



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0129747  
(43) 공개일자 2018년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G01N 21/78 (2006.01) C07C 251/24 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G01N 21/78 (2013.01)  
C07C 251/24 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0150845(분할)  
(22) 출원일자 2018년11월29일  
심사청구일자 없음  
(62) 원출원 특허 10-2016-0074545  
원출원일자 2016년06월15일  
심사청구일자 2016년06월15일

(71) 출원인  
인하대학교 산학협력단  
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)  
한국원자력연구원  
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)  
(72) 발명자  
강성찬  
대전광역시 서구 도산로 11, 107동 301호 (도마동, 효성타운아파트)  
강성민  
대전광역시 동구 성남로 15, 102동 1701호 (성남동, 스마트뷰아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김순용

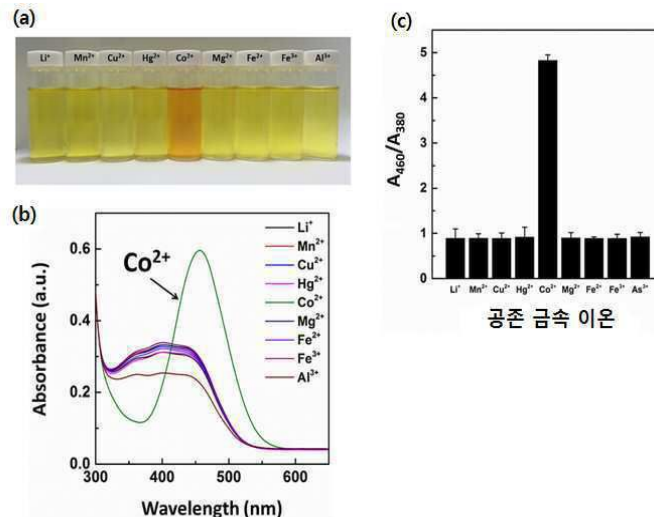
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **크리소이딘 G 화합물을 포함하는 코발트 이온 검출용 비색 센서**

(57) 요약

본 발명은 크리소이딘 G(Chrysoidine G) 화합물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물 및 상기 조성물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색(Colorimetric) 센서에 관한 것이다. 본 발명에 따른 크리소이딘 G 비색 센서는 다양한 금속 이온 중에서 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )에 대해 우수한 선택성 및 민감성을 나타내어 색 변화를 통해 현장에서 육안으로 코발트 이온을 빠르게 검출할 수 있으며, 재사용이 가능한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**노창현**

대전광역시 유성구 은구비남로 56, 905동 601호 (노은동, 열매마을9단지)

**허윤석**

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 101동 1002호 (송도동, 송도금호어울림아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711029048

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 방사선기술개발사업

연구과제명 방사성 핵종 광물화를 위한 3D 다공성 흡착제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2015.08.10 ~ 2018.07.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

크리소이딘 G(Chrysoidine G) 화합물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 비색 검출용 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 크리소이딘 G는  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  내지  $9 \times 10^{-5} \text{ M}$ 의 농도인 것을 특징으로 하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 비색 검출용 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 크리소이딘 G 및 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )은 1:1의 몰비율로 결합하는 것을 특징으로 하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 비색 검출용 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

물 및  $\text{C}_1\text{-C}_5$  알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매를 포함하는 것인, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 비색 검출용 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

pH가 6 내지 8인 것을 특징으로 하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 비색 검출용 조성물.

#### 청구항 6

제1항의 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 비색 검출용 조성물을 검사시료에 가하는 단계; 및 육안으로 색 변화를 관찰하는 단계;를 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )의 비색 검출 방법.

#### 청구항 7

제1항의 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 비색 검출용 조성물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색(Colorimetric) 센서.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비색 센서는 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 농도 0.5 내지 5 ppm의 검출한계를 갖는 것인, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색 센서.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 비색 센서는 재사용 가능한 것을 특징으로 하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색 센서.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 발명은 크리소이딘 G(Chrysoidine G) 화합물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물 및 상기 조성물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색(Colorimetric) 센서에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 금속 이온의 검출을 위한 선택적인 화학센서는 의약품, 생태계 및 환경에서 중요한 역할을 하므로 그러한 검출 시약의 개발은 상당한 관심을 받아오고 있다. 금속 중 코발트는 헤모글로빈의 합성과 철의 물질대사에 중요한 역할을 하며, 비타민 B<sub>12</sub> 및 다른 생물학적 화합물들의 중요한 구성요소로 유기 생물에게 중요하다. 그러나, 코발트 이온에 대한 과다 노출은 인간과 동물들에게 악영향을 미치며 천식, 심박출량 감소 및 심장확장증 등의 심장질환, 폐질환, 피부염, 혈관확장 같은 다양한 질병과 장애를 일으킨다. 그러므로, 생물학적이고 환경적인 물질 내 미량의 코발트 이온을 검출하는 것이 중요하다.

