근한 소재를 이용한 유기-무기 하이브리드 개념을 도입하여 간편하고 안전하게 센서를 사용할 수 있는 기술을 제공할 것으로 판단된다.

[0067] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에

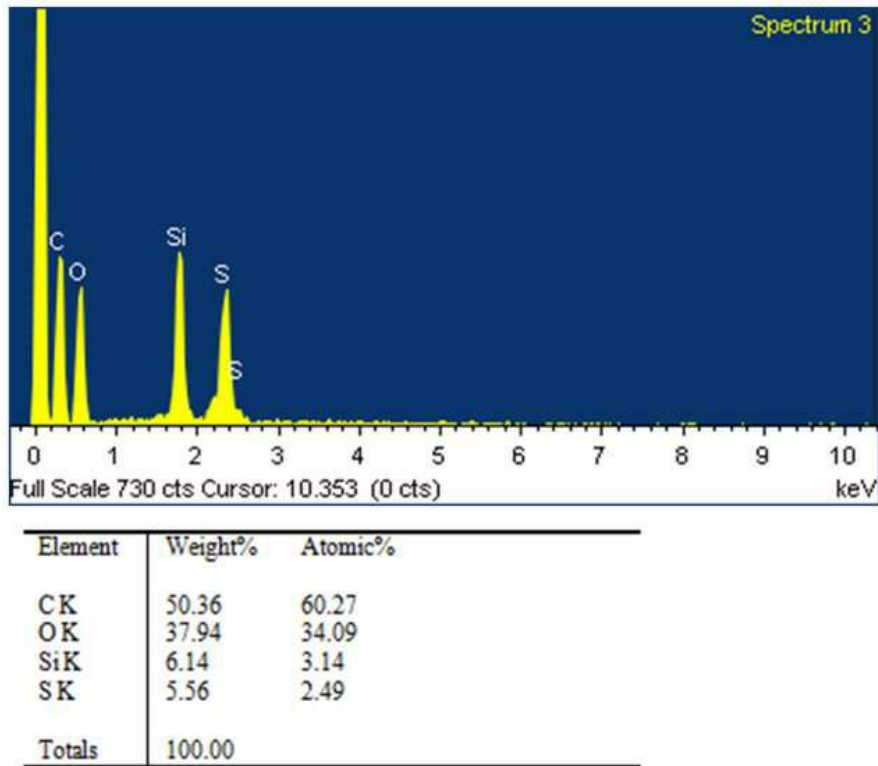
있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

