

환경일반-3 감마선 조사공정의 OH라디칼 생성능 평가 - 분석 조건 도출

유대현*, 이면주, 정진호, 한상국¹, 강준원¹

한국원자력연구소, ¹연세대학교 환경공학과

1. 서 론

현재 수처리에 사용되어지고 있는 Advanced Oxidation Process(AOP) 공정의 하나인 γ -ray Irradiation 방법은 Cobalt-60 방사성 동위원소로부터 방출되어지는 γ -ray의 Energy가 수용액에 전달되었을 때 발생되는 H₂O의 방사화학적 분해산물인 OH·, H·, e_{aq} 를 이용하여 오염물질의 처리를 하는 방법이다. 특히 이때 생성되어지는 OH·은 2.8V의 산화전위를 갖는 강력한 산화제로 유기오염물질 처리에 있어 주된 반응을 담당한다.

γ -ray를 이용한 수처리의 경우 최적 조사조건을 산출하기 위한 반응 메커니즘의 규명이 까다롭다. 이는 유기오염물질 제거에 주된 역할을 하는 OH·의 거동파악에 필요한 라디칼의 정량 및 정성 평가가 어렵기 때문이다. 이에 본 연구에서는 라디칼 모니터링 기술로 알려진 Electron Paramagnetic Resonance(EPR) 을 이용하여 γ -ray 조사시 발생되는 유기물 산화 메커니즘 규명을 위한 라디칼 측정에 대해 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서 사용되어진 γ -ray는 Cobalt-60 (방사능 : 270 Ci, Paranomic, UK)을 이용하였고, Spin trap agent로는 DMPO (5,5-dimethyl-pyrroline-N-oxide , Aldrich) 용액을 제조하여 사용하였다.

실험의 진행은 batch type으로 진행하였으며 OH·의 측정은 캐뉼러리 튜브를 이용하여 sampling 한 후 Bruker EMX spectrometer를 이용하여 분석하였다.

이때 분석조건은 마이크로파 주파수 9.7 GHz, Power 5.m mW, 변조 주파수 100 kHz, 변조 진폭 3.00 G 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 OH 라디칼 signal 확인

γ -ray Energy에 의한 수화학적 분해의 중간 산물로 생성되어지는 DMPO-OH addduct의 signal은 Fig.1 과 같다. 이 signal의 Hyperfine Constants (HFC)는 aN=aH=15.0G 이다. 이러한 signal이 OH 라디칼임을 확인하기 위해 radical scavenger

인 Thiourea를 첨가하여 측정한 결과 DMPO-OH adduct의 signal이 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 γ -ray 조사에 의해 나타난 signal이 DMPO-OH adduct임이 확인되었다.

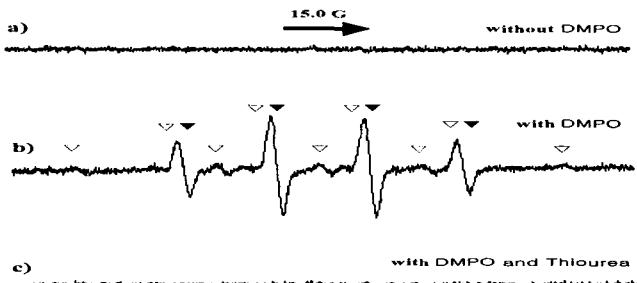


Fig. 1 Typical EPR spectrum DMPO-OH adduct generated by γ -ray irradiation system

3.2 OH 라디칼 분석을 위한 최적조건 도출

라디칼의 특성상 정량 및 정성분석은 분석 조건에 따라 변화할 수 있으며 방법에 따라 그 한계가 존재한다. 따라서 분석을 위한 조건들에 변화를 주며 최적조건을 도출하였다. Fig.2 와 Fig.3 은 각각 γ -ray 조사량과 DMPO 초기 농도에 변화를 주면서 DMPO-OH adduct의 변화를 측정한 것이다. DMPO 농도를 고정시키고 γ -ray 조사량을 증가시켰을 때 DMPO-OH 의 signal intensity 역시 증가함을 확인하였다. 또한 동일 조사량에서 DMPO 의 농도를 변화시켜 조사하였을 경우 일정 농도까지는 intensity가 증가되나 그 이후의 농도에서는 큰 변화가 없이 유사한 값을 나타냄을 확인하였다. 이는 조사량과 DMPO의 농도가 DMPO-OH adduct 분석에 많은 영향을 주는 인자로 작용함을 간접적으로 보여주고 있다. 즉, γ -ray 조사공정에서 생성되어지는 OH 라디칼의 거동을 파악하기 위해서는 해당 조사량에 적합한 DMPO 초기 농도를 결정해야 함을 알 수 있다.