[0003] 현재, 미량의 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )을 검출하는 방법으로 고주파 유도결합형 플라즈마 발광분석법, 원자흡수분석법, 형광 분석기술 및 전기화학적 방법 등이 쓰이고 있다. 그러나, 이러한 방법들은 복잡한 장비, 어려운 샘플 준비 과정 및 숙련된 기술자 등이 요구된다는 단점을 갖는다. 이와는 대조적으로, 색 변화를 이용한 코발트 이온 검출 방법은 간편하고 쉽게 육안으로 목표 이온의 검출 여부를 확인할 수 있다는 장점 때문에 상당한 관심을 받고 있는 추세이다.

[0004] 따라서, 이러한 색 변화를 통해 코발트 이온을 현장에서 빠르게 검출할 수 있는 비색 센서에 대한 연구의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 공개번호 10-2015-0023101

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 코발트( $\text{Co}^{2+}$ ) 이온 검출방법에 대해 탐색하던 중, 크리소이딘 G(Chrysoidine G) 비색 센서가 다양한 금속 이온 중에서 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )에 대해 우수한 선택성 및 민감성을 나타내고, 색 변화를 통해 현장에서 육안으로 코발트 이온을 빠르게 검출할 수 있으며, 재사용이 가능한 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0007] 따라서, 본 발명은 크리소이딘 G(Chrysoidine G) 화합물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 검사시료에 가하는 단계;를 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )의 검출 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색(Colorimetric) 센서를 제공하고자 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 상기과 같은 목적을 달성하기 위해서,

- [0011] 본 발명은 크리소이딘 G(Chrysoidine G) 화합물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물을 검사시료에 가하는 단계;를 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )의 검출 방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색(Colorimetric) 센서를 제공한다.
- [0014] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명은 크리소이딘 G(Chrysoidine G) 화합물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물을 제공한다.
- [0016] 크리소이딘 G 화합물(4-페닐아조-m-페닐렌디아민)은 황색을 나타내는 염기성 아조 염료로서 물, 에탄올에 잘 녹으며, 각종 천연 섬유 및 합성 섬유의 염색에 주로 사용된다. 또한, 디아조기 및 아닐린기를 포함하며, 이 결합 자리들은 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )과 결합하는 역할을 할 수 있다. 상기 크리소이딘 G 화합물은 수성 용매에서  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  및  $\text{Al}^{3+}$  등과 같은 다양한 금속 이온과 각각 결합할 수 있으나, 색 변화가 나타나지 않으며, 오직  $\text{Co}^{2+}$  이온과 결합하는 경우에만 흡광도에서 변화가 나타나 황색에서 짙은 오렌지색으로 색 변화가 나타난다. 따라서, 상기 크리소이딘 G 화합물은 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )에 대한 색 변화 선택성이 뛰어난 물질이다.
- [0017] 상기 크리소이딘 G는  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  내지  $9 \times 10^{-5} \text{M}$ 의 농도일 수 있으며,  $6.5 \times 10^{-5} \text{M}$  내지  $7.5 \times 10^{-5} \text{M}$ 인 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 크리소이딘 G는 상기 범위의 농도에서 황색에서 짙은 오렌지색으로의 현저한 색 변화를 나타내었다. 즉, 크리소이딘 G의 농도가  $9 \times 10^{-5} \text{M}$  초과인 경우, 코발트 이온에 대한 민감도는 증가하나, 육안으로 인식할 수 있는 색 변화의 차이는 적고, 또한, 크리소이딘 G의 농도가  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  미만인 경우, 색 변화가 거의 발생하지 않을 수 있다.
- [0018] 상기 크리소이딘 G 및 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )은 1:1의 몰비율로 결합하는 것이 바람직하다. 상기 크리소이딘 G는 디아조기 및 아닐린기의 결합자리들을 포함하며, 이 결합자리들은 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )과 배위결합하여 1:1의 복합체를 형성할 수 있다.
- [0019] 상기 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물은 추가로 용매를 포함할 수 있으며, 상기 용매는 물,  $\text{C}_1\text{-C}_5$  알코올 등일 수 있고, 구체적으로는 물, 메탄올, 에탄올 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물의 pH는 6 내지 8의 중성 pH인 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 조성물의 pH가 6 미만의 산성 pH이거나, 8 초과인 염기성 pH인 경우, 크리소이딘 G 화합물은 코발트 이온과 결합하여도 변색 없이 원색 색을 거의 그대로 유지하였다. 이 결과는 코발트 이온에 대한 크리소이딘 G 비색 센서의 색 변화가 pH 6 내지 8의 조건에서 육안으로 관찰될 수 있음을 나타낸다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물을 검사시료에 가하는 단계;를 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )의 검출 방법을 제공한다.
- [0022] 상기 검출 방법은 예를 들면 검사시료에 조성물을 도포, 분무, 적하, 첨가하거나 혹은 검사시료를 조성물 내에 침지하는 등, 조성물과 검사시료를 접촉시킬 만한 간편한 조작에 의해 현장에서 검사시료에 존재하는 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )의 유무를 색 변화로 신속하게 검출할 수 있다.
- [0023] 구체적으로는, 먼저 상기 크리소이딘 G 화합물을 포함하는 조성물을 실험하고자 하는 검사시료와 접촉시킨다. 이때 검사시료는 해수, 지하수, 지표수, 토양, 대시, 빗물 등 통상 코발트로 오염이 가능한 모든 것들이 적용될 수 있다.
- [0024] 조성물과 검사시료의 접촉 시 시료 내 코발트가 존재하게 되면 조성물 중 함유된 크리소이딘 G와 코발트의 비색 반응에 따라 색 변화가 나타나게 된다. 이때 색 변화는 황색에서 짙은 오렌지색으로 나타나게 되며, 코발트의

