

중금속 검지를 위한 디티존 기능화된 폴리스티렌 제조

신현호 · 김영훈[†]

광운대학교 화학공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
(2014년 6월 30일 접수, 2014년 7월 24일 수정본 접수, 2014년 8월 2일 채택)

Preparation of Dithizone Functionalized Polystyrene for Detecting Heavy Metal Ion

Hyeon Ho Shin and Younghun Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea
(Received 30 June 2014; Received in revised form 24 July 2014; accepted 2 August 2014)

요 약

색센서는 액상 내 존재하는 특정 물질에 대하여 선택적인 색상변화를 통하여 대상물질을 검지할 수 있다. 기존 유기염료를 이용한 색센서는 단일종의 중금속 이온만을 검지한다는 단점이 있지만, 디티존(dithizone, DTZ)은 최소 5개 이상의 중금속 이온을 서로 다른 색상 변화로 검지해 낼 수 있다는 장점이 있다. 즉 다중검지용 색센서 물질로 사용할 수 있다. 그러나 디티존은 액상에서 주로 사용되어서 종이나 분말형태로 제조된 사례가 없어서 활용범위가 제한적이다. 이에 본 연구에서는 폴리스티렌(polystyrene, PS)과 디티존을 결합시켜 DTZ/PS 펠렛을 제조하여 10가지 중금속 이온에 대한 선택적인 색상변화를 관찰하였다. 제조한 DTZ/PS 펠렛에 대하여 10 ppm의 중금속 이온의 노출 결과, 수은과 코발트가 뚜렷한 색상 변화를 보였으며 선택적인 중금속 이온 검지에 활용할 수 있음을 확인하였다.

Abstract – Colorimetric sensors were usually used to detect specific metal ions using selective color change of solutions. While almost organic dye in colorimetric sensors detected single molecule, dithizone (DTZ) solution could be separately detected above 5 kinds of heavy metal ions by the change of clear color. Namely, DTZ could be used as multi-colorimetric sensors. However, DTZ was generally used as aqueous type and paper/pellet-type DTZ was not reported yet. Therefore, in this work, polystyrene (PS) was prepared to composite with DTZ and then DTZ/PS pellet was obtained, which was used to selectively detect 10 kinds of heavy metal ions. When 10 ppm of Hg and Co ions was exposed in DTZ/PS pellets, clear color change was revealed. It is noted that DTZ/PS pellet could be used in detecting of heavy metal ion as dry type.

Key words: Colorimetric Sensor, Color Change, Heavy Metal Ion, Polystyrene Bead

1. 서 론

하폐수 처리시에 잔존하는 중금속 이온의 환경노출에 관한 문제는 여전히 환경현안으로 자리잡고 있다. 중금속 이온의 제거를 위한 방법은 전기응집, 흡착 및 흡수법 등 다양한 방법이 있으며, 현재 실제 하폐수처리장에서 적용하고 있다. 음용수에 대한 수질 문제도 생수 공급이 본격화 되면서 관심이 높아지고 있으며, 음용수내 존재하는 극미량의 다양한 중금속 이온의 검지에도 관심이 모아지고 있다. 중금속 이온을 검출할 수 있는 방법으로는 ICP, AA를 이용한 정량분석도 있지만, 현장에서 바로 검지가 가능한 색센서를 이용하는 방법

이 있다.

색센서는 대상물질 검지시에 색상이 변하는 것으로 대상물질을 감지하는 기술로, colorimetric sensor, optoelectronic nose, chromogenic sensor 등 다양하게 알려져 있다[1-3]. 용액의 pH를 확인할 수 있는 리트머스 종이가 가장 대표적인 색센서라고 할 수 있다. 또다른 일반화된 색센서로는 임신체외진단테스터기가 있다. 임신후 7일 이후에 여성 호르몬 중 융모성선자극호르몬(human chorionic gonadotropin)의 급격한 배출 증가로 자가 임신테스트가 가능하게 된다[4]. 임신진단 시에는 금나노입자의 색상변화를 관찰하게 된다. 나노입자의 응집에 따른 외형적 입자크기 증가는 광학적 색상변화를 야기하고, 이를 통해 육안(naked eye)으로 현장에서 실시간으로 정보를 제공하는 장점을 지니고 있다. 유기염료를 이용하는 경우는, 분자간 상호작용력인 수소결합부터 반데르발스 인력까지 다양하게 작용한다[5]. 이 중에서 분자인식 기능성 선택적 센싱을 위해서는 강한 분자상호작용력을 선호하게 된다. 따라서 루이스(Lewis, H⁺ 제공여부), 브론스테

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: koreal@kw.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

드(Brönsted, 전자 제공여부) 산-염기 반응을 일으킬 수 있는 염료가 사용하게 된다.

