



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월07일

(11) 등록번호 10-1542910

(24) 등록일자 2015년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/00 (2006.01) **G01N 21/76** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0155330
 (22) 출원일자 2013년12월13일
 심사청구일자 2013년12월13일
 (65) 공개번호 10-2015-0069198
 (43) 공개일자 2015년06월23일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100755491 B1*
 KR1020070106841 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
강릉원주대학교산학협력단
 강원도 강릉시 죽헌길 7(지변동)
 (72) 발명자
김종오
 강원 강릉시 종합운동장길 92, 101동 403호 (교동, 대림e-편한세상아파트)
 (74) 대리인
박용민

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김도현

(54) 발명의 명칭 **하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법**

(57) 요약

본 발명은 폐수의 산화처리공정에서 중요한 역할을 하는 강산화제인 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼($\text{HO}_2 \cdot / \text{O}_2^- \cdot$)의 개선된 측정방법에 관한 것으로서, 분석하려는 용액에 자외선을 조사하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 발생시키는 단계; 용액을 반응기로 이동시켜 반응기에 pH조절 용액을 투입하는 단계; 용액에 철(3가)-에틸렌디아민테트라아세트산(Fe^{3+} -EDTA)과 테레프탈산을 투입하여 반응시키는 단계; 용액의 형광 세기를 측정하는 단계; 및 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 검량하는 단계를 포함한 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 표준 물질이 없어도 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 측정할 수 있으며, 기존의 탐색물질로 벤조산을 이용하는 것과 비교하여, 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 반응된 검출 물질의 형광세기가 높아져 감도가 좋아지고 측정이 좀더 정확해진다.

명세서

청구범위

청구항 1

자외선 램프가 장착된 석영 재질의 자외선 조사기에서 분석하려는 용액에 자외선을 조사하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 발생시키는 제 1단계;

상기 제 1단계의 용액을 반응기로 이동시키고 상기 반응기에 pH조절 용액을 투입하여 상기 반응기 내의 용액의 pH를 8 ~ 12인 염기성으로 조절하는 제 2단계;

상기 제 2단계의 용액에 철(3가)-에틸렌디아민테트라아세트산(Fe^{3+} -EDTA) 대비 테레프탈산의 농도비가 150 이상이 되도록 상기 철(3가)-에틸렌디아민테트라아세트산(Fe^{3+} -EDTA) 및 테레프탈산을 투입하여 반응시키는 제 3단계;

상기 제 3단계의 용액을 형광검출기를 이용하여 형광의 세기를 측정하는 제 4단계; 및

상기 형광의 세기로부터 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 검량하는 제 5단계를 포함한 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 3단계와 제 4단계 사이에 제 3단계의 용액의 기포를 제거하는 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 자외선 램프는 254 nm의 파장을 방출하는 저압 자외선 수은램프인 것을 특징으로 하는 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 반응기는 매듭형 튜브 반응기인 것을 특징으로 하는 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폐수의 산화처리공정에서 중요한 역할을 하는 강산화제인 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼($HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -}$)의 개선된 분석방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산화제로서 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼($HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -}$)은 반응과정에서 다양한 역할에 관한 기본적인

인 이해가 상당한 관심대상이다.