농도에 따라 상기 색변화는 점점 더 짙은 오렌지색으로 나타나게 된다. 즉, 본 발명의 조성물을 이용하면 오염 물질 중 코발트의 존재 여부는 물론 코발트의 농도까지도 파악할 수 있게 된다.

[0025] 또한, 상기 조성물 중 크리소이딘 G는 다양한 금속 이온과 기타 물질을 함유하는 오염물질 중 코발트와의 특이적 선택반응을 통해 다른 금속이온이나 기타 물질에 영향을 받지 않고 효율적으로 코발트만을 검출할 수 있으며, 코발트에 대한 검출 감도 또한 우수하여 코발트만을 효율적으로 검출할 수 있게 된다.

[0026] 상기 크리소이딘 G와 세슘의 비색반응에 따른 색 변화는 육안으로 관찰할 수도 있으며, 휴대용 카메라, 데스크탑 스캐너 등과 같은 휴대장치를 통하여 검출 결과를 모니터링 및 기록하여 오염물질 중 코발트의 농도 정도를 더욱 정확히 산출할 수도 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 조성물을 포함하는, 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ) 검출용 비색(Colorimetric) 센서를 제공한다.

[0028] 상기 비색 센서는 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )과 결합하였을 경우에만 특이성을 나타내기 때문에 상기 코발트 이온의 검출 센서로 적합하다. 또한, 가격이 비싼 분광학기기를 필요로 하지 않으며 코발트 이온의 존재 유무를 육안으로 색 변화를 통해 간단하게 확인할 수 있는 장점이 있다.

[0029] 상기 비색 센서는 기재 상에 크리소이딘 G를 함침시켜 구성될 수 있다. 상기 기재는 통상의 종이, 플라스틱, 직물 등 통상의 기재로 사용되는 성분들이 사용될 수 있음은 물론이며, 특히 본 발명에서는 플렉시블한 특성을 가지며 취급이 용이한 셀룰로오스, 폴리에스테르, 부직포 등을 사용할 수 있다.

