



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0033544
(43) 공개일자 2017년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/22 (2006.01) C02F 1/42 (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 31/22 (2013.01)
C02F 1/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0131386
(22) 출원일자 2015년09월17일
심사청구일자 2015년09월17일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78 운암네오미아 611
동 2001호
김대근
광주광역시 광산구 월계로 195 1116호
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 금속 이온 검출 프로브 물질이 도입된 유무기 복합 알지네이트 비드의 제조방법 및 이를 이용한 금속 이온의 검출 및 제거방법

(57) 요약

본 발명은 금속 이온 검출 프로브 물질이 도입된 유무기 복합 알지네이트 비드의 제조방법 및 이를 이용한 금속 이온의 검출 및 제거방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 알지네이트 비드에 포함되어 있는 아조 염료로 인하여 수용액 속의 특정 이온의 검출 및 제거가 가능하고, TEOS와 가교결합 함으로써 수용액 속에서 아조염료의 용출을 방지하는 등 형태적으로 안정하여 우수한 금속 이온 검출용 화학센서, 프로브 등으로 활용할 수 있음이 확인되었다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08B 37/0084 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

G01N 21/78 (2013.01)

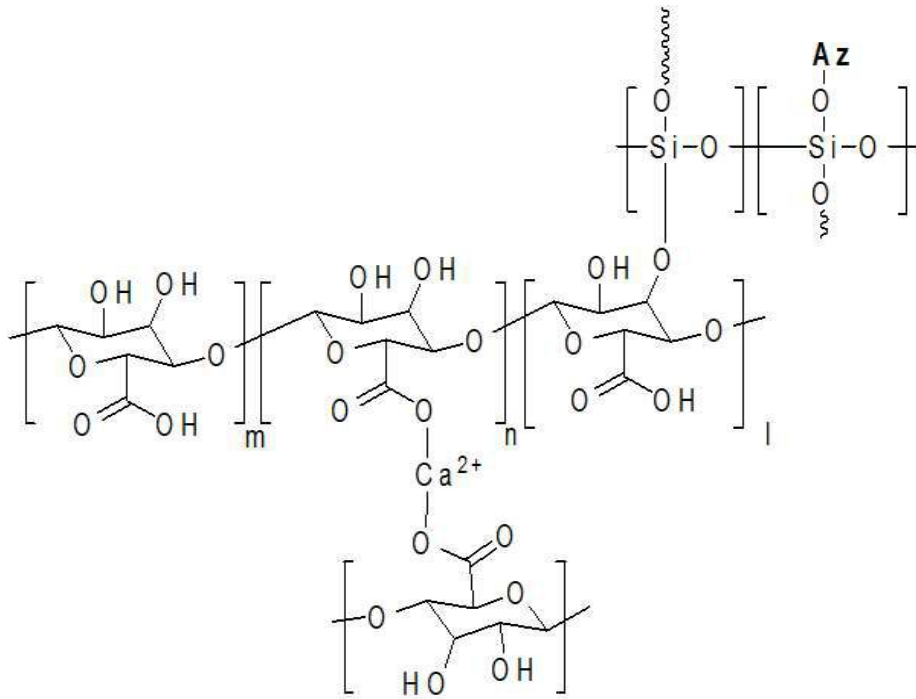
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 알지네이트 비드.

[화학식 1]

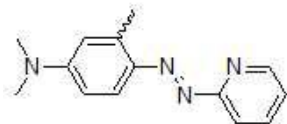


(상기 화학식 1에서 Az는 아조 염료이고, m+n+1은 소듐 알지네이트의 중합도이다.)

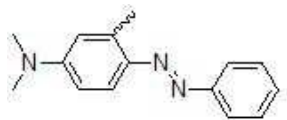
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아조 염료는 아래 화학식 2 내지 4로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 알지네이트 비드.

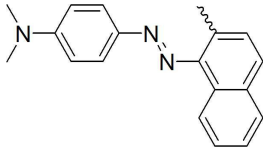
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알지네이트 비드는 직경이 50 내지 300 μm 이고, 구형인 알지네이트 비드.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알지네이트 비드는 수용액 속의 금속 이온의 검출 또는 제거 용도인 알지네이트 비드.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 이온은 코발트(cobalt) 이온인 알지네이트 비드.

