

## TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 반응에서 생성된 수산화 라디칼 분석 방법

### Analytical Methods of Hydroxyl Radical Produced by TiO<sub>2</sub> Photo-catalytic Oxidation

김성희(Seong Hee Kim)<sup>1</sup> · 이상우(Sang-Woo Lee)<sup>1</sup> ·  
김정진(Jeong Jin Kim)<sup>2</sup> · 김순오(Soon-Oh Kim)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 자연과학대학 지질학과 및 기초과학연구소  
(Department of Geology and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University,  
Jinju, Korea)

<sup>2</sup>안동대학교 자연과학대학 지구환경학과  
(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong, Korea)

**요약** : TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 공정의 효율은 수산화 라디칼의 생성량에 따라 크게 의존한다. 따라서 생성되는 수산화 라디칼의 정확한 정량이 공정을 평가하는데 필수적이다. 하지만 아직까지 이러한 수산화 라디칼 정량방법이 마련되지 못했다. 이에 본 연구는 TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 반응에서 생성되는 수산화 라디칼을 정량화하기 위한 기존 분석법들을 비교하고, 기존 분석법들의 단점을 극복할 수 있는 새로운 방법을 제안하고자 수행되었다. TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 반응을 모사하기 위하여, 표준 TiO<sub>2</sub> 광촉매로서 널리 이용되고 있는 Degussa P25를 사용하였으며, 투여량은 0.05 g/L이었다. 그리고 UVC 수은 저압램프 (11 W, 2,975 mW/cm<sup>2</sup>)를 광원으로 이용하였다. 연구결과, 기존에 많이 활용되고 있는 요오드화칼륨 (KI)/UV-vis 분광분석법과 테레프탈산(TPA)/형광 분광분석법은 각각 요오드이온(I<sup>-</sup>)과 테레프탈산을 공정 중 생성된 수산화 라디칼과 반응시켜 발생하는 삼중요오드이온(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 2-하이드록시 테레프탈산을 검출하여 수산화 라디칼의 생성여부만을 확인할 수 있는 정성적인 분석법들이었다. 하지만 본 연구에서 테레프탈산 방법을 고성능 액체 크로마토그래프(HPLC) 분석법과 연계하였을 때 수산화 라디칼의 정량화가 가능하였다. 이렇게 새롭게 개발된 TPA/HPLC 분석법을 이용하여 측정한 결과, 본 연구의 실험 조건에서 8시간의 광촉매 산화 공정에 의해서 0.013 M의 수산화 라디칼이 생성되는 것을 확인하였다. 본 연구에서 제안하는 수산화 라디칼 정량법은 광촉매 산화 공정의 성능을 평가하는데 기여할 것으로 기대된다.

**주요어** : TiO<sub>2</sub>, 광촉매 산화, 수산화 라디칼, 요오드화칼륨, 테레프탈산

**ABSTRACT** : The performance of TiO<sub>2</sub> photo-catalytic oxidation process is significantly dependent on the amount of hydroxyl radicals produced during the process, and it is an essential prerequisite to quantify its production. However, precise and accurate methods for quantification of hydroxyl radicals have not been developed so far. For this reason, this study was initiated to compare existing methods for analysis of hydroxyl radicals produced by TiO<sub>2</sub> photo-catalytic oxidation and to propose a new

\*Corresponding author: +82-55-772-1477, E-mail: sokim@gnu.ac.kr

method to overcome the limitation of established methods. To simulate TiO<sub>2</sub> photo-catalytic oxidation process, Degussa P25 which has been widely used as a standard TiO<sub>2</sub> photo-catalyst was used with the dose of 0.05 g/L. The light source of process was UVC mercury low-pressure lamp (11 W, 2,975 mW/cm<sup>2</sup>). The results indicate that both potassium iodide (KI)/UV-vis spectrometer and terephthalic acid (TPA)/fluorescence spectrometer methods could be applied to qualitatively measure hydroxyl radicals via detection of triiodide ion (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) and 2-hydroxyterephthalic acid which are produced by reactions of iodine ion (I<sup>-</sup>) and TPA with hydroxyl radicals, respectively. However, it was possible to quantitatively measure hydroxyl radicals using TPA method coupled with high-performance liquid chromatograph (HPLC). The analytical results using TPA/HPLC method show that hydroxyl radical of 0.013 M was produced after 8 hours operation of photo-catalytic oxidation under specific experimental conditions of this study. The proposed method is expected to contribute to precise the evaluation of the performance of photo-catalytic oxidation process.

