

환경대기 중 메탄 자동측정법 -

2025

레이저흡수분광법

(Automated Measuring Method for Methane

in Ambient Air - Laser Absorption Spectroscopy)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법은 환경대기 중 메탄의 농도를 레이저흡수분광법으로 자동측정하는 방법을 규정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험법은 진공 상태의 가스셀 (gas cell)에 레이저광원을 조사한 후 가스셀 내에서 메탄의 흡수에 따른 레이저광원의 변화를 검출하여 메탄의 농도를 측정하는 레이저흡수분광법에 적용한다.

1.2.2 모든 형태의 가스분자는 분자 고유의 흡수스펙트럼을 갖고 있다. 레이저흡수분광법 (LAS, laser absorption spectroscopy)은 메탄 가스가 근적외선 영역의 중심 파장에서 비어-램버트 (Beer-Lambert) 법칙에 따라 농도에 비례한 광원의 흡수량을 가지는 원리를 이용한 것이다. 이때 광원의 세기는 메탄 함량에 비례하고 이를 사용하여 시료대기 중에 포함되는 메탄 농도를 연속적으로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 시험방법의 측정범위는 메탄 (20~10 000) nmol/mol이다. 방법검출한계는 10 nmol/mol이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 수분

환경대기는 대부분 수분을 포함하고 있다. 메탄의 농도를 정확히 측정하려면 시료중 수

분을 제거해 수분의 영향을 최소화하거나 시료 중 수분 함량을 구해 필요시 이를 보정해야 한다. 수분은 물질량 분율을 희석시켜 정확한 물질량 분율 측정을 어렵게 하며, 분광학적 간섭에도 영향을 미칠 수 있다. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (수증기 함량 최대 $127\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 에 해당)로 수분을 제거할 경우 수분 보정을 하지 않으면 메탄 농도 $2\text{ }000\text{ nmol/mol}$ 에서 0.25 nmol/mol 의 영향이 나타날 수 있다.

2.0 용어 정의

2.1 시료대기

메탄의 농도를 측정하기 위해 측정기에 도입하는 환경대기에서 채취한 시료이다.

2.2 시료가스

메탄의 농도를 측정하기 위해 측정기에 도입하는 가스로, 시료대기 중 여과재를 사용해 먼지를 제거한 시료이다.

2.3 제로 드리프트 (zero drift)

측정기의 최소 신호값에 대한 지시값이 일정 기간 동안 변동하는 현상을 의미한다.

2.4 스패 드리프트 (span drift)

측정기의 스패 신호에 해당하는 지시값이 일정 기간 동안 변동하는 현상을 의미한다.

2.5 제로가스 (zero gas)

표준가스를 통해 농도를 확인한 목적 성분 가스를 포함하지 않는 가스로, 측정기의 교정과 성능시험(반복성, 제로 드리프트, 안정성 등)에 사용한다.

2.6 스패가스 (span gas)

표준가스를 통해 공기 중의 메탄 농도를 확인한 가스로, 측정기의 측정범위 교정과 성능시험(반복성, 스패 드리프트, 안정성 등)에 사용한다. 분광기의 각 측정범위의 80 %~100 % 수준에 해당하는 표준가스이다.

2.7 중간점 표준가스

교정에 사용하는 기준 가스로, 분광기의 각 측정범위의 40 %~60 % 수준에 해당하는 표준가스이다.

2.8 설정 유량

측정기 등에서 정해진 시료대기나 교정용 가스의 유량을 의미한다.

2.9 자동측정기

시료대기 중 목적 성분 가스의 농도를 연속적으로 측정해 기록하는 측정기를 의미한다.

2.10 교정

표준물질에 표시된 수치와 이를 측정하여 얻은 표기된 수치 간의 관계를 특정 조건에서 확립하는 일련의 조작을 의미한다.

2.11 검정곡선

지시값과 이에 해당하는 측정값 사이의 관계를 나타내는 곡선이다.

