

## 적외선흡수분광법

2022

(Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy)

## 1.0 개요

### 1.1 목적

이 시험법은 적외선흡수분광법의 광학기법을 활용하여 대상물질인 온실가스의 농도를 측정하는 방법에 대해 규정한다. 적외선흡수분광법을 이용한 대상물질 측정의 정확성과 통일성을 갖추도록 함을 목적으로 한다.

### 1.2 적용범위

1.2.1 이 시험법은 적외선 영역에서 고유 파장 대역의 흡수 특성을 갖는 대상물질의 농도 측정에 적용한다.

1.2.2 대상물질은 적외선흡수분광기의 영역인 파수  $4\,000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$  (파장  $2.5\text{ mm} \sim 25\text{ mm}$ )에서 측정이 가능하다.

1.2.3 적외선흡수분광법은 대상물질의 적외선 흡수, 방사 등을 이용하여 정성분석, 정량분석하는 경우에 대하여 규정한다.

### 1.3 간섭물질

#### 1.3.1 입자상물질

환경대기 시료 및 배출가스 시료에 포함된 먼지 등의 입자상물질이 측정에 영향을 줄 수 있다. 이들 물질의 영향을 최소화하기 위하여 시료채취부 전단에 여과재 ( $0.3\text{ }\mu\text{m}$  이하)를 설치하여야 한다. 여과재의 재질은 유리섬유, 셀룰로오스 섬유 또는 합성수지계 필터 등을 사용한다.

### 1.3.2 수분

수분은 적외선흡수분광기를 이용한 대상물질 측정에 영향을 주는 인자로 시료 중 수분 함량이 매우 중요하다. 적외선흡수분광기를 이용한 시료 채취시 전단에 수분 제거장치를 연결하여 수분이 제거된 시료를 채취해야 한다. 만약, 수분이 제거되지 않았다면 수분 함량을 구하고 이를 보정 해주어야 한다.

## 2.0 용어 정의

이 시험조작에 있어 공통적인 용어는 ES 13000 총칙 2.9 관련 용어·단어에 따른다.

### 2.1 적외선흡수분광기 (FTIR, fourier transform infra-red spectrometer)

물질을 구성하고 있는 분자는 그 구조에 따라 특유한 진동을 한다. 분자의 진동 에너지와 적외선 에너지가 같은 크기가 될 때 그 진동 모드의 진동수에 대응하는 특정한 파수 영역의 광원만이 흡수된다. 즉 시료가 적외선을 흡수하는 정도로 정성 및 정량분석을 가능하게 하는 장치이다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 장치

#### 3.1.1 장치의 개요

일반적으로 사용되는 적외선흡수분광기의 구성도를 그림 1에 나타내었으며, 장치는 광원부, 간섭계, 시료부, 검출기, 증폭기, 푸리에 변환부, 데이터 처리부, 표시·기록부 등으로 구성한다.

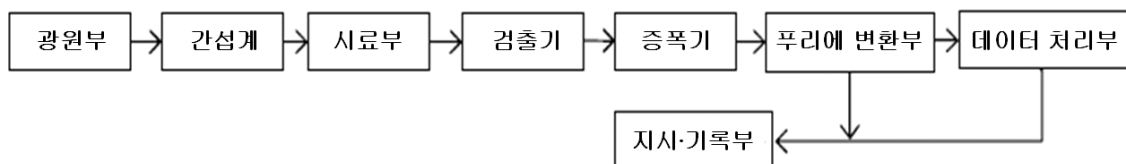


그림 1. 적외선흡수분광기의 구성도

### 3.1.2 적외선흡수분광기 장치 구성

#### 3.1.2.1 광원부

3.1.2.1.1 광원부는 광원용 방사체, 광원용 전원 등으로 구성한다.

3.1.2.1.2 광원용 방사체는 목적으로 하는 적외선을 안정되게 방사하는 것으로 하며, 광원용 전원은 광원에 안정된 전압 및 전류를 공급하는 것으로 한다.

#### 3.1.2.2 간섭계

일반적으로 그림 2와 같이 마이켈슨 간섭계를 사용한다.