**Key words** : TiO<sub>2</sub>, photo-catalytic oxidation, hydroxyl radical, potassium iodide, terephthalic acid

## 서 론

고도산화처리공정(advanced oxidation processes, AOPs)은 수산화 라디칼(hydroxyl radical)의 강한 산화력을 이용하여 폐수 내 유기물 등을 산화시켜 제거하는 효과적인 기술이다. 특히 자외선(Ultraviolet, UV)은 다른 파장의 빛들에 비해 강한 에너지를 갖고 있기 때문에 물 또는 산소와 같은 매질과 상호작용하여 아래 식 (1)과 (2)의 반응을 통해 산화력이 높은 라디칼을 생성시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Choi, 2003; Guyer and Ince, 2004; Nam *et al.*, 2011; Na *et al.*, 2012).



여기서  $h$ 는 플랑크 상수이고  $\nu$ 는 진동수이다. 지금까지 자외선은 오염물질에 대한 직·간접적인 광분해 반응이나 소독의 목적으로 사용되고 있으나, 자외선의 파장이 짧을수록 에너지는 크지만, 대기 또는 수중에 쉽게 흡수되어 넓은 범위까지 에너지를 전달하기 힘들고, 다양한 부유물질로 인해 탁도가 높은 폐수에 적용하기에는 무리가 따른다. 이러한 이유로 자외선을 이용한 광산화 기술의 효율을 향상시키기 위하여 다양한 광촉매(photo-catalyst)를 혼합하여 사용하고 있다(Choi, 2003; Shie *et al.*, 2008). 지금까지 광촉매 산화 반응 연구 또는 기술들에서는 TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, SiO<sub>2</sub> 등과 같은 광촉매가 주로 사용되고 있으며, 특히 이산화

티타늄(TiO<sub>2</sub>)이 화학적 안정성이 가장 높고, 효율 또한 높은 것으로 평가되어 다양한 분야에서 활용되고 있다. 광촉매는 종류에 따라 각기 다른 밴드갭 에너지(band-gap energy)를 가지는데 반응식 (3)과 같이 광촉매 표면에 밴드갭 에너지 이상의 에너지가 조사되면 전자(electron, e<sup>-</sup>)가 빠져나와 전도대(conduction band, CB)에 머무는 들뜬상태가 되고, 전자가 빠져나온 자리인 가전자대(valence band, VB)에는 정공(hole, h<sup>+</sup>)이 생성되는데 이렇게 생성된 전자와 정공이 반응식 (4), (5)와 같은 과정을 통해 라디칼이 생성된다(Fujishima *et al.*, 2000; Choi, 2003).



이와 같이 밴드갭 에너지는 전자와 정공이 분리되는데 요구되는 에너지를 뜻하기도 하며 생성된 전자와 정공의 에너지 전위차를 뜻하기도 한다. 밴드갭 에너지가 작을수록 분리된 전자와 정공이 빠르게 재결합(recombination) 된다. TiO<sub>2</sub> 중 아나타제(anatase)와 루틸(rutile)의 밴드갭 에너지는 각각 3.2, 3.0 eV이며, 광촉매 산화 연구에서 표준 광촉매로 주로 사용되는 아나타제와 루틸이 일정한 비율로 혼합되어 제조된 Degussa P25는 3.1 eV인 것으로 알려져 있다. 반면, 자연상에 존재하는 물의 밴드갭 에너지는 1.23 eV로 TiO<sub>2</sub>들에 비해 작은 양의 에너지에도 전자와 정공의 분리가 쉽게 이루

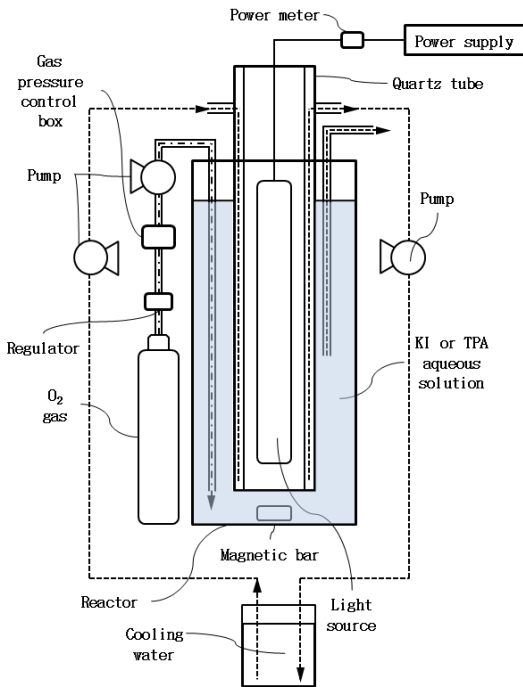


Fig. 1. Schematic diagram of photo-catalytic oxidation reactor.