[0030] 상기 비색 센서는 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )에 대해 우수한 민감도를 나타내며, 코발트 이온 농도 0.5 내지 5 ppm의 검출한계로 3초 내에 코발트 이온을 빠르게 검출할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 비색 센서는 재사용 가능한 장점이 있다. 코발트 이온과 복합체를 형성한 크리소이딘 G 비색 센서를 NaOH와 같은 강력한 킬레이트제로 처리할 경우, 크리소이딘 G 화합물이 분리되고 안정한 코발트-NaOH 복합체를 형성하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 크리소이딘 G 비색 센서는 현장에서 즉시 재사용가능하며 on-off 흡수 강도 프로파일을 이용하여 분자 수준의 센싱 센서로 사용될 수 있다.

### 발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 크리소이딘 G 비색 센서는 다양한 금속 이온 중에서 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )에 대해 우수한 선택성 및 민감성을 나타내어 색 변화를 통해 현장에서 육안으로 코발트 이온을 빠르게 검출할 수 있으며, 재사용이 가능한 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 (a) 가시광선하에 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 크리소이딘 G(CG) 비색 센서의 색 변화 이미지, (b) 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 CG 비색 센서의 UV-Vis 흡수 스펙트럼, 및 (c) CG 비색 센서의 코발트 이온에 대한 선택성을 나타내는 도이다.

도 2는 UV-Vis 스펙트럼을 이용한, (a) 다양한 pH 범위(2~12) 및 (b) CG 비색 센서의 초기 농도에서 CG- $\text{Co}^{2+}$  복합체의 색 변화를 나타내는 도이다. 여기서 각 실험을 3번 반복측정하였다.

도 3은 CG 비색 센서 및 코발트간에 얻어진 Job's 플롯을 나타내는 도이다. 여기서, CG 비색 센서와 코발트의 총 농도 합은  $10\mu\text{M}$ 이었고, 각 실험을 3번 반복측정하였다.

도 4는 코발트의 존재하에 CG 비색 센서의 시간에 따른 색 변화 이미지를 나타내는 도이다. 여기서, 코발트의 농도는 5ppm이고, 스케일 바는 3cm이다.

도 5는 코발트의 비색 적정에 대한 것으로, 연속적 농도의 코발트의 존재에 따른 CG 비색 센서의 (a) UV-Vis. 흡수 변화, (b) UV-Vis. 강도 비율( $A_{460}/A_{380}$ ) 변화, 및 (c) UV-Vis. 흡수 비율 대 코발트 농도간의 선형 플롯을 나타내는 도이다.

