

흡광차분광법

2021

(Differential Optical Absorption Spectroscopy)

1.0 원리 및 적용범위

이 방법은 일반적으로 빛을 조사하는 발광부와 50 m ~ 1 000 m 정도 떨어진 곳에 수광부 (또는 발·수광부와 반사경) 사이에 형성되는 빛의 이동경로 (path)를 통과하는 가스를 실시간으로 분석하며, 측정에 필요한 광원은 180 nm ~ 2 850 nm 파장을 갖는 제논 (Xenon) 램프를 사용하여 이산화황, 질소산화물, 오존 등의 대기오염물질 분석에 적용한다.

2.0 개요

2.1 측정원리

흡광차분광법 (differential optical absorption spectroscopy : DOAS)은 흡광광도법의 기본 원리인 Beer-Lambert 법칙을 응용하며 다음의 관계식이 성립한다.

$$I_t = I_o \cdot 10^{-\epsilon C \ell} \quad (\text{식 1})$$

여기서, I_o : 입사광의 광도

I_t : 투사광의 광도

C : 농도

ℓ : 빛의 투사거리

ϵ : 흡광계수

각 가스의 화합물들은 고유의 흡수 파장을 가지고 있어 농도에 비례한 빛의 흡수를 보여준다. 위 식에서 각 가스에 대한 빛의 투과율 (I_t/I_o)와 흡광계수, 빛의 투사거리를 알면 가스의 농도를 구할 수 있다. 이 흡광원리를 이용하여 지금까지는 1 개 파장 (nm) 빛에 따른 1 개의 흡수율만을 구해 농도를 구했다. 그러나 흡광차분광법

(DOAS)은 일정 파장 간격범위의 연속 흡수스펙트럼 곡선을 통해 농도를 구한다. 이와 같이 일반 흡광광도법은 미분적 (일시적)이며 흡광차분광법 (DOAS)은 적분적 (연속적)이란 차이점이 있다.