어지지만 재결합 역시 빠르게 진행되어 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 사용하였을 때에 비해 오염물의 분해효율이 떨어지는 것으로 보고되고 있다(Kolar *et al.*, 2001; Koda *et al.*, 2003; Torii *et al.*, 2004; Xi *et al.*, 2004; Asakura *et al.*, 2008; Jackson *et al.*, 2009).

이와 같이 광촉매 산화의 탁월한 효과가 많이 알려짐에 따라 선행 연구들에서 다양한 오염물을 제거하기 위한 연구가 진행되어 오고 있으나, 아직까지 자외선과 광촉매 반응에서 생성된 라디칼 분석을 위한 표준화되거나 정밀한 분석방법이 마련되어 있지 않고 있어 광촉매 산화공정으로 오염물질이 분해되는 과정을 명확하게 규명하는데 한계가 있다. 2000년대 이후로부터 광촉매 산화 과정을 규명하기 위해 생성된 라디칼 중 산화력이 강한 수산기 라디칼의 분석 방법에 대한 연구들이 활발하게 진행되어 오고 있다(Ishibashi *et al.*, 2000; Koda *et al.*, 2004; Xiao *et al.*, 2008; Nam *et al.*, 2011; Na *et al.*, 2012). 하지만 각 연구들마다 수산기 라디칼을 분석하는 방법들이 상이하여 각 공정의 성능을 비교 평가하는데 있어서 어려움이 있을 뿐만 아니라 대부분의 기존 연구에서는 정성적으로 분석이 이루어져 왔다.

이에 본 연구에서는 자외선 파장의 램프와 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 광촉매 산화 반응으로 생성된 수산기 라디칼의 농도를 분석하기 위하여 주로 사용되어온 요오드화칼륨(potassium iodide, KI) 및 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 분석 방법을 비교 평가하였다. 그리고 기존 연구들의 단점인 정성적 분석의 한계를 극복할 수 있는 새로운 정량적 분석 방법을 제시하고자 하였다.

## 실험 재료 및 방법

### 실험 재료

본 연구에서는 광촉매 산화 반응의 광원으로 수처리용 UVC 저압 수은 램프(180~280 nm 파장, 11 W)(Philips사, 네덜란드)를 사용하였고, 많은 광촉매 산화 연구에서 표준 광촉매로 사용되어온 Degussa P25 (Evonik사, 독일)를 광촉매로 사용하였다. 그리고 석영관과 유리관으로 광촉매 산화 반응조를 제작하였으며, Fig. 1에 제작된 반응조의 모식도를 제시하였다.

석영관은 라디칼을 분석하기 위하여 제조된 KI 및 TPA 수용액으로부터 램프를 보호할 용도로 사용되었으며, 자외선이 석영관을 통해 수용액으로 방출되기 때문에 규소성분이 높아 90% 이상의 자외선을 투과할 수 있는 석영관을 사용하였다. 그리고 내경이 서로 다른 석영관을 이중으로 부착하였으며, 내경이 큰 석영관 상단 외부에 가지관을 부착하여 냉각수를 흘려주었다. 그리고 자외선에 반응하지 않는 유리관을 사용하여 제조된 수용액을 담고 광촉매 산화 반응을 수행할 수 있도록 제작하였으며, 석영관을 유리관 중앙에 삽입 후 유리관 바닥으로부터 5 cm 이격시켜 설치하였다. 이때 석영관은 유리관 직경과 동일한 크기로 재단된 아크릴 판 중앙에 석영관 직경으로 구멍을 뚫어 삽입 후 고정시켰다. 석영관을 고정시키기 위하여 사용된 아크릴판에 추가적으로 0.5 cm 직경의 구멍을 2개 뚫은 뒤 실험용 타이콘 튜브를 연결하여 산소를 주입 및 배출의 용도로 사용하였다.

### 실험 재료 특성 분석

광원인 UVC 램프의 특성을 분석하기 위하여 램프로부터 방출되는 자외선의 파장과 방사량을 측정하였다. 광원의 파장 및 자외선 방사량은 (주)리트



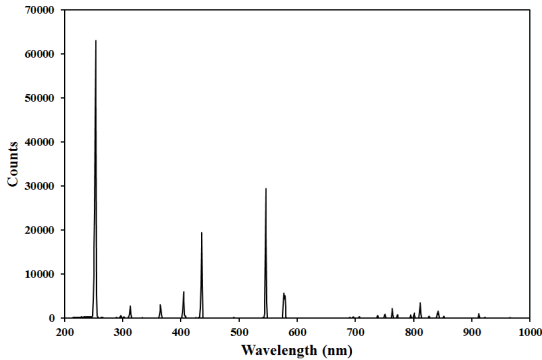


Fig. 3. Wavelength spectra of UVC Lamp.