도 6은 (a) CG 비색 센서 및 코발트간의 가역성 이미지, 및 (b) on-off의 단계적 스위치 동안 연속적으로 반복된 UV-Vis. 흡수 프로파일을 나타내는 도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0035] **실시예 1. 크리스로이딘 G 비색 센서를 이용한 코발트 검출**
- [0036] 4-페닐아조-m-페닐렌디아민(4-phenylazo-m-phenylenediamine, Chrysoidine G)를 시그마-알드리치(미국)으로부터 구입하였고, 코발트 표준 용액을 관동화학 주식회사(일본)으로부터 구입하였다. 또한, 구리 및 수은 표준 용액을 CPI 국제회사(미국)으로부터 구입하고, 리튬 클로라이드, 철(II) 클로라이드 사수화물, 철(III) 클로라이드 육수화물, 마그네슘(II) 클로라이드 육수화물, 망간(II) 클로라이드 사수화물, 및 알루미늄(III) 클로라이드 육수화물을 시그마-알드리치(미국)으로부터 구입하였다. 모든 시약 및 화학물질은 분석등급으로  $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항을 갖는 순수 물을 사용하여 제조하였다.
- [0037] **1-1. 크리스로이딘 G 비색 센서를 이용한 코발트 검출**
- [0038] 180mg의 크리스로이딘 G(Chrysoidine G, CG)를 100mL 물에 용해하고, 이중 증류수로 희석하여 최종 농도  $7 \times 10^{-5}\text{M}$ 로 만들었다. 그 후, 상기 크리스로이딘 G 수성 용액에 코발트 표준 용액을 가한 후, 3초 동안 부드럽게 진탕하였다. 반응 후, 육안으로 색 변화를 확인하고, Infinite® UV M200 분광계를 이용하여 UV-Vis. 스펙트럼을 측정하였다.
- [0039] **1-2. 비색 검출의 최적화**
- [0040] pH의 영향을 조사하기 위하여, pH 용액을 1N NaOH 또는 1N HCl로 조정하여 제조하였고, 용액의 pH를 SevenCompact™ pH/ion S220 미터기로 측정하였다. 또한 크리스로이딘 G의 초기 농도를 결정하기 위하여, 각각 초기 농도  $7 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $7 \times 10^{-5}\text{M}$ , 및  $7 \times 10^{-6}\text{M}$ 의 크리스로이딘 G 비색 센서를 제조하였다.
- [0041] **실험예 1. 크리스로이딘 G 비색 센서의 선택성 분석**
- [0042] 크리스로이딘 G(CG) 비색 센서의 검출 행동을 분석하기 위하여, 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 육안 비색 검사 및 UV-Vis. 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 코발트 이온에 대한 선택성 능력은 생리학적 및 환경적으로 적합한 코발트의 질산염을 이용하여 결정하였다. (a) 가시광선하에 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 CG 비색 센서의 색 변화 이미지, (b) 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 CG 비색 센서의 UV-Vis 흡수 스펙트럼, 및 (c) CG 비색 센서의 코발트 이온에 대한 선택성을 도 1에 나타내었다.
- [0043] 도 1(a)에 나타난 바와 같이, CG 비색 센서는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  및  $\text{Al}^{3+}$ 의 존재하에 어떠한 색 변화를 나타내지 않았다. 그러나,  $\text{Co}^{2+}$ 의 존재하에 황색에서 짙은 오렌지색으로 선택적으로 변색하였다.
- [0044] 도 1(b)에 나타난 바와 같이, CG 비색 센서의 UV-Vis. 스펙트럼은  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  및  $\text{Al}^{3+}$ 의 존재하에 거의 변화를 나타내지 않았다. 그러나,  $\text{Co}^{2+}$ 의 존재하에 UV-Vis. 스펙트럼의 강도 비율( $A_{460}/A_{380}$ )에서 큰 변화를 나타내었고, 그 결과, 황색에서 짙은 오렌지색으로의 색 변화가 관찰되었다.
- [0045] 도 1(c)에 나타난 바와 같이, CG 비색 센서는 공존하는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  및  $\text{Al}^{3+}$ 의 존재하에 오직 코발트 이온에 대해서만 높은 선택성을 나타내었다.
- [0046] 상기 결과는 CG 비색 센서가 다른 금속 이온들의 간섭없이 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )에 대해 우수한 선택성 및 민감성을 나타내며, 수성 상태에서 색 변화를 통해 육안으로 코발트를 검출할 수 있음을 나타낸다.
- [0047] **실험예 2. pH 및 크리스로이딘 G의 초기 농도에 따른 분석**
- [0048] 크리스로이딘 G(CG) 비색 센서를 이용하여 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ )를 검출하는 데 있어 pH 및 CG의 초기 농도의 영향을 알아보기 위해 다양한 pH 및 CG 초기 농도 범위에서 흡광도 변화를 측정하였다. 다양한 pH를 얻기 위해서 pH 용액을 1N NaOH 또는 1N HCl로 조정하였고, SevenCompact™ pH/ion S220 미터기로 pH를 측정하였다. 또한 CG 비색 센서의 초기 농도는  $7 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $7 \times 10^{-5}\text{M}$ , 및  $7 \times 10^{-6}\text{M}$ 로 조정하였다.