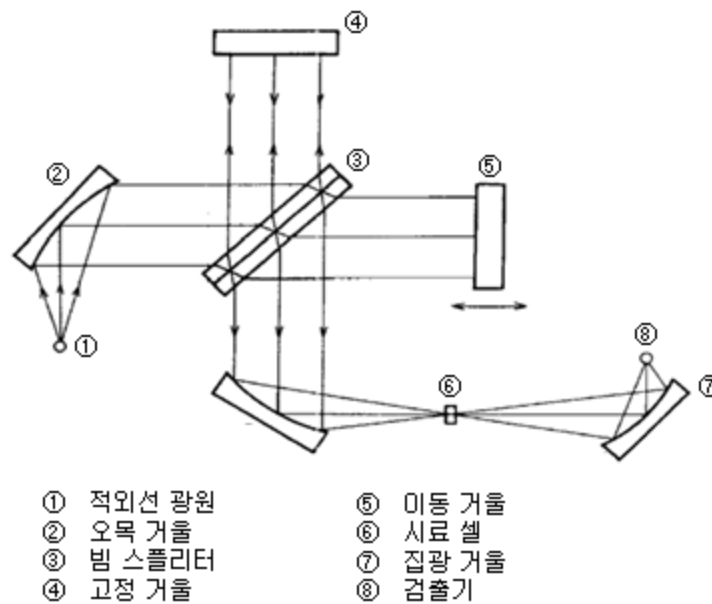


그림 2. 마이켈슨 간섭계의 분광기

#### 3.1.2.3 시료부

시료 셀, 비교 셀, 시료 홀더 등으로 구성한다.

#### 3.1.2.4 시료 홀더

시료를 고정하고 시료면에 대한 광속의 입사각, 시료의 위치 등의 재현성을 갖는 구조로 한다.

#### 3.1.2.5 시료 셀

고정 셀, 조립 셀 등의 가스 셀 등이 존재한다. 측정 파수 범위 내에서 투과율이 높은 소재를 사용해야 한다. 투과율이 높은 소재로는 석영, 플루오린화 칼슘, 셀레늄화 아연 등이 있다.

#### 3.1.2.6 검출기

초전형 검출기, 반도체 검출기, 광음향 검출기 등으로 한다. 이동 거울이 연속적으로 이동하는 형식의 간섭계에서는 넓은 주파수 특성을 가진다.

#### 3.1.2.7 증폭기

검출기로부터의 신호를 그 뒤의 신호 처리계에서 처리하기 쉬운 크기로 증폭할 수 있다.

#### 3.1.2.8 푸리에 변환부

간섭 도형의 아날로그 신호를 스펙트럼으로 변환하기 위한 푸리에 변환 기능을 가진다.

#### 3.1.2.9 데이터 처리부

투과율의 흡광도로의 환산, 검정곡선의 자동 작성, 스펙트럼의 차이 산출 등의 기능이 있는 것을 말하며, 시스템의 구성상 필수적인 것은 아니다. 이외에도 데이터 검색, 다른 기기와의 통신 기능이 있는 것도 있다.

#### 3.1.2.10 표시·기록부

모니터에 표시된 분석결과는 기록계에 작성한다.

### 3.2 시료채취장치

시료의 연속적인 도입을 위하여 시료채취장치를 사용한다. 시료채취장치는 가스 채취구, 가스 흡입펌프, 여과재, 제습기, 트랩, 건조기, 압력계, 압력조절기, 유량계, 유량 조절기, 각종 배관·계통변환기 등을 시료의 종류와 상태에 따라 필요한 것을 조합하여 연결한 것이다.

측정가스의 유량과 온도 허용범위는 사용 목적에 따라 다르지만 일반적으로 유량은 0.2 L/min ~ 2.0 L/min이다. 허용 온도범위는 정해진 유량으로 가스를 도입할 때 원칙적으로 0 °C ~ 50 °C 사이로 한다.

시료채취장치는 측정을 방해하는 각종 고형 부유물이나 액체 부유물 등을 충분히 제거하여, 분광기의 성능을 유지할 수 있도록 만들어져야 한다.

#### 3.2.1 시료 수집 및 처리 장치

3.2.1.1 시료 수집 및 처리 장치는 주로 여과재, 시료채취라인, 흡입펌프, 압력조절기, 온도 균형 장비, 제습 장치 등이 포함된다.