청구항 6

하기 단계를 포함하는, 아조 염료를 포함하는 알지네이트 비드의 제조방법:

- 에탄올과 물의 혼합 용액에, 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS)를 첨가하는 단계;
- 상기 a) 단계의 TEOS가 첨가된 용액에 염산을 첨가한 후, 아조 염료 수용액을 첨가하는 단계;
- 상기 b) 단계의 아조 염료 수용액이 첨가된 용액에 알지네이트 용액을 첨가하는 단계; 및
- 상기 c) 단계의 알지네이트 용액이 첨가된 용액을 염화 칼슘(Calcium chloride; CaCl_2) 수용액에 적가하여 생성된 알지네이트 비드를 수득하는 단계.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 a) 단계의 혼합 용액은 에탄올과 물이 4:6 - 6:4의 부피비로 혼합된 것인 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 b) 단계의 아조염료는 5-다이메틸아미노-2-(2-피리딜아조)페놀(5-dimethylamino-2-(2-pyridylazo)phenol), 4-(다이메틸아미노)-2-하이드록시아조벤젠(4-(diethylamino)-2-hydroxyazobenzene) 및 1-(4-다이메틸아미노-페닐아조)-나프탈렌-2-올(1-(4-dimethylamino-phenylazo)-naphthalene-2-ol)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 제조방법.

청구항 9

하기 단계를 포함하는, 아조 염료를 포함하는 알지네이트 비드를 사용한 금속이온의 검출방법:

- 금속 이온을 함유하는 수용액에 아조 염료를 포함하는 알지네이트 비드를 분산시키는 단계;
- 상기 A) 단계의 알지네이트 비드를 분산시킨 수용액 내의 알지네이트 비드 색 변화를 육안으로 확인하는 단계;
- 상기 B) 단계의 육안으로 확인한 알지네이트 비드를 수용액으로부터 꺼내어 비드의 이미지를 얻는 단계; 및
- 상기 C) 단계에서 얻은 이미지를 사용하여 알지네이트 비드의 RGB 값을 측정하고, 측정한 값을 바탕으로 RGB% 값을 계산하는 단계.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 D) 단계의 RGB% 값은 아래 수학식 1 및 수학식 2를 사용하여 계산된 값인 검출방법.

[수학식 1]

$$y = \frac{R+B}{R+G+B}$$

(상기 수학식 1에서 y는 보라색, R은 적색, G는 녹색 및 B는 청색의 RGB 값을 나타낸다.)

[수학식 2]

$$RGB\% = \frac{y_{sample} - y_0}{y_{max} - y_0}$$

(상기 수학식 2에서 y_{sample} 은 금속 이온 흡착 후, y_0 은 금속 이온 흡착 전 알지네이트 비드의 y 값의 평균이고, y_{max} 는 금속 이온 흡착 후 가장 많이 변화된 알지네이트 비드의 y값을 나타낸다.)

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 B) 단계에서 알지네이트 비드의 색 변화가 확인되었을 경우, 수용액 내에 금속 이온이 존재하는 것으로 판단하는 검출방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 D) 단계에서 계산한 RGB% 값이 0% 초과일 경우 수용액 내에 금속 이온이 존재하는 것으로 판단하는 검출방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 이온 검출 프로브 물질이 도입된 유무기 복합 알지네이트 비드의 제조방법 및 이를 이용한 금속 이온의 검출 및 제거방법에 관한 것이다. 구체적으로, 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS)와 가교결합 됨으로써 형태적 안정성이 향상되었고, 금속 검출이 가능한 아조 염료를 포함하고 있어 수용액 속의 특정 금속 이온의 검출 및 제거가 가능한 알지네이트 비드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원자력 발전소에서 발생된 폐수에는 방사성 동위 원소, 계면 활성제, 현탁 물질, 용해성 물질 등을 포함하고 있다. 이러한 물질을 포함하고 있는 폐수는 환경오염을 야기 시키며 인체에 노출 되었을 때 생체에 큰 영향을 끼친다. 그렇기 때문에 이 오염물질의 농도를 검출하여 환경오염 및 인체에 영향을 최소화 할 수 있는 농도를 규정하고, 제거 및 분리할 수 있는 기술이 필요하다.

[0003] 이 오염물질 중, 강력한 핵분열 생성물과 부산물인 ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co 은 환경오염 문제에 있어 매우 중요하다. ^{90}Sr , ^{137}Cs 은 핵연료의 주 핵분열 생성물이기 때문에 이 원소들은 방사성으로 오염된 구역을 알 수 있다. 그에 반해서 ^{60}Co 은 핵연료로부터의 생성물은 아니지만 원자로의 스테인리스강에서 불순물로 존재한다. 이러한 원소들이 수용성 상태로 존재하고 있을 때 이를 제거하기 위한 공정이 연구되고 있다(H. Mimura *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 38, 872-878, 2001; A. D. Ebner *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1615-1623, 2001).