- [0003] 다양한 고도산화공정(advanced oxidation processes, AOPs)에서 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 광 화학적 산화 반응과정에서 라디칼 연쇄반응의 반응중간체(intermediate)로 여겨져 왔다. 게다가, 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 생물학적 시스템에서 강력한 산화제인 수산화 라디칼(hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$)의 발생원으로도 여겨지고 있다. 그래서 다양한 산화공정에서 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 물리화학적 특성을 이해하는 것이 매우 중요하다.
- [0004] 지금까지 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 특성을 좀 더 잘 이해하기 위해 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 검출에 관한 다양한 방법이 알려져 오고 있다.
- [0005] 가장 직접적인 측정방법은 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR)과 광학적 흡광 검출(240 ~ 260 nm)이다. 하지만, ESR은 매우 낮은 온도에서만 검출이 가능하고, 반면에 자외선 흡광도 방법은 다른 성분에 의한 스펙트럼 중첩 현상(overlapping)이 발생하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 측정은 불가능할 수 있다.
- [0006] 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 측정에서 가장 폭넓게 사용된 방법은 테트라니트로메탄(tetranitromethane, TNM), 니트로 블루 테트라졸리움(NBT, nitro blue tetrazolium) 및 시토크롬 C(cytochrome C) 등과 같은 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 반응 후 강한 흡광 성분의 형성을 유도하는 물질을 사용하는 것이다.
- [0007] 그러나 이 방법은 낮은 선택적 반응으로 인해 흡광 광도법 적용이 힘든 실정이다.
- [0008] 최근 연구들은 루미놀과 효소와 같은 성분을 이용한 형광학적 방법이 적용되어져 오고 있으나, 이 방법은 사용된 시약이 불안정하고 고가라는 단점을 가지고 있다(Merenyi G, Lind JS. Role of a peroxide intermediate in the chemiluminescence of luminol: A mechanistic study. J. Am. Chem. Soc. 1980; 102: 5830-5835.; Nosaka Y, Yamashita Y, Fukuyama H. Application of chemiluminescent probe to monitoring superoxide radicals and hydrogen peroxide in TiO_2 photocatalysis. J. Phys. Chem. 1997; 101: 5822-5827.; Naguib YM. A fluorometric method for measurement of peroxy radical scavenging activities of lipophilic antioxidants. Anal. Biochem. 1998; 265: 290-298.).
- [0009] 또 다른 연구로 UV/ H_2O_2 공정에서 유사 펜톤반응을 이용한 새로운 반응속도 이용 기법이 보고(Kwon BG, Lee J. A kinetic method for $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ determination in advanced oxidation processes. Anal. Chem. 2004; 76: 6359-64.)되었는데, 이 방법은 반응과정에서 생성된 수산화 라디칼과 벤조산(Benzoic acid, BA)간의 반응을 통해 형성된 o- 및 m-하이드록시벤조산(hydroxybenzoic acid, OHBA isomers)만을 측정하였다. 그런데, 이 반응은 또한, 매우 다양한 형태의 생성물질을 생산하게 되며, 여기에는 p-OHBA, 디카복시레이트 화합물(decarboxylated product, i.e., phenol), 및 디하이드록시벤조산(dihydroxybenzoic acid, i.e., 2-3, 2,4- and 2,5-diOHBA) 등이 속하게 된다.
- [0010] 하지만 이들 성분들은 o- 및 m-OHBA isomers 분석시 방해 성분으로 작용하여 측정된 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 낮게 평가할 수 있다(Armstrong WA, Black BA, Grant DW. The radiolysis of aqueous calcium benzoate and benzoic acid solutions. J. Phys. Chem. 1960; 64: 1415-1419.; Klein GW, Bhatia K, Madhavan V, Schuler RH. Reaction of $\cdot\text{OH}$ with benzoic acid. Isomer distribution in the radical intermediates. J. Phys. Chem. 1975; 79: 1767-1774.; Oturan MA, Pinson J. Hydroxylation by electrochemically generated $\text{OH}\cdot$ radicals, mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. J. Phys. Chem. 1995; 99: 13948-13954.).
- [0011] 무엇보다도 이들 성분들은 반응속도 이용 기법을 이용한 형광검출기에서 검출되지 않을 수 있다. 결과적으로 BA를 이용한 반응속도 이용 기법을 이용하면 감도는 감소할 수 있다. 이러한 점에서 BA를 이용한 반응속도 이용 기법의 연구는 개선될 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 반응된 화합물