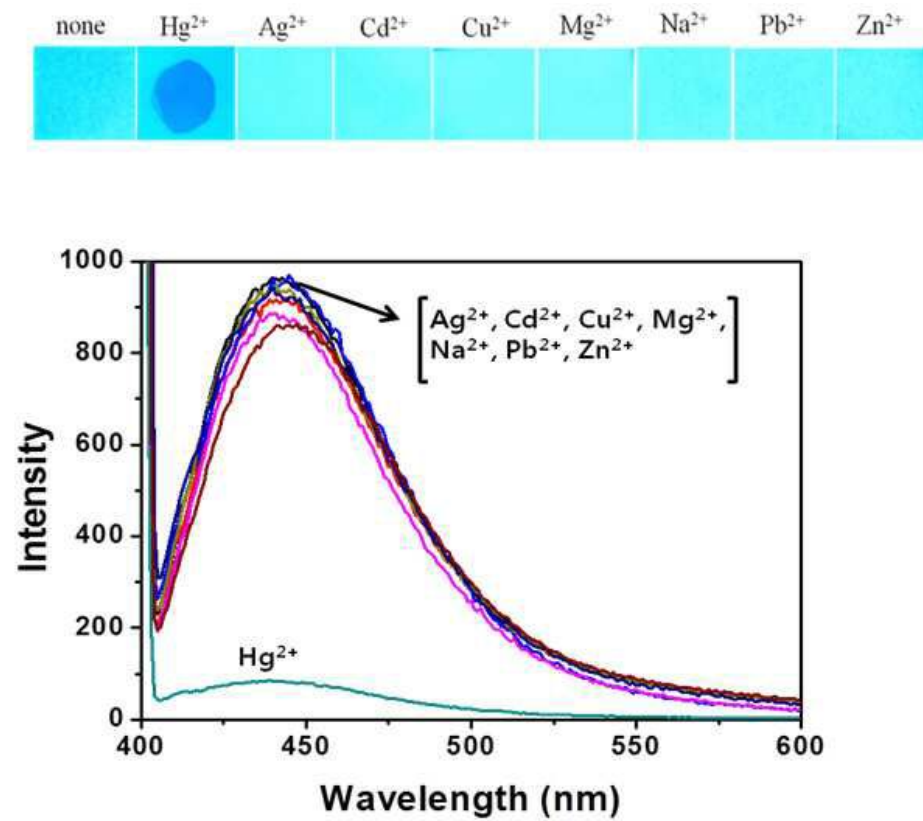
도면1



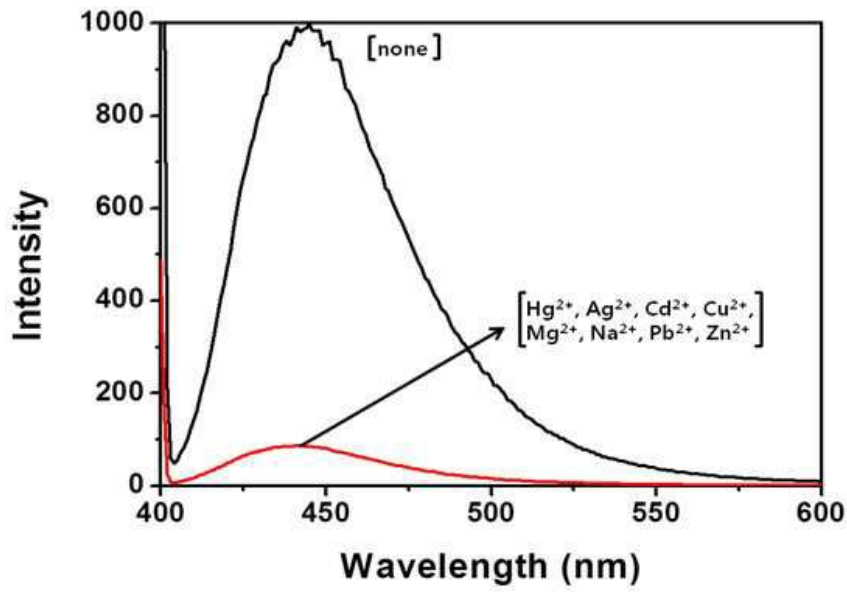
도면2



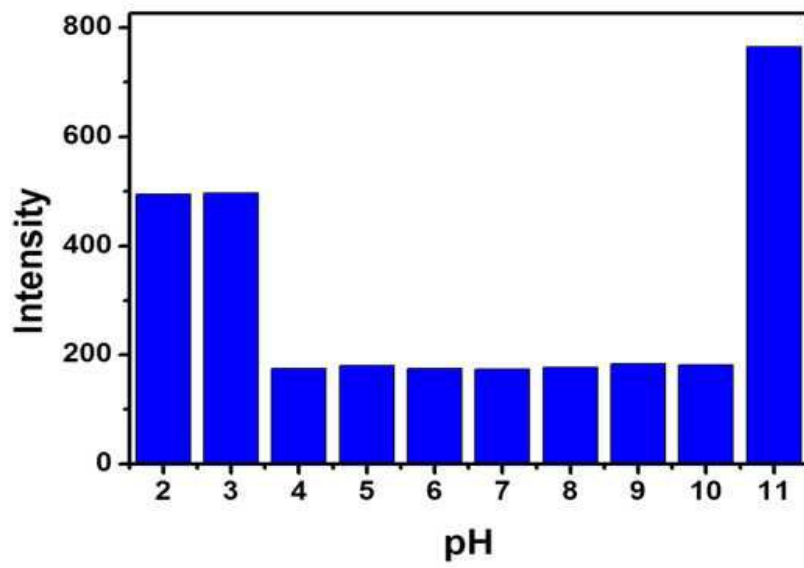
도면3



