

TiO₂와의 광반응하에서 생성되는 페록시라디칼(HO₂·/O₂·⁻)의 검출 및 정량화

Detection and Determination of the Peroxyl Radical in the Photolysis with TiO₂

권범근¹⁾ · 김종오[†]

Kwon, Bumgeun · Kim, Jongoh

ABSTRACT : We have developed and demonstrated the use of a new kinetic method as an analytical tool for the measurement of HO₂·/O₂·⁻. This new method is based on the reduction of Fe³⁺-Ethylene Diamine Tetra Acetate, EDTA into Fe²⁺-EDTA by HO₂·/O₂·⁻ and the well-known Fenton-like reaction of H₂O₂ and Fe²⁺-EDTA to yield the hydroxyl radicals (OH·). Since this method for HO₂·/O₂·⁻ shows high sensitivity and allows a simple calibration system, it can contribute significantly to understanding the basic functions of HO₂·/O₂·⁻ in advanced oxidation processes for water treatment. Moreover, the present technique has the advantage of using inexpensive and easily available nonenzymatic reagents and of being insensitive to the moderate concentration of possible interferences often found in aqueous phase.

Keywords : Peroxyl radical, Photolysis, Detection, Determination, TiO₂

요 지 : 본 연구는 수중에서 광분해 반응시 발생하는 페록시라디칼을 검출하고 정량화하는 방법에 관한 것으로 비교적 간단한 방법으로 높은 감응도를 나타낼 수 있어 수처리를 위한 고도산화공정에서 유기물 분해를 위해 주요 역할을 하는 페록시라디칼의 정량화에 효과적으로 이용될 수 있다. 이 방법은 페록시라디칼이 Fe³⁺-EDTA와 반응하여 Fe²⁺-EDTA로 환원되는 반응에 기초를 둔 것으로 경제적이며 검출 및 정량을 위해서 손쉽게 사용할 수 있는 비효소계의 시약을 사용한다는 이점과 수계에서 흔히 발생하는 반응의 방해에 민감하지 않은 장점을 지니고 있다.

주요어 : 페록시라디칼, 광분해, 검출, 정량화, 티타니아

1. 서 론

TiO₂를 이용한 광촉매 공정은 수처리에 있어 많은 연구가 진행되고 있는 분야이며 특히 난분해성 유기물의 무기화를 위한 고도산화공정에서 그 적용사례가 증가하고 있는 실정이다(김종오 등, 2006; Hoffmann 등, 1995; Mills 등, 1997; Linsebigler 등, 1995). 페록시라디칼(HO₂·/O₂·⁻)은 이러한 고급산화공정(Advanced Oxidation Processes)에서 발생하는 반응 중간체 화학종이다(Halliwell, 1995). 국내에서 페록시라디칼(HO₂·/O₂·⁻)을 측정하려는 시도는 없었으며, 국외에서 수행된 페록시라디칼 측정 노력들은 주로 선진국을 중심으로 한 대학들과 연구기관 등에서 추진된 바 있으며 현재도 추진 중에 있다. 페록시라디칼 측정방법에 관한 연구 보고는 비엘스키 등(Bielski, 1984)이 보고한 연구 결과에 의하면, 테트라니트로메탄(tetranitromethane), 사이토크롬 C(cytochrome C),

그리고 니트로 블루 테트라조리움(Nitro Blue Tetrazolium) 등의 특정 물질을 이용하여 마이크로 초(μ s) 시간 해상도의 흡광도 기술, 전자스핀을 이용한 전자스핀공명(ESR) 및 특정 물질의 형광성을 이용한 화학발광기술(Chemiluminescence) 등이 대표적으로 사용되어져 오고 있다(Ibusuki, 1983; Fridovich, 1970; Okado-Matsumoto, 2001). 그러나 micro kinetic spectroscopy 방법은 반응 중 생성되는 다양한 화학종의 파장 중첩(wavelengths overlapping)과 분석기기의 민감도가 낮아 실제 고도산화공정에 생성되는 페록시라디칼의 정량화에 적용할 수 없으며, 또한 ESR 방법은 역시 고가의 장비이고 분석기기의 민감도가 매우 낮기 때문에 페록시라디칼을 정량적으로 조사하기 위한 고도산화공정에 적용이 불가능하다. 이런 이유로 현재 널리 사용되는 방법으로 Tetranitromethane(TNM)과 같은 페록시라디칼 probe 물질을 이용하기도 하나, 이 방법 역시 정성적인 목적의 간접적인 방법이다.