2.12 농도

농도 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm)로 표현되는 시료대기 중 물질의 농도단위이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 측정기의 구조 일반

측정기의 구조는 다음 각 항목에 적합해야 한다.

3.1.1 형상에 손상이 없고 조립상태가 견고해야 한다.

3.1.2 통상적인 운전 상태에서 위험 요소 없이 안전하고 원활하게 작동해야 한다.

3.1.3 각 부분은 기계적·전기적 고장이 생기지 않아야 하며, 위험 요소가 없어야 한다.

3.1.4 결로 등으로 측정기 작동이 지장을 받지 않는 구조여야 한다.

3.1.5 광원·가열기 등의 발열부와 접촉하는 부위는 열로 변형되거나 기능이 변하지 않는 구조여야 한다.

3.1.6 보수·점검할 때 작업이 용이하고 안전한 구조로 설계해야 한다.

3.2 측정기의 구성

환경대기 중 온실가스 자동측정법은 일반적으로 그림 1과 같이 구성하는 것을 권장한다.

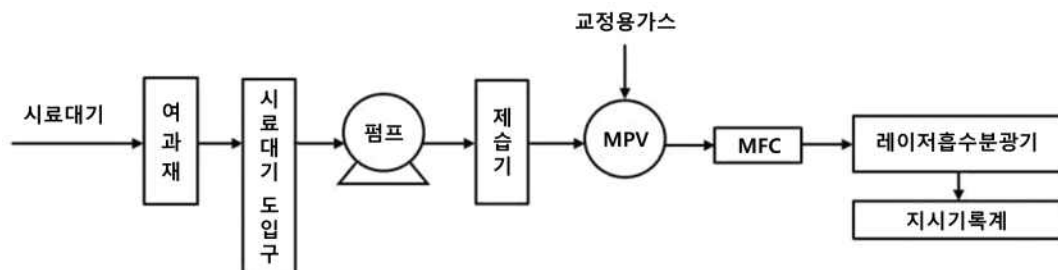


그림 1. 측정기의 구성 (예)

3.2.1 여과재

시료대기 중에 함유되어 있는 분진을 제거하는 것으로 메탄의 흡착이 적은 재질, 예를 들어 스테인리스강 및 불소수지제로 된 것을 사용한다. 여과재는 분진 부착량이 많아지면 메탄 손실이나 시료 흡입 유량 감소의 원인이 될 수 있으므로 정기적으로 교체 또는 세척한다.

3.2.2 시료대기 도입구

시료대기 도입관이 연결되는 부분으로 시료대기 도입관은 메탄의 흡착이 적은 재질, 예를 들어 스테인리스강 및 불소수지제로 된 것을 사용한다. 시료 도입관의 전체 길이는 가능한 짧게 하고 결로가 우려될 경우 약간 가열해도 좋다.

3.2.3 펌프

시료대기를 도입하는 펌프로 다이어프램(격막) 펌프 등을 사용한다.

3.2.4 제습기

수분의 간섭을 줄이기 위해 시료가스 등에서 습기를 제거하거나 수분을 조절하는 것으로 투과막식과 전자냉각방식 등을 이용한다. 분석에 앞서 시료 공기를 최대 -50°C 의 이슬점(수증기 함량 최대 $39\ \mu\text{mol/mol}$ 에 해당)까지 건조해야 한다. 나피온 방식의 투과막식은 0.05 % 수준으로 제습이 가능하지만, 교정 가스도 유사한 수준의 수분 농도를 포함해야 하며, 시간이 지남에 따라 효율이 감소할 수 있으므로 주의가 필요하다. 제습으로 인해 교정가스와 실제 시료의 메탄 농도가 차이나지 않도록 교정가스 또한 같은 제습장치를 통과하도록 권장한다. 과염소산마그네슘과 나피온 멤브레인 제습기는 유량과 압력이 일정한 조건에서 사용한다.

3.2.5 멀티 포지션 밸브 (MPV, multi position valve)

보통의 측정기는 시료를 주입하는 것 외에 중간에 장비의 오차를 교정하고 온실가스의 농도를 산출하기 위해 교정가스 등 여러 종류의 가스를 주입한다. 이를 위해 자동측정기 앞에 멀티 포지션 밸브를 설치하며, 보통 6방 밸브나 8방 밸브를 사용한다.