이와 함께 γ -ray 조사에 의해 생성된 DMPO-OH adduct의 안정성의 확인을 위해 시간에 따른 decay 경향 또한 확인하였다. Fig.4에서 보는바와 같이 DMPO-OH adduct는 시간에 따라 decay되어지지만 본 연구에서는 γ -ray 공정의 라디칼 거동 확인을 위한 분석에서 필요한 최적 조사량을 선정함으로 adduct 안정구간에서의 분석이 가능하였다.

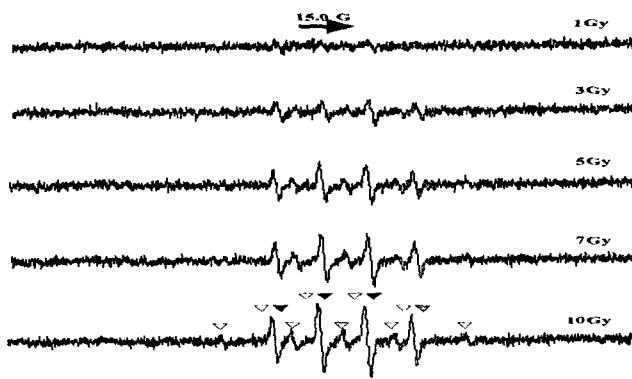


Fig. 2 Effect of radiation dose on the generation of DMPO-OH

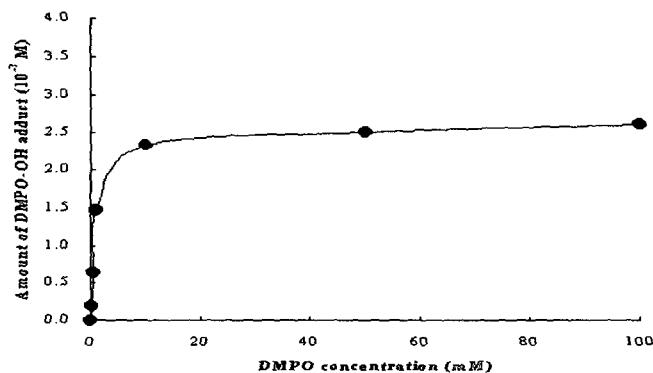


Fig. 3 Effect of DMPO concentration on the generation of DMPO-OH

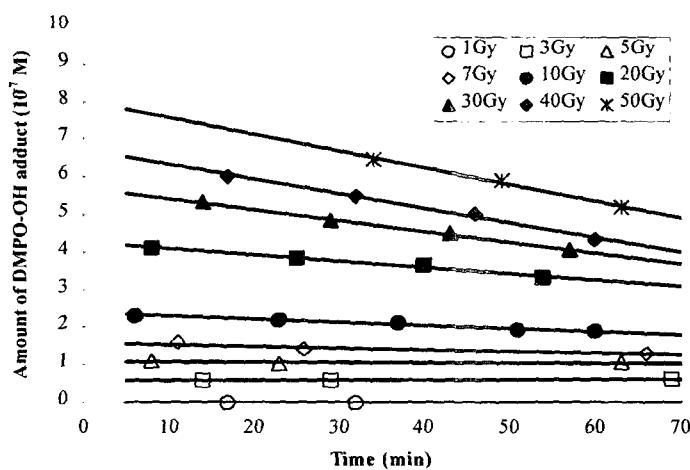


Fig. 4 Zero-order fit of DMPO-OH decomposition for different irradiation dose

4. 결 론

본 연구의 수행으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) γ -ray 조사에 의해 생성되는 OH 라디칼 signal의 확인
- 2) γ -ray 조사에 의해 생성되는 DMPO-OH adduct 분석을 위한 최적 조사량 결정
- 3) 초기에 필요한 최적 DMPO 농도 결정
- 4) γ -ray 조사에 의해 생성된 DMPO-OH 라디칼의 안정성 평가.

이러한 EPR 기술을 이용하여 라디칼의 거동을 확인할 수 있으며 이를 바탕으로 γ -ray 조사공정의 분해 메커니즘을 규명하는데 이용 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- E.Finkelstein, G.M.Rosen, E.J.Rauckman, 1980, "Spin trapping: Kinetics of the reaction of superoxide and hydroxyl radicals with nitrones," *J. Am. Chem. Soc.*, 102, pp4994-4999
- M. Anbar, M. Bambeneck, A.B. Ross, 1973, Selective Specific Rates of Reaction of Transients of Water in Aqueous Solutions, U.S. National Bureau of Standards Report, NSRDS-NBS43, 1973.
- R.Koster and K.D.Asmus, 1972, "Pulse radiolysis studies of halogenated organic compound in aqueous solutions." In. proc.3rd Tihany Symp. on Radiation Chemistry(Eds Dobe J.and Hedvig p.), Vol. 2, pp. 1059. Akademiai Kido, Budapest