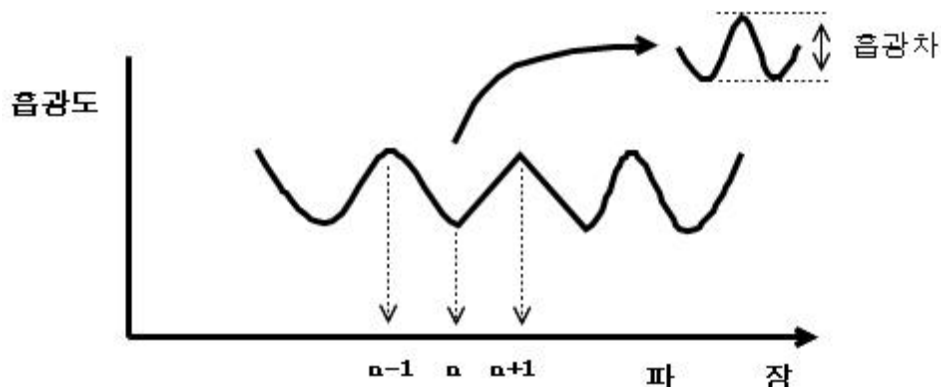


그림 1. 방해인자로 인한 흡수 및 산란현상이
전혀 없을 때의 스펙트럼 곡선

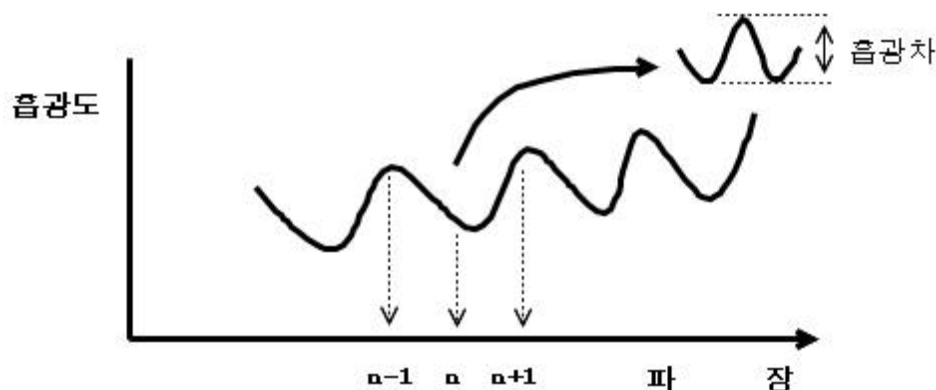


그림 2. 방해인자로 인한 흡수 및 산란현상이
있을 때의 스펙트럼 곡선

흡광차분광법의 분석원리는 투과율 곡선의 Y축의 절대치와 무관하게 스펙트럼 곡선의 파동 모양만을 이용하며, 그림 1과 같이 파동의 골과 마루의 모양만을 이용한 분석 방법이다. 그림 1이 수분이나 램프의 수명 등으로 인한 광세기의 저하 등 방해인자가 전혀 없을 때 측정한 스펙트럼이고, 그림 2가 방해인자의 영향으로 빛의 산란 및 감소현상을 받았을 때의 스펙트럼이다. 두개의 스펙트럼 곡선은 다르게 보이지만 파동 형태의 흡광차만은 변함이 없다. 흡광차분광법은 그림 2와 같이 기울어진 흡광차 곡선에서 수학적 계산을 이용하여 방해요소가 없을때의 곡선 (그림 1)을 얻게 된다. 흡광차

분광법은 구해진 파동 모양의 Differential Optical Absorption을 컴퓨터에 내장된 표준 스펙트럼과 비교하여 각 가스의 농도를 구한다. 대기가스에 대한 원하는 흡광 스펙트럼은 두 단계를 거쳐 만들어진다. 먼저 흡광 스펙트럼을 가스의 흡수가 전혀 없는 상태에서 측정하여 사전에 등록되어있는 표준 스펙트럼으로 나누고, 램프와 광섬유 케이블, 검출기 등과 같은 기기의 파장 의존성 등을 제거하여 총 흡광 스펙트럼을 얻는다. 적절한 다항식으로 피팅 (fitting)하여 대기 중의 모든 광대역 영향 (산란, 흡수)을 제거하고, 그 결과로서 발광부와 수광부 사이의 가스화합물에 의한 원하는 흡광 스펙트럼을 얻게 되며, 이로써 대기 중의 오염농도를 얻게 된다.

2.2 검출방식

분광계는 Czerny-Turner 방식이나 Holographic 방식 등을 사용한다. 분광 장치는 측정가스의 분석 최적 파장대로 즉 그 가스가 갖는 고유 파장대역으로 입사광을 분광시킨다. 분광 된 빛은 반사경을 통해 광전자증배관 (photo multiplier tube)검출기나 PDA (photo diode array)검출기로 들어간다. 검출기 앞에는 검출창 (detection window)이 있어 특정 범위의 스펙트럼만을 통과시킨다. 이렇게 구해진 스펙트럼 곡선은 이 중 최대 흡수 봉우리에 대해서만 선택적으로 비교 분석되어진다. 측정된 스펙트럼 데이터는 A/D 변환기에서 디지털 신호로 변환 분석장치에 입력된다. 이렇게 구해진 스펙트럼 데이터는 A/D (analog/digital) 변환기에서 디지털 신호로 변환되어 분석장치에 입력된다. 주로 사용되는 검출기인 광전자증배관은 광방출음극, 집속전극, 전자증폭기 그리고 전자를 모으는 양극으로 구성되어 있다. 빛이 음극으로 들어오면 광음극은 전자를 방출하고 이 광전자들은 이차 방출에 의해서 전자들이 증폭되는 증폭기 쪽으로 집속전극의 전압에 의해서 이동하게 된다.

3.0 장치

3.1 장치의 개요

흡광차 분광법의 분석장치는 분석기와 광원부로 나누어지며, 분석기 내부는 분광기, 샘플 채취부, 검지부, 분석부, 통신부 등으로 구성된다.