[0004] 상기와 같은 방사성 동위 원소들을 제거하기 위한 노력은 많이 시도되었다. 이를 해결하기 위한 공정에는 침전, 추출, 이온 교환, 흡착 등의 기술이 포함되어 있다. 이 중에서 이온 교환 기술은 배출된 폐수로부터 방사성 동위원소를 분리 및 제거하는 공정에 적용되었다(P. Sylvester *et al.*, *Sep. Sci. Technol.*, 34, 1981-1992, 1999; J. F. Walker *et al.*, *Sep. Sci. Technol.*, 34, 1167-1181, 1999; A. Dyer *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 9, 2481-2487, 1999; A. Nilchi *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, 65, 482-487, 2007; G. S. Murthy *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 260, 109-114, 2004).

- [0005] 아조 염료는 특정한 금속 이온과 배위결합을 형성하면 색 변화를 일으키는 것으로 알려져 있다. 아조 염료내 질소 원자는 발색단의 역할을 할 뿐만 아니라, 아조 염료가 금속이온과 배위 결합을 형성할 때 전자 주개 역할을 한다. 그러므로 아조 염료와 특정 금속 이온과 배위 결합을 형성하면 가시광선 영역에서 아조 염료의 흡수 파장은 쉽게 이동한다. 또한, 이를 통하여 아조 염료를 간단한 금속 이온 검출 프로브 물질로 이용할 수 있다(J. S. Kim *et al.*, *J. Org. Chem*, 67, 1372-1375, 2002; N. Y. Kim *et al.*, *J. Org. Chem*, 63, 2362-2364, 1998; D. Kim *et al.*, *Fiber. Polym*, 14, 1993-1998, 2013).
- [0006] 이온 교환을 통한 원소의 분리와 제거하기 위한 소재에는 친환경 소재인 소듐 알지네이트라는 천연 고분자 물질이 있다. 소듐 알지네이트는 알긴산의 소듐 염 형태이고, 카복실레이트 그룹을 반복 단위로 하는 천연 고분자이다. 이 소듐 알지네이트는 카복실레이트 그룹을 통하여 2가 양이온인 칼슘, 바륨 등의 이온을 통해 가교가 되며, 이러한 가교에 의한 수화젤이 되는 것을 이용하여 알지네이트 비드를 제조한다(S. Saha *et al.*, *Chem. Commun*, 48, 1659-1661, 2012; Y. Liu *et al.*, *Macromol. Res*, 22, 240-247, 2014; J. S. Lee *et al.*, *Chem. Mater*, 24, 2817-2822, 2012; S. H. Oh *et al.*, *Macromol. Res*, 21, 1263-1269, 2013). 이렇게 형성된 알지네이트 비드는 결합력이 더 강한 금속 이온과 이온교환 반응을 하는 특징이 있어 이온교환 비드로 사용할 수 있다. 하지만 이렇게 제조된 알지네이트 비드는 형태 안정성이 떨어지며 비드 안에 다른 물질을 도입하는 것이 어렵다.
- [0007] 이에 본 발명자들은 금속 이온을 통한 가교 이외에 TEOS와의 가교반응을 통하여 형태 안정성을 향상시키고, 수용액 내의 금속 이온 검출 능력이 우수한 알지네이트 비드를 개발하고자 실험을 거듭한 끝에 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 KR 10-2010-0012316 A
(특허문헌 0002) 한국공개특허 KR 10-2013-0090553 A