3.2.1.2 시료를 수집하고 온도 균형, 압력제어, 수분제거 및 건조를 수행한다.

3.2.1.3 시료는 흡입펌프에 의해 흡입되고, 여과재에 의해 여과되며, 대부분의 수분은 시료 제습 장치에 의해 제거된다.

3.2.1.4 이후 적외선흡수분광기의 압력 및 유량 제어 장치를 거쳐 시료 및 표준가스 선택장치로 들어간다.

#### 3.2.2 펌프와 유량계측 시스템

유량계와 연결하여 10 L/min 이상의 수준으로 시료를 채취할 수 있는 흡입펌프를 사용한다.

#### 3.2.3 입자 필터

3.2.3.1 입자 필터는 유로의 막힘과 시료 셀의 오염에 의한 측정 오차의 발생 등, 분

석기의 성능에 영향을 미칠 수 있는 시료 중에 함유되어있는 먼지 등 입자상 물질을 제거하기 위한 것으로서 유리섬유, 셀룰로오스 섬유 또는 합성수지제 필터 등을 사용한다.

**3.2.3.2** 입자 필터는 먼지 등의 입자상 물질의 부착량이 많아지면 대상물질 채취 손실, 시료 흡인 유량의 감소 원인이 되므로 정기적으로 교환한다.

### 3.3 성능요구사항

#### 3.3.1 시료 수집 및 처리 장치의 성능 요구사항

**3.3.1.1** 시료채취 유입구에서 적외선흡수분광기 본체까지 시료의 체류 시간은 5 분을 초과하지 않아야 한다.

**3.3.1.2** 입자 필터는 입자 크기가 5  $\mu\text{m}$  이상인 입자를 제거할 수 있으며 스테인리스강 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 필터 멤브레인을 사용하는 것이 좋다.

**3.3.1.3** 시료 및 표준가스는 장치에 들어가기 전에 온도 균형 및 압력 제어를 거쳐야 한다. 시료 및 표준가스 온도는 기본적으로 동일해야 하며 압력은 760 mmHg 수준이어야 한다.

**3.3.1.4** 제습 장치는 흡착이나 화학 반응이 없는 스테인리스강 또는 경질 유리를 사용하는 것이 좋다. 제습 장치의 수분 제거 효율은 99 % 이상이어야 한다.

**3.3.1.5** 시료채취 라인은 오염이나 흡착이 없어야 한다. 장시간 옥외에 두기 때문에 노화 및 부식에 강해야 한다.

**3.3.1.6** 시료채취 펌프는 폴리테트라플루오로에틸렌 재질이어야 하며, 오일을 사용하지 않는 다이어프램 펌프이어야 한다. 펌프의 유량은 10 L/min 이상이어야 한다. 시료채취 펌프 뒷면의 라인은 스테인리스강 등으로 만들어져야 한다.

#### 3.3.2 시료 및 표준가스 선택장치

**3.3.2.1** 적외선흡수분광기에 들어가기 위해 시료 또는 표준가스를 설정하고 선택하는데 사용된다.

**3.3.2.2** 시료 및 표준가스 선택장치는 적외선흡수분광기의 측정 프로그램으로 조정 및 전환이 가능하여야 한다.

### **3.3.3 데이터 수집 및 처리장치**

**3.3.3.1** 적외선흡수분광기 본체에는 기기의 내부 보정 정보에 따라 시료의 농도를 변환할 수 있는 자체 신호 수집, 저장, 변환 및 계산 기능이 있어야 한다.

**3.3.3.2** 신호 수집 장비는 시료의 이동, 적외선흡수분광기의 온도 및 기타 정보를 포함해야 한다.

**3.3.3.3** 적외선흡수분광기의 본체에는 일반적으로 검정곡선의 기울기 및 절편을 조정하여 측정값을 보정하고, 보정된 농도를 직접 출력할 수 있는 보정계수가 내장되어 있다.

**3.3.3.4** 외부 표준 방법을 사용하여 고농도 및 저농도 표준가스 (또는 보정된 농도)의 출력 농도를 표준값으로 지정하고, 이 농도들을 이용하여 검정곡선을 작성하여 기울기와 절편을 구해 기기의 측정값을 보정한다.