- [0049] UV-Vis 스펙트럼을 이용한, (a) 다양한 pH 범위(2~12) 및 (b) CG 비색 센서의 초기 농도에서 CG-Co<sup>2+</sup> 복합체의 색 변화를 도 2에 나타내었다.
- [0050] 도 2(a)에 나타난 바와 같이, CG-Co<sup>2+</sup> 복합체는 pH 6-8의 범위에서 색 변화를 발생시켰다. 그러나, pH 2, 4, 10, 및 12에서는 원색 색이 거의 그대로 유지되었다. 이 결과는 코발트 이온에 대한 CG 비색 센서의 색 변화가 pH 6-8의 최적 조건에서 육안으로 관찰될 수 있음을 나타낸다.
- [0051] 도 2(b)에 나타난 바와 같이, CG의 초기 농도가  $7 \times 10^{-5}$  M인 경우,  $7 \times 10^{-4}$  M 및  $7 \times 10^{-6}$  M에 비해, 황색에서 짙은 오렌지색으로의 현저한 색 변화를 나타내었다. 즉, CG의 초기 농도가 높은 경우 코발트 이온에 대한 민감도는 증가하나, 육안으로 인식할 수 있는 색 변화의 차이는 적었고, 또한, CG의 초기 농도가 너무 낮은 경우는 색 변화가 거의 발생하지 않았다.
- [0052] 상기 결과로부터 최적의 pH 범위는 6~8이며, CG의 초기 농도가  $7 \times 10^{-5}$  M인 경우 육안으로 색 변화를 인식할 수 있는 가장 효율적인 농도임을 알 수 있다.
- [0053] **실험예 3. CG-Co<sup>2+</sup> 복합체의 화학양론적 결합 분석**
- [0054] 크리스로이딘 G(CG) 비색 센서 및 코발트 이온간의 결합비를 결정하기 위하여 Job's 플롯을 얻었고, 이의 결과를 도 3에 나타내었다. 여기서, CG 비색 센서 및 코발트 이온(Co<sup>2+</sup>)의 총 농도를 10 μM로 일정하게 유지하였고, 코발트 이온(Co<sup>2+</sup>)의 농도를 계속적으로 변화시켰다 ( $X_m = ([Co^{2+}]/([Co^{2+}]+[CG]))$ ).
- [0055] 도 3에 나타난 바와 같이, 코발트 이온이 최대 50%의 몰 분율을 가질 때, UV-Vis. 흡수 비율( $A_{460}/A_{380}$ )에서 가장 큰 변화를 나타내었다.
- [0056] 상기 결과는 CG 비색 센서 및 코발트 이온이 복합체를 형성할 때 1:1의 결합비를 가진다는 것을 나타낸다.
- [0057] **실험예 4. CG-Co<sup>2+</sup> 복합체에 대한 응답 시간 모니터링 분석**
- [0058] 빠른 응답 시간은 실시간 모니터링하는 분석 장치에 있어서 가장 중요한 인자 중 하나이다. 이에 크리스로이딘 G(CG) 비색 센서 및 코발트 이온간의 실시간 이미징 실험을 수행하였다. 코발트의 존재하에 CG 비색 센서의 시간에 따른 색 변화 이미지를 도 4에 나타내었다. 여기서, 코발트의 농도는 5ppm이고, 스케일 바는 3cm이다.
- [0059] 도 4에 나타난 바와 같이, CG 비색 센서의 색 변화는 코발트 이온의 존재하에 수 초 내에 발생하였다. CG 비색 센서 용액에 5ppm 농도의 코발트 이온을 첨가한 경우, 단 3초 만에 황색에서 짙은 오렌지색으로 점차 변경되었다.
- [0060] 상기 결과는 본 발명의 CG 비색 센서가 단 3초 내에 빠르게 육안으로 코발트를 검출할 수 있음을 나타낸다.
- [0061] **실험예 5. 크리스로이딘 G 비색 센서에 대한 UV-Vis 적정 분석**
- [0062] 크리스로이딘 G(CG) 비색 센서의 코발트 이온에 대한 민감성을 평가하기 위해, 0.1~50 ppm의 상이한 코발트 농도에 대한 비색 적정 실험을 수행하였다. 연속적 농도의 코발트 존재에 따른 CG 비색 센서의 (a) UV-Vis. 흡수 변화, (b) UV-Vis. 흡수 강도 비율( $A_{460}/A_{380}$ ) 변화, 및 (c) UV-Vis. 흡수 강도 비율 대 코발트 농도간의 선형 플롯을 도 5에 나타내었다.
- [0063] 도 5(a)에 나타난 바와 같이, 코발트 이온의 농도가 점점 증가함에 따라 460nm의 피크는 점점 적색-전이하였고, 380nm의 피크는 점점 감소하였다. 또한, CG-Co<sup>2+</sup> 복합체가 형성됨에 따라 하나의 명확한 등흡수점이 410nm에서 나타났다. 상기 등흡수점은 복합체 및 비복합체간의 명확한 전환을 나타낸다.
- [0064] 도 5(b)에 나타난 바와 같이, 흡수 강도 비율( $A_{460}/A_{380}$ )은 코발트 이온의 농도가 0.4ppm에서 1.0ppm까지 증가할 때 선형 증가를 나타내었고, 코발트 이온의 농도가 5ppm일 때 포화되었다. 또한, 도 5(c)에 나타난 바와 같이, 다양한 코발트 농도에 대한 흡수 강도 비율( $A_{460}/A_{380}$ )은 선형 플롯( $R^2=0.97$ )으로 나타났다.
- [0065] 상기 결과는 본 발명의 CG 비색 센서가 코발트 농도에 대해 우수한 검출 한계율을 가지며 육안으로 색 변화를 통해 코발트 이온을 검출할 수 있음을 나타낸다.