을 형광검출기에서 용이하게 검출되도록 하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 측정할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, 자외선 램프가 장착된 석영 재질의 자외선 조사기에서 분석하려는 용액에 자외선을 조사하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 발생시키는 제 1단계; 상기 제 1단계의 용액을 반응기로 이동시키고 상기 반응기에 pH조절 용액을 투입하여 상기 반응기 내의 용액의 pH를 염기성으로 조절하는 제 2단계; 상기 제 2단계의 용액에 철(3가)-에틸렌디아민테트라아세트산(Fe³⁺-EDTA)과 탐색물질로서 테레프탈산을 투입하여 반응시키는 제 3단계; 상기 제 3단계의 용액을 형광검출기를 이용하여 형광의 세기를 측정하는 제 4단계; 및 상기 형광의 세기로부터 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 검량하는 제 5단계를 포함한 하이드로페록시 라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 표준 물질이 없어도 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 측정할 수 있다.
 [0015] 또한, 기존의 탐색물질로 벤조산을 이용하는 것과 비교하여, 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 반응된 검출물질의 형광세기가 커져 감도가 좋아지고 측정이 정확해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 반응속도 이용 기법(kinetic method)을 이용하여, 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(HO₂· /O₂⁻·)을 철(3가)-에틸렌디아민테트라아세트산(Fe³⁺-EDTA)과 반응시켜 수산화 라디칼을 생성하고, 생성된 수산화 라디칼과 탐색물질로서 테레프탈산(Terephthalic acid, TA)과의 반응에 의해 형성된 하이드로테레프탈산(OHTA)을 형광검출기로 형광의 세기를 측정하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 분석하는 방법이다.
 [0017] 본 발명에서는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 반응속도 이용 기법을 이용하여 검량할 수 있는데, 이러한 반응속도 이용 기법을 이용함으로써 표준 물질 없이도 곧바로 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 검량할 수 있다.
 [0018] 본 발명에서 이용되는 반응을 하기 표 1에 나타내었으며, 이용되는 반응속도 이용 기법을 아래와 같이 설명한다.

표 1

	반응	속도상수(1/M, s)
R1	H ₂ O ₂ + hν (at 254nm) → 2·OH	Φ I ₀
R2	·OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ · /O ₂ ⁻ · + H ₂ O	2.7 x 10 ⁷
R3	HO ₂ · + HO ₂ · → H ₂ O ₂ + O ₂	(8.3 ± 0.7) x 10 ⁵
R4	HO ₂ · + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻ + O ₂	(9.76 ± 0.6) x 10 ⁷
R5	O ₂ ⁻ · + O ₂ ⁻ · + H ₂ O → HO ₂ ⁻ + O ₂ + OH ⁻	< 0.3
R6	HO ₂ · ↔ O ₂ ⁻ · + H ⁺	pKa = 4.8
R7	Fe ³⁺ -EDTA + HO ₂ · /O ₂ ⁻ · → Fe ²⁺ -EDTA + O ₂ /H ₂ O	2 x 10 ⁶
R8	Fe ²⁺ -EDTA + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ -EDTA + OH ⁻ + OH·	7.8 x 10 ⁴
R9	·OH + TA → OHTA(형광 물질)	3.3 x 10 ⁹
R10	Fe ³⁺ -EDTA + ·OH → H ₂ O + O ₂	1.1 x 10 ⁹