발명의 내용

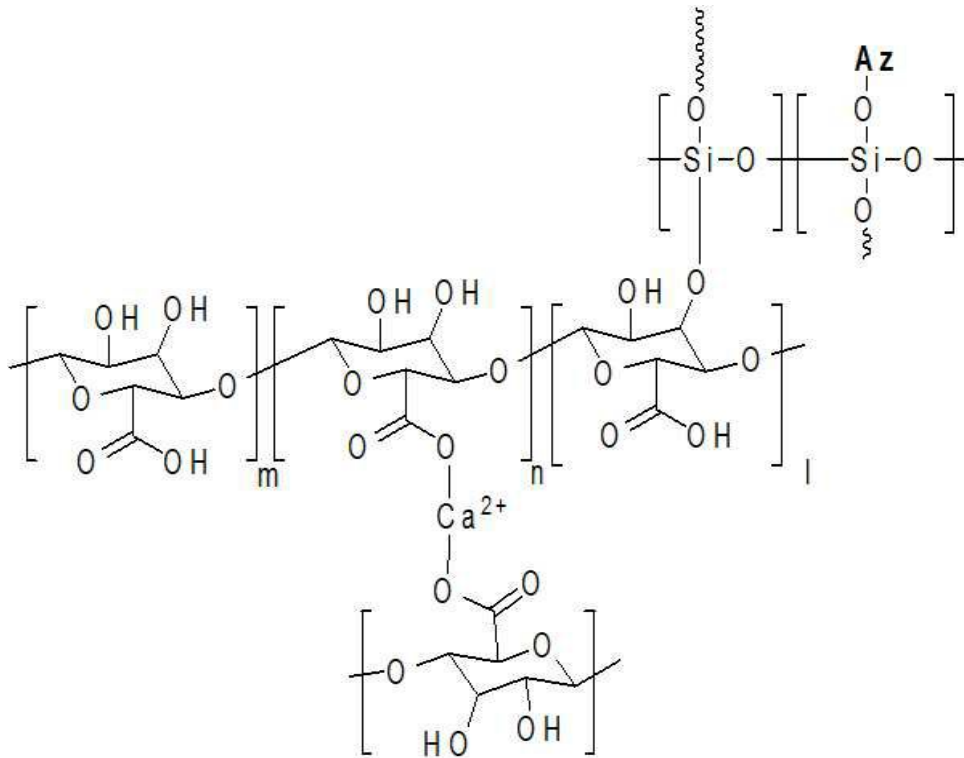
해결하려는 과제

- [0009] 따라서 본 발명은 형태적으로 안정하며 수용액 내 금속 이온에 대하여 우수한 검출 및 제거 효과를 갖는 프로브 물질이 도입된 유무기 복합 알지네이트 비드를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 금속 이온의 검출이 가능한 알지네이트 비드의 제조방법 및 이를 이용한 금속 이온의 검출 및 제거방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 알지네이트 비드를 제공한다.

화학식 1



[0012]

[0013]

상기 화학식 1에서 Az는 아조 염료이고, $m+n+l$ 은 소듐 알지네이트의 중합도를 나타내는 것이다. 상기 중합도는 고분자를 구성하는 반복된 단위체 또는 모노머(monomer)의 수를 의미하는 것으로, 일반적으로 중합도가 커지면 그 고분자 용액의 점도는 증가한다.

[0014]

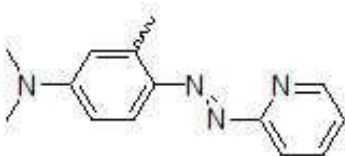
본 발명에 있어서, 상기 알지네이트는 인상재료 또는 갈조류에서 추출한 물질을 주재료로 하는 것을 의미하는 것으로, 인상재료로는 수용성인 나트륨 알지네이트와 트리에타놀아민 알지네이트가 주로 사용된다. 물과 연화하면 알지네이트 졸이 되고 구강 내에서 겔화하여 음형이 된다. 주로 치과 등의 의료용 석고 모형 제조에 사용되나, 고무, 실리콘과 같은 다른 인상재료에 비하여 약하고 정밀한 인상에는 적합하지 않다는 단점이 있다. 알지네이트는 반복 단위인 카복실레이트 그룹을 통하여 2가 양이온인 칼슘, 바륨 등의 이온을 통해 가교 결합을 하는데(S. Saha *et al.*, *Chem Commun*, 48, 1659-1661, 2014), 본 발명에서는 이러한 가교에 의한 수화젤이 되는 성질을 활용하여 알지네이트 비드를 제조하였다. 뿐만 아니라 TEOS를 추가로 가교 결합시켜 구조적으로 보다 안정화될 수 있도록 하였다.