색센서에 사용되는 나노입자나 유기염료의 경우, 대부분 한가지 물질에 한가지 색상 변화만을 보이기 때문에 다중 색센서로 활용 가능성이 낮은 것이 사실이다. 그러나 디티존(dithizone, DTZ)이라는 유기염료는 용액상에서 다중 중금속 이온 검지가 가능한 것으로 알려져 있다. 즉 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 등을 검지 대상으로 하고 있다. 디티존은 diphenylthiocarbazone으로 1925년 Helmut Fischer에 의해 개발되었으며, 그 이후 다양한 연구 그룹에 의해 여러 중금속 검지 시약으로 사용되어 왔다[6]. 특이하게도 해당 물질은 특정 중금속과 결합하면 색깔이 명확하게 변하여, 특정 중금속의 존재 여부를 명확히 구분 가능하다는 장점이 있다. Zn^{2+} 의 경우는 자주색, Cu^{2+} 는 갈색, Hg^{2+} 은 노란색의 색상 차이를 보여서 명확한 정성분석이 가능하다[7,8]. 기존 환경색센서는 단 한가지의 대상물질에 대해서만 반응을 나타내어 색센서 키트를 여러개를 만들어야하는 단점이 있었지만, 해당 제품은 최소 5개의 중금속을 검지할 수 있다는 장점이 있다.

그러나 해당 유기염료는 액상에서만 색변화를 유발하는 것으로 리트머스처럼 중이나 검지용 펠렛 형태로는 제조된 사례가 극히 드물다. 분말형태로 제조되었다고 하더라도 색상변화를 관찰했다는 결과는 보고되지 않았다[9-11]. 따라서 본 연구에서는 디티존을 함유한 폴리스티렌(polystyrene, PS) 비드를 제조한 다음, 펠렛 형태로 제조하여 건조상에서 중금속 이온과 반응하여 색상 변화가 발생하는지를 관찰하였다. 이를 통해 중금속 이온 검지를 위한 디티존의 활용범위를 확장시키고자 하였다.

2. 실험

2-1. DTZ/PS 펠렛 제조

분말형태의 지지체에 디티존을 담지시키고자 PS 비드를 제조하였다. 일반적으로 알려져 있는 유화제를 사용하지 않는 에멀전 중합법(emulsifier-free emulsion polymerization)을 사용하였다[12]. 700 mL의 물에 스티렌 단량체(styrene monomer) 54 mL를 혼합한 다음, 0.65 g의 개시제로 과황화칼륨(potassium persulfate)을 투입하였다. 그리고 가교제로는 20 mL의 디비닐벤젠(divinylbenzene)을 사용하였다. 시료를 모두 혼합한 다음 75 °C에서 2일간 550 rpm으로 교반시켰다. 어느정도 반응이 진행되면 백색의 PS 비드 용액이 제조되며, 2일차에 0.1 g의 디티존과 20 mL의 에탄올을 첨가하여 4시간 동안 추가 교반을 실시하였다. 용액은 옅은 초록색을 띄게 되며, 이를 건조시켜서 분말형태로 얻어냈다. 이후 압착기를 이용하여 직경 1 cm 정도의 펠렛을 제조하였다. 실험에 관한 전반적인 과정은 Fig. 1과 같이 나타내었다. DTZ/PS 용액은 빛과 공기에 노출이 되면 지속적으로 발색되는 현상이 발생하므로, 분말을 건조할 때는 암실에서 60 °C로 하루 동안 건조하는 것이 바람직하다. 제조한 분말은 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy, SNE-3000M, SEC)을 이용하여 분석하였다. UV 흡광도는 UV-vis 분광기(UV-1800, Shimadzu)를 이용하였다.

