

광센서를 이용한 수용액 중 납이온의 형광분광법적 정량

李相學* · 徐孝淑¹

경북대학교 화학과

¹경북대학교 센서공학과

(2002. 2. 18 접수)

Spectrofluorimetric Determination of Pb ion in Aqueous Media Using an Optical Sensor

Sang Hak Lee* and Hyo Sook Seo¹

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

Department of Sensor Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received February 18, 2002)

요 약. 납이온과 선택적으로 상호작용하는 이온 운반물질(lead ionophore II)과 수소이온과 선택적으로 상호작용하면서 형광을 내는 변색성 이온 운반물질(ETH5294) 및 소수성의 음이온 자리를 포함하는 이온 선택성 광센서를 제조하여 형광분광법으로 수용액 중의 납이온을 측정하는 방법을 연구하였다. 시료용액의 pH, 막두께 등이 형광세기에 미치는 영향을 조사하였다. Na⁺, K⁺, Mn²⁺ 및 Zn²⁺이온 등의 방해이온이 납이온의 정량에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서 제작한 납이온 선택성 막을 이용하여 얻은 납이온 검정곡선의 직선범위는 5.0×10⁻⁷ M-5.0×10⁻³ M이었고, 이 범위에서의 상관계수는 -0.99107이었다. 미량용액의 상대표준편차는 3.0%였고, 납이온의 검출한계는 5.0×10⁻⁹ M이었다.

주제어: 광센서, 납이온, 형광분광법

ABSTRACT. A method to determine lead ion in aqueous media using an optical sensor loaded on a fluorescent optode membrane incorporating a metal ion-selective ionophore, a proton-selective chromoionophore and lipophilic anionic sites has been studied. The effects of pH and thickness of membrane on the fluorescence intensity were investigated. The effects of foreign ions such as Na⁺, K⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ on the determination of lead ion were also studied. The linear range in the calibration curve for the determination of lead ion was found to be 5.0·10⁻⁷ to 5.0·10⁻³ M and the correlation coefficient in this range was -0.99107 under the optimal experimental conditions. The relative standard deviation of the blank signals was 3.0% and the detection limit of lead ion was 5.0·10⁻⁹ M.

Keywords: Optical Sensor, Lead Ion, Spectrofluorimetry

서 론

납이온의 산업적인 사용이 증가됨에 따라 납이온에 대한 환경오염은 인체의 건강에 심각한하고 위험한 결과를 초래하게 되었다. 따라서 최근에는 수질 속에 있는 납을 포함한 중금속의 정량에 관한 관심이 증가되고 있

다.¹ WHO와 EPA는 식수 속의 납이온에 대해 최대 0.05 mg/L까지 허용하고 있다.^{2,3} 폐수 속에 있는 납이온에 대해서도 같은 차수의 비슷한 농도범위를 허용하고 있다. 또한, 스위스는 납이온의 허용 한계치를 하수도에 서 나온 폐수 속에서 0.5 mg/L(2.4×10⁻⁶ M)을 허용하고, 강, 호수 등과 같은 지표수에서는 0.05 mg/L(2.4×

10^{-7} M)을 허용치로 채택하고 있다.⁵ 납이온을 검출할 수 있는 화학센서는 매우 낮은 검출한계와 좋은 선택성을 가져야 한다. 특히, 볼 속에 많이 들어있는 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속 이온의 존재 하에서 이들 이온에 대한 방해가 적어야 한다.

납이온을 검출하는 방법으로는 이온 선택성 전극(ion-selective electrode, ISI)⁶⁻¹¹과 이온 선택성 광전극(ion-selective optode)¹²이 현재까지 많이 연구되고 있다. ISI는 빠른 응답시간, 넓은 측정 범위를 가지지만, 검출한계가 높고 선택성이 떨어진다는 단점이 있다. 최근에는 광센서에 의한 여러 가지 이온들의 검출방법이 활발히 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁸ 광센서는 ISI와 달리 기준전극을 필요로 하지 않고, 전기잡음(electric noise)의 영향을 받지 않는 장점이 있다. 또한, 광섬유 등을 사용하면 분석기기의 소형화가 가능하다.