[0015]

[0016]

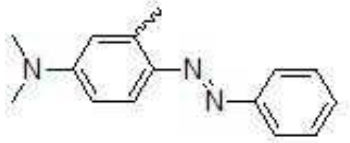
본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 아조 염료는 아래 화학식 2 내지 4로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

화학식 2



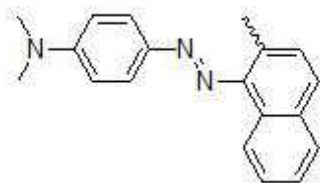
[0017]

화학식 3



[0018]

화학식 4



[0019]

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 아조 염료는 분자의 구조 중에 아조기(-N=N-)를 가진 염료의 총칭을 의미하는 것으로, 환원에 의해 아조기가 절단되어 탈색되므로 발염 및 탈색이 용이하다는 특징이 있다. 색상이 풍부하고 발색력이 뛰어나며 제도가 용이할 뿐만 아니라 가격이 저렴하여 염료, 산성 염료, 반응 염료, 분산 염료 등 각종 염료 또는 안료의 색소 모체로 널리 사용된다. 특히 아조 염료는 특정한 금속 이온과 배위결합을 형성하며 색 변화를 일으키는 것으로 알려져 있는데, 아조 염료가 금속 이온과 배위 결합을 형성할 때 가시광선 영역에서 아조 염료의 흡수 파장은 쉽게 이동하므로 이러한 성질을 활용하여 아조 염료를 금속 이온 검출 프로브 물질로 이용할 수 있다(S. Kim *et al.*, *J. Org. chem*, 67, 1372-1375, 2002).

[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 알지네이트 비드는 직경이 50 내지 300 μ m이고 구형일 수 있다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 구형(球形, globular shape)은 3차원 공간에서 한 정점에 일정 거리에 있는 점의 자취를 경계로 하는 입체를 나타내는 것으로, 한 정점에 대하여 거리가 일정한 구형 또는 일정하지 않은 타원구를 모두 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 알지네이트 비드는 수용액 속의 금속 이온의 검출 및 제거 용도일 수 있다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 금속 이온의 검출 및 제거는 아조 염료가 금속 이온과 배위 결합을 형성한다는 사실에 근거한 것이다(S. Kim *et al.*, *J. Org. chem*, 67, 1372-1375, 2002). 구체적으로, 아조 염료가 금속 이온과 배위 결합을 형성할 때 가시광선 영역에서 아조 염료의 흡수 파장은 쉽게 이동하므로, 본 발명에서는 이러한 성질을 활용하여 아조 염료를 금속 이온 검출 프로브 물질로서 알지네이트 비드에 포함되도록 하였다.

[0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수용액 속의 이온은 코발트(cobalt) 이온일 수 있으나 이에 한정하지 않는다. 원자력 발전소에서 발생된 폐수에는 금속 이온을 포함하는 여러 오염 물질이 함유되어 있는데, 이중 ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co 등은 환경오염 문제에 주요한 영향을 미치므로 이러한 원소들이 수용성 상태로 존재하고 있을 때 이를 제거하기 위한 공정이 요구되어 왔다. 이에 본 발명의 발명자들은, 수용액 내의 유해 금속 이온을 보다 쉽게 검출할 수 있는 물질을 제조하고자 본 발명을 완성하였다.

[0026] 또한, 본 발명은 a) 에탄올과 물의 혼합 용액에, 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS)를 첨가하는 단계; b) 상기 a) 단계의 TEOS가 첨가된 용액에 염산을 첨가한 후, 아조 염료 수용액을 첨가하는 단계; c) 상기 b) 단계의 아조 염료 수용액이 첨가된 용액에 알지네이트 용액을 첨가하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 알지네이트 용액이 첨가된 용액을 염화 칼슘(Calcium chloride; CaCl₂) 수용액에 적가하여 생성된 알지네이트 비드를 수득하는 단계를 포함하는 아조염료를 포함하는 알지네이트 비드의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 혼합 용액은 에탄올과 물이 4:6 - 6:4의 부피비로 혼합된 것일 수 있다.

- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 a) 단계의 TEOS는 에탄올과 물의 혼합용액 부피에 대하여 70-90 부피%로 첨가한 후 교반하는 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계의 아조염료는 5-다이메틸아미노-2-(2-피리딜아조)페놀(5-dimethylamino-2-(2-pyridylazo)phenol), 4-(다이메틸아미노)-2-하이드록시아조벤젠(4-(diethylamino)-2-hydroxyazobenzene) 및 1-(4-다이메틸아미노-페닐아조)-나프탈렌-2-올(1-(4-dimethylamino-phenylazo)-naphthalene-2-ol)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 b) 단계의 염산은 0.05-0.15 M의 염산을 상기 a) 단계의 TEOS를 첨가한 용액의 부피에 대하여 5-15 부피%로 첨가하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 b) 단계의 아조염료 수용액의 첨가는 1.0-2.0mM 농도의 아조염료 수용액을, 상기 a) 단계의 TEOS를 포함하는 용액 부피에 대하여 95-105부피%로 첨가하는 것일 수 있으며, 이후 아조염료 수용액이 첨가된 용액을 50-70℃에서 교반하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 c) 단계의 알지네이트 용액은 물에 알지네이트 분말을 첨가하여 혼합하여 제조한 것으로, 알지네이트 분말의 제조사에서 요구하는 혼수비(Water/Powder; W/P)에 따라 혼합한다. 혼합 속도는 220-240rpm(revolution per minute)일 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 d) 단계의 적가는 액체 시료를 한방울씩 떨어뜨려 다른 시료에 첨가하는 것을 의미하는 것으로, 시료의 염기 또는 산의 농도를 측정하기 위한 경우에는 적정이라고도 한다. 본 발명에서는 염화칼슘 수용액에 상기 c) 단계까지 제조한 용액을 한방울씩 떨어뜨려 알지네이트 비드를 제조한 것으로, 떨어뜨린 용액과 염화칼슘 수용액의 부피비는 1:50 내지 5:50일 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명은 A) 금속 이온을 함유하는 수용액에 아조 염료를 포함하는 알지네이트 비드를 분산시키는 단계; B) 상기 A) 단계의 알지네이트 비드를 분산시킨 수용액 내의 알지네이트 비드 색 변화를 육안으로 확인하는 단계; C) 상기 B) 단계의 육안으로 확인한 알지네이트 비드를 수용액으로부터 꺼내어 스캔 이미지를 얻는 단계; 및 D) 상기 C) 단계에서 얻은 스캔이미지를 사용하여 알지네이트 비드의 RGB 값을 측정하고, 측정한 값을 바탕으로 RGB% 값을 계산하는 단계를 포함하는 아조 염료를 포함하는 알지네이트 비드를 사용한 금속이온의 검출방법을 제공한다.
- [0035] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 B) 단계에서 알지네이트 비드의 수용액 내 분산 전후 색 변화가 확인되었을 경우, 수용액 내에 금속 이온이 존재하는 것으로 판단할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 B) 단계의 알지네이트 비드의 색 변화 확인은 금속 이온을 함유하는 수용액에 알지네이트 비드를 분산시킨 후 1-3시간 후에 이루어질 수 있다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 C) 단계의 비드의 이미지는 스캐너를 이용하여 얻은 스캔 이미지일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 비드의 색을 확인할 수 있는 이미지를 모두 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 D) 단계의 RGB% 값은 아래 수학적 1 및 수학적 2를 사용하여 계산된 값일 수 있다.

수학적 1

$$y = \frac{R+B}{R+G+B}$$

[0039]

[0040] 상기 수학적 1에서 y는 보라색, R은 적색, G는 녹색 및 B는 청색의 RGB 값을 나타낸다.

수학식 2

$$RGB\% = \frac{y_{sample} - y_0}{y_{max} - y_0}$$

[0041]

[0042]

상기 수학식 2에서 y_{sample} 은 금속 이온 흡착 후, y_0 은 금속 이온 흡착 전 알지네이트 비드의 y 값의 평균이고, y_{max} 는 금속 이온 흡착 후 가장 많이 변화된 알지네이트 비드의 y값을 나타낸다.

[0043]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 D) 단계에서 계산한 RGB% 값이 0% 초과일 경우 수용액 내에 금속 이온이 존재하는 것으로 판단할 수 있다.

발명의 효과

[0044]

본 발명에 따르면 알지네이트 비드에 포함되어 있는 아조 염료로 인하여 수용액 속의 특정 이온의 검출 및 제거가 가능하고, TEOS와 가교결합 함으로써 수용액 속에서 아조염료의 용출을 방지하는 등 형태적으로 안정하여 우수한 금속 이온 검출용 화학센서, 프로브 등으로 활용할 수 있음이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

[0045]

도 1은 코발트 이온 농도에 따른 알지네이트 비드의 색을 나타내는 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046]

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.

[0047]

<제조예> 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 제조

[0048]

1. 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 제조 1

[0049]

TEOS 0.88 mL (3.94 mmol), 에탄올 0.64 mL, 물 0.44 mL를 바이알에 넣고 1시간 동안 교반하였다. 0.1 M 염산 0.18 mL를 TEOS 혼합 용액에 첨가한 뒤, 1.41 mM의 5-다이메틸아미노-2-(2-피리딜아조)페놀(5-dimethylamino-2-(2-pyridylazo)phenol) 수용액 2 mL를 첨가하고 60 °C에서 1시간 동안 교반한 후, 3 wt% 알지네이트 용액 5.5 mL를 첨가하였다. 60 °C에서 6시간 교반한 뒤 1 mL의 용액을 1.5 wt% CaCl_2 수용액 25 mL에 한 방울씩 떨어뜨려 TEOS와 염료가 반응된 알지네이트 비드를 제조하였다. 제조한 비드는 증류수로 2~3번 세척하였다. 제조된 비드의 FT-IR(cm^{-1}) 측정 결과는 1613 (C=O), 1433 (C-H), 1110 (Si-O-Si), 966 ($\text{sp}^2\text{C-H}$)이다.