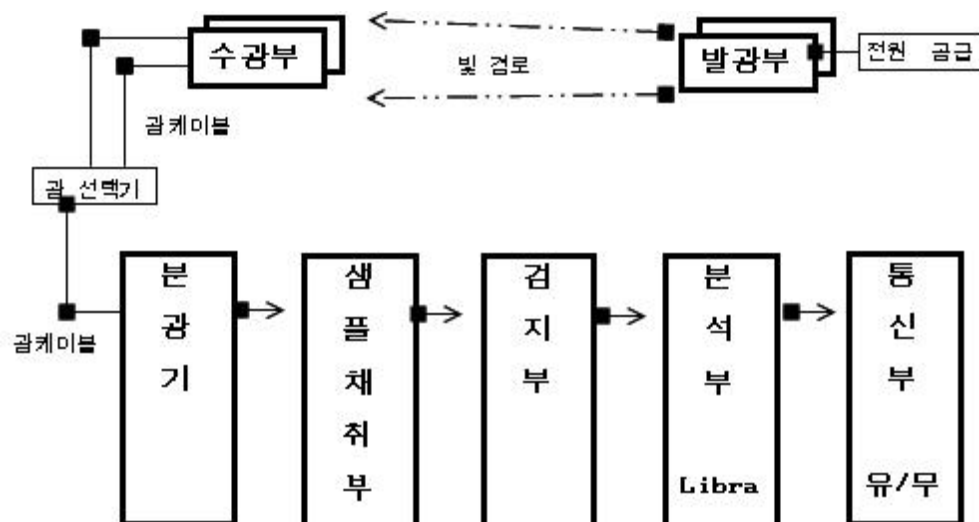


그림 3. 분석 시스템 구성

3.2 광원부

발광부/수광부 (또는 발·수광부) 및 광케이블로 구성되며, 외부 환경에 영향이 없는 구조로 구성된다.

3.2.1 발광부/수광부 및 발·수광부

발광부는 광원으로 제논 램프를 사용하며, 점등을 위하여 시동전압이 매우 큰 전원공급 장치를 필요로 한다. 제논 램프는 180 nm ~ 2 850 nm의 파장 대역을 갖는다. 수광부는 발광부에서 조사된 빛을 채취한다.

3.2.2 광 케이블

채취된 빛을 분석기내의 분광기에 전달한다.

3.3 분석기

대상 가스를 측정, 분석 및 데이터를 저장한다. 컴퓨터 데이터 베이스에는 측정하고자 하는 가스에 대한 파장에 관한 모든 정보를 내장하고 있으며, 진동이나 기계적인 방해 요소에 의해서 측정에 방해받지 않는다.

3.3.1 분광기

Czerny-Turner 방식이나 Holographic 방식 등을 채택하고 있으며, 측정가스가 가지는 최대 흡수 파장 대역으로 샘플을 분광시켜주는 역할을 한다.

3.3.2 샘플 채취부

빛의 이동경로 (path)상에서 실시간으로 채취되는 샘플은 광케이블을 통해서 여과 없이 파장선택부로 전달된다.

3.3.3 검지부

광전자 증배관이나 PDA 등을 이용하여 채취부에서 들어오는 파장의 크기에 의해 변화하는 원자의 이동계수를 측정하여 데이터화 한다.

3.3.4 분석부

데이터 베이스에는 이미 알고 있는 표준 스펙트럼을 정형화하여 보관하고 있으며, 측정된 스펙트럼이 입력되면 피팅 다항식으로 계산하여 최적 값을 찾아낸다.

4.0 장치의 검 · 교정

측정 데이터의 정확성을 평가하기 위해서는 그림 4와 같은 기기를 사용하여 장치의 검 · 교정을 수행한다.

4.1 재현성

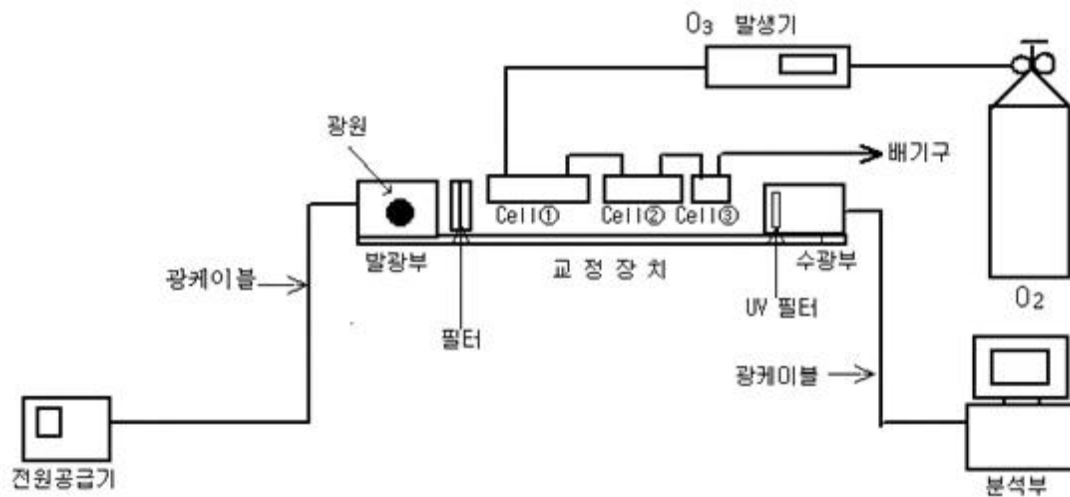


그림 4. 검·교정 장비 구성장치의 예

4.1.1 SO₂, NO_x

교정 장치에 제로 조정용 가스를 설정 유량으로 도입하여, 최종 값을 확인한다. 이의 조작을 3 회 반복하여, 제로 값, 스펠 값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균치의 편차를 구한다.

