

Konig 반응을 이용한 CK 작용제 탐지젤 개발에 관한 연구

김경민^{*,1)} · 김경필¹⁾

¹⁾ 국방기술품질원 부산센터4팀

A Study on Hydrogel-Based CK Agent Detecting Gel Using Konig Reaction

Kyungmin Kim^{*,1)} · Kyung-pil Kim¹⁾

¹⁾ The 4th Busan Team, Defence Agency for Technology and Quality, Korea

(Received 8 June 2015 / Revised 12 October 2015 / Accepted 27 November 2015)

ABSTRACT

A simple and sensitive hydrogel-based detecting gel has been presented for the qualitative determination of cyanogen chloride(CK) using Konig reaction. To optimize Konig reaction conditions, the effects of pyridine and barbituric acid concentration were investigated. Under the optimized conditions, CK gas concentration was directly related with absorbance change at 567 nm. Based on aqueous solution test results, we finally prepared CK detecting hydrogel by absorbing pyridine and barbituric acid solution. Color change of the prepared CK detecting hydrogel was clearly observed when the detecting gel was exposed to 10 ppm CK gas.

Key Words : CK(Cyanogen chloride), Konig Reaction(Konig 반응), Hydrogel(하이드로젤)

기 호 설 명

CK : Cyanogen Chloride(CNCl)
AC : Hydrogen Cyanide(HCN)
MOPP : Mission Oriented Protective Posture
MFC : Mass Flow Controller
CCD : Charge-coupled Device

1. 서 론

화학작용제는 인원을 살상하거나 심각한 피해를 입히기 위해 운용되는 화합물로서 작용 메커니즘과 증상에 따라 신경, 수포, 혈액 및 질식 작용제 등으로 분류된다(Table 1)^[1]. 2013년 시리아 내전 당시 신경작용제 등 화학무기 사용으로 1,000명 이상의 사상자가 발생한 것으로 확인되었으며^[2], 북한도 다량의 화학무기를 보유한 것으로 추정되며 전면전 시 아군의 전투력을 약화시키기 위해서 전단 및 전투지원시설에 대한 화학작용제 공격이 예상된다.

화학작용제 중 cyanogen chloride(CK), hydrogen cyanide

* Corresponding author, E-mail: chemistry32@dtqa.re.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

(AC) 등 혈액작용제는 휘발성이 강하고 주로 호흡기로 침투되며, 흡입할 경우 시토크롬산화효소(Cytochrome oxidase)의 작용을 마비시켜 세포 조직내 산소 운반을 저해함으로써 짧은 시간 내에 인원을 살상시킨다^{1,3)}. 또한 혈액작용제는 다른 작용제와 비교하여 분자의 크기가 작기 때문에 활성탄의 물리적 흡착에 의한 방호는 제한되며, 활성탄에 포함된 금속이온과의 화학적 흡착에 의해서 효과적으로 제거 될수 있다^{4,5)}.

Table 1. Representative chemical agents

Groups	Agents	Persistency
Nerve	Tabun (GA)	High
	Sarin (GB)	Low
	Soman (GD)	Moderate
Blister	Sulfur mustard (H, HD)	Very high
	Lewisite (L)	High
Blood	Hydrogen cyanide (AC)	Low
	Cyanogen chloride (CK)	Low
Choking	Phosgene (PG)	Low
	Diphosgene (DP)	Low

이러한 화학작용제의 위협으로부터 신속하게 대처하기 위해서 화학작용제를 간단하고 신속하게 식별하는 것은 매우 중요하며, 전장 상황에서 화학작용제 유무를 신속하게 식별함으로써 아군의 전투 무능화를 최소화하고, 과도한 임무정보보호태세(MOPP)로 인한 열피로를 최소화함으로써 비전투 손실을 줄일 수 있다¹⁾.

기존 군용으로 사용되는 탐지지나 탐지키트는 작용제가 변색시약과 반응하여 색 변화가 일어나는 원리를 이용한다. 그 중에서 탐지지(M8, M9 등)는 액체 또는 에어로졸의 작용제만 탐지 가능하고 선택성이 떨어져 부동액 등 방해 물질에 의해서 변색되는 문제점이 있으며, 앰플 형태(M256A1 등)의 탐지키트는 조작이 불편하고 탐지에 20분 가량 시간이 소요된다는 단점을 갖고 있다.