를 통해 초기에 특정 농도로 제조된 TPA 수용액을 이용하여 광촉매 산화 반응 동안 감소한 TPA의 농도를 측정함으로써 감소한 TPA의 농도를 역산하여 생성된 수산기 라디칼의 농도를 산정할 수 있다. 실험은 앞의 TPA/Fluorescence 분석법에서 정리한 실험 조건 및 방법과 동일하게 수행하였다.

#### 분석기기

수산기 라디칼의 농도 변화를 관찰하기 위해 세 종류의 분석기기가 사용되었다. 먼저 선행 연구들에서 KI와 TPA를 통해 수산기 라디칼의 생성을 모니터링하기 위하여 수행된 실험 결과들을 본 실험에서 사용된 광촉매 및 광원을 통해 구현하고자 UV-Vis spectrometer (Libra S22, Biochrom사, 미국)를 사용하였으며, UV-Vis spectrometer의 분석 프로그램 중 wave scan이라는 분석법을 통해 200~900 nm (step : 0.5 nm, scan speed : 125 nm/min) 사이에서 흡광도(absorbance)의 변화를 관찰하였다. 그리고 형광 광도계(fluorescence spectrometer)(LS-50B, Perkin elmer사, 미국)(excitation : 350 nm, Ex slit : 10 nm, Em slit : 10 nm, Scan speed : 500 nm/min)를 통해 UV-Vis spectrometer의 wave scan의 기능과 유사한 방출(emission)이라는 기능으로 370~600 nm 범위의 파장에서 발광(luminescence) 정도를 측정하였다. 그리고 마지막으로 액체크로마토그래프(high performance liquid chromatography, HPLC)(1260 Infinity Bio-inert, Agilent Technologies사, 미국A)를 사용하여 TPA 농도를 분석함으로써 생성된 수산기 라디칼의 농도를 정량화하였다. TPA 농도 분석을 위해 Gurley (1980)가 제안한 방법에 따라 이동상(mobile phase)은 10% 메탄올, 1% 아세트산,

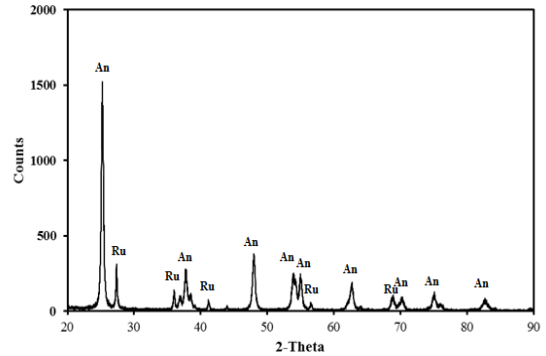


Fig. 4. X-ray diffractogram of degussa P25 titanium dioxide. An : Anatase, Ru : Rutile.

89% 증류수의 농도로 제조하여 사용하였고, 컬럼은 Gurley (1980)가 사용하였던 Micropak MCH사의 생산이 중단되어 이를 대체 가능한 Waters spherisorb<sup>®</sup> 컬럼(10 μm silica, 4.6 mm × 250 mm, Waters사, 영국)을 이용하였다. HPLC 기기 조건은 UV 240 nm 검출과장에서 측정하였고, 컬럼의 온도는 40℃, 압력은 1000 psi로 조절하였으며, 분석 시약 50 μl를 사용하여 이동상과 함께 0.5 ml/min의 속도로 흘러주었다.

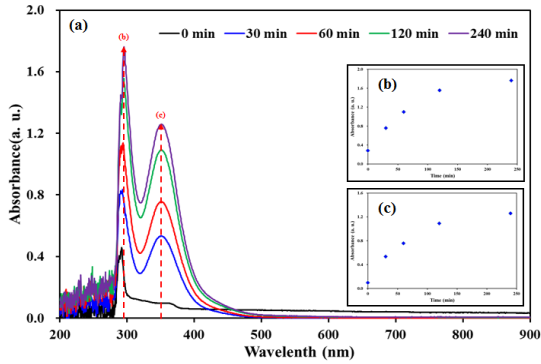
#### 결과 및 고찰

##### 실험 재료 특성 분석 결과

본 연구에서 사용된 UVC 램프에서 방출되는 자외선의 파장과 방사량을 측정된 결과, 250 nm의 파장에서 가장 강한 자외선을 방출하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 램프의 표면에 코팅되어 있는 형광물질 또는 진공 상태를 유지하기 위해 사용된 가스 상태의 수은이 발광하면서 다양한 파장의 빛을 내어 놓은 것으로 나타났으며(Fig. 3), 자외선 방사량은 2,975 mW/cm<sup>2</sup>인 것으로 측정되었다. TiO<sub>2</sub>의 광물학적인 특성을 평가하기 위해 수행된 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험에 사용된 Degussa P25는 Anatase와 Rutile이 혼합된 회절 패턴을 확인할 수 있었다.