1) 비회원, (주)해남테크 기술이사

† 정회원, 강릉원주대학교 토목공학과 부교수(E-mail : jokim@gwnu.ac.kr)

따라서 본 연구에서는 고도산화공정에서 수중에 미량으로 매우 짧은 시간 동안 존재하는 페록시라디칼(peroxy/superoxide radical, $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$)의 검출 및 정량화를 위한 용이하면서 경제적인 방법을 제안하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 나노크기 TiO_2 광촉매 제조

나노 크기(약 10nm)의 아나타제형 산화티타늄 제조 방법을 설명하면 다음과 같다. 먼저, 2.5mL TiCl_4 용액을 뷰렛에 의해 25mL 에탄올(ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)에 방울 형태로 천천히 첨가한다. 그 다음 노란색의 sol-gel 형태의 젤라틴(gelatine)이 생성되며, 본 발명에서 용이한 아나타제형 티타니아의 형성을 촉진하기 위해 적어도 젤라틴 형태의 sol-gel은 6일 이상을 상온에서 방치한 뒤, 이후에 적절한 부피의 젤라틴의 되도록 hot plate 위에 놓아둔다. 이 때 얻어진 젤라틴 용액은 석영재질의 코일 반응기에 넣어 적절히 도핑(doping)시킨 다음, 잔류하는 유기물질을 완전히 제거하기 위해 전기로의 온도를 약 $6\text{-}8^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열하여 최대 600°C 높여 3시간을 유지한 뒤 서서히 식히면 산화티타늄 입자가 반응기 내부에 부착하게 된다.

2.2 페록시라디칼 측정 및 정량화 장치

그림 1에서 보는 바와 같이 사용된 기기의 구성은 크게 4가지로 구성된다. 첫째, 검량선 작성을 위한 페록시라디칼($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$) 생성장치로서 광촉매인 나노크기 입자의 티타니아(TiO_2)가 도핑된 자외선 광분해 장치(그림 2)가 사용되었다. 도핑된 티타니아는 대기상뿐만 아니라 수용액상에서도 매우 견고하게 부착되어 있어 상당기간 재사용이 가능하다. 둘째, 생성된 페록시라디칼들은 상호간에 반응이 이루어

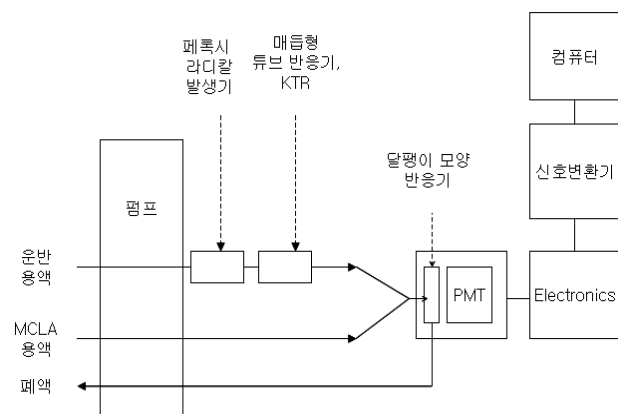
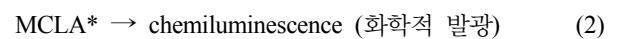
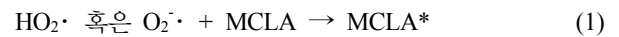


그림 1. 페록시라디칼($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$) 검출을 위한 측정기기의 구성