이에 본 연구는 위와 같은 단점들을 보완하기 위해 친수성(Hydrophilic) 작용기와 다공성 구조를 갖고 있는 하이드로젤에 반응시약을 함지시켜 하이드로젤 기반의 CK 작용제 탐지젤에 대한 연구를 수행하였다. 하이드로젤은 광학적으로 투명하여 색변화 관찰이 용이하고

센서 및 탐지분야 등 다양하게 응용될 수 있으며, 반응용액이 그대로 담긴 앰플 형태보다는 보관과 사용이 편리하고 저비용으로 대량생산이 가능하다는 장점을 가진다^{6,7)}.

CK 작용제에 대한 색변화 탐지 감도를 높이기 위해 Konig 반응에 사용되는 반응시약의 농도조건을 최적화하였으며, 지시약을 사용하여 하이드로젤의 반응시약 함지 능력을 확인하였다. 최종적으로 Konig 반응용액을 함지한 하이드로젤로 기체상태의 CK 작용제를 비교적 저농도에서 뚜렷한 색 변화로 쉽게 탐지 할 수 있음을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 시험장치 구성

본 실험에 사용된 시험장치는 Fig. 1과 같이 기체상태의 CK 작용제를 일정 농도로 공급하기 위한 장치인 CK 작용제 주입부(Fig. 1(a)), 반응용액이 반응조와 흐름셀(Flow-cell, Hellma, Germany) 사이를 지속적으로 순환되는 반응용액 순환부(Fig. 1(b)) 그리고 CK 작용제와의 화학반응으로 변색된 반응용액의 흡광도를 측정하는 검출부(Fig. 1(c))로 구성되어 있다.

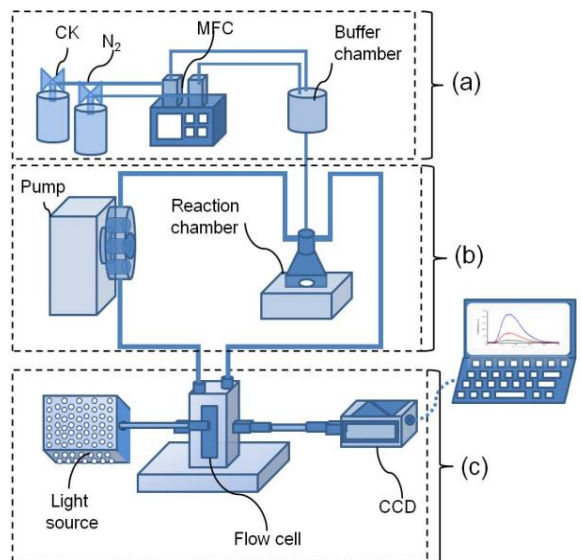


Fig. 1. Experimental apparatus schematic setup with (a) CK agent injection part, (b) reaction solution circulation part, (c) detection part

CK 작용제 주입부의 CK 작용제 농도는 MFC(Model 5850E, Brooks, US)에 연결된 100 mg/L CK와 질소 가스의 유속 조절을 통하여 일정 농도로 희석하였으며, 반응조에 투입 전 완충용기를 두어 CK와 질소 가스가 충분히 혼합될 수 있도록 하였다. 반응용액 순환부는 CK 작용제와 화학반응하는 반응용액이 담긴 반응조에 Peristaltic pump(ISM404B, Ismatech, Switzerland)를 연결하여 반응용액을 반응조에서 흐름셀로 순환시켜 주었다. 반응용액의 흡광도 측정을 위한 검출부는 UV-Vis 광원(DH-2000, Ocean-optics, US)과 CCD 검출기(USB-4000, Ocean-optics, US)를 사용하였다. 또한 광원과 흐름셀 그리고 검출기 사이는 광케이블로 연결하였고, 기체와 용액은 내경이 0.15 mm인 타이곤튜브(Tygon tube)를 통하여 순환하며, 각 장치와 튜브의 이음새 부위는 테플론튜브(PTFE tube)로 연결하였다. 또한 반응시약을 함유한 하이드로젤(XDCS001, ONNEA, China)은 수용액 상태로 용해된 반응시약에 48시간동안 함지시켜서 준비하였다.