##### KI/UV-Vis 분석 결과

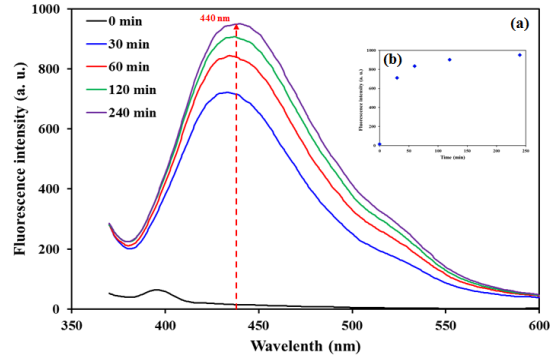
최근 고도처리산화공정에서 생성된 수산기 라디칼을 분석하기 위한 기술 중 하나인 KI와 UV-Vis spectrometer 분석법을 통해 본 연구에서 사용된



**Fig. 5.** Verification of hydroxyl radical formation via analysis of triiodide ion ( $I_3^-$ ) concentration using the UV-Vis spectrometer. (a) UV-Vis spectra of the triiodide ion ( $I_3^-$ ) at time 0, 30, 60, 120, and 240 min within the photo-catalytic oxidation reactor. Variation in the induced absorbance intensity at 290 nm (b) and 350 nm (c) against irradiation time for triiodide ion ( $I_3^-$ ).

UVc 램프와 Degussa P25 광촉매로 수산화 라디칼의 생성 반응을 구현해 보았다. 광촉매 산화 반응이 진행되는 동안 0, 30, 60, 120, 240 min에 채취한 시료를 UV-Vis spectrometer로 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 UV-Vis spectrometer의 ‘wave scan’이라는 기능을 통해 각 파장에 따라 흡광도의 차이를 비교한 그래프로 광촉매 산화 반응의 시간이 늘어날수록 290, 350 nm에서 흡광도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 5(b)와 (c)는 시간에 따라 290 nm와 350 nm에서 측정된 흡광도의 변화를 나타낸 그래프로, 흡광도의 증가 양상은 두 파장에서 매우 유사하게 나타났으며, 시간이 증가할수록 흡광도의 증가폭이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 광촉매 산화 반응이 진행되는 동안  $I_3^-$  이온의 농도가 증가하여 290 nm와 350 nm의 파장에서 흡광도가 증가한 것으로 생각되며, 광촉매 산화 반응 겪으면서 생성된 수산화 라디칼에 의해  $I^-$  이온이 화학적으로 비교적 안정한  $I_3^-$ 의 형태로 산화된 것이라 할 수 있다. 그리고 240 min 동안 진행된 광촉매 산화 반응을 통해 수용상의  $I^-$  이온이 대부분  $I_3^-$ 로 산화되어 시간이 증가할수록 흡광도의 증가폭이 감소된 것이라 생각된다.

KI와 UV-Vis를 사용하여 광촉매 산화 반응 과정 동안 생성된  $I_3^-$  이온을 통해 수산화 라디칼이 생성을 설명하고, 생성된 수산화 라디칼의 양을 정성적으로 해석이 가능하지만, 정량 분석은 불가능하다. KI/



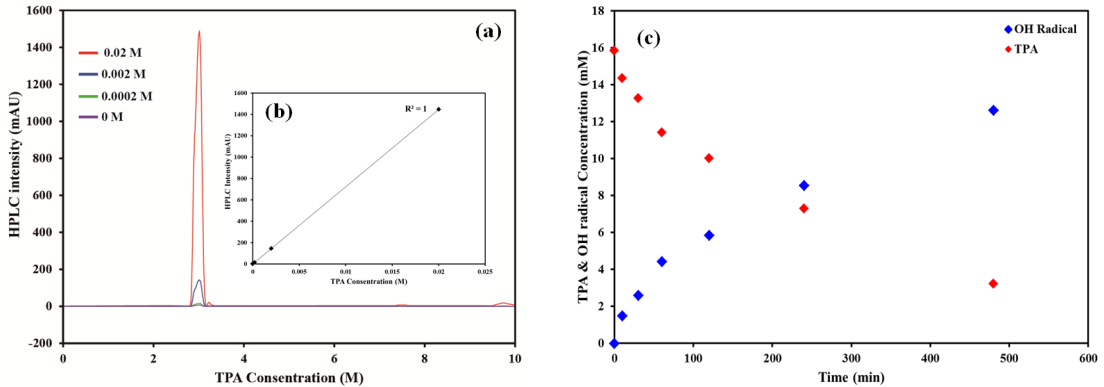
**Fig. 6.** Verification of hydroxyl radical formation via analysis of 2- hydroxyterephthalic acid concentration using the fluorescence spectrometer. (a) Fluorescence spectrometer of the 2-hydroxyterephthalic acid at time 0, 30, 60, 120, and 240 min of photo-catalytic oxidation reactor and (b) Variation in the induced absorbance intensity at 290 nm against irradiation time for 2-hydroxyterephthalic acid.