[0066] **실험예 6. 크리소이딘 G 비색 센서에 대한 가역성 분석**

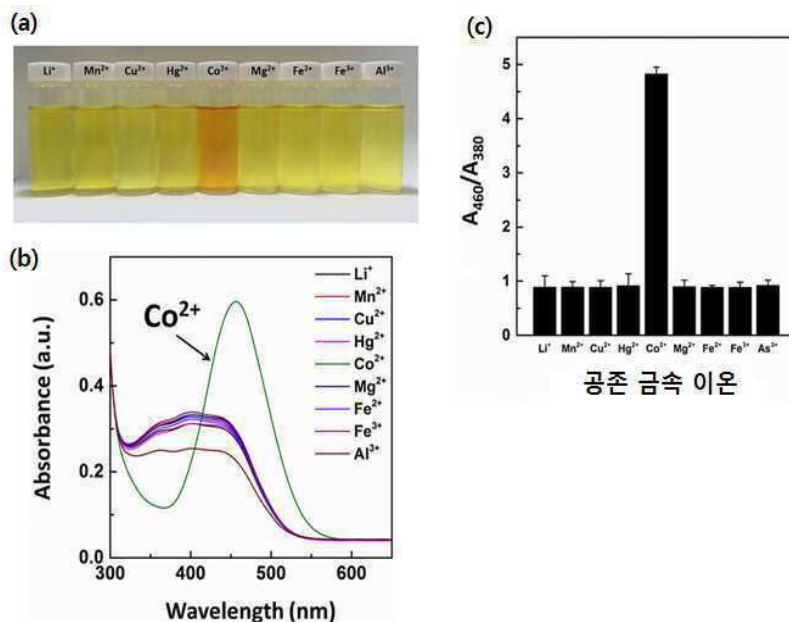
[0067] 현장에서 크리소이딘 G(CG) 비색 센서의 재사용성을 평가하기 위해, CG 비색 센서의 가역성을 평가하였다. 물에서 CG 비색 센서 및 코발트 이온 간의 친화성을 분자 수준에서 이해하기 위해, 코발트 이온을 검출한 CG 비색 센서를 NaOH와 같은 강력한 킬레이트제로 처리하였다. 구체적으로는 CG 비색 센서 수성 용액에 2ppm의 코발트 이온을 첨가하여 색 변화를 확인한 후, 이어서 1N NaOH를 첨가하였다. 그 후, 다시 1N HCl을 첨가하여 색 변화를 확인하였다. 상기 과정에 따른 (a) CG 비색 센서 및 코발트간의 가역성 이미지 및 (b) on-off의 단계적 스위치 동안 연속적으로 반복된 UV-Vis. 흡수 프로파일을 도 6에 나타내었다.

[0068] 도 6에 나타난 바와 같이, CG 비색 센서 수성 용액에 2ppm의 코발트 이온을 첨가하여 황색에서 짙은 오렌지색으로의 색 변화를 확인한 후, 이어서 1N NaOH를 첨가한 경우, 짙은 오렌지색에서 황색으로의 색 변화가 일어났다. 이 결과는 NaOH의 첨가로 인해, 안정한 코발트-NaOH 복합체가 형성되었기 때문이다. 이어서 1N HCl를 첨가한 경우, 다시 황색에서 짙은 오렌지색으로의 색 변화가 일어났다. 이러한 가역적인 색 변화는 계속적으로 반복되었다. 이와 같은 가역적 반응을 8회 반복한 경우에도 색 강도의 감소 없이 비색 지표자로서 역할을 충실히 수행함을 확인하였다.