2.2 Konig 반응

CK 작용제 정량분석을 위해 사용된 반응용액은 피리딘(Pyridine, Junsei Chemical Co., min 95 %) 그리고 바비튜릭산(Barbituric acid, Sigma-Aldrich, min 99 %)과 순차적으로 반응하여 색을 띄는 화학종을 생성시키는 Konig 반응에 기반하며, Fig. 2에 Konig 반응의 메커니즘을 나타내었다.

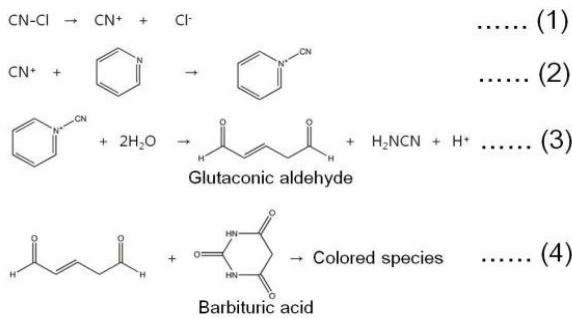


Fig. 2. Konig reaction mechanism

반응 (1)은 CK가 물에 용해되어 시아노젠 이온(Cyanogen ion)과 염소 이온으로 해리되며, 반응 (1)의 생성물인 시아노젠 이온과 피리딘이 반응하여 시아노젠 피리디늄(Pyridinium cyanogen)을 생성시킨다. 반응 (3)에서 시아노젠 피리디늄이 가수화 반응하여 글루타

코닉 알데히드(Glutaconic aldehyde)를 생성하며, 최종적으로 글루타코닉 알데히드가 바비튜릭산과 반응하여 색을 띄는 화학종을 생성하게 된다^[8-10].

3. 결과 및 고찰

3.1 Konig 반응의 흡수스펙트럼 분석

반응용액이 CK와 반응 전·후 흡수 스펙트럼을 400 ~ 700 nm 범위에서 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 반응용액의 색은 CK와 반응 전 무색을 띠다가 반응 후 분홍색으로 변하는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 최소 3가지 이상의 화학종이 혼합되어 있는 형태로 존재하는 것을 흡광도 스펙트럼으로부터 확인할 수 있었으며, 최대 흡수파장은 567 nm로 확인되었다.

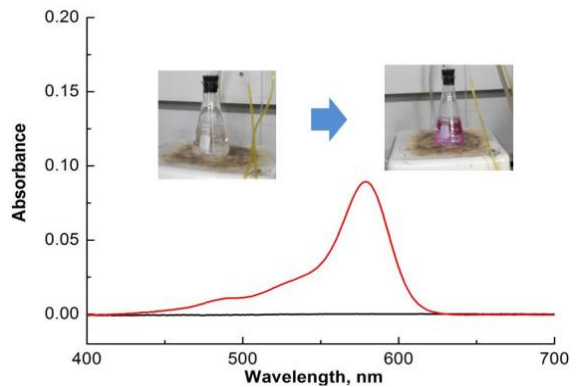


Fig. 3. Absorption spectra of Konig reaction

3.2 화학 반응 최적화

CK 농도에 따른 흡광도 변화 측정 전 반응용액을 구성하는 반응물의 농도조건을 최적화하기 위해서 피리딘과 바비튜릭산의 농도에 따른 영향을 조사하였다.

피리딘 농도를 최적화하기 위해 CK 농도를 20 ppm 그리고 barbituric acid 농도를 50 mM로 고정시켰을 때, 피리딘 농도를 140 ~ 1960 mM 범위로 조절하면서 567 nm에서의 흡광도 변화를 측정하였다(Fig. 4). 그 결과 피리딘 농도가 280 mM 일 때 흡광도 변화량이 가장 컸으며, 그 이상 농도가 증가할 때 흡광도 변화량은 오히려 감소하였으며, 이는 과량의 피리딘이 글루타코닉 알데히드과 바비튜릭산 사이의 반응에서 경쟁적인 친핵체로 작용하여 반응속도가 감소되는 것으로 판단된다.