UV-Vis 분석법과 아래 언급할 TPA/ Fluorescence 분석은 각각 최종 생성물인  $I_3^-$  (triiodide)와 2-hydroxyterephthalic acid를 측정하는 것이며, TPA/HPLC 분석법은 초기에 알고 있는 농도로 제조한 TPA가 광촉매 산화 과정에서 수산화 라디칼에 의해 2-hydroxyterephthalic acid의 형태로 산화됨에 따라 감소한 TPA의 농도를 역산하는 방법이다. 즉 TPA/HPLC 방법에서는 정량적인 분석에 있어서 가장 기초가 되는 검량선을 얻을 수 있으나, KI/UV-Vis 분석법과 TPA/Fluorescence 분석법은 검량선을 얻을 수 없다. 따라서 정량 분석이 불가능하다.

#### TPA/Fluorescence 분석 결과

형광 분석기(fluorescence spectrometer)를 사용하여 광촉매 산화 반응 동안 생성된 수산화 라디칼과 TPA와 반응하여 생성된 2-hydroxyterephthalic acid의 발광도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 광촉매 산화 과정 중에 일정 시간 간격으로 채취한 시료를 형광 분석기의 ‘emission’ 기능을 통해 370~600 nm의 빛이 조사되는 동안 발광되는 정도를 측정한 것으로 광촉매 산화 반응 시간이 증가할수록 440 nm에서 발광도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 6(b)에서는 시간에 따른 440 nm 파장에서의 발광도 변화를 관찰한 결과이다. 광촉매 산화 반응이 진행됨에 따라 발광도





**Fig. 7.** Calculation of hydroxyl radical concentration via analysis of terephthalic acid concentration using the high performance liquid chromatography (HPLC). (a) HPLC spectra, (b) Calibration curve, and (c) Variation in the concentrations of terephthalic acid and hydroxyl radical during the photo-catalytic oxidation cprocess.

가 점차적으로 증가하다가 60 min 이후부터 발광도의 증가 폭이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞서 수행된 KI와 UV-Vis를 사용한 수산화 라디칼 분석 방법과 유사한 경향이며, 대부분의 수용상 TPA가 생성된 수산화 라디칼과 반응하여 2-hydroxyterephthalic acid로 전환되었기 때문이다.

앞에서 수행된 KI와 UV-Vis 분석 그리고, TPA와 형광 분석 결과에서 광촉매 산화 반응 과정에서 생성된 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 또는 2-hydroxyterephthalic acid가 수산화 라디칼의 생성을 지시하고 있다. 하지만, 이 두 실험에서 모두 수산화 라디칼의 생성 속도 또는 생성된 양에 대한 정성적 분석은 가능하지만, 정량 분석이 불가능하다는 한계점이 있다.

#### TPA/HPLC 분석 결과

KI/UV-Vis 분석법과 TPA/fluorescence 분석법에서는 광촉매 산화 반응 동안 생성된 수산화 라디칼의 농도를 지시하는 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 또는 2-hydroxyterephthalic acid를 통해 정성적으로 밝힐 수 있었으나, 생성된 수산화 라디칼의 농도를 정량적으로 해석하기에는 무리가 있었다. 이에 본 실험은 이번 연구의 주된 목적인 광촉매 산화 반응을 통해 생성된 수산화 라디칼의 농도를 검출하고, 정량화하고자 수행하였다. HPLC를 사용한 TPA 농도를 분석하는 방법은 앞에서 수행된 2가지의 분석법들과 달리 광촉매 산화 과정에서 생성된 수산화 라디칼과의 반응 전후 남은 용질의 농도를 분석하는 방법이