2-2. DTZ/PS 펠렛을 이용한 중금속 이온 검지

DTZ/PS 펠렛을 이용한 다양한 중금속 이온에 대한 검지 여부를 확인하고자 하였다. 이를 위하여 Zn, Pb, Cu, Cd, Hg, Au, Ag, Cr,

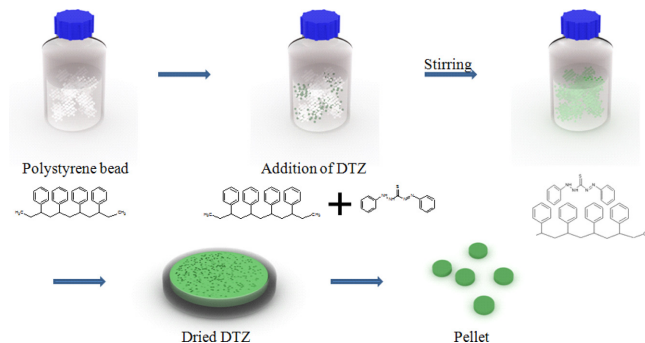


Fig. 1. Preparation of DTZ/PS pellet.

Fe, Co 등의 이온을 10 ppm씩 제조하였고, 1 mL 정도를 펠렛에 떨어뜨려 펠렛의 색상 변화를 관찰하였다. 이때 DTZ/PS 펠렛은 대부분이 벤젠으로 구성되어 있으므로 소량의 에탄올을 함께 주입하여 투과성을 높여야 한다. 해당 실험은 DTZ/PS 펠렛이 색센서로 활용 가능한지를 평가하기 위한 모의실험으로 다양한 농도에서는 실험을 수행하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

자성입자에 디티존을 결합하여 환경시료 중 존재하는 잔류 중금속 이온을 검출에 적용한 사례가 있다[8]. 여기서는 색상 변화를 관찰한 것이 아니라, 중금속 이온과 친화력이 있는 기능기를 흡착용으로 사용한 것이다. 즉 디티존에는 말캡토 그룹(SH)과 아민 그룹(NH)이 존재하기 때문에 다양한 중금속 이온과 반응하여 황과 직접 결합(S-O-M-O-S-)을 하거나 2~3개의 아민 그룹과 복합체(complex)를 형성하여 색상 변화를 유발한다. 실리카에 디티존을 담지시킨 사례에서는 실리카 표면에 아민 기능기나 말캡토 그룹이 공유결합을 하여, 기능기를 일부 손실시키고 있어서 특정 중금속 이온의 흡착은 가능하지만 색변화는 관찰되지 않았다[10,11].

유기염료상에서는 디티존의 황(S)과 이중결합의 질소(N=N)가 동시에 중금속 이온과의 결합에 참여하는 것으로 알려져 있다[7]. 산성 조건에서 디티존은 ML_2 형태의 복합체를 형성하고, 염기조건에서는 M_2L 형태의 복합체를 형성한다[9]. ML_2 는 중금속 이온(M) 1개와 디티존 리간드(L) 2개가 결합하는 형태를 취하며(Fig. 2), M_2L 은 디티존 리간드 1개의 황과 2개의 질소가 2개의 중금속 이온과 결합하는 형태를 갖는다. 실제로 Fig. 3에서 보인 것과 같이 디티존은 용액내에서 초록색을 보이지만, 다양한 중금속 이온과 결합하였을 때 보라색(Zn, Pb), 자주색(Cu), 주황색(Cd, Ag), 노랑색(Fe), 분홍색(Hg), 파랑색(Cr, Co) 등 다양한 색상 변화를 보인다. 이러한 다양한 색상 변화는 중금속 이온과 디티존 리간드가 1~2개 복합적으로 결합하면서 용액내의 복합체의 흡광도 변화를 야기시켰기 때문이라고 보고 있다. 다양한 중금속 이온에 대한 다중 색검지가 가능하여 용액 기반 색센서로 활용하기에는 좋지만, 디티존 담지된 필터페이퍼나 펠렛 형태로는 제조된 바가 없어서 색센서로의 활용 영역을 확장시킬 필요가 있다.