본 연구에서는 납이온에 대한 높은 선택성을 가진 광센서를 제작하기 위해 양이온 수송체로서 납이온과 선택적으로 상호작용하는 중성의 이온 운반물질(ionophore)과 수소이온과 선택적으로 상호작용하여 수소화의 여부에 따라 광학적 성질이 변하는 수소성의 변색성 이온 운반물질을 사용하였다. 납이온에 대해 선택성이 있다고 알려져 있는 중성의 이온 운반물질을 이용하여 납이온에 선택적이고 분자막을 만들고, 이 막에 감응하는 납이온 농도에 따른 발색단의 형광세기의 변화를 정량에 이용하였다. 최적분석조건을 얻기 위해 형광세기에 대한 시료용액의 pH 및 막두께의 영향을 고찰하였고, 최적조건에서 다른 이온들에 의한 방해효과에 대해 조사하였다.

실 험

시약. 이온 선택성 막의 제작에 사용한 납이온 인식용 이온 운반물질인 납이온 운반물질(lead ionophore II)과 변색성 이온 운반물질인 ETH5294 및 음이온 자리로 사용된 potassium tetrakis(4-chlorophenyl) borate (KTpClPB, 98.0%)는 Fluka사의 제품을 사용하였고, 가소제인 dioctyl phthalate(DOP, 98.0%)는 Janssen Chemika 제품을 사용하였고, 막 구성요소를 고정하기 위한 매트릭스로는 PVC-PVAc-PVA copolymer(Aldrich)를 사용하였다. 이러한 막 구성요소들을 녹이는데 사용된 수소성 용매인 tetrahydrofuran(THF)은 덕산 제품의 일급 시약을 사용하였다. 납 시료용액은 magnesium acetate-

acetic acid 원충용액과 phosphate 원충용액에 Aldrich사의 $Pb(NO_3)_2(99.99\%)$ 를 녹여서 제조하였다. 시료용액의 pH를 측정하기 위하여 Orion사의 model No. 95-02 pH-meter를 이용하여 제조한 납 시료용액의 pH를 측정하였다. 실험에 사용한 증류수는 Millipore(Belford, U.S.A.)사의 Milli-Q Water System으로 정제한 탈이온수($\geq 18M\Omega \cdot cm$)를 사용하였다. 방해이온에 의한 효과를 보기 위하여 사용한 $Mn(NO_3)_2$, KNO_3 , $NaNO_3$ 및 $Zn(NO_3)_2$ 는 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

기기. 흡수 스펙트럼을 측정하기 위하여 Shimadzu사의 자외선-가시선 분광광도계(UV-visible spectrophotometer, model UV-1601PC)를 사용하였고, 형광 스펙트럼을 측정하기 위하여 Hitachi사의 형광 분광광도계(fluorescence spectrophotometer, model F-4500)를 사용하였다. 형광 스펙트럼을 측정할 때의 광전증배관의 전압은 700 V이었고, 파장 선택장치의 입구와 출구슬릿의 너비는 각각 5 nm와 10 nm이었다. 제조한 이온 선택성 막의 형광 스펙트럼을 측정하기 위하여 들뜸 파장을 610 nm로 고정하고 방출파장을 600 nm-800 nm 사이를 주사하였다.

실험방법. 납이온과 선택적으로 상호작용하는 납이온 선택성 이온 운반물질 3.13 mg과 수소이온과 선택적으로 상호작용하면서 형광을 내는 변색성 이온 운반물질(ETH5294) 1.43 mg, 그리고 음이온 자리로 사용된 potassium tetrakis borate 1.23 mg과 가소제인 Dioctyl Phthalate(DOP) 62.8 mg, 매트릭스(Matrix)로 약간의 수용성을 띠는 PVC-PVAc-PVA copolymer 81.4 mg을 1 mL의 THF에 넣어 4시간동안 완전히 녹을 때까지 혼합시킨다. 이러한 조성비로 구성된 수소성 액체 100 μ L를 4 등분으로 자른 슬라이드 글라스의 중앙에 떨어뜨린 다음 세 단계로 나누어서 연속적으로 5초, 25초, 5초 동안 각각 2500 rpm, 3500 rpm, 2500 rpm의 속도로 회전장치(Spinner, K-3SPSD-1 Spinner Kyowariken)를 사용하여 회전도포(spin coating)하였다. 슬라이드 글라스 위에서 회전도포한 이온 선택성 막의 용매회탈을 위해서 70°C로 예열된 건조기에서 2시간 동안 건조시킨 다음, 완전히 건조될 때까지 실온상태에서 방치시켰다.