어지는 매듭형 튜브 반응기(Knotted Tubing Reactor; KTR)로써 일정한 규격의 길이들로 만들어져서 완전한 혼합이 이루어지도록 제작되었고 이를 통해 페록시라디칼의 수명(Life-time)을 실험적으로 구할 수 있도록 검량화 절차를 개발하였다. 셋째, 각종 화학용액을 운반하는 장치로서 각종 화학반응에 적절한 재질의 테프론(PTFE) 연결 라인 및 펌프 등이 사용되었고 페록시라디칼과 MCLA(2-methyl-6-(p-methoxyphenyl)-3,7-dihydroimidazo-[1,2-a]-pyrazin-3-one)가 반응하도록 이루어졌다. 넷째, 페록시라디칼과 MCLA가 반응하여 생성되는 형광성 발광빛을 측정하기 위한 달팽이 모양의 반응기가 개발되었는데, 기존에 존재하는 PMT (photomultiplier tube) 검출기를 사용하여 화학적 발광에 의해 유발되는 최대 파장인 380nm(pH 7.0) 혹은 450nm(pH 11)의 형광세기를 기록한다. 그래서 페록시라디칼의 측정은 반응식 (1)과 (2)의 반응을 각각 거쳐서 peroxy/superoxide radical을 화학적 형광세기로 전환시켜서 측정하는 원리를 가지고 있다.



3. 결과 및 고찰

3.1 페록시라디칼의 정량화 원리

본 연구에서 고려된 페록시라디칼 생성은 제작된 광분해 장치내에서 반응식 (3)과 (4)를 통해 페록시라디칼들이 형성되고 이때, 페록시라디칼은 반응식 (5)에서처럼 산-염기 평형($K_{\text{HO}_2}=4.88$)을 이루게 된다.

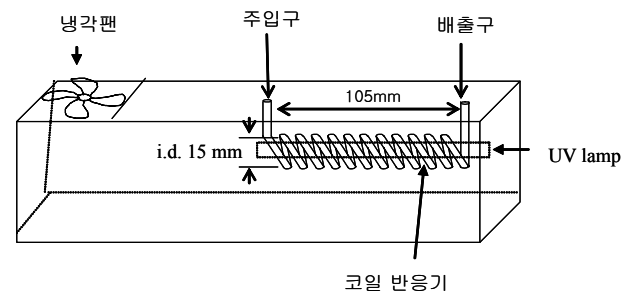
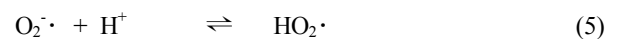
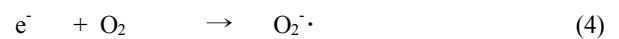
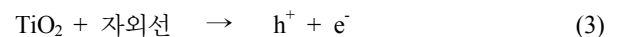
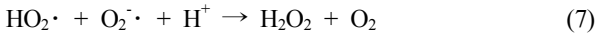
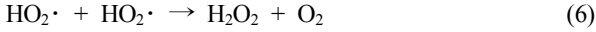


그림 2. 나노크기 TiO_2 가 코팅된 광분해장치

이 때 형성된 페록시라디칼들은 수용액의 섞임을 고려하여 매듭형 튜브 반응기(Knotted Tubing Reactor, KTR)의 길이에 따른 검출기의 신호(형광성 세기)를 이용함으로써 페록시라디칼의 농도는 반응식 (6)과 (7)에 의해 조절될 수 있다.



특히, $\text{O}_2\cdot^-$ 대 $\text{O}_2\cdot^-$ 간의 반응은 거의 일어나지 않지만, $\text{HO}_2\cdot$ 대 $\text{HO}_2\cdot$ 및 $\text{HO}_2\cdot$ 대 $\text{O}_2\cdot^-$ 간의 반응들은 매우 빠르게 일어난다. 이를 반응속도식으로 표현하면 다음 식 (8)과 같다.

$$-\frac{d[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]}{dt} = k_{obs} [\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]^2 \quad (8)$$

여기서, k_{obs} : 경험적으로 측정된 pH에 따른 반응속도상수
식 (8)의 적분 해는 식 (9)가 된다.