PS 비드는 150~200 nm의 균일한 크기를 나타내며, 에멀전 공중합법으로 쉽게 제조할 수 있었다. Fig. 4의 SEM 사진과 같이 디티존이 결합되기 전이나 후에서 크기 변화는 발생하지 않았으며, 분말 형태로 제조되어 응집된 형태를 보이고 있다. 디티존이 없는 PS 비

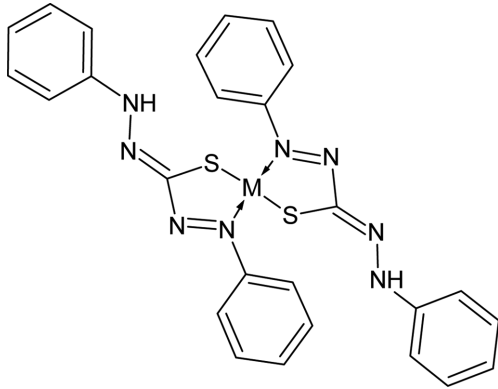


Fig. 2. Structures of heavy metal ion complexes with dithizone in acidic conditions.

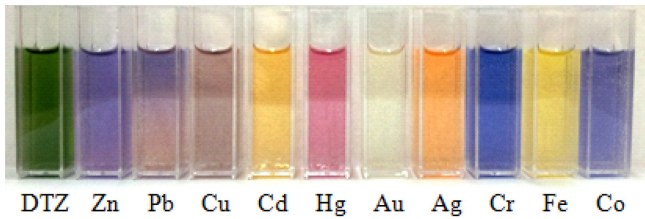


Fig. 3. Color change of complex between dithizone and heavy metal ions.

드는 백색을 보이지만, 디티존과 결합한 DTZ/PS 분말은 옅은 초록색을 나타낸다. PS 비드는 디티존과 결합할만한 기능이 존재하지 않고 탄소까지 벤젠고리만이 존재한다. 따라서 디티존과 PS 비드가 공유결합에 의한 가교는 형성하지 않는다. 디티존과 PS 비드가 지니고 있는 벤젠끼리의 구조적 결합(빈 공간에 상호 교차)하는 짝지긴 형태로 존재하게 된다. 즉 화합물 형태가 아닌 혼합물 형태로 DTZ/PS가 제조된다.

제조한 DTZ/PS 펠렛에 준비한 중금속 이온을 떨어뜨려 색상변화 관찰을 실시하였다. 제조한 10 ppm의 중금속 이온 용액은 거의 투명한 색상을 보이기 때문에 용액 자체색상에 의한 색침착으로 인한 펠렛의 색상변화가 나타나지는 않는다고 보았다. UV-vis 흡광도 분석 결과, 디티존은 440 nm와 590 nm에서 고유의 피크를 보인다[13].

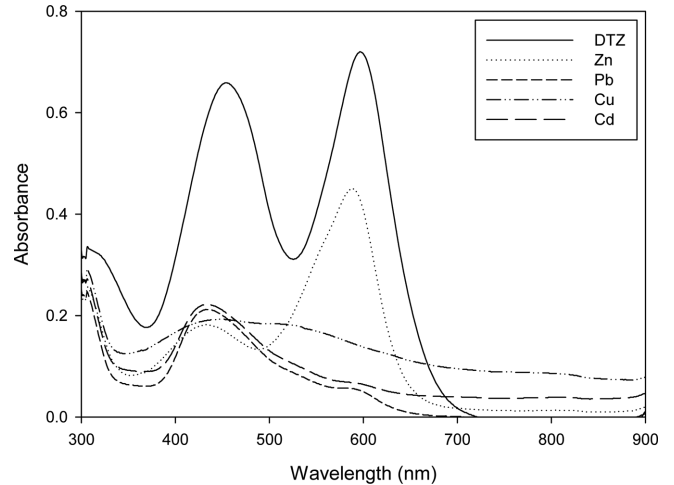


Fig. 5. UV-vis spectroscopy of single DTZ and DTZ/metal ions complex.