## **3.4 표시사항**

측정기에는 다음 사항을 표시해야 한다. 단, 이들의 표시는 측정기에 분산하여 표시하여도 좋다.

**3.4.1** 제조업자명 또는 등록상표

**3.4.2** 제조업자가 부여한 측정기 모델명

**3.4.3** 제조번호

**3.4.4** 제조년월일

**3.4.5** 측정방법

**3.4.6** 측정범위

### 3.4.7 측정기 사용상 주의사항

### 3.4.8 전원의 종류, 전압 (V), 주파수 (Hz), 및 소요전력 (W) 또는 피상전력 (VA)

### 3.4.9 필요시 전송출력의 종류 및 사용서에 기재한 시험성적서를 첨부할 것

## 4.0 표준물질 (reference material)

### 4.1 표준가스 (reference gas)

분석할 때 표준이 되는 가스로 농도와 불확도가 확인이 되어있어야 한다. 농도에 대한 인증값의 소급성이 국가표준기관을 통하여 SI 단위로 표시된 가스를 의미한다. 교정 시에는 높은 농도 표준가스를 질소 또는 정제 공기로 일정비율 희석하여 사용할 수 있다.

### 4.2 제로가스 (zero gas)

측정하고자 하는 분석성분이 포함되어 있지 않은 기준 가스로서 측정·분석 방법 또는 기기에 대하여 측정 범위의 바탕 시험값을 보정하기 위한 가스이다. 제로가스는 분광기 각 측정범위의 0 %인 가스를 의미한다.

### 4.3 스패가스 (span gas)

교정에 사용되는 기준 가스로서 직선성이 양호한 측정·분석 방법 또는 기기에 대하여 검정곡선의 기울기 또는 감응인자를 교정하기 위한 가스를 뜻한다. 스패가스는 분광기 각 측정범위의 80 % ~ 100 % 수준인 표준가스를 의미한다.

### 4.4 교정용 가스

**4.4.1** 분석기의 교정은 농도를 알고 있는 교정용 가스를 사용한다. 교정용 가스로는 제로가스 (zero gas) 와 스패가스 (span gas)가 필요하다.

**4.4.2** 교정용 가스는 성분농도가 안정되어 있고, 교정치의 정확도가 확보되어있으며 신뢰성이 있는 것이어야 한다. 특히 고압용기에 저장되어있는 것은 충전압력이 떨어져 성분농도가 변하지 않는 것이어야 한다.



**4.4.3** 교정용 가스로는 목적 성분에 질소와 같은 다른 가스를 혼합한 두 성분 혼합가스가 많이 사용되지만, 분광기의 사용 목적에 따라서는 두 성분 혼합가스나 여러 성분 혼합가스를 사용할 수도 있다.

**4.4.4** 혼합가스를 조제할 때 목적 성분 가스의 농도가 0.1 % 이하일 때는 용기표면의 가스흡착 영향을 제거할 수 있는 방법을 충분히 검토해야 한다.

**4.4.5** 교정치의 결정에는 필요에 따라 각종 분석법에 병용하여 충분히 신뢰성이 있도록 한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취 조작

시료채취 조작은 다음과 같이 한다.

**5.1.1** 여과재의 상태, 입력시간 및 날짜를 확인한다.

**5.1.2** 시료 측정 장소별로 고유번호를 부여하여 측정 시 기록 등을 구별한다.

**5.1.3** 시료 도입부에서 시료의 누출 여부와 측정기기의 유량과 압력을 확인한다.

**5.1.4** 전원을 넣어 분석물질 농도의 지시값이 안정될 때까지 충분히 예열한다.

**5.1.5** 측정기기의 여러 가동 수치를 빠르게 조절하기 위해 제조사의 취급 설명서를 따른다.

**5.1.6** 시료를 채취하여 기록장치로 농도를 기록한다.

**5.1.7** 시료채취 및 측정 중간에도 측정기기의 상태를 확인하여 고장 등 긴급한 상황 발생 시에는 신속한 조치를 취해야 한다.

### 5.2 장치의 설치

장치의 설치 조건은 다음과 같이 한다.