$$k_{obs} \times t = \frac{[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_o - [\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_t}{[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_o \times [\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_t} \quad (9)$$

만약 식 (9)에서 $[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_t$ 의 농도가 초기 농도인 $[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_o$ 의 반이 되는 반감기($t_{1/2}$)일 경우 식 (9)는 식 (10)으로 표현할 수 있다.

$$[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_o = \frac{1}{k_{obs} \times t_{1/2}} \quad (10)$$

이때 사용된 반응속도상수(단위, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)값은 잘 알려진 식인 식 (11)에 나타내었다.

$$k_{obs} = \frac{k_6 + k_7 \left(\frac{K_{\text{HO}_2}}{H^+} \right)}{(1 + K_{\text{HO}_2}/H^+)^2} \quad (11)$$

$$k_6 = 7.61 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, k_7 = 8.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, K_{\text{HO}_2} = 4.88$$

따라서 식 (11)로부터 반감기 값을 알게 되면 $[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_o$ 의 농도를 직접적으로 구할 수 있게 된다.

3.2 페록시라디칼의 반감기 해석을 위한 실험적 원리

본 고찰에서 페록시라디칼의 반감기를 구하기 위한 실험적인 사항 및 그 절차를 상세히 설명한다. 반응식 (13)과 (14)를 통해 형성된 페록시라디칼은 KTR의 길이에 따른 형광세기의 차이가 발생하게 되는데, 즉 KTR의 길이가 길수록

페록시라디칼의 농도는 감소하게 되어 신호의 크기는 감소하는 반면에 길이가 짧을수록 존재하는 페록시라디칼의 농도는 증가하게 되어 신호의 크기는 커지게 된다. 이것은 KTR 반응기 길이(x 축)에 대한 신호비 [Signal Ratio(식 (12)), y 축]의 관계로 유도될 수 있고 이를 반응 pH 조건에 따라 그림 3에 나타내었다.

$$\text{Signal Ratio} = \left(\frac{A_o - A_n}{A_o * A_n} \right) \quad (12)$$

여기서 A_o 는 KTR의 길이가 0m에서 나타난 신호의 세기이고 A_n 은 KTR의 길이가 1m, 2m, 3m, 및 4m에서 나타난 신호의 세기를 말한다. 이런 관계는 단순하게 1차 방정식(식 (13))을 구할 수 있으며 이 식으로부터 기울기(slope)와 절편(intercept)을 구할 수 있다.

$$\text{신호비} = \text{기울기} \times (\text{KTR의 반응기 길이}) + \text{절편} \quad (13)$$

그림 3으로부터 각 반응 pH 조건에서의 실험결과로부터 기울기와 절편을 알고 $[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_o$ (초기 페록시라디칼 농도) 반감기에서의 신호비(식 (14)) 및 KTR 반응기의 유속(42초/m)을 안다면 식 (8)에 의해 $D_{t1/2}$ 값(반응기 길이의 1/2)을 구할 수 있다. 따라서 최종적으로 우리가 구하고자 하는 $D_{t1/2}$ 값과 반응기 길이에 따른 유속으로부터 $t_{1/2}$ (반감기, 단위: 초)를 구할 수 있다. $t_{1/2}$ 로부터 식 (10)을 이용하면 페록시라디칼 농도($[\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-]_o$)를 구할 수 있다.

$$\frac{A_o - A_{t1/2}}{A_o A_{t1/2}} = \frac{1}{A_o} \quad (14)$$

$$D_{t1/2} = \left(\frac{1}{A_o} - \text{intercept} \right) \left(\frac{1}{\text{slope}} \right) \quad (15)$$