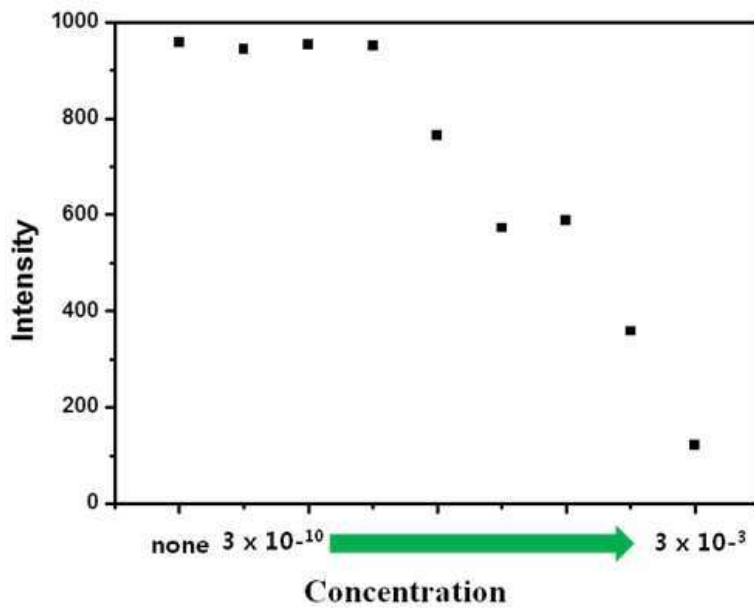
도면4



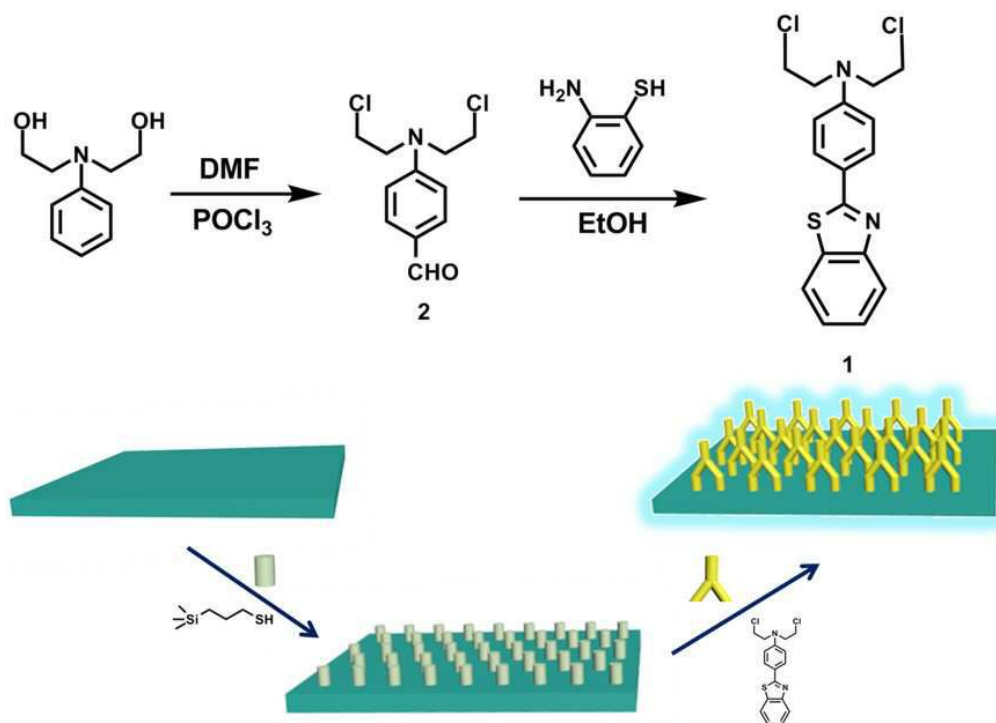
도면5



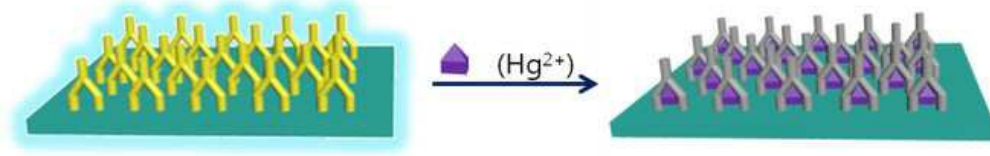
도면6



도면7



도면8



도면9