- 5.2.1 부식성 가스가 없고 먼지가 적은 곳이어야 한다.
- 5.2.2 측정 파수 범위에 흡수를 나타내는 가스가 적은 곳이어야 한다.
- 5.2.3 상대 습도는 60 % 이하이고 변화가 적은 곳이어야 한다.
- 5.2.4 실온은 15 ℃ ~ 30 ℃로서 온도 변화가 적은 곳이어야 한다.
- 5.2.5 직사광선이 닿지 않아야 한다.
- 5.2.6 진동이 적은 곳이어야 한다.
- 5.2.7 전원의 전압 및 주파수의 변동이 적은 곳이어야 한다.
- 5.2.8 전자 유도의 영향을 주는 장치가 근처에 없어야 한다.
- 5.2.9 전원에 고주파나 스파이크 상태의 잡음이 적은 곳이어야 한다.

### 5.3 측정 조작

- 5.3.1 장치의 취급은 취급 설명서 등에 따른다. 장치를 사용할 때는 미리 정한 일정한 기준에 따라 장치 점검을 하고 이상이 없다는 것을 확인한 후 전원을 넣고 예비 운전하여 장치를 안정화한다.
- 5.3.2 표준가스를 주입하여 측정값의 정확도를 확인하고, 반복 정밀도 등이 정해진 값 범위 내에 있다는 것을 확인한다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 측정의 정도관리

#### 6.1.1 측정품질요소 관리

측정품질요소는 매 측정 시에 얻어지는 것과 교정주기에 따라 주기적으로 관리되어야 하는 항목이 있다. 다음의 품질요소에 대하여 주기적인 실험을 실시하고 품질요소를 관리 기록한다. 측정품질요소는 다음과 같다.

#### 6.1.1.1 시료 측정의 반복성

#### 6.1.1.2 바탕시험값 측정의 반복성

#### 6.1.1.3 교정범위 값 측정의 반복성

#### 6.1.1.4 측정기의 직선성

#### 6.1.1.5 교정주기 내의 변동성

#### 6.1.1.6 교정용 표준가스 농도값의 불확실성

#### 6.1.1.7 유량 안정성

### 6.1.2 측정기의 유지관리

적외선흡수분광법 측정기 내부의 중요한 부품의 성능을 조사하고 필요에 따라 교환한다. 점검 결과를 품질요소와 함께 기록한다. 유지관리에 요구되는 정도관리 요소는 다음과 같다.

#### 6.1.2.1 시료 입자 필터 교환 상태

#### 6.1.2.2 시료 대기의 유량 점검

#### 6.1.2.3 시료 온도, 압력 점검

#### 6.1.2.4 자료수집장치 기록/전송상태 확인

#### 6.1.2.5 검출기의 안정성 점검

#### 6.1.2.6 교정용 표준가스에 의한 주기적인 측정기 교정

### 6.2 교정절차

측정기의 전체 부분을 점검한다. 특히 가스가 새는지 여부를 확인하고 순서에 따라 전원을 넣고 기기 매뉴얼에 따라서 시료대기 유량 및 기타 측정 조건을 조정한다.

측정기가 정상 상태에 도달하면 다음 방법에 의해 측정기를 교정한다.

6.2.1 고순도 질소 (순도 99.999 %)를 이용하여 퍼지를 시킨다.

6.2.2 수분과 산소가 거의 없어질 때까지 배경농도 (back ground)를 확인한다.

6.2.3 배경농도 측정은 원칙적으로 일 1회로 한다.

## 7.0 분석 절차

### 7.1 정성분석

적외선흡수분광법에 따른 정성분석에서는 흡수 스펙트럼의 해석으로 하는 경우가 많다. 이 시험법에서는 흡수 스펙트럼을 사용하는 방법을 규정한다.

작용기나 원자단은 특정 파수 범위에 흡수하고 흡수 스펙트럼으로 나타난다. 흡수 스펙트럼을 이용하여 특정 파수 영역에서의 흡수 (특성 흡수 밴드)의 유무에 따라 분석 물질 중의 작용기나 원자단의 존재를 추정한다. 이 방법으로 화학 반응에서의 생성물을 확인할 수 있으며 작용기나 원자단 등의 정보에 따라 분자의 구조를 추정한다.