3.2.6 질량유량조절기 (MFC, mass flow controller)

가스의 유량은 환경에 따라 체적의 변화가 크므로 일정한 유량을 기기에 유입하기 위해 유량 조절기를 사용한다. 유량이 지나치게 높아지거나 낮아지면 가스셀 내 압력을 일정하게 유지하기 어려울 수 있으므로, 가능한 한 유량 조절기의 유량이 일정하게 유지되는지 확인해야 한다. 유량은 시료 채취구의 위치와 형식, 제습 장치의 종류 등에 따라 0.2 L/min~1 L/min 범위 내에서 측정기의 도입 유량에 맞게 적절하게 조정할 수 있다.

3.2.7 지시기록계

지시기록계는 메탄 농도를 지시 기록하는 것으로 디지털 표시방식 장치는 측정단위를 표시해야 한다.

3.3 레이저흡수분광기의 구성

레이저흡수분광기는 그림 2와 같이 유량제어부, 광원부, 가스셀부, 검출부로 구성된다.

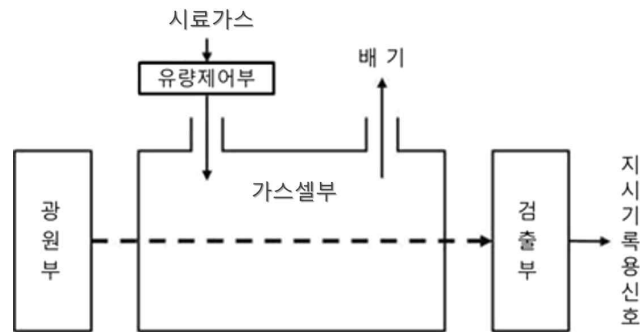


그림 2. 레이저흡수분광기의 구성 (예)

3.3.1 유량제어부

레이저흡수분광기의 부속장치로, 장비 내로 유입되는 시료가스의 유량을 제어할 수 있는 솔레노이드 밸브 등을 사용한다.

3.3.2 광원부

외부환경의 영향을 받지 않는 구조로 구성되며, 근적외선 (Near Infrared) 또는 중적외선 (Mid-Infrared)을 사용하여 목적 성분 가스의 고유 흡수 파장의 레이저광원을 가스셀 안으로 조사한다.

3.3.3 가스셀부

분석기기 내부에 시료가 들어갈 수 있는 진공상태의 용기를 의미하며, 시료가스가 유입되어 광원의 흡수가 이루어지는 부분이다. 광원부에서 가스셀부로 조사된 레이저광원은 시료가스 중 목적 성분 가스에 흡수된다.

3.3.4 검출부

가스셀 내에서 목적 성분 가스의 흡수로 감쇠된 레이저광원의 세기를 검출하고, 그 세기에 비례한 수준의 전기신호로 변환하는 부분으로, 진공으로 밀봉된 InGaAs 검출기를 사용한다. 바탕신호잡음과 온도 변화의 영향을 최소화하기 위해 일정한 온도로 유지한다.

4.0 인증표준물질 (certified reference material)

4.1 표준가스 (reference gas)

측정기를 교정하기 위해 사용하는 가스 상태의 인증표준물질로, 메탄을 바탕가스(공기)로 희석하여 제조한 가스를 뜻한다. 표준가스는 소급성이 명시된 농도 ($\mu\text{mol/mol}$ 수준)의 인증표준물질을 구입하여 측정 농도범위에 맞게 희석하지 않고 그대로 사용한다.

4.1.1 제로가스 (zero gas)

측정·분석 방법 또는 측정기에서 측정범위의 바탕 시험값을 확인하기 위한 가스를 뜻한다. 제로가스는 메탄 농도가 측정기기의 검출한계 이하인 정제 공기 또는 질소, 산소, 아르곤을 대기질 조성으로 제조한 가스를 사용한다.