다. 광촉매 산화 과정에서 감소한 TPA의 농도를 산정하기 위하여 우선 0.02, 0.002, 0.0002, 0 M로 제조한 TPA 용액을 통해 검량곡선을 얻었으며, 그 결과를 Fig. 7(a)에 도시하였다. Gurley (1980)의 연구에서는 5 min에 TPA가 검출되는 것으로 나타났으나, 본 실험 조건에서는 Gurley (1980)가 사용한 컬럼과 다른 컬럼을 사용함에 따라 3 min에 TPA가 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 측정된 TPA 각 농도별 신호강도(intensity) 간 검량곡선을 얻고(Fig. 7(b)), 기울기와 절편을 일차방정식에 대입하여 TPA의 농도를 산출하였다. 광촉매 산화 반응을 거치면서 감소된 TPA의 농도와 생성된 수산화 라디칼의 농도를 Fig. 6(c)에 나타내었다. 초기에 약 0.016 M의 농도로 측정된 TPA가 광촉매 산화 반응을 거치면서 농도가 점진적으로 감소하는 것으로 나타났으며, TPA와 1 : 1로 반응하는 수산화 라디칼은 점차 농도가 증가하여 480 min 동안 0.013 M의 수산화 라디칼이 생성된 것을 알 수 있었다.

이를 통해 위에서 설명한 바와 같이 TPA는 광촉매 산화 반응으로 생성된 수산화 라디칼과 반응하여 2-hydroxyterephthalic acid로 변함에 따라 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 TPA 및 수산화 라디칼의 농도 변화를 나타낸 Fig. 7(c)는 본 연구에서 사용된 TiO<sub>2</sub> 광촉매인 Degussa P25와 광원으로 사용된 UVC 램프의 자외선 방사량(2,975 mW/cm<sup>2</sup>)에 국한한 결과이다. 다시 말해 광촉매 및 광원의 방사량에 따라 수산화 라디칼의 발생량을 정량적으로 관찰할 수 있다는 것이다. 하

지만, TPA를 사용하여 수산화 라디칼의 농도를 분석하는데 있어서 큰 맹점이라 평가될 수 있는 점은  $I_3^-$  이온과 달리 2-hydroxyterephthalic acid가 생성된 후 2차 산화 또는 분해가 이루어질 수 있다는 점이다. 그렇지만 광촉매 산화 반응에서 생성된 2-hydroxyterephthalic acid의 농도를 측정하는 fluorescence와 달리 초기의 TPA 농도 감소를 통해 라디칼의 농도를 역산하는 방법이기 때문에 수산화 라디칼을 정량화하는데 있어서 이러한 단점은 큰 문제가 되지 않는다. 따라서 본 연구에서 제안한 수산화 라디칼 정량화 방법을 적용한다면 광촉매 산화 반응의 성능 및 효율 평가를 보다 더 정밀하게 할 수 있을 것으로 판단된다.

## 결 론

최근 수산화 라디칼의 높은 산화력을 이용한 고도산화처리공정이 다양한 오염물의 산화 및 분해를 위해 많이 적용되고 있다. 본 연구에서는 고도산화처리공정 기술 중 하나인 광촉매 산화 반응 과정에서 생성된 수산화 라디칼을 보다 더 정밀하게 분석하기 위하여 기존에 보고된 분석 방법들을 비교해 보았으며, 광촉매 산화 반응 동안 생성된 수산화 라디칼을 정량적으로 해석할 수 있는 분석 방법을 제안하고자 하였다.

기존 KI/UV-Vis 분석 방법은 수용상의  $I^-$  이온을 광촉매 산화 반응 과정에서 생성된 수산화 라디칼에 의해 산화시킴으로써 생성된  $I_3^-$ 의 흡광도를 UV-Vis 스펙트럼을 통해 분석하는 방법으로 광촉매 산화 반응이 진행되는 동안 290 nm와 350 nm의 파장에서 흡광도가 증가하는 것으로 나타났다. 두 파장에서 흡광도의 증가 양상은 매우 유사하게 나타났으며, 240 min에  $I^-$  이온이  $I_3^-$  이온으로 산화되어 240 min 이후에는 흡광도의 증가폭이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.  $I_3^-$  이온의 증가를 통해 수산화 라디칼의 생성을 정성적으로 해석할 수 있으나 발생량을 정량적으로 해석하는 것은 불가능하다. 또한 TPA/Fluorescence 분석법은 수산화 라디칼과 TPA가 반응하여 생성된 2-hydroxyterephthalic acid의 농도를 fluorescence를 통해 발광도를 측정하는 방법으로 광촉매 산화 반응이 지속되는 동안 440 nm의 파장에서 발광도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 실험이 60 min까지 발광도가 급격하게 증가하였고, 이후 발광도가 매우 더디게 증가하였다. 수산화 라디칼의 생성을 지시하는 2-hydroxyterephthalic