4.1.2 O₃

교정 장치에 제로조정용 가스 (고압용기에 충전한 고순도 공기, 활성탄 및 SODA LIME 등을 통하여 정화된 대기를 이용한다. 단, 제로 가스는 질소산화물 성분이 0.01 $\mu\text{mol/mol}$ 이하로 되어야 한다)를 설정 유량으로 도입하여 최종 값을 기록지 상에서 확인한 후 스펠조정용 가스 (스펠 가스는 오존발생기에서 일정하게 발생하는 오존량을 KI법으로 적정하여 사용한다)를 같은 방법으로 도입하여 최종 값을 확인한다. 이의 조작을 3 회 반복하여 제로 값, 스펠 값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 편차를 구한다.

4.2 제로 드리프트

교정 장치에 제로조정용 가스를 설정유량으로 도입하여 24 시간 연속 측정한다. 그 사이

에 제로지시의 설정 값으로부터의 최대 편차를 구한다. 필요한 경우 제로 값을 최대 눈금 값의 5 % 정도로 설정하여도 좋다.

4.3 스펠 드리프트

제로드리프트 시험에서 시험개시 때에 스펠 조정을 하고 시험 종료 때 (24 시간 후) 및 중간에 2 회 이상 제로가스를 스펠 가스로 바꾸어 도입하여 최종 값을 기록한다. 이들의 스펠 값에 제로드리프트의 영향이 나타날 경우는 그 변동을 보정한다. 최초 스펠 조정시의 스펠 값과 다른 스펠 값을 비교하여 최대편차를 스펠 드리프트로 한다. 또한 각 스펠 측정간격은 4 시간 이상 떨어져 있어야 한다.

4.4 직선성

제로 및 스펠 조정을 한 후 중간눈금 부근의 교정용 가스를 도입하여 지시치를 기록한다. 이 지시 값과 교정용 가스농도 표시 값과의 차를 구한다.

4.5 전압변동에 대한 안정성

교정용 가스 도입구에 스펠 조정용 가스를 도입하여 지시가 안정되어 있음을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 + 10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시 값을 B로 한다. 다음에 정격전압의 - 10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시 값을 C로 한다. B-A, C-A의 측정단계 (range)의 최대 눈금 값에 대한 비를 구한다.

4.6 내전압

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자 (전원단자를 묶음) 와 바깥상자와의 사이에서 AC 1 000 V를 1 분간 가해도 이상이 있어서는 안 된다.

4.7 절연저항

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자 (전원단자를 묶음) 와 바깥상자와의 사이에 절연저항을 KS C 1301 또는 KS C 1302에 규정하는 DC 500 V

절연저항계로 측정한다.

4.8 전송출력

기록계 이외로 전송출력을 필요로 하는 경우는 농도 값과 직선 비례 관계가 있는 직류 0 V ~ 1 V 혹은 1 V ~ 5 V (어느 것이든 내부 저항은 500 이하) 또는 직류 4 mA ~ 20 mA로 한다.

4.9 응답시간

교정 장치 도입구 직후로부터 제로조정용 가스를 도입하여 지시가 안정된 후 유로를 스펀 조정용 가스로 전환 한다. 이때의 지시기록에서, 스펀 조정용 가스의 도입시점으로부터 최종 지시 값의 90 % 값에 도달하기까지의 시간 (분)을 측정하여 응답시간으로 한다.

4.10 주위 온도변화에 대한 안정성

제로 드리프트 및 스펀 드리프트 시험 중에 주위 온도를 기록하여, 시험 온도범위 (20 ℃ ~ 30 ℃)내의 임의의 온도에 있어서 5 ℃의 온도변화에 대한 제로 드리프트 및 스펀 드리프트를 구한다.