4.1.2 스패가스 (span gas)

표준가스를 통해 공기 중의 메탄 농도를 확인한 가스로, 측정기의 측정범위 교정과 성능시험(반복성, 스패 드리프트, 안정성 등)에 사용한다. 메탄의 농도가 각 측정범위의 80 %~100 % 수준이 함유되도록 조제한 표준가스이다.

4.1.3 중간점 표준가스

교정에 사용하는 기준 가스로, 분광기의 각 측정범위의 40 %~60 % 수준에 해당하는 표준가스이다.

5.0 시료채취 및 관리

시료의 채취와 관리는 ES 13102 환경대기 시료채취방법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 측정기의 설치조건

6.1.1 설치 장소

진동이 없어 분석에 사용하는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며, 부식가스나 먼지가 적은 곳이어야 한다. 실온 5 °C~35 °C, 상대습도 85 % 이하로 유지하고, 직사광선이 직접 닿지 않는 곳으로 한다.

6.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖춰야 한다.

6.1.2.1 공급전원은 지정된 전력용량과 주파수를 사용하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로 주파수의 변동이 없어야 한다.

6.1.2.2 전자기유도는 대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않아야 한다.

6.2 측정기의 성능시험

6.2.1 측정기의 성능

측정기는 성능시험을 실시하여 표 1의 성능을 만족시켜야 한다.

표 1. 측정기의 성능

항 목	성 능	시험방법
반복성	최대 측정범위의 $\pm 0.5 \%$	6.2.3.1
제로 드리프트(zero drift)	최대 측정범위의 $\pm 0.5 \%$	6.2.3.2
스팬 드리프트(span drift)	최대 측정범위의 $\pm 0.5 \%$	6.2.3.3
지시오차	최대 측정범위의 $\pm 0.5 \%$	6.2.3.4
최소검출한계	최대 측정범위의 1 % 이하	6.2.3.5
응답시간	90초 이하	6.2.3.6
주변 온도변화에 대한 안정성	5 °C 변화에 제로, 스패 드리프트 (span drift)의 성능범위 내	6.2.3.7

6.2.2 측정기의 성능시험 조건

측정기의 성능시험 조건은 다음과 같다.

6.2.2.1 주위온도 5 °C~35 °C의 임의 온도로 변화폭이 $\pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

6.2.2.2 습도 상대습도 85 % 이하

6.2.2.3 대기압 95 kPa~106 kPa의 압력으로 변화폭은 5 % 이하

6.2.2.4 전원 전압 정격전압

6.2.2.5 전원주파수 정격주파수

6.2.2.6 예열시간 취급시간(매뉴얼)에 기재되어 있는 시간

6.2.2.7 시험에 사용하는 가스 4.1의 표준가스

6.2.3 측정기의 성능시험 방법

성능시험 방법은 메탄 측정기에 대해 다음과 같이 실시한다. 단, 지시오차를 제외한 각 항목은 그 측정기의 최소 측정범위에 있는 시험결과를 범위별 성능으로 해도 좋다.

6.2.3.1 반복성

측정기에 제로시험용 가스를 설정 유량으로 도입한 후 최종 지시값을 확인하고, 이어서 스펠시험용 가스를 도입하여 최종 지시값을 확인한다. 이 과정을 3회 반복하여 제로 지시값과 스펠 지시값 각각의 평균값을 산출하고 각 측정값과 평균값의 차이를 최대 측정범위에 대한 백분율로 구한다.

6.2.3.2 제로 드리프트 (zero drift)

제로시험용 가스를 설정 유량으로 도입하고 24시간 연속 측정한다. 그 사이에 있는 제로 지시값의 초기 지시값에서 최대변동폭을 최대 측정범위에 대한 백분율로 제로 드리프트로 한다.