[0050]

2. 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 제조 2

[0051]

TEOS 0.88 mL (3.94 mmol), 에탄올 0.64 mL, 물 0.44 mL를 바이알에 넣고 1시간 동안 교반하였다. 0.1 M 염산 0.18 mL를 TEOS 혼합 용액에 첨가한 뒤, 1.41 mM의 4-(다이메틸아미노)-2-하이드록시아조벤젠(4-(diethylamino)-2-hydroxyazobenzene) 수용액 2 mL를 첨가하고 60°C에서 1시간 동안 교반한 후, 3 wt% 알지네이트 용액 5.5 mL를 첨가하였다. 60°C에서 6시간 교반한 뒤 1 mL의 용액을 1.5 wt% CaCl_2 수용액 25 mL에 한 방울씩 떨어뜨려 TEOS와 염료가 반응된 알지네이트 비드를 제조했다. 제조한 비드는 증류수로 2~3번 세척하였다. 제조된 비드의 FT-IR(cm^{-1}) 측정 결과는 1613 (C=O), 1433 (C-H), 1110 (Si-O-Si), 966 ($\text{sp}^2\text{C-H}$)이다.

[0052]

3. 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 제조 3

[0053]

TEOS 0.88 mL (3.94 mmol), 에탄올 0.64 mL, 물 0.44 mL를 바이알에 넣고 1시간 동안 교반했다. 0.1 M 염산 0.18 mL를 TEOS 혼합 용액에 첨가한 뒤, 1.41 mM의 1-(4-다이메틸아미노-페닐아조)-나프탈렌-2-올(1-(4-dimethylamino-phenylazo)-naphthalene-2-ol) 수용액 2 mL를 첨가하고 60°C에서 1시간 동안 교반한 후, 3 wt% 알지네이트 용액 5.5 mL를 첨가하였다. 60°C에서 6시간 교반한 뒤 1 mL의 용액을 1.5 wt% CaCl_2 수용액 25 mL에 한 방울씩 떨어뜨려 TEOS와 염료가 반응한 알지네이트 비드를 제조하였다. 제조한 비드는 증류수로 2~3번 세척

하였다. 제조한 비드의 FT-IR(cm^{-1}) 측정 결과는 1613 (C=O), 1433 (C-H), 1110 (Si-O-Si), 966 (sp^2 C-H)이다.

[0054] <실시예> 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 금속 이온 제거 및 감지 효과 확인

[0055] 1. 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 코발트 이온 제거 효과 확인

[0056] 상기 제조예에 따라 제조된 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 코발트 이온 흡착에 의한 제거효과를 확인하기 위하여, 10, 50, 100 ppb 코발트 이온 수용액 25 mL에 상기 유무기 복합 알지네이트 비드를 분산시키고 2시간 후, 상층액 5 mL를 채취하여 코발트 이온의 잔여량을 유도 결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 측정하였다.

[0057] 그 결과, 10 ppb 코발트 이온 수용액은 7.11 ppb (71.11%), 50 ppb 코발트 이온 수용액은 32.79 ppb (65.57%), 100 ppb 코발트 이온 수용액은 60.43 ppb (60.43%)가 제거된 것으로 확인하였다.

[0058] 2. 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 코발트 이온 감지 효과 확인

[0059] 상기 제조예에 따라 제조된 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드의 코발트 이온 흡착에 의한 감지 효과를 확인하기 위하여 다음과 같은 과정을 실시하였다.

[0060] 우선, 10, 50, 100 ppb 코발트 이온 수용액 25 mL에 상기 유무기 복합 알지네이트 비드를 분산시킨 다음 흔들어 주었다. 2시간 후 비드의 색변화를 관찰한 결과, 비드의 색은 주황색에서 보라색으로 변화하였다. 다음으로 비드를 꺼내어 스캐너를 사용하여 이미지를 얻었고, 얻은 이미지를 어도비 포토샵 프로그램을 사용하여 RGB값을 확인하였다. 확인한 RGB값을 이용하여 비드의 RGB%는 아래 수학적 1 및 2에 따라 계산하였다.