A_o : 초기 페록시라디칼의 농도

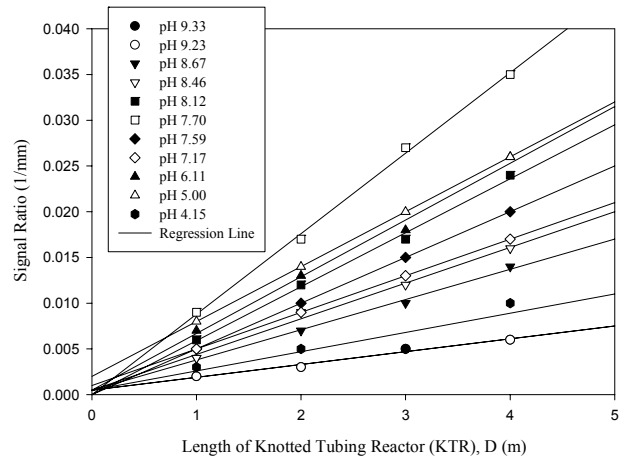


그림 3. 매듭튜빙 반응기(KTR)의 길이(m) 대 신호값(Signal Ratio, 1/mm)

표 1. 본 방법에 따라 구해진 페록시라디칼 농도

Run #	pH	절편 ($\times 1000$)	기울기 ($\times 1000$)	$D_{11/2}$ (m)	$t_{1/2}$ (s)	kobs ($M^{-1}s^{-1}$)	$[HO_2\cdot/O_2\cdot]_0$
1	9.60	0.312	1.502	3.072	129.023	2.81E+03	2.76E-06
2	9.10	0.164	1.403	3.079	129.332	4.77E+03	1.62E-06
3	8.67	0.164	3.439	1.841	77.301	1.28E+04	1.01E-06
4	8.12	-0.068	5.897	0.989	41.535	4.55E+04	5.29E-07
5	7.99	0.386	4.163	1.312	55.105	6.14E+04	2.96E-07
6	7.17	0.164	4.172	1.070	44.956	4.06E+05	5.48E-08

$D_{11/2}$: 페록시라디칼의 반감기에서 KTR의 길이

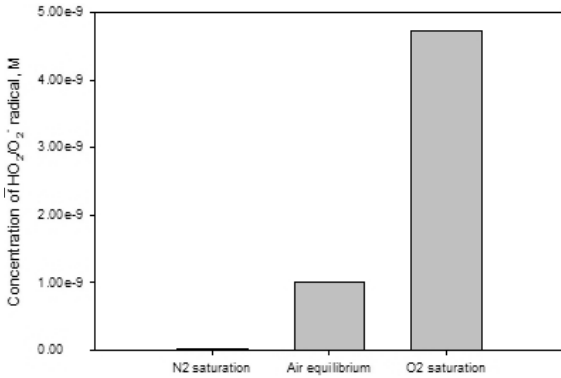


그림 4. 용존산소에 의한 페록시라디칼 농도 변화

반응 pH 조건에 따른 페록시라디칼의 농도는 표 1에 나타난 바와 같이 적절히 주어진 반응 pH 조건하에서 광촉매인 티타니아(TiO₂)의 광반응시 생성되는 페록시라디칼의 농도를 보여준다.

페록시라디칼과 superoxide(O₂^{·-})의 생성은 수중에 존재하는 용존산소의 농도에 크게 영향을 받는다. 그림 4에서 보여지는 바와 같이 이산화티타늄이 코팅되어 자외선 조사 시 수중에 산소농도가 증가함에 따라 생성되는 페록시라디칼의 농도가 급격하게 증가하는 반면에, 산소가 거의 없도록 질소가스의 폭기시 생성되는 페록시라디칼의 농도는 급격하게 감소함을 보여주고 있다. 따라서, 이산화티타늄의 자외선 조사하에서 충분한 용존 산소 농도를 확보하는 것이 바람직하다.