- [0020] 과산화수소를 석영셀 반응기 내에서 254 nm의 자외선 조사를 하면 두 개의 수산화 라디칼이 형성된다(반응 R1).
- [0021] 상기 형성된 수산화 라디칼은 잔류하는 과산화수소와 반응하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성한다(반응 R2).
- [0022] 상기 생성된 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 상기 표 1의 R3 ~ R5에 의한 자가반응에 의해 불균등화반응이 이루어지게 되는데, 이들 반응은 아래 식 1에 나타난 것처럼 pH 의존적 속도상수(k_{obs})를 따른다. 이때, 반응 R5의 반응은 매우 느리기 때문에 무시될 수 있다.
- [0023] $k_{obs} = \{k_3 + k_4 (K_{HO_2}/[H^+])\}/(1 + K_{HO_2}/[H^+])^2$ (식 1)
- [0024] 여기서 $K_{HO_2} = 1.6 \times 10^{-5} M^{-1}$ 이다.
- [0025] 상기 석영셀 반응기 내에서 형성된 하이드로페록시 라디칼($pK_a = 4.8$, 반응 R6)은 산-염기 평형반응에 의존하게 된다.
- [0026] 한편, 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 수용액상에서 물리화학적 특성이 중요한데, 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 수용액의 pH가 5 이하에서 해리하지 않으며, pH가 5에서 증가함에 따라 해리가 지수함수적으로 증가되어 용해도와 이동도가 증가된다.
- [0027] 본 발명에서는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 해리를 향상시켜 반응을 원활히 하기 위해 pH를 8 ~ 12로 하는 것이 바람직한데, 상기 pH가 8 미만이면 해리가 원활하지 않고 12를 초과하면 해리의 향상 정도가 미미하여 바람직하지 않다.
- [0028] pH와 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 관계를 다시 살펴보면, $O_2^- \cdot$ 는 높은 pH 조건에서 느리게 분해되는데, 이는 상기 표 1에서 나타난 R3 ~ R5 반응을 통해 계산된 k_{obs} (식 1)는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 불균등반응에 의존하기 때문에 높은 pH에서 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 손실은 매우 낮게 되어 상대적으로 존재하는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도가 정확히 측정될 수 있다.
- [0029] 또한, pH는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 수명에도 영향을 미친다. pH가 8 이상일 경우 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 수명은 급격히 증가할 수 있다.
- [0030] 따라서, pH를 조절함으로써 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 손실을 줄이고 수명을 증대시켜 측정을 좀더 용이하고 정확하게 할 수 있다.
- [0031] 본 발명에서는 상기 pH 조절을 위하여 pH 조절용액으로 0.05 N NaOH를 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 표 1에서 보여진 바와 같이 반응경로상 철(3가)-에틸렌디아민테트라아세트산(Fe^{3+} -EDTA)의 존재는 반응 R3 ~ R5를 변화시키게 된다. Fe^{3+} -EDTA는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 의해 환원되어 Fe^{2+} -EDTA를 형성하게 된다(반응 R7).
- [0033] Fe^{2+} -EDTA와 H_2O_2 는 유사 펜톤반응으로 인해 수산화 라디칼의 형성과 동시에 Fe^{3+} -EDTA도 형성하게 된다(반응 R8).
- [0034] 다음, 형성된 수산화 라디칼은 테레프탈산(TA)과 반응하여 OHTA를 형성하게 된다($k_9 = 3.3 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$)(반응 R9). 하지만, 이 반응에서 Fe^{3+} -EDTA는 TA와 더불어 경쟁적으로 수산화 라디칼과 반응할 수 있다. Fe^{3+} -EDTA에 의한 수산화 라디칼의 포획(scavenging)을 줄이기 위해 Fe^{3+} -EDTA는 상기 TA의 물 농도 대비 1/50 이하의 물 농도로 유지되는 것이 바람직하다. 이것은 $k_9[TA]/k_{10}[Fe^{3+}-EDTA]$ 의 비를 150 이상으로 유지함으로써 생성된 수산화 라디칼의 약 99.34 %는 TA와 반응할 것이다.
- [0035] 이렇게 반응하여 형광성을 띤 OHTA가 생성된다.