6.2.3.3 스펠 드리프트 (span drift)

제로 드리프트 시험에서 시험 시작과 종료(24시간 후) 시, 중간시험에 2회 이상 제로시험용 가스 대신에 스펠시험용 가스를 도입하여 지시값을 기록한다. 이 사이에 있는 스펠 지시값의 초기 지시값에서 최대변동폭을 최대 측정범위에 대한 백분율로 스펠 드리프트로 한다. 한편 제로 드리프트의 영향이 나타날 때는 스펠 지시값에서 그 변동분을 보정한다.

6.2.3.4 지시오차

제로교정과 스펀교정을 실시한 후 중간 측정범위 정도의 표준가스를 도입하여 지시값을 기록한다. 그 지시값과 중간점 가스 농도의 차이를 최대 측정범위에 대한 백분율로 구한다.

6.2.3.5 최소검출한계

제로교정과 스펀교정을 실시한 후 제로시험용 가스를 설정유량으로 도입하여 지시값을 기록한다. 2분 간격으로 25점 이상의 지시값을 읽고 표준편차(S_{x0})를 구한다. 그 표준편차의 2배의 최대 측정범위에 대한 백분율을 최소검출한계(x)로 하여 (식 1)에 따라 구한다.

$$x = \frac{2S_{x0}}{F} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서 S_{x0} : 제로시험용 가스에 따른 지시값의 표준편차($\mu\text{mol/mol}$)

F : 최대 측정범위($\mu\text{mol/mol}$)

6.2.3.6 응답시간

설정 유량으로 제로교정용 가스를 도입하고 지시값이 안정된 후 유로를 스펀교정용 가스로 바꾸어 준다. 그 때의 지시값을 기록해 두고 스펀교정용 가스를 도입한 시점부터 최종 지시값의 90 %에 도달하기까지의 시간을 측정하여 응답시간으로 한다.

6.2.3.7 주위온도 변화에 대한 안정성

제로 드리프트와 스펀 드리프트 시험 중에 주위온도를 기록하여 5 °C~35 °C 내의 5 °C 온도변화에 대한 제로 드리프트와 스펀 드리프트를 측정한다.

6.3 내부정도관리 방법

6.3.1 측정기 정도검사 주기

측정기 정도검사(성능검사) 주기는 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요 부품 교체, 수리 및 분석자 변경 시 수시로 한다.

6.3.2 측정기 교정 주기

측정기 교정은 월 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요 부품 교체, 수리 및 분석자 변경 시 등 수시로 한다.

6.3.3 정도관리 결과 보관

내부 정도관리 후 산출된 측정 결과와 측정 시 얻은 기본자료 (raw data)는 정도관리철에 같이 보관해야 한다(보관기간 5년).

6.4 보수점검

필요에 따라 정기적으로 다음 사항을 보수 점검한다.

6.4.1 여과재 교체

6.4.2 측정 경로 (path) 상에 장애물을 설치하지 않는다.

6.4.3 시료가스 유량의 작동 상황 점검

6.4.4 기타 설정된 사항

6.5 측정기의 표시

다음 사항을 측정기에 잘 보이는 곳에 지워지지 않도록 표시해야 한다. 이러한 표시는 1개소 이상에 표시해도 좋다.

6.5.1 명칭과 제조자가 지정한 형명

6.5.2 측정대상성분

6.5.3 측정농도 범위

6.5.4 사용온도 범위

6.5.5 전원 종별과 용량

6.5.6 제조업체명

6.5.7 제조연월일

6.5.8 제조번호

6.6 취급설명서

취급설명서에는 최소한 다음과 같은 사항을 포함해야 한다.

6.6.1 설치장소

6.6.2 시료가스의 온도, 유량, 먼지 농도, 간섭물질 각각의 허용농도

6.6.3 시료가스의 전처리 방법

6.6.4 배관과 배선

6.6.5 안정화 (warm up) 시간

6.6.6 사용방법

- 측정의 준비와 교정
- 측정 조작
- 측정 정지 시 조치

6.6.7 보수점검

- 보수점검 지침
- 정기점검 지침
- 유로 계통의 청소
- 고장 시 대책

7.0 분석 절차

7.1 측정 전 준비

7.1.1 장치의 고정설치 여부 확인

7.1.1.1 측정기 사용 설명서에 따라 장치를 설치하고 가스류를 배관한 다음 가스가 새지 않는지 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없고 그늘진 실외에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

7.1.1.2 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

7.1.2 측정기의 교정

측정기의 교정은 안정화 종료 후 4.1에서 언급한 제로가스, 스펠가스를 사용해 다음 방법으로 실시한다.