제조한 이온 선택성 막을 사면이 두면한 석영셀에 대각선방향으로 넣은 후에 8시간 동안 원충용액 속에 넣어서 이온 선택성 막과 용액사이에 상호간 물질 이동이 일어나게 하였다. 원충용액 속의 이온 선택성 막의 형광세기를 30분 단위로 측정하여 형광세기의 변화가 없을 때 이온 선택성 막은 평형에 도달하게 된다. 납이온

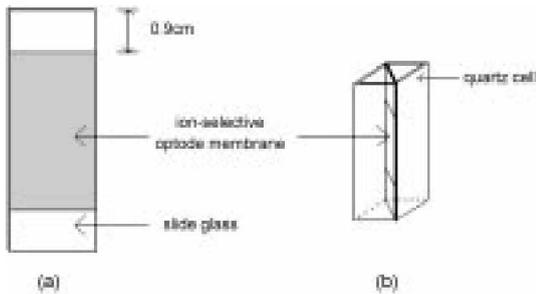


Fig. 1. Structure of optode membrane and cell: (a). prepared optode membrane; (b). optode membrane cell.

의 농도가 낮은 시료부터 높은 시료 순서로 시료용액을 바꾸어가면서 평형에 도달한 이온 선택성 막의 형광세기의 변화를 측정하여 검정곡선을 얻었다. 검정곡선을 이용하여 얻은 검출한계는 바탕용액의 형광세기의 표준편차를 3 배하여 농도로 환산하여 구했다.

결과 및 고찰

납이온 선택성 막의 감응 특성. 소수성의 용액을 유리에 회전도포시킬 때에 속도(rpm)를 2500 : 3500 : 2500 으로 하여 납이온 선택성 막을 제조하였다. 제조한 납이온 선택성 막의 최대 흡수파장을 알기 위하여 이온 선택성 막을 pH가 5.6인 완충용액과 함께 셀 안에 고정시키고, 변색성 이온 운반물질인 ETH5294의 흡수 스펙트럼을 조사하여 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 ETH5294의 최대 흡수파장은 665 nm와 615 nm에서 나타났다. 이것은 ETH5294가 완충 용액에서 양성자가 첨가된 이온의 형태로 더 존재하기

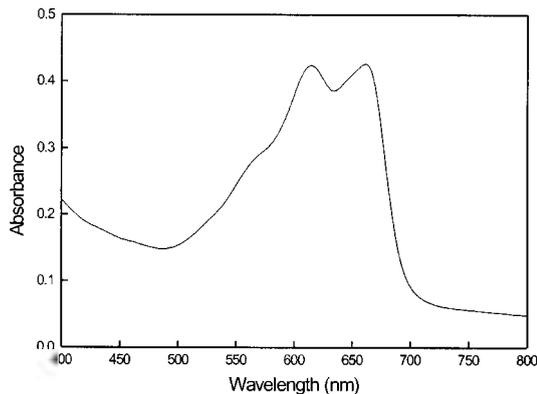


Fig. 2. Absorption spectrum of lead ion-selective membrane in magnesium acetate buffer solution (pH 5.6).

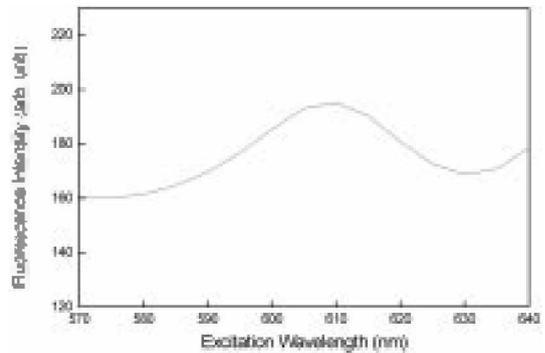


Fig. 3. Excitation spectrum of the lead ion-selective membrane: λ_{em} , 680 nm; pH, 5.6.