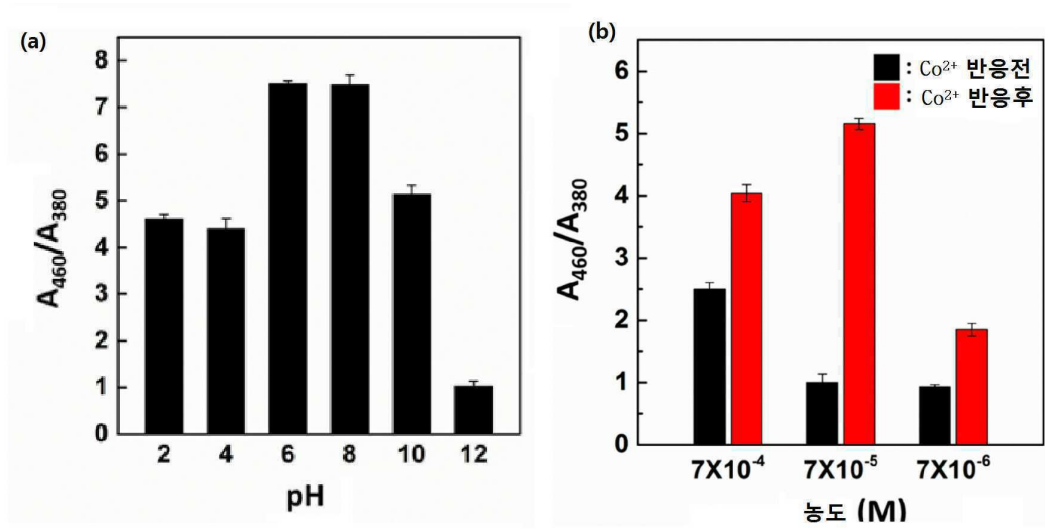
[0069] 상기 결과는 본 발명의 CG 비색 센서가 현장에서 즉시 재사용가능하며 on-off 흡수 강도 프로파일을 이용하여 분자 수준의 센싱 센서로 이용될 수 있음을 나타낸다.

**도면**

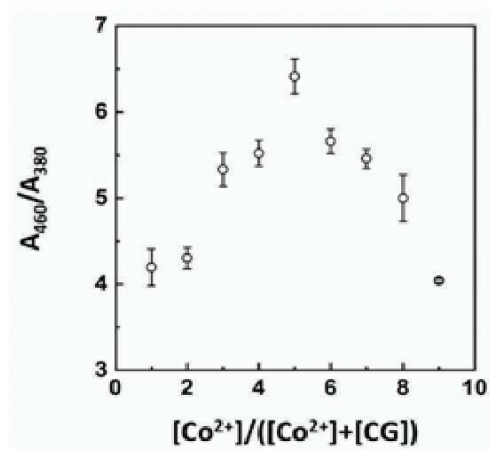
**도면1**



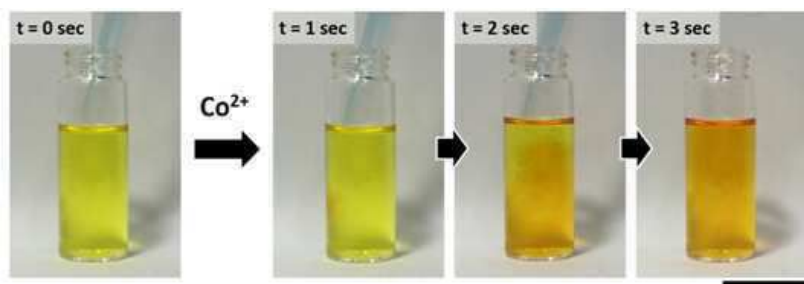
도면2



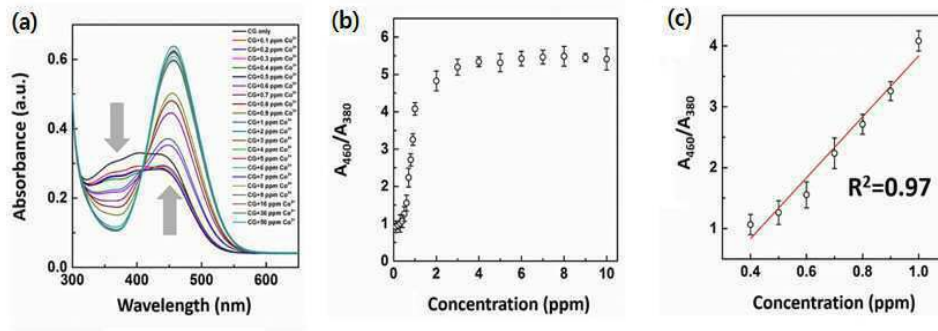
도면3



도면4



도면5



도면6