또한, 페록시라디칼의 생성을 극대화하기 위해 이산화티타늄이 도핑된 반응조에 과산화수소를 주입하여 자외선을 조사하였는데, 이때에 형성되는 페록시라디칼의 농도는 그림 5에 나타내었다. 그림 5에 나타난 바와 같이 과산화수소 농도 10mM까지는 페록시라디칼의 농도가 급격하게 증가하다가 그 이후로 완만하게 증가함을 보여주고 있다. 이는 광촉매 표면에 자외선을 조사하게 되면 수화된 전자(hydrated electron)가 생성되는데, 생성된 전자는 과산화수소와 신속하게 반응하여 수산화라디칼(hydroxyl radical)을 생성하게 된다. 생성된 수산화라디칼은 다시 미반응한 과산

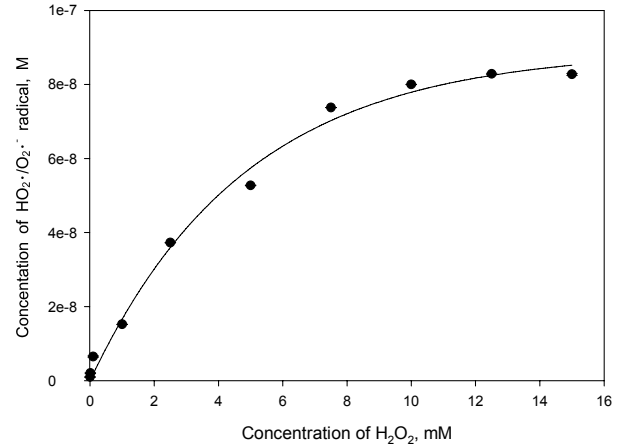


그림 5. 주입된 과산화수소 농도에 따른 페록시라디칼 농도

화수소와 반응하여 페록시라디칼을 생성하게 되는 것이다.

4. 결 론

본 연구는 신규의 페록시라디칼을 측정하여 검량화하고 그 농도를 정량화하는 방법에 관한 것으로 이를 위해 페록시라디칼(HO₂·/O₂·) 생성장치로서 광촉매인 나노크기 입자의 티타니아(TiO₂)가 도핑된 자외선 광분해 장치가 사용되었고 생성된 페록시라디칼의 수명(life-time)을 측정함으로써 페록시라디칼의 검량선을 작성하고 정량적으로 이들 라디칼을 측정하는데 적용 가능하다. 제안된 방법은 수중에 미량으로 존재하는 페록시라디칼의 정량화에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구사업(2010-0017124)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김종오, 정종태, 최원열(2006), UV/TiO₂/H₂O₂ 공정을 이용한 휴믹산과 중금속 제거, *한국지반환경공학회지*, Vol. 7, No. 4, pp. 5~13.
2. Bielski, B.H.J., Ravindra, L.A., Diane, E.C. and Wolf, B.(1984), Reevaluation of the Reactivity of Hydroxylamine with O₂/HO₂, *Analytic Biochemistry*, Vol. 142, No. 1, pp. 207~209.
3. Fridovich, I.(1970), Quantitative Aspects of the Production of Superoxide Anion Radical by Milk Xanthine Oxidase, *Journal of Biological Chemistry*, Vol. 245, No. 16, pp. 4053~4057.
4. Halliwell, B.(1995), Antioxidant Characterization; Methodology and Mechanism, *Biochemical Pharmacology*, Vol. 49, No. 10, pp. 1341~1348.
5. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W.(1995), Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, Vol. 95, No. 1, pp. 69~95.
6. Ibusuki, T.(1983), Influence of Trace Metal Ions on the Determination of Hydrogen Peroxide in Rainwater by Using a Chemiluminescent Technique, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, No. 2, pp. 393~396.
7. Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T. and Jr.(1995), Photolysis on TiO₂ Surface: Principles, Mechanisms and Selected Results, *Chemical Reviews*, Vol. 95, No. 3, pp. 735~758.
8. Mills, A. and Hunte, S. I.(1997), An Overview of Semiconductor Photolysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 108, No. 1, pp. 1~35.
9. Okado-Matsumoto, A. and Fridovich, I.(2001), Assay of Superoxide Dismutase; Cautions Relevant to the Use of Cytochrome c, a Sulfonated Tetrazolium, and Cyanide, *Analytical Biochemistry*, Vol. 298, No. 2, pp. 337~342.

(접수일: 2010. 4. 2 심사일: 2010. 4. 22 심사완료일: 2010. 4. 29)