때문이고, ETH5294가 중성분자 형태로 존재할 때의 최대 흡수파장은 540 nm에서 나타난다.

ETH5294의 들뜸파장을 조사하기 위해서 570 nm에서 640 nm까지 들뜸파장을 변화시키면서 680 nm에서의 형광세기 변화를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 640 nm이상의 파장을 제외하고 들뜸파장이 610 nm일 때 최대의 형광세기가 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서, 이하의 실험에서는 광원의 들뜸파장을 610 nm로 고정하여 이온 선택성 막의 감응 특성을 조사하였다.

제조한 막을 pH가 5.6인 magnesium acetate 완충용액에 넣어 두었다가 형광 스펙트럼을 측정하고, Pb(NO₃)₂를 포함하고 있는 시료용액을 묽은 농도부터 차례로 주입한 뒤 각각의 농도에 따른 형광 스펙트럼의 변화를 측정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 납이온의 농도가 증가할수록 680 nm

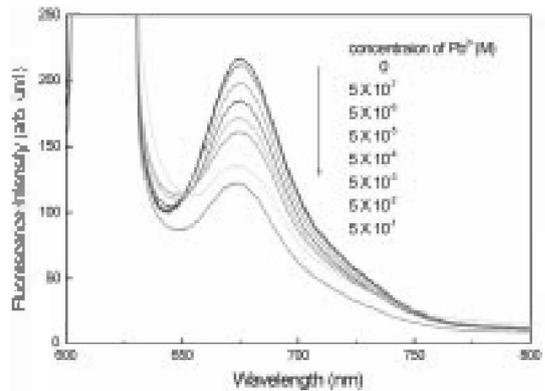


Fig. 4. Fluorescence spectra of lead ion-selective membrane in different concentration of Pb(II) ion.

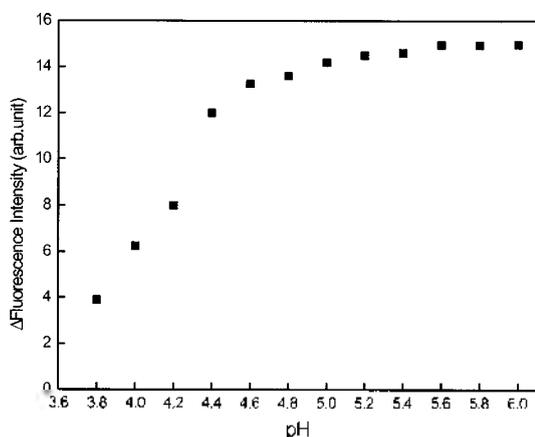


Fig. 5. The effect of pH on fluorescence intensity in different pH buffer solution: pH, 4.6-6.0; λ_{exc} , 610 nm; λ_{em} , 680 nm.

에서 형광세기가 감소하였다.

시료용액의 pH. 시료용액의 pH가 납이온 선택성 막의 감응특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 pH를 3.8-6.0인 완충용액에 납이온을 첨가한 후에 들뜸 파장을 610 nm로 하고, 680 nm에서 이온 선택성 막의 형광세기의 변화량을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 pH 3.8에서 6.0사이의 범위에서 pH가 증가할수록 변화량이 증가하였고, 5.6 이상에서 일정한 형광세기를 나타내었다. 따라서, 이하의 실험에서는 시료용액의 pH를 5.6으로 고정시키고 실험하였다.

막두께의 영향. 납이온 선택성 막의 감응에 막두께가 미치는 영향을 조사하기 위하여 동일한 조성비를 가지는 수소성의 용액을 유리에 회전도포시킬 때에 속도 (rpm)를 1500 : 2500 : 1500, 그리고 2500 : 3500 : 2500, 3500 : 4500 : 3500으로 하여 각각 세 가지의 다른 막을 제조하였다.