7.1.2.1 제로 교정

제로가스를 설정 유량으로 측정기에 도입하고 지시값이 안정된 시점에서 제로 교정을 실시한다.

7.1.2.2 스펠 교정

분광기 각 측정범위 내 해당 농도의 중간점 표준가스와 스펠가스를 순차적으로 설정 유량으로 측정기에 도입하고 지시값이 안정된 시점에서 스펠 교정을 실시한다.

7.1.2.3 필요에 따라서 7.1.2.1, 7.1.2.2의 교정을 반복하여 제로값과 스펠값이 각각 일치할 때까지 실시한다.

7.1.2.4 교정 횟수는 원칙적으로 월 1회 이상으로 한다. 측정기 주요 부품의 교체, 수리, 분석자 변경 시 등 수시로 한다.

7.1.2.3 제로 및 스펠 교정값을 외부 소프트웨어와 연동하여 검정곡선의 기울기와 절편 등을 보정하고, 생성된 데이터에 적용한다. 다만, 프로그램에서 산출된 보정 이외의 임의 조작은 하지 않는다.

7.2 측정

측정기 사용 설명서에 따라 측정기를 설치하고 측정 준비를 한 다음 시료대기를 설정 유

량으로 도입해서 메탄 농도를 연속 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

검정곡선의 작성은 필요에 따라 다음과 같이 한다.

7.3.1 7.1.2에 따라 측정기를 교정한다.

7.3.2 제로가스와 측정범위의 80 %~100 %의 스펠가스, 측정범위의 40 %~60 % 수준에 해당하는 중간점 표준가스를 설정 유량으로 도입하여 측정값을 기록한다.

7.3.3 교정용가스의 농도와 지시값의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과 보고

8.1 시험보고서

시험보고서에는 다음 항목을 포함해야 한다.

8.1.1 이 규격에 관한 내용

8.1.2 측정기의 종류와 측정범위, 표 1 중 필요한 사항

8.1.3 실시한 시험 내용과 지역, 조건의 세부 사항

8.1.4 사용한 교정용가스의 품질과 농도의 세부 사항

8.1.5 성능시험결과가 성능값(표 1)을 만족하는지 기술

8.1.6 시험 실시 일자

8.1.7 기타 특이사항

8.2 결과 표시

측정량은 수분을 제외한 건조공기 중 목적 성분 가스의 물질량 분율이며, 측정 단위는

$\mu\text{mol/mol}$ (ppm) 또는 nmol/mol (ppb)을 사용하고, 측정결과는 nmol/mol 단위의 유효숫자 여섯째 자리까지 구하고 결과는 유효숫자 다섯째 자리로 표시한다.

9.0 참고 자료

9.1 “대기환경측정망 설치·운영지침”, 환경부(2024).

9.2 “온실가스 측정 장비 운영 지침(I)”, 국립환경과학원(2016).

9.3 국립환경과학원고시 제2023-70호 “환경측정기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시”, 국립환경과학원(2023).

9.4 국립환경과학원고시 제2024-34호 “대기오염공정시험기준 ES 01603.6 환경대기 중 질소산화물 자동측정법-공동감쇠분광법”, 국립환경과학원(2021).

9.5 국립환경과학원고시 제2024-34호 “대기오염공정시험기준 ES 01602.1 환경대기 중 일산화탄소 자동측정법-비분산적외선분석법”, 국립환경과학원(2016).

9.6 “EPA Handbook: Optical and Remote Sensing for Measurement and Monitoring of Emissions Flux of Gases and Particulate Matter“, US EPA(2018).

10.0 부록 “내용 없음”