

제 2 항 흡광차 분석장치를 이용한 암모니아 연속측정방법

1. 개요

흡광차분광법 (Differential Optical Absorption Spectroscopy : DOAS)은 모든 형태의 가스분자는 분자 고유의 흡수스펙트럼을 가지고 있다. 암모니아가스의 고유 흡수파장에 대하여 농도에 비례한 빛의 흡수를 보여준다. 흡광차 분광법은 환경대기중의 암모니아가스 농도에 대한 빛의 투과율(I_t/I_0), 흡광계수, 투사거리를 계측하여 암모니아의 농도를 측정하는 방법이다. 대기 중의 암모니아의 농도는 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 계산한다.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon CL} \quad (\text{식1})$$

여기서,

- I_0 : 입사광의 광도
- I_t : 투사광의 광도
- ϵ : 흡광계수
- L : 빛의 투사거리,
- C 는 암모니아가스의 농도

2. 용어정의

흡광차 분광법(DOAS)

자외선 흡수를 이용한 분석으로 흡광광도법의 기본원리인 Beer-Lambert 법칙을 근거로 한 분석원리

3. 측정장치

3.1 장치구성

흡광차 분광법의 분석장치는 분석계와 광원부로 나뉘며, 분석계 내부는 분광기, 샘플 채취부, 검지부, 분석부, 통신부 등으로 구성된다.

3.1.1 광원부

발광부/수광부(또는 발·수광부) 및 광섬유케이블로 구성되며 외부환경에 영향이 없는 구조로 구성(그림 1 참조) 된다.

3.1.1.1 발광부/수광부 및 발·수광부

발광부는 광원으로 제논램프를 사용하며, 점등을 위하여 시동전압이 매우 큰 전원공급장치를 필요로 한다. 제논램프는 180~2850 nm의 파장 대역을 갖는다. 수광부는 발광부에서 조사된 빛을 포집한다.

3.1.1.2 광 케이블

포집된 빛을 분석기내의 분광기에 전달한다.

3.1.1.2 분석기

컴퓨터 데이터 베이스에는 측정하고자 하는 가스에 대한 파장에 관한 모든 정보를 내장하고 있으며, 진동이나 기계적인 방해요소에 의해서 측정에 방해받지 않는다.

① 분광기

Czerny-Turner 방식이나 Holographic 방식 등을 채택하고 있으며, 측정가스가 가지는 최대 흡수 파장 영역으로 시료에 분광시켜 스펙트럼을 얻게 해 주는 역할을 한다.

② 샘플 채취부

빛의 이동경로(Path)상에서 실시간으로 채취되는 샘플은 광케이블을 통해서 여과없이 파장선택부로 전달된다.

③ 검지부

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

④ 분석부 (Library Data Base)

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

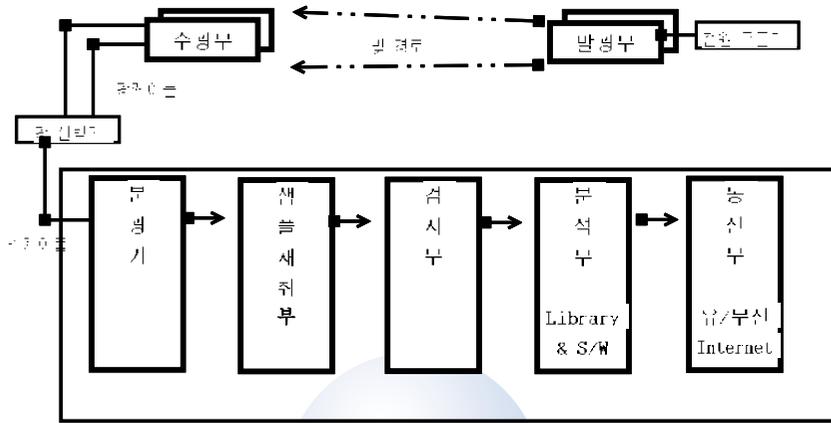


그림 1. 분석시스템 구성

3.2 장치의 검·교정

측정데이터의 정확성을 평가하기 위하여 그림 2와 같은 기기를 사용하여 장치의 검·교정을 수행한다.