3500 : 4500 : 3500 rpm의 회전속도로 막을 제조하였을 때, 막 구성요소의 일부가 손실되어 정확한 측정을 할 수 없었고, 1500 : 2500 : 1500 rpm으로 회전도포한 막을 pH가 5.6인 magnesium acetate 완충용액에 8시간 동안 넣어 두었다가 형광 스펙트럼을 측정하고, $Pb(NO_3)_2$ 를 포함하고 있는 시료용액을 높은 농도부터 차례로 투입한 뒤 20분 후에 각각의 납이온 농도에 따른 형광 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 6을 비교하였을 때 2500 : 3500 : 2500 rpm의 회전속도로 제조한 막이 1500 : 2500 : 1500 rpm의 회전속도로 제조한 막보다 감도가 좋음을 알 수 있다. 이

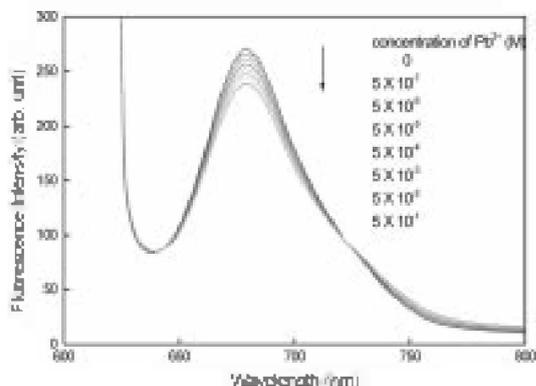


Fig. 6. Fluorescence spectra of lead ion-selective optode membrane of different thickness: λ_{exc} , 610 nm; λ_{em} , 680 nm.

것은 막의 두께가 두꺼우면 막 속에 존재하여 감응하는 변색성 이온 운반물질의 양이 상대적으로 적어서 형광세기의 변화량이 작기 때문으로 생각된다.

방해이온 효과. 본 실험에서 제조한 납이온 선택성 막을 사용하여 납이온을 정량할 때, 다른 양이온들이 나타내는 방해효과를 조사하기 위해서 같은 조성의 막을 pH가 5.6인 magnesium acetate 완충용액에 넣고 8시간 후에 형광 스펙트럼을 측정하고, 여기에 5×10^{-1} M의 Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ 이온을 첨가한 후에 형광 스펙트럼을 측정하여 두 결과를 비교하였다. 납이온 선택성 막은 Na⁺, K⁺, Zn²⁺에 대해서 형광세기의 변화가 거의 없었고, Mn²⁺에 대해서만 간섭을 일으키는 화학종이 없을 때의 형광세기를 100%로 하였을 때 93.3%의 형광세기를 나타내었다. Simon 등이 변색성 이온 운반물질(chromoionophore)인 ETH5418과 납이온 운반물질인 ETH5435을 사용하여 제조한 납이온 선택성 막은 Na⁺, K⁺, Zn²⁺에 대해서는 각각 1×10^{-1} M- 3.2×10^{-6} M, 1×10^{-1} M- 1×10^{-1} M, 1×10^{-3} M- 3.2×10^{-5} M에서 선택성을 보여주었고, Mn²⁺에 대해서는 1×10^{-1} M- 1×10^3 M의 좁은 범위에서 선택성을 보였는데, 본 실험에서도 이와 비슷한 결과를 나타내었다.

검정곡선. 납이온에 대한 높은 선택성을 가진 광센서를 제작하기 위해 양이온 수송체로서 납이온과 선택적으로 상호작용하는 중성의 이온 운반물질과 수소이온과 선택적으로 상호작용하여 수소화의 여부에 따라 광학적 성질이 변하는 수소성의 변색성 이온 운반물질을 사용하여 납이온에 선택적인 고분자막을 만들고, 납이온 농도에 따른 막색의 형광세기 변화를 이용하여

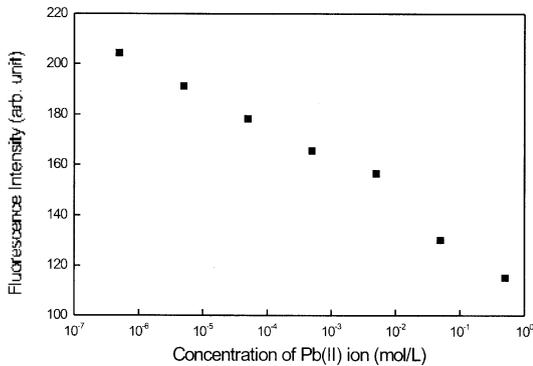


Fig. 7. Calibration curve for lead ion in magnesium acetate buffer solution: pH, 5.6; λ_{ex} , 610 nm; λ_{em} , 680 nm.