5.0 간섭물질의 영향

5.1 SO₂에 대한 O₃의 영향

0.2 ppm 정도의 오존가스를 이용하여 제로가스 및 스펀가스에 첨가하여 지시 값이 안정된 후에 지시 값을 읽어 취한다. 같은 방식으로 하여 첨가하지 않았을 때의 지시 값을 읽고 취하여, 오존의 영향을 산출한다.

$$R_t = (A-B)/C \times 100 \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, R_t : 오존의 영향 (%)

A : 오존을 첨가했을 경우의 지시 값 (ppm)

B : 오존을 첨가하지 않은 경우의 지시 값 (ppm)

C : 최대 눈금 값 (ppm)

5.2 O₃에 대한 수분의 영향

가습기를 이용하여 제로가스 및 스펠가스에 상대습도 70 % 이상이 되도록 수분을 첨가하고 측정기에 도입하여 지시가 안정된 후에 지시 값을 읽어 취한다. 같은 방식으로 하여 첨가하지 않았을 때의 지시 값을 읽고 취하여 다음 식에 따라서 수분의 영향을 산출한다. 수분의 첨가에 의해서 체적 변화가 발생하는 경우에는 그 영향을 계산에 의해서 보정하고 지시 값 A를 구한다.

$$R_t = (A-B)/C \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, R_t : 수분의 영향 (%)

A : 수분을 첨가했을 경우의 지시 값 (ppm)

B : 수분을 첨가하지 않은 경우의 지시 값 (ppm)

C : 최대 눈금 값 (ppm)

5.3 O₃에 대한 톨루엔의 영향

100 ppm 정도의 톨루엔 표준가스 (고압용기에 충전) 또는 톨루엔 발생기 (유량비 혼합법 또는 확산 Cell 발생법에 의한다)를 이용하여 제로가스 및 스펠가스에 희석농도가 약 1 ppm으로 되도록 톨루엔을 첨가하여 지시 값이 안정된 후에 지시 값을 읽어 취한다. 같은 방식으로 하여 첨가하지 않았을 때의 지시 값을 읽고 취하여, 다음 식에 따라서 톨루엔의 영향을 산출한다. 톨루엔의 첨가에 의해서 체적변화가 발생하는 경우에는 그 영향을 계산에 의해서 보정하고 지시 값을 구한다.

$$R_t = (A-B)/C \times 100 \quad (\text{식 } 4)$$

여기서, R_t : 톨루엔의 영향 (%)

A : 톨루엔을 첨가했을 경우의 지시 값 (ppm)

B : 톨루엔을 첨가하지 않은 경우의 지시 값 (ppm)

C : 최대 눈금 값 (ppm)

6.0 측정

6.1 장치의 설치

장치는 다음과 같은 조건을 구비한 실내·외에 설치한다.

6.1.1 전원의 전압 및 주파수 변동 최소화를 위해 필요시 정전압 공급장치를 설치할 것.

6.1.2 측정 경로상에 장애물이 없도록 할 것.

6.1.3 진동, 침하 등에 의해서 발광부와 수광부 초점정렬이 움직이지 않도록 유지시킬 것.

6.1.4 광원부는 단단한 콘크리트구조물 위에 설치하고 철, 나무 구조물은 피할 것.

6.1.5 광원부는 히터를 설치하여 온도변화에 따르는 물방울 맺힘을 없앨 것.

6.2 측정 절차

6.2.1 설치상의 문제점 유무를 점검한다.

6.2.2 측정가스의 측정거리 및 측정주기 지정이 적절한지 점검한다.

6.2.3 측정을 시작하여 최소 2 일동안 측정 데이터 안정화 유무를 점검한다.

6.2.4 측정 데이터가 안정된 경우 검·교정을 수행하고 사용한다.

6.2.5 유지·보수를 위해서 측정기 전원 차단 시 반드시 차단 모드에서 실행한다.

6.3 측정기 상시 점검

수광부측에 측정용 셀을 설치하여 필요시 표준가스를 주입하여 표준가스의 농도 값과

실제 측정값을 더한 값이 정확히 표출되는지 점검하여 기기의 이상 유무를 판단한다.

6.4 유지보수

6.4.1 측정 경로 (path)상에 장애물이 설치되지 않도록 한다.

6.4.2 측정기의 검·교정 주기는 매 6 개월에 1 회로 한다.

6.4.3 램프 교환 후에는 반드시 검·교정을 수행하고 사용한다.