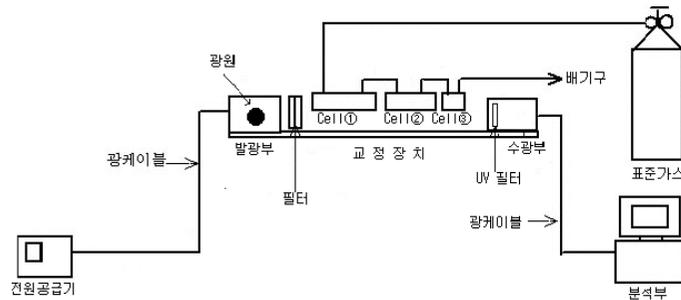


그림 2. 교정 장치의 구성

3.3 성능

3.3.1 측정범위 : 0~2000 ppb

3.3.2 재현성

교정장치에 제로 조정용 가스를 설정 유량으로 도입하여, 최종 값을 확인한다. 이의 조작을 3회 반복하여, 제로값, 스판값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균치의 편차를 구한다.

3.3.3 제로 드리프트

교정장치에 제로조정용 가스를 설정유량으로 도입하여 24시간 연속 측정한다. 그 사이에 제로지시의 설정값으로부터의 최대 편차를 구한다. 필요한 경우 제로값을 최대 눈금값의 5 %정도로 설정하여도 좋다.

3.3.4 스판 드리프트

제로드리프트 시험에서 시험개시 때에 스판 조정을 하고 시험 종료 때(24시간 후) 및 중간에 2회 이상 제로가스를 스판 가스로 바꾸어 도입하여 최종 값을 기록한다. 이들의 스판 값에 제로드리프트의 영향이 나타날 경우는 그 변동을 보정한다.

최초 스판 조정시의 스판 값과 다른 스판 값을 비교하여 최대편차를 스판 드리프트로 한다. 또한 각 스판 측정간격은 4시간 이상 떨어져 있어야 한다.

3.3.5 직선성

제로 및 스판 조정을 한 후 중간눈금 부근의 교정용 가스를 도입하여 지시치를 기록한다. 이 지시값과 교정용 가스농도 표시값과의 차를 구한다.

3.3.6 전압변동에 대한 안정성

교정용 가스 도입구에 스판 조정용 가스를 도입하여 지시가 안정되어 있음을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원 전압을 정격전압의 + 10 %전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 B로 한다. 다음에 정격전압의 - 10 %전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 C로 한다. B-A, C-A의 측정단계(RANGE)의 최대 눈금값에 대한 비를 구한다.

3.3.7 내전압

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)와 바깥상자와의 사이에서 AC 1000 V를 1 분간 가해도 이상이 있어서는 안된다.

3.3.8 절연저항

상용전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원단자(전원단자를 묶음)와 바깥상자와의 사이에 절연저항을 KSC1031 또는 KSC1302에 규정하는 DC500V절연저항계로 측정한다.

3.3.9 전송출력

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

3.3.10 응답시간

교정장치 도입구 직후로부터 제로조정용 가스를 도입하여 지시가 안정된 후 유로를 스판 조정용 가스로 전환 한다. 이때의 지시기록에서, 스판 조정용 가스의 도입시점

로부터 최종 지시 값의 90 %값에 도달하기까지의 시간(분)을 측정하여 응답시간으로 한다.

4. 측 정

4.1 장치의 설치

장치는 다음과 같은 조건을 구비한 실내외에 설치한다.

- 4.1.1 전원의 전압 및 주파수 변동 최소화를 위해 필요시 정전압 공급장치를 설치
- 4.1.2 측정 경로상에 장애물이 없어야 함.
- 4.1.3 진동, 침하 등에 의해서 발광부와 수광부 조절정렬이 움직이지 않도록 유지.
- 4.1.4 광원부는 단단한 콘크리트구조물 위에 설치하고 철, 나무 구조물은 피할 것.
- 4.1.5 광원부는 히터를 설치하여 온도변화에 따르는 물방울 맺힘을 없앨 것.

4.2 측정 절차

- 4.2.1 설치상의 문제점 유무를 점검한다.
- 4.2.2 측정가스의 측정거리 및 측정주기 지정이 적정한지 점검한다.
- 4.2.3 측정을 시작하여 최소 2 일동안 측정 데이터 안정화 유무를 점검한다.
- 4.2.4 측정 데이터가 안정된 경우 검·교정을 수행하고 사용한다.
- 4.2.5 유지·보수를 위해서 측정기 전원 차단 시 반드시 차단 모드에서 실행한다.

4.3. 측정기 상시 점검

수광부측에 측정용 셀을 설치하여 필요시 표준가스를 주입하여 표준가스의 농도값과 실제 측정값을 더한 값이 정확히 표출되는지 점검하여 기기의 이상 유무를 판단한다.

4.4 유지보수

- 4.4.1 측정 경로(Path)상에 장애물이 설치되지 않도록 한다.
- 4.4.2 측정기의 검·교정 주기는 매 6 개월에 1 회로 한다.
- 4.4.3 램프 교환 후에는 반드시 검·교정을 수행하고 사용한다.