

# 코발트 이온의 육안검지와 제거를 동시 수행하는 유/무기 하이브리드 알지네이트 비드

이택승<sup>1\*</sup>, 김대근<sup>1</sup>, 양희만<sup>2</sup>, 서범경<sup>2</sup>, 이근우<sup>2</sup>

<sup>1</sup>충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99

<sup>2</sup>한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*tslee@cnu.ac.kr

## 1. 서론

원자력 발전소로부터 발생하는 폐기물 및 예측하지 못한 원전사고와 원전시설의 해체 제염에는 방사성 오염핵종(<sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co)들이 포함되어 있으므로 적절한 방법으로 방사성 물질을 제거할 필요가 있다[1-3]. 본 논문에서는 높은 선택성과 효율로 코발트 이온을 육안검지 및 제거를 동시에 수행할 있는 물질에 대해 제안하고자 한다[4]. 이 물질은 아조 염료, 테트라에틸 오쏘실리케이트(TEOS), 그리고 소듐 알지네이트의 융합화를 통하여 제조되었다. 코발트 이온을 아조 염료의 색변화를 통하여 검지하고, 알지네이트에 의하여 제거하여 검지와 동시에 제거가 이루어지도록 하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험

#### 2.1.1 Azo@SiO@알지네이트 비드의 제조

에탄올/물(0.64 mL/0.44 mL)에 TEOS(0.98 또는 1.96 mL)를 녹인 후, 상온에서 1 시간 동안 교반한다. 이 용액에 0.1 M 염산(0.18 mL)과 1.41 mM 5-다이메틸아미노-2-2(2-피리딜아조)페놀(2 mL)를 첨가 한 후 60도에서 1 시간 동안 교반한다. 3wt%의 소듐 알지네이트 수용액(5.5 mL)을 이 용액에 첨가한 후 60도에서 6 시간 동안 반응시킨다. 이 용액의 1 mL를 취하여 1.5wt% 염화칼슘(25 mL) 수용액에 주사기를 사용하여 한방울씩 떨어뜨려 비드를 제조한다. 제조된 비드는 증류수에 두 번 수세한다.

#### 2.1.2 Azo@SiO@알지네이트 비드의 색변화 분석

색변화는 스캐너를 이용하여 얻어진 Azo@SiO@알지네이트 비드의 이미지의 임의의 점에서 구한 RGB 값을 통하여 결정된다. Azo@SiO@알지네이트 비드의 RGB 값은 이미지의 임의의 점을 Photoshop CS5.1을 통하여 측정하였으며, 적(R),

녹색(G), 그리고 청색(B)의 값을 얻을 수 있다. 이러한 값은 스캔한 이미지의 비드안의 임의의 점 10개를 평균을 내어서 산출하였으며 최종 사용된 RGB%는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$RGB\% = \frac{Y_{sample} - Y_o}{Y_{max} - Y_o} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서, Y는 식을 통하여 결정되며, 이는 Azo@SiO@알지네이트 비드가 금속이온에 노출됨에 따라 자주색으로 변하는 것에 따르는 값이다. 각각의 R, G, 그리고 B 값은 스캔된 이미지의 임의의 점을 통하여 얻어진 값이며, Y<sub>sample</sub>은 금속이온 노출후 샘플의 값을 의미한다. 또한 Y<sub>max</sub>는 금속이온의 의해 최대로 변화된 값을 의미하며, Y<sub>0</sub>는 금속이온에 노출되기 전의 초기 상태의 Azo@SiO@알지네이트 비드의 색좌표 값이다.

### 2.2 결과 및 토론

프로브 분자로 사용된 아조 염료는 색변화를 이용한 코발트 이온의 검지 물질로서 사용되었다. 아조 염료 (5-다이메틸아미노-2-2(2-피리딜아조)페놀) 수용액의 코발트 이온의 첨가에 따른 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하였다(Fig. 1). 아조 염료의 주 흡수 파장은 438 nm이지만, 코발트 이온의 첨가에 따라 535와 572 nm에서 새로운 흡수 영역을 발견하였다. 이러한 흡수 영역의 이동은 아조 염료와 코발트 이온 간 복합체 형성에 영향을 받는다. 이 결과, 아조 염료 수용액은 코발트 이온의 첨가에 따라 오렌지색에서 자주색으로 변하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 광학 성질을 이용하기 위하여 아조 염료를 선택하였다.