- [0036] 상기 형광성을 띤 OHTA의 형광세기는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도에 비례한다.
- [0037] 이하에 본 발명의 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 분석방법을 상세히 설명한다.
- [0038] 본 발명의 첫번째 단계는 자외선 램프가 장착된 석영 재질의 자외선 조사기에서 측정하려는 용액에 자외선을 조사하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 발생시키는 단계이다.
- [0039] 이때, 상기 자외선 램프는 4W 저압 자외선 수은램프인 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 상기 자외선 램프는 254 nm의 파장을 방출하는 것이 바람직하다.
- [0041] 그 다음에, 상기 발생된 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 함유한 용액을 반응기로 이동시킨다.
- [0042] 이때 반응기는 매듭형 튜브 반응기(knotted tube reactor)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 이동 후, 상기 반응기에 pH조절용액을 투입하여 pH를 염기성으로 조절하는데, 0.05 N NaOH 용액을 투입하여 상기 반응기 내의 용액의 pH를 8 ~ 12로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0044] 그 다음, Fe^{3+} -EDTA 용액과 TA 용액을 투입하여 생성된 $HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -} \cdot H_2O_2$ 와 반응시킨다.
- [0045] 상기 반응 과정을 통해 혼합된 용액들은 때때로 공기 기포를 형성하게 되는데, 이때 형성된 기포는 분석시 방해 성분으로 작용하기 때문에 기포 제거기에 의해 형광검출기 유입 전에 제거될 수 있다.
- [0046] 그 다음, 반응이 완료된 혼합 용액을 형광검출기를 이용하여 발견되는 형광의 세기를 측정하여 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 분석할 수 있다.
- [0047] 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 측정은 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 반감기($t_{1/2}$)의 측정으로부터 될 수 있다.
- [0048] 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 반감기($t_{1/2}$)는 아래 식 2에 기초하고 있다.
- [0049] $-d[HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -} \cdot] / dt = k_{obs} [HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -} \cdot]^2$ (식 2)
- [0050] 식 2의 해로부터 $t_{1/2}$ 은 계산될 수 있다. 결과적으로 $HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -} \cdot$ 의 수명은 주어진 pH에 따라 식 4에서와 같이 계산될 수 있다.
- [0051] $t_{1/2} = 1 / k_{obs} [HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -} \cdot]_0$ (식 3)
- [0052] $t = t_{1/2}$ (식 4)
- [0053] 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 반감기($t_{1/2}$)는 반응시간과 신호비(signal ratio, SR, 반응이 완료된 혼합 용액의 형광세기 높이/자외선 조사 없이 반응이 완료된 혼합용액의 형광세기 높이)의 단순 선형 관계로부터 구할 수 있다. 2차 반응에서 구해진 반감기는 초기농도에 반비례하는 관계이다. 그러므로 구해진 반감기 값을 이용하면 생성된 초기의 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도를 하기의 식 5를 이용하여 정량적으로 구할 수 있게 된다.
- [0054] $[HO_2 \cdot / O_2^{\cdot -} \cdot]_0 = 1 / k_{obs} t_{1/2}$ (식 5)
- [0055] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 비교예에 의거하여 좀더 상세하게 설명한다.
- [0056] 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 치환 및 균등한 타 실시예로 변경할 수 있음은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.
- [0057] [실시예 1]

[0058] 과산화수소 용액을, 불소수지(PTFE) 재질의 튜브(i.d. 0.8 mm: Cole-Parmer, Vernon Hills, IL, USA)가 구비된 연동펌프(peristaltic pump: Ismatec Co., BVP-Porcess IP 65, Vernon Hills, IL, USA)를 이용하여 자외선 램프가 장착된 석영셀 자외선 조사기에 투입하였다.

[0059] 이때, 상기 과산화수소 용액의 농도는 12 mM이었다.

[0060] 상기 투입된 용액에 상기 석영셀 반응기의 자외선 램프(4W, 저압 수은램프, $\lambda_{max} = 254 \text{ nm}$, Phillips)를 이용하여 자외선을 조사하였다.

[0061] 그 다음, 상기 자외선 조사된 용액을 매듭형 튜브 반응기(knotted tube reactor, KTR)로 이송하였다.

[0062] 동시에, 상기 KTR내에 0.05 N NaOH 용액을 주입하여 상기 조사된 용액의 pH를 10으로 조절하였다.