acid의 발광도를 fluorescence로 분석하는 방법 역시 수산화 라디칼의 생성을 정성적으로 파악할 수는 있었으나, 수산화 라디칼의 생성량을 정량적으로 산정할 수는 없었다. 본 연구에서 제안하는 TPA/HPLC 분석법은 앞에서 수행된 실험 방법들과 달리 광촉매 산화 반응 과정 동안 수산화 라디칼의 농도 변화를 알아보기 위해 첨가된 용질인 TPA의 농도 변화를 비교한 방법이다. 생성물이 아닌 초기 용질의 농도 변화를 관찰하기 때문에 정량적 분석을 위해서 검량곡선을 구하였다. 이렇게 얻은 검량곡선을 이용해 광촉매 산화 반응 동안 감소된 TPA의 농도를 산출할 수 있으며, TPA와 1 : 1로 반응하는 수산화 라디칼의 농도 역시 산정할 수 있다. 광촉매 산화 반응이 진행되는 동안 TPA의 농도가 점차 감소하였고, 이에 따라 수산화 라디칼의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 광촉매 산화반응이 진행된 480 min 동안 0.013 M의 수산화 라디칼이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과는 광촉매 산화 공정의 성능 평가를 위해 활용 가능할 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 2012년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기초연구사업(과제번호 : 2012R1A1A4A01001692)으로 수행되었다. 본 연구에 많은 조언과 도움을 주신 (주)리트젠사의 김영남 연구 소장님과 윤정엽 과장님께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Asakura, Y., Nishida, T., Matsuoka, T., and Koda, S. (2008) Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 244-250.
- Choi, W.Y. (2003) Studies of  $TiO_2$  photocatalytic reactions. *Journal of Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 1011-1022 (in Korean with English abstract).
- Fujishima, A., Rao, T.N., and Tryk, D.A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- Gurley, T.W. (1980) Determination of terephthalic acid at the low parts-per-billion level by reverse phase high performance liquid chromatography. *Chromatographic*



- Science, 18, 39-41.
- Guyer, G.T. and Ince, N.H. (2004) Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. *Ultrasonics*, 42, 603-609.
- Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K. (2000) Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications*, 2, 207-210.
- Jackson, L.S., Carslaw, N., Carslaw, D.C., and Emmerson, K.M. (2009) Modelling trends in OH radical concentrations using generalized additive models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2021-2033.
- Kim, J.H., Son, Y.K., Lim, M.H., Mingcan, C., Park, B.K., Kim, H.J., and Jo, E.J. (2009) Optimization of advanced oxidation process (AOP) using ultrasonic waves: Development and application of ultrasonic reactor with consideration of energy efficiency and distribution. Project Report of Korean Ministry of Environment (in Korean with English abstract).
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., and Mitome, H. (2003) A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 149-156.
- Kolar, J., Strlic, M., and Pihlar, B. (2001) New colorimetric method for determination of hydroxyl radicals during ageing of cellulose. *Analytica Chimica Acta*, 431, 313-319.
- Na, S.-M., Cai, J., Shin, D.-H., Cui, M., and Khim, J.-H. (2012) The study of DEP degradation properties by combination US and UV lamp of different wavelength. *Journal of the Environmental Sciences*, 21, 845-853 (in Korean with English abstract).
- Nam, S.G., Hwang, A.N., Cho, S.H., Lim, M.H., and Kim, J.H. (2011) Evaluation of hydroxyl radical formation and energy distribution in photolysis reactor. *Journal of Korean Society of Hazard Mitigation*, 11, 179-183 (in Korean with English abstract).
- Shie, J.L., Lee, C.H., Chiou, C.S., Chang, C.T., Chang, C.C., and Chang, C.Y. (2008) Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 164-172.
- Torii, T., Yasui, K., Yasuda, K., Iida, Y., Tuziuti, T., Suzuki, T., and Nakamura, M. (2004) Generation and consumption rates of OH radicals in sonochemical reactions. *Research on Chemical Intermediates*, 30, 713-721.
- Xi, Y., Man-jun, Z.M., Ling-ren, K., and Lian-sheng, W. (2004) Determination of hydroxyl radicals with salicylic acid in aqueous nitrate and nitrite solutions. *Journal of Environmental Science*, 16, 687-689.
- Xiao, Q., Si, Z., Zhang, J., Xiao, C., and Tan, X. (2008) Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 62-67.

---

Received July 31, 2015, Revised September 11, 2015,  
Accepted September 16, 2015, Responsibility Editor:  
Yongjae Lee