Azo@SiO@알지네이트 비드는 TEOS와 소듐 알지네이트의 하이드록시기 또는 TEOS와 아조 염료의 수산기의 반응을 통해 제조되었다. 근본적으로, 알지네이트 비드는 알지네이트의 카복시산과 칼슘 이온간의 상호작용에 의해 형성된다. 그래서 Azo@SiO@알지네이트 비드는 소듐 알지네이트,

TEOS, 그리고 아조 염료의 혼합액을 칼슘클로라이드 수용액(1.5wt%, 25 mL)에 한방울씩 떨어뜨려 제조하였다. 여기에 사용된 혼합액을 제조할 때, 염산을 이용하여 솔-젤 반응을 유도하였으며, 이 반응은 TEOS와 하이드록시기(알지네이트 또는 아조 염료) 사이에서 일어난다(Scheme 1). 만약 하이드록시기가 없는 아조염료를 이용하여 Azo@SiO@알지네이트 비드를 제조 할 경우, 결합되지 않은 아조 염료가 비드 밖으로 용출된다. 그래서 아조염료의 하이드록시기는 본 연구에 필수적인 요소이다. 또한 알지네이트의 카복시산과 칼슘 이온 간 가교 반응을 통해 최종적으로 비드가 형성 된다. 본 연구에 따르면, 평균 비드의 직경은 제조 시 사용된 시린지의 니들 직경에 의해 결정된다. Azo@SiO@알지네이트 비드는 아조 염료, TEOS, 그리고 알지네이트를 사용하여 제조하였으며, 구형태를 가지며, 금속 이온을 흡착 한 후에도 이 구상형태는 유지 되는데, TEOS 사용에 의한 유무기 복합화에 의해 형태 안정성이 향상되었기 때문이다. 알지네이트의 카복시산과 TEOS의 잔여 하이드록시기는 금속이온을 흡착하는데 큰 역할을 하며 아조 염료의 아조기는 메탈이온을 검출하는 역할을 수행한다.

### 3. 결론

비드 타입의 코발트 이온의 제조는 알지네이트, TEOS, 그리고 아조 염료의 융합을 통해 이루어 졌다. 알지네이트는 코발트 이온의 제거 역할을 담당하고, TEOS는 비드의 형태 안정성 및 추가적인 코발트 이온의 제거 역할을, 아조 염료는 색변화를 통한 코발트 이온의 감지 역할을 수행한다. 이러한 Azo@SiO@알지네이트 비드의 코발트 이온에 대한 감지 능력은 일반적으로 사용되는 스캐너를 이용하여 진행 되었으며, 이렇게 얻어진 이미지를 통하여 RGB% 값을 계산함으로써 정량적인 감지가 가능함을 확인하였다. 다른 금속 이온이 첨가 되었을 경우에는 색변화를 관찰 할 수 없지만, 코발트 이온이 첨가 되었을 경우에는 색변화를 사람의 눈을 통하여 쉽고 빠르게 관찰 할 수 있으며, 이는 아조 염료와 코발트 이온 간 리간드-금속 이온 상호작용에 기인한다.

### 4. 참고문헌

- [1] H. Mimura, M. Saito, K. Akiba, Y. Onodera, *J. Nucl. Sci. Technol.* **38**, 872-878 (2001).
- [2] A.D. Ebner, J.A. Ritter, J.D. Navratil, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 1615-1623 (2001).
- [3] P. Sylvester, E.A. Behrens, G.M. Graziano, A. Clearfield, *Sep. Sci. Technol.* **34**, 1981-1992 (1994).
- [4] A. Jo, G. Jang, H. Namgung, C. Kim, D. Kim, Y. Kim, J. Kim, T.S. Lee, *J. Hazard. Mater.* **300**, 227-234 (2015).

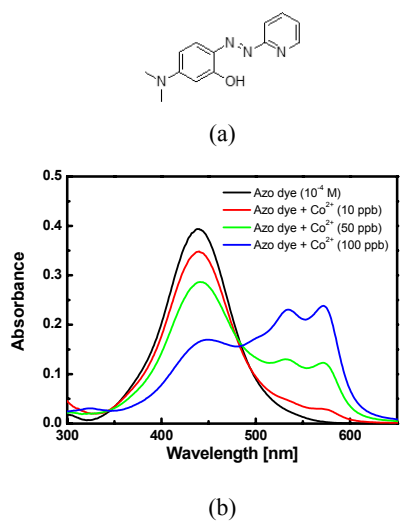
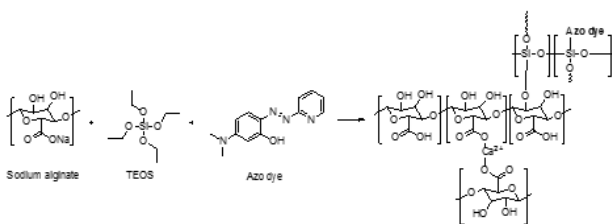


Fig. 1. (a) Chemical structure and (b) changes in absorption of azo dye upon exposure to cobalt ion.



Scheme 1. Formation of organic-inorganic hybrid of alginate-based beads in the presence of TEOS.