납이온을 정량하였다. 최적분석조건에서 형광 스펙트럼에 대한 검정곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 본 연구에서 제작한 납이온 선택성 막의 직선범위는 5.0×10^{-7} M- 5.0×10^{-3} M이었고, 이 범위에서 직선의 기울기는 -14.69 이었고, 상관계수는 -0.99107 이었다. 바탕용액의 형광 세기의 표준편차를 3배하여 농도로 환산하여 구한 납이온의 검출한계는 5.0×10^{-6} M이었다.

본 연구에서 연구한 분석법을 검증하기 위하여 회수를 시험을 하였다. 금호강 강창교에서 채취한 시료에 납이온을 0.100 mg/l 및 1.00 mg/l를 첨가하여 회수율을 구한 결과, 회수율은 각각 97.9% 및 103%를 나타내었다.

인용문헌

1. Lerchi, M.; Bakker, E.; Rusterholz, B.; Simon, W. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1534.
2. *Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 1* World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1984.
3. *Quality Criteria for Water*, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water and Hazardous Mate-

4. *Ambient Water Quality Criteria for lead for EPA*; U. S. Environmental Protection Agency, Criteria and Standards Division, Office of Water Planning: 330/5-80-057; U. S. GPO: Washington, DC, U.S.A., 1980.
5. *Verordnung über Absassereinleitungen*, No. 814.225.21; Swiss Federal Council: Berne, Switzerland, 1975.
6. Cadogan, F.; Kane, P.; McKervey, M. A.; Diamond, D. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5544.
7. Yang, X. H.; Craig, D. C.; Kumar, N.; Hibbert, D. B. *Journal of Inclusion Phenomena & Molecular Recognition in Chemistry* **1999**, *33*, 135.
8. Marin, L. P.; Rubi, Y. M.; Defuentes, O. A.; Ortiz, O. F.; Sanchez, E. O.; Estevez, O. A.; Fajardo, Y.; Chamorro, J. A.; Casabo, J. *Afinidad* **1998**, *55*, 474.
9. Ganjali, M. R.; Roubollahi, A.; Mardan, A. R.; Hamzelo, M.; Mogimi, A.; Shamsipur, M. *Microchem.* **1998**, *60*, 122.
10. Rahmani, A.; Barzegar, M.; Shamsipur, M.; Sharghi, H.; Mpisavi, M. F. *Anal. Lett.* **2000**, *33*, 2611.
11. Wong, M. S.; Chan, W. H.; Chan, W. Y.; Li, J.; Dan, X. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9293.
12. Yang, X.; Wang, K.; Guo, C. *Anal. Chim. Acta.* **2000**, *407*, 45.
13. Watanabe, K.; Nakagawa, E.; Yamada, H.; Hisamoto, H.; Suzuki, K. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2704.
14. Hisamoto, H.; Sato, S.; Sato, K.; Siswanta, D.; Suzuki, K. *Anal. Sci.* **1998**, *14*, 127.
15. Hisamoto, H.; Miyashita, N.; Watanabe, K.; Nakagawa, E.; Yamamoto, N.; Suzuki, K. *Sensors and Actuators*, **1995**, *29*, 378.
16. Hisamoto, H.; Nakagawa, E.; Nagatsuka, K.; Abe, Y.; Sato, S.; Siswanta, D.; Suzuki, K. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1315.
17. Choi, M. M. E.; Wu, X. J.; Li, Y.R. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1342.
18. Hisamoto, H.; Tsubuku, M.; Enomoto, T.; Watanabe, K.; Kawaguchi, H.; Koike, Y.; Suzuki, K. *Anal. Chem.* **1996**, *68*.