대상 작용기 및 원자단의 적외선 흡수 스펙트럼은 주위의 인접한 원자 및 분자의 영향에 의해 봉우리의 위치, 세기, 모양 등이 변화할 수 있다. 흡수 스펙트럼의 해석에는 화학 구조의 지식 및 경험이 필요하다. 화학적 성질, 물리 화학적 성질, 분석 화학적 식견 등의 정보를 이용하는 것도 필요하다. 특성 흡수표, 데이터집 등을 사용하여 해석할 수 있다.

혼합물의 정성분석을 적외선 흡수 스펙트럼의 해석만으로 하는 것은 곤란하다. 이 경우에는 다른 분석 화학적 방법으로 얻은 정보 등을 조합하여 해석해야 한다.

### 7.2 정량분석

흡수, 감쇠 전반사, 확산 반사 스펙트럼 등을 사용하여 정량분석할 수 있다. 정량분석에 이용할 수 있는 적외선 스펙트럼은 흡수, 감쇠 전반사, Kubelka-Munk 보정을 한 확산 반사, 금속판 위에 형성된 필름 상태 시료의 정반사와 고감도 반사법으로 얻은 스펙트럼, 광음향, 방사 스펙트럼 등이 있으며, 정반사 스펙트럼은 정량분석에 이용하

기 어렵다.

정량분석에서는 흡수 스펙트럼을 사용하는 경우가 많기 때문에 그 밖의 방법에 대해서는 개별 표준에 따르거나 장치의 사용 설명서에 따르기도 하고 이 시험법에서는 흡수 스펙트럼을 사용하는 방법에 대해서만 규정한다.

적외선 흡수 스펙트럼을 사용하는 정량분석은 농도를 알고 있는 시료 또는 순수한 화합물의 흡수 강도와 측정 시료의 흡수 강도를 비교하여야 한다.

## 7.2.1 정량방법

### 7.2.1.1 검정곡선법

**7.2.1.1.1** 농도를 알고 있는 검정곡선용 시료를 사용하여 어떤 일정한 파수에서의 측정값 (면적 강도를 사용해도 된다.)과 농도의 관계선을 작성하여 검정곡선으로 한다.

**7.2.1.1.2** 흡수 강도가 크고 공존 물질로 인한 영향이 적으며 검정곡선의 휘어짐이 적은 흡수 밴드를 선택해야 한다. 기준선을 잡는 방법에 따라 검정곡선이 휘어질 수 있으므로 여러 가지 기준선에 대하여 검정곡선을 작성하여 비교한다.

**7.2.1.1.3** 이 검정곡선을 사용하여 피검 시료의 분석 대상 성분의 농도를 산출한다. 부게 (Bouguer) · 베어 (Beer)의 법칙이 성립되는 경우에는 연립 방정식을 풀어 다성분계를 분석할 수 있다.

### 7.2.1.2 통계적 방법

측정 데이터의 이용 효율을 올리기 위하여 측정한 파수 영역의 일부 또는 전부의 스펙트럼 세기 데이터를 사용하여 해석하는 방법으로 복잡하고 대량의 계산이 필요하기 때문에 일반적으로 컴퓨터를 사용하여 해석한다.

### 7.2.1.3 커브 피팅법

최소제곱법에 따라 피검 시료의 스펙트럼을 일련의 표준이 되는 시료의 스펙트럼을 사용하여 커브 피팅을 하고 각 성분의 농도를 산출한다.

#### 7.2.1.4 인자 해석법

부분 최소제곱법에 따른 인자 해석법에 따른다. 스펙트럼 데이터군에서 매트릭스 변환으로 정량에 필요한 스펙트럼 정보가 있는 소수의 인자만 추출한다. 노이즈 등 필요 없는 정보를 제거하여 농도와 인자의 관계를 다변량 적선 회귀법으로 계산하고 각 성분의 농도를 산출한다.

## 8.0 참고 자료

8.1 KS M 0024, “적외선 분광 분광 분석 방법 통칙”, 한국산업표준 (2017)

8.2 KS I 0587, “반도체 및 디스플레이 공정에서 사용되는 Non-CO<sub>2</sub> 온실가스(CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O) 체적 유량 측정방법”, 한국산업표준 (2018)

8.3 “환경시험·검사 QA/QC 핸드북”, 국립환경과학원 (2013)

8.4 ISO 19702, “Guidance for sampling and analysis of toxic gases and vapours in fire effluents using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy”, ISO (2015)