[0063] 이후, 상기 KTR내에 철(3가)-에틸렌디아민테트라아세트산(Fe^{3+} -EDTA) 용액과 탐색물질로 테레프탈산(TA) 용액을 각각 60 μM , 12 mM 농도가 되도록 투입하고 잘 섞어, 상기 pH가 조절된 용액에서 생성된 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼과 180초 동안 반응시켰다.

[0064] 이후, 기포 제거기에 의해 상기 반응 용액의 기포를 제거하고, 형광검출기에 의해 OHTA의 형광신호를 감지하였다.

[0065] 이때, 상기 형광검출기(Waters 474 model, USA)는 16 mL flow-through cell이며, 여기 파장은 315 nm(excitation)이며 방출파장은 425 nm(emission)였고 slit-width는 40 nm였다.

[0066] 이 형광신호는 컴퓨터가 구비된 아날로그-디지털 변화기로 구성된 데이터 수집 시스템(Auto-chrown, 영린기기)으로 전달되었다.

[0067] [비교예 1]

[0068] 상기 실시예 1에서 상기 테레프탈산 용액 대신에 벤조산(BA) 용액이 12 mM 농도가 되도록 투입하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 형광검출기에 의해 하이드로벤조산(OHBA)의 형광신호를 감지하였다.

[0069] [비교예 2 ~ 4]

[0070] 상기 실시예 1에서 상기 pH를 각각 7, 6, 5(비교예 2, 3, 4)로 변화시켜 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 형광검출기에 의해 OHTA의 형광신호를 감지하였다.

[0071] [비교예 5]

[0072] 상기 실시예 1에서 상기 $[\text{TA}]/[\text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}]$ 의 투입 농도 비율을 50으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 형광검출기에 의해 OHTA의 형광신호를 감지하였다.

표 2

	탐색물질	pH	$[\text{TA}]/[\text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}] *$	형광세기 (높이, unit)	검출농도** (μM)	
[0073]	실시예 1	TA	10	150	70	5.8
	실시예 2	TA	8	150	68	5.5
	비교예 1	BA	10	150	40	3.2
	비교예 2	TA	7	150	7	0.5
	비교예 3	TA	6	150	0.3	0.01
	비교예 4	TA	5	150	0.1	0.007
	비교예 5	TA	10	50	31	2.7

* 투입되는 [TA]/[Fe³⁺-EDTA] 농도비
 ** [HO₂·/O₂⁻·]의 농도

- [0074] 상기 표 2의 실시예 1과 비교예 1로부터 생성되는 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도가 탐색물질로 TA를 사용할 경우가 BA를 사용할 경우보다 1.8배 가량 높게 측정되었다.
- [0075] 이는 BA를 사용할 경우, 농도 측정에 손실이 발생하는데, 이는 분석시 부산물에 의한 방해성분으로 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 저평가되는 문제점에 기인한 것으로 판단된다.
- [0076] 따라서, 탐색물질로 BA보다 TA를 이용한 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 측정이 농도의 손실이 없으므로 생성된 페록시라디칼/슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 농도 측정의 정확성을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 또한, 실시예 2와 비교예 2 내지 4로부터 pH 8에서 5로 내려갈수록 측정된 HO₂·/O₂⁻·의 농도는 급격하게 낮아지게 측정되었다. 이로부터 본 발명의 pH 분위기에서 측정하는 것이 HO₂·/O₂⁻·의 농도의 측정 정확성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0078] 또한, 실시예 1과 비교예 5로부터, [TA]/[Fe³⁺-EDTA]의 농도비가 저하됨에 따라 측정된 HO₂·/O₂⁻·의 농도도 낮아지게 측정되므로, 본 발명의 [TA]/[Fe³⁺-EDTA]의 농도비 분위기에서 측정하는 것이 HO₂·/O₂⁻·의 농도의 측정 정확성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.