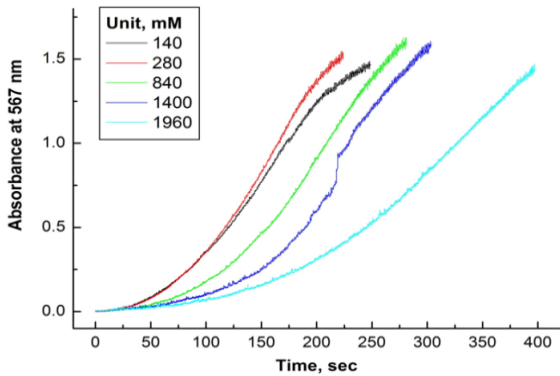


Fig. 4. Effect of pyridine concentration on absorption change in Konig reaction. Conditions: [CK], 20 ppm; [barbituric acid], 50 mM; CK gas flow rate, 200 mL/min

바비튜릭산 농도를 최적화하기 위해 피리딘 농도를 280 mM로 고정시키고, 바비튜릭산 농도를 10 ~ 90 mM 범위로 조절하였을 때의 흡광도 변화를 측정하였다(Fig. 5). 그 결과 바비튜릭산 농도가 70 mM까지 흡광도 변화량이 크게 증가하다가 그 이상의 농도에서는 바비튜릭산 농도가 증가하여도 흡광도 변화가 크지 않은 것을 관찰하였다.

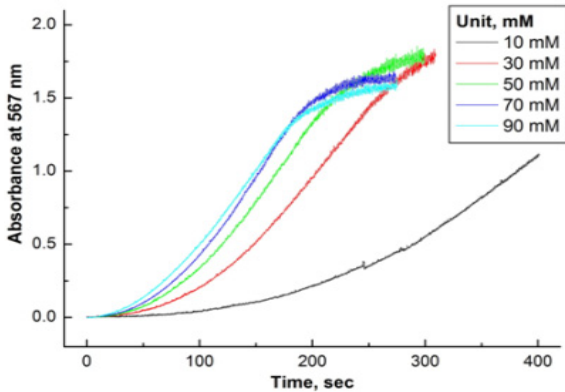


Fig. 5. Effect of barbituric acid concentration on absorption change in Konig reaction. Conditions: [CK], 20 ppm; [pyridine], 280 mM; CK gas flow rate, 200 mL/min

3.3 CK 농도에 따른 흡광도 변화

위 실험에서 최적화한 피리딘과 바비튜릭산의 농도 조건을 통해 CK 농도에 따른 흡광도 변화를 측정하여

Fig. 6에 나타내었다. CK의 농도가 증가할수록 567 nm에서의 흡광도 증가 속도가 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 비교적 CK가 저농도인 5 ppm일 때도 흡광도 변화를 뚜렷이 관찰할 수 있었다.

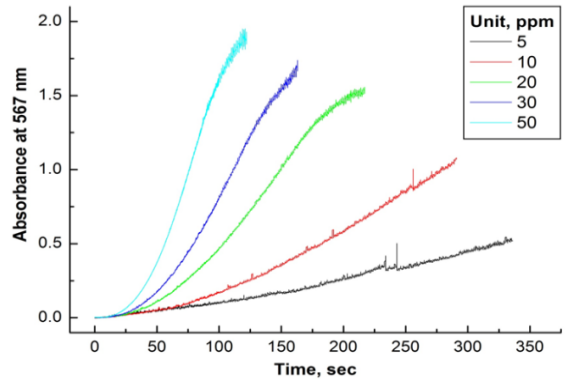


Fig. 6. Effect of CK concentration on Konig reaction. Conditions: [barbituric acid], 70 mM; [pyridine], 280 mM

선형회귀법으로 도출된 수식을 적용하여 흡광도 변화량(y)과 CK 농도(x)와의 관계를 검정곡선(Calibration curve)으로 도식한 결과, Fig. 7과 같이 CK 농도가 5 ~ 50 ppm 범위일 때 $y = 0.0263x + 0.1182$ 으로 도출할 수 있었으며, 수식의 상관계수(R)는 0.997로 나타났다. 이를 통하여 CK 농도가 증가함에 따라 흡광도 변화량이 비교적 일정하게 증가함을 확인할 수 있었으며, 본 실험을 위해 구성한 시험장치를 사용하여 CK 가스 정량분석이 가능할 것으로 판단된다.