[0061] [수학적 1]

$$y = \frac{R+B}{R+G+B}$$

[0062] 상기 식에서 y는 보라색의 값, R, G, B는 각각 비드의 적색, 녹색, 청색의 값을 나타낸다.

[0063] [수학적 2]

$$RGB\% = \frac{y_{\text{sample}} - y_0}{y_{\text{max}} - y_0}$$

[0064] 상기 식에서 y_{sample} 은 코발트 이온 흡착 후 비드의 y 값의 평균, y_0 는 코발트 이온 흡착 전, 비드의 y 값의 평균이고, y_{max} 는 코발트 이온 흡착 후, 가장 많이 변한 비드의 y값이다.

[0065] 그 결과, 코발트를 흡착한 비드의 RGB%는 0 %에서 모두 증가하였다. 코발트 이온의 농도가 10 ppb일 때, 13.41%, 50 ppb일 때, 71.61%이고, 100 ppb일 때, 100%로 나타났다. 즉, 흡착한 코발트 이온의 양의 증가에 따라 RGB%도 증가하는 것을 확인하였다.

[0066] <비교예> 다른 금속 이온에 대한 감지 효과 확인

[0067] 코발트 이온 검출의 선택성을 확인하기 위하여 코발트 이온과 같이 원자력 발전소에서 배출되는 폐수에서 발생 가능한 방사성 동위원소인 세슘과 스트론튬을 사용하여 상기 실시예의 실험을 반복하였다.

[0068] 1. 세슘 이온 감지 효과 확인

[0069] 우선, 10, 50, 100 ppb 세슘 이온 수용액 25 mL에 상기 제조예에 따라 제조된 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드를 분산시킨 다음 흔들어 주었다. 2시간 후 비드의 색 변화를 관찰한 결과, 비드의 색은 주황색에서 변화하지 않았다. 다음으로 비드를 꺼내어 스캐너를 사용하여 스캔 이미지를 얻었고, 얻은 스캔 이미지를 어도비 포토샵 프로그램을 사용하여 RGB 값을 확인하였다. 확인한 RGB 값을 이용하여 상기 실시예 2의 수학적 1 및 2에 따라 계산하였다.

[0070] 그 결과, 세슘을 흡착한 비드의 RGB%는 세슘 이온의 농도가 10 ppb일 때 0.41 %이고, 50 ppb일 때 1.25 %이며,

100 ppb일 때 1.53 %로 큰 변화가 없었다. 즉, 상기 제조예에 따라 제조된 알지네이트 비드는 세슘 이온에는 선택성이 없는 것으로 나타났다.

[0073] 2. 스트론튬 이온 감지 효과 확인

[0074] 다음으로 스트론튬에 대한 선택성을 확인하기 위하여 10, 50, 100 ppb 스트론튬 이온 수용액 25 mL에 상기 제조예에 따라 제조된 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드를 분산시킨 다음 흔들여 주었다. 2시간 후 비드의 색 변화를 관찰한 결과, 비드의 색은 주황색에서 변화하지 않았다. 다음으로 비드를 꺼내어 스캐너를 사용하여 스캔 이미지를 얻었고, 얻은 스캔 이미지를 어도비 포토샵 프로그램을 사용하여 RGB 값을 확인하였다. 확인한 RGB 값을 이용하여 상기 실시예 2의 수학적 1 및 2에 따라 계산하였다.

[0075] 그 결과, 스트론튬을 흡착한 비드의 RGB%는 스트론튬 이온의 농도가 10 ppb일 때 0.41%이고, 50 ppb일 때 1.25%이며, 100 ppb일 때 1.53%로 큰 변화가 없었다. 즉, 상기 제조예에 따라 제조된 알지네이트 비드는 스트론튬 이온에는 선택성이 없는 것으로 나타났다.

[0076] 즉, 본 발명에 따라 제조된 아조 염료를 포함하는 유무기 복합 알지네이트 비드는 수용액 속의 금속 이온의 검출이 가능함을 확인하였다. 즉, 본 발명에 따라 검출 및 제거하고자 하는 이온과 상호작용하는 염료를 사용하여 알지네이트 비드를 제조할 경우, 수용액 속의 금속 이온의 존재와 농도에 따라 색의 변화가 나타나는 금속 이온 선택적인 화학센서 및 제거제로 활용할 수 있을 것이다.

[0077] 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