중금속 이온과 결합시에는 Fig. 5의 흡광도와 같이 1개의 고유의 피크를 지니게 되며, 중금속 이온의 종류에 따라서 피크의 위치가 달라지게 된다. Zn는 600 nm정도로 붉은색을 보이게 되며, 이는 DTZ/PS 펠렛과 반응시켰을 경우에도 유사한 색변화를 보일 것으로 예상되었다.

Fig. 6과 같이 10가지 중금속 이온과 반응시켰을 때, DTZ/PS 펠렛의 옅은 초록색이 자주색, 분홍색, 노랑색 등 다양한 색상으로 변화되는 것을 관찰하였다. 용액에서 분홍색을 보였던 Hg는 펠렛에서도 진행 분홍색을 제대로 나타냈으며, 파랑색을 보였던 Co는 펠렛에서는 어두운 자주색을 보였다. Pb, Au는 진한 초록색을 진한 초록색을 보여서 초기의 펠렛 색상보다 진해졌지만, 두가지 이온을 구분하기는 어려웠다. Cr, Fe는 옅은 노랑색으로 색상이 변하였다. 이상의 실험결과, Hg, Co에 대해서는 분말형태 또는 펠렛 형태의 DTZ/PS가 색센

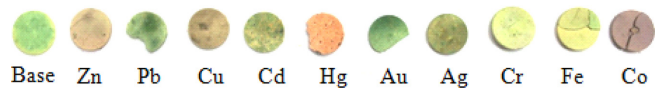


Fig. 6. Color change of dithizone/PS pellet with heavy metal ions.

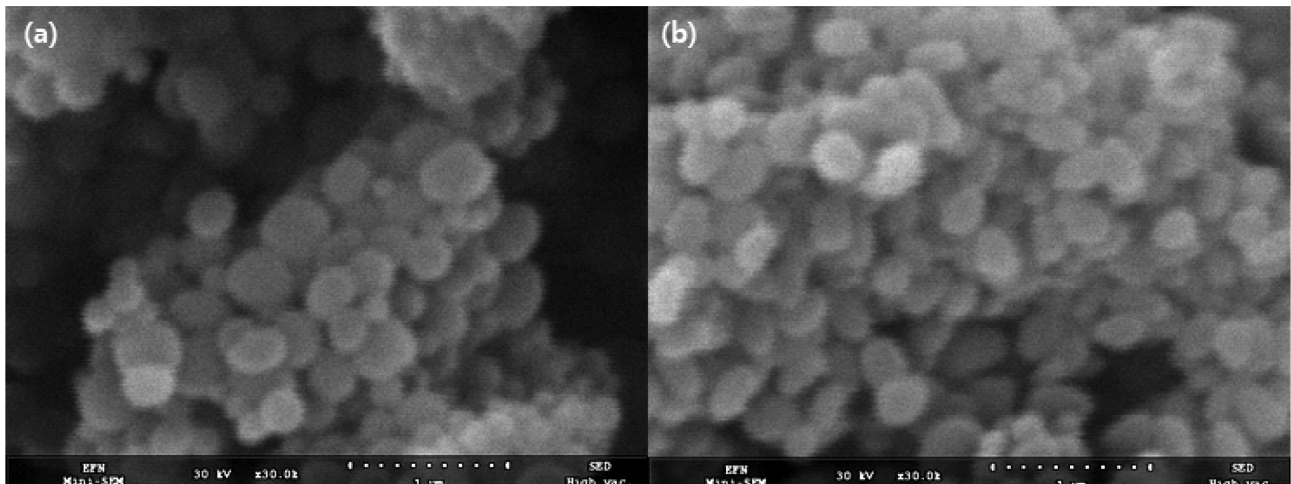


Fig. 4. SEM images of (a) PS bead and (b) dithizon/PS bead.