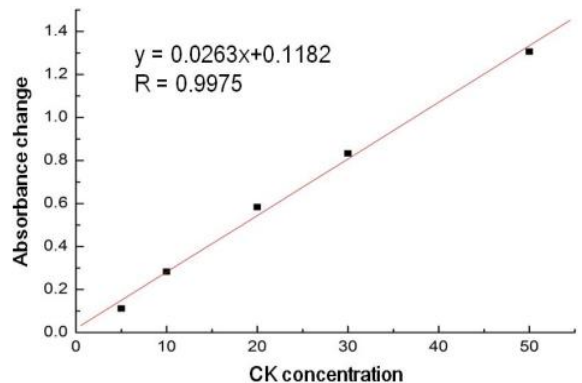


Fig. 7. Correlation between CK concentration and absorbance change

3.4 하이드로젤의 지시약 함지력 시험

CK 탐지를 위한 Konig 반응용액을 하이드로젤에 함지하기 전에 하이드로젤을 반응시약이 녹아있는 수용액에 넣었을 때 반응시약 성분이 젤 내부로 잘 침투하며 외부환경 변화에 따른 색 변화 관찰이 육안으로 용이한지를 확인하기 위해서 지시약을 사용하여 pH 변화에 따른 색 변화를 관찰하였다.

Fig. 8(a)에서 확인할 수 있듯이, 하이드로젤을 0.1 % 메틸 오렌지와 0.1 % 브로모페놀 블루에 각각 48시간 함지시킨 결과 각 지시약이 하이드로젤 내부로 침투하여 착색된 하이드로젤을 얻을 수 있었다.

Fig. 8(b)는 메틸 오렌지, Fig. 8(c)는 브로모페놀 블루를 함지한 하이드로젤을 각각 pH가 3, 7, 12로 조절된 완충용액이 들어있는 바이알에 넣고, 각각 1분과 60분 경과하였을 때 색 변화를 관찰한 그림이다. 하이드로젤이 메틸 오렌지와 브로모페놀 블루를 함지하여 각 pH 조건별로 색 변화를 뚜렷하게 식별할 수 있음을 확인할 수 있었다.

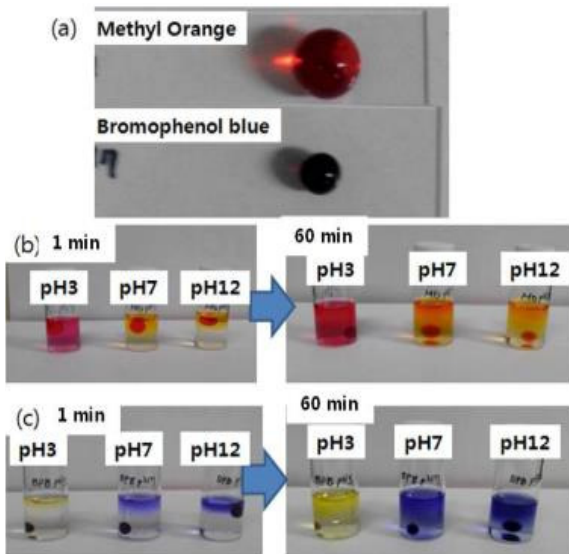


Fig. 8. (a) Indicator adsorbed hydrogel prepared by methyl orange and bromophenol blue and (b), (c) indicator adsorption tested at different pH

3.5 하이드로젤을 이용한 CK 작용제 탐지

Konig 반응용액을 함지한 하이드로젤은 50 mM 바비투릭산과 280 mM 피리딘을 포함하는 수용액에 하이드로젤을 48시간 동안 함지 시켜 준비하였다.

Fig. 9(a)에서 확인할 수 있듯이, 10 ppm CK 가스가 주입됨에 따라 옅은 노란색을 띠는 하이드로젤의 색이 보라색 계열로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 그림에 좌측 상단에 표시된 시간은 Konig 반응용액을 함지한 하이드로젤이 CK 가스에 노출된 시간을 나타낸다.

Fig. 9(b) 사진은 Konig 반응용액을 함지한 하이드로젤에 CK 가스를 통과시키고 120초 경과한 후의 모습이며, CK 가스와 반응 후 젤 표면 전체가 보라색으로 변색되어 육안으로 쉽게 식별할 수 있음을 확인하였다. 이를 통하여 하이드로젤이 Konig 반응 진행에 방해요인으로 작용하지 않는 것으로 판단되며, CK 가스와 반응용액 간의 매개체로 사용될 수 있음을 확인하였다.

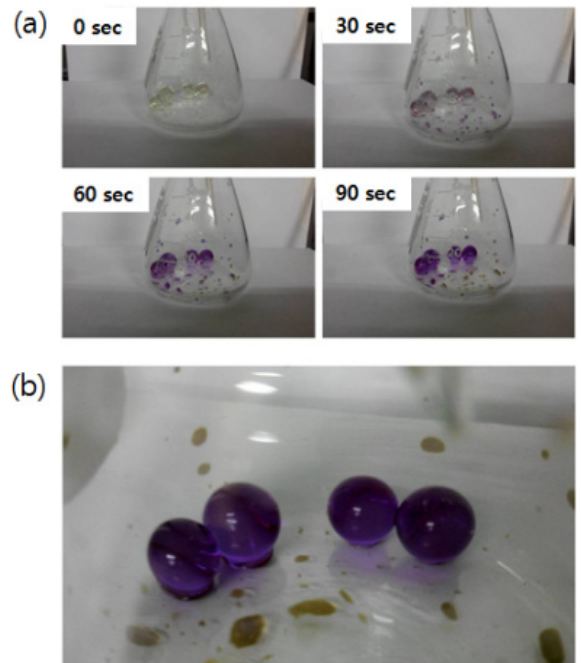


Fig. 9. CK gas detecting test of hydrogel

4. 결론

본 연구에서는 다양한 화학작용제 중 Konig 반응을 사용하여 CK 작용제에 국한되어 실험을 진행하였으나, 친수성 용매를 기반한 액상반응을 적용한다면 다른 작용제들도 충분히 탐지가 가능할 것으로 판단된다. 또한 육안식별을 통한 탐지뿐만 아니라 반응시약을 함지

한 하이드로젤을 휴대용 흡광도계의 검출셀에 적용하면 흡광도 측정으로 화학작용제의 정량분석이 가능하리라 판단된다.

후 기

본 연구는 한국표준과학연구원과 경북대학교의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] R. Zajchuk and R. F. Bellamy, "Medical Aspects of Chemical and Biological Warfare," Office of The Surgeon General Department of the Army, U.S., pp. 129-392, 1997.
- [2] D. Kim, W. Chung and Y. Kye, "Liquid-Phase Microextracion Pretreatment Techniques for Analysis of Chemical Warfare Agents and Their Degradation Byproducts in Environmental Aqueous Samples," Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 26, No. 1, pp. 17-22, 2015.
- [3] K. S. Yoo, "Chemical Weapons and Chemical Defence Equipment," Defence Quality Assurance Agency, Korea, pp. 26-61, 2002.
- [4] Z. Barnir and C. Aharoni, "Adsorption of Cyanogen Chloride on Impregnated Active Carbons," Carbon, Vol. 13, No. 5, pp. 363-366, 1975.
- [5] P. J. Peucroft and C. T. Chiou, "Adsorption of Cyanogen Chloride and Hydrogen Cyanide by Activated and Impregnated Carbons," Carbon, Vol. 15, No. 5, pp. 285-290, 1977.
- [6] D. Buenger, F. Topuz and J. Groll, "Hydrogels in Sensing Applications," Progress in Polymer Science, Vol. 37, No. 12, pp. 1678-1719, 2012.
- [7] M. Guenther and G. Gerlach, "Hydrogels for Chemical Sensors," Springer, Germany, pp. 165-195, 2009.
- [8] J. L. Lambert, J. Ramasamy and J. V. Paukstelis, "Stable Reagents for the Colorimetric Determination of Cyanide by Modified Konig Reactions," Analytical Chemistry, Vol. 47, No. 6, pp. 916-918, 1975.
- [9] V. Pitschmann, I. Tusarova, E. Halamek and Z. Koblaha, "The Use of Tristimulus Colorimetry for the Determination of Hydrogen Cyanide in Air by Modified Konig Method," Journal of the Serbian Chemical Society, Vol. 75. No. 6, pp. 813-822, 2010.
- [10] B. Witten and A. Prostack, "Sensitive Detector Crayons for Phosgene, Hydrogen Cyanide, Cyanogen Chloride, and Lewisite," Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 6, pp. 885-887, 1957.