서로서 작용한다는 것을 확인할 수 있었다. 색을 구분할 수 있으므로 향후 DTZ/PS가 함유한 종이 키트가 제조되면 현장에서 중금속의 존재여부를 즉각적으로 확인 가능하리라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용액상으로만 중금속 이온에 대한 색변화를 관찰하는 디티존의 활용 범위를 확장시키고자, DTZ/PS 분말형태로 제조하여 중금속 이온에 따른 색변화를 관찰하였다. DTZ는 PS와 혼합물 형태로 존재하며, 분말로 제조시에 용액의 색깔인 옅은 초록색을 지니게 된다. 중금속 이온이 대체로 pH 6 이하의 약산 조건에서 제조되기 때문에 DTZ와 결합시 ML_2 형태의 결합을 취하게 되며, 중금속 이온과의 결합으로 고유의 흡광 피크를 지니게 된다. 이를 이용하여 용액상에서의 색변화를 분말상에서의 색변화로 연결시키고자 하였고, 수은과 코발트 이온에 대해서는 선택적으로 색상변화가 뚜렷이 나타났다. 펠렛으로 제조하여 기계적 강도가 약하다는 문제가 발견되었으며, 이는 향후 추가 연구를 통해 DTZ/PS 또는 DTZ를 함유한 종이형태로 제조하여 해당 문제를 개선하고자 한다. 본 연구는 1개의 농도, 10개의 중금속 이온을 대상으로 스크린 작업으로서 실험을 수행한 것으로, 해당 실험 결과 펠렛 형태 또는 분말형태의 DTZ/PS도 충분히 색센서로 활용 가능성을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국연구재단(NRF-2013R1A1A2A10004353)의 지원으로 이루어졌습니다.

References

1. Quang, D. T. and Kim, J. S., "Fluoro- and Chromogenic Chemodosimeters for Heavy Metal Ion Detection in Solution and Bio-specimens," *Chem. Rev.*, **110**, 6280-6302(2010).
2. Rock, F., Barsan, N. and Weimar, U., "Electronic Nose: Current Status and Future Trends," *Chem. Rev.*, **108**, 705-725(2008).
3. Nath, N. and Chilkoti, A., "Label Free Colorimetric Biosensing Using Nanoparticles," *J. Fluoresce.*, **14**, 377-390(2004).
4. Kim, Y. and Lee, B., "Prospective of Environmental Colorimetric-Sensors," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 393-399(2011).
5. Suslick, K. S., "An Optoelectronic Nose : "Seeing" Smells by Means of Colorimetric Sensor Arrays," *MRS Bull.*, 720-726(2004).
6. Fox, S. L., Daum, K. A., Miller, C. J. and Cortez, M. M., "Emergency First Responders' Experience With Colorimetric Detection Methods," Idaho National Laboratory, Oct. 2007.
7. Paradka, R. P. and Williame, R. R., "Micellar Colorimetric Determination of Dithizone Metal Chelates," *Anal. Chem.*, **66**, 2752-2756(1994).
8. Cheng, G., He, M., Peng, H. and Hu, B., "Dithizone Modified Magnetic Nanoparticles for Fast and Selective Solid Phase Extraction of Trace Elements in Environmental and Biological Samples Prior to Their Determination by ICP-OES," *Talanta*, **88**, 507-515(2012).
9. Absalan, G. and Goudi, A., "Optimizing the Immobilized Dithizone on Surfactant-Coated Alumina as a New Sorbent for Determination of Silver," *Sep. Purif. Technol.*, **38**, 209-214(2004).
10. Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Lopes, E. C. N. and da Silva, R. G., "Kinetics and Equilibrium Parameters of Hg(II) Adsorption on Silica-Dithizone," *J. Colloid Interf. Sci.*, **272**, 271-276(2004).
11. Mahmoud, M. E., Osman, M. M. and Amer, M. E., "Selective Pre-Concentration and Solid Phase Extraction of Mercury(II) from Natural Water by Silica Gel-Loaded Dithizone Phases," *Anal. Chim. Acta*, **415**, 33-40(2000).
12. Kim, Y., Kim, C. and Yi, J., "Synthesis of Tailored Porous Alumina with a Bimodal Pore Size Distribution," *Mater. Res. Bull.*, **39**, 2103-2112(2004).
13. Takahashi, Y., Kasai, H., Nakanishi, H. and Suzuki, T. M., "Test Strips for Heavy-Metal Ions Fabricated from Nanosized Dye Compounds," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 913-916(2006).