

배출가스 중 흡광차 분광법

2019

- 암모니아, 벤젠 -

(Differential Optical Absorption Spectroscopy in Flue Gas -
Ammonia, Benzene)

1.0 개 요

1.1 목적

이 시험기준은 용제의 증발 또는 화학반응에 의해 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 암모니아, 벤젠 농도를 흡광차 분광법에 기반하여 배출원 주변지역의 농도를 원격 측정하기 위한 시험방법이다.

1.2 적용범위

이 시험방법은 대기환경보전법 시행령 제64조에 따른 넓은 범위의 대기오염을 관리하기 위하여 대규모 대기배출사업장 및 소규모 대기배출사업장 밀집지역의 대기배출 오염도 실태조사 등 사업장 배출농도의 사전점검을 위한 측정에 적용한다.

1.3 간섭 물질

광학적 스펙트럼의 해석에 기반한 분석법이므로 유사 파장대 물질의 간섭이 일어날 수 있다.

2.0 용어 정의

2.1 흡광차 분광법 (DOAS)

흡광차 분광법 (DOAS, differential optical absorption spectroscopy)의 측정 원리는 모든 형태의 가스 분자는 분자 고유의 흡수 스펙트럼을 가지므로, 암모니아, 벤젠 가스 고유의 흡수 파장대에 대하여 농도에 비례한 빛의 흡수를 보여준다.

흡광차 분광법 (DOAS)은 자외선 흡수를 이용한 분석으로 자외선/가시선 분광법의 기본 원리인 비어-램버트 법칙 (Beer-Lambert)을 근거로 암모니아, 벤젠 가스의 고유 흡수 파장에서 농도에 비례하여 흡수가 이루어진다. 흡광차 분광법은 배출가스 중의 암모니아, 벤젠 가스 농도에 대한 빛의 투과율 (I_t/I_0), 흡광계수, 투사거리를 계측하여 암모니아, 벤젠 농도를 측정하는 방법이다.

2.2 비어-램버트 법칙

대기 중의 암모니아, 벤젠 가스의 농도는 비어-램버트 법칙 (Beer-Lambert)을 사용하여 계산할 수 있다.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon CL} \quad (\text{식 1})$$

여기서, I_0 : 입사광의 광도

I_t : 투사광의 광도

ε : 흡광계수

L : 빛의 투사거리

C : 암모니아, 벤젠 가스의 농도

3.0 분석기기 및 기구

3.1 장치 구성

흡광차 분광법의 분석기기는 분석계와 광원부로 구분한다. 분석계 내부는 분광기, 시료채취부, 검지부, 분석부, 통신부 등으로 구성한다.

3.1.1 광원부

발광부/수광부 (또는 발·수광부) 및 광섬유 케이블로 구성한다. 외부 환경에 영향이 없는 구조로 구성 (그림 1 참조) 된다.

3.1.1.1 발광부/수광부 및 발·수광부

발광부는 광원으로 제논 램프를 사용하며, 점등을 위하여 시동 전압이 매우 큰 전원 공급장치를 필요로 한다. 제논 램프는 180 nm ~ 2,850 nm의 파장 대역을 갖는다. 수광부는 발광부에서 조사한 빛을 받아 분석한다.

3.1.1.2 광 케이블

수광부로 받은 빛을 분석기 내의 분광기로 전달한다.

3.1.1.3 분석기

컴퓨터 데이터 베이스에는 측정하고자 하는 가스에 대한 파장에 관한 모든 정보를 내장한다. 진동이나 기계적인 방해 요소에 의해서 측정에 방해받지 않는다.

① 분광기

체르니-터너 (czerny-turner) 방식이나 홀로그래픽 (holographic) 방식 등을 채택한다. 측정 가스가 가지는 최대 흡수 파장 영역으로 시료에 분광시켜 스펙트럼을 산출하는 역할을 한다.

② 시료채취부

빛의 이동경로 (path) 상에서 실시간으로 채취하는 샘플은 광케이블을 통해서 여과 없이 파장 선택부로 전달된다.

③ 검지부

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

④ 분석부 (library data base)

데이터 베이스에는 확보한 표준 스펙트럼을 정형화하여 보관하고 있다. 따라서 측정 한 스펙트럼을 입력하면 피팅 다항식으로 계산하여 최적값을 찾아낸다.

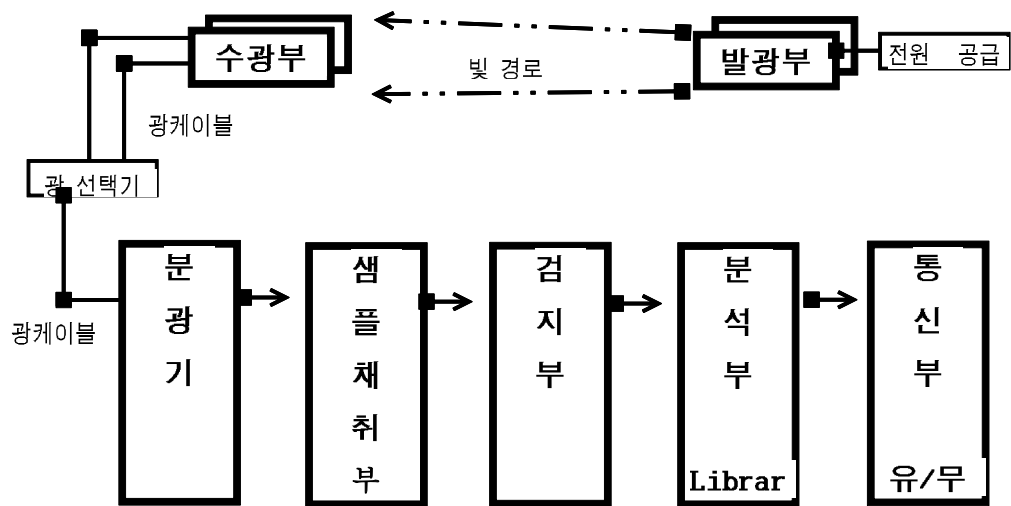


그림 1. 분석시스템 구성

3.2 장치의 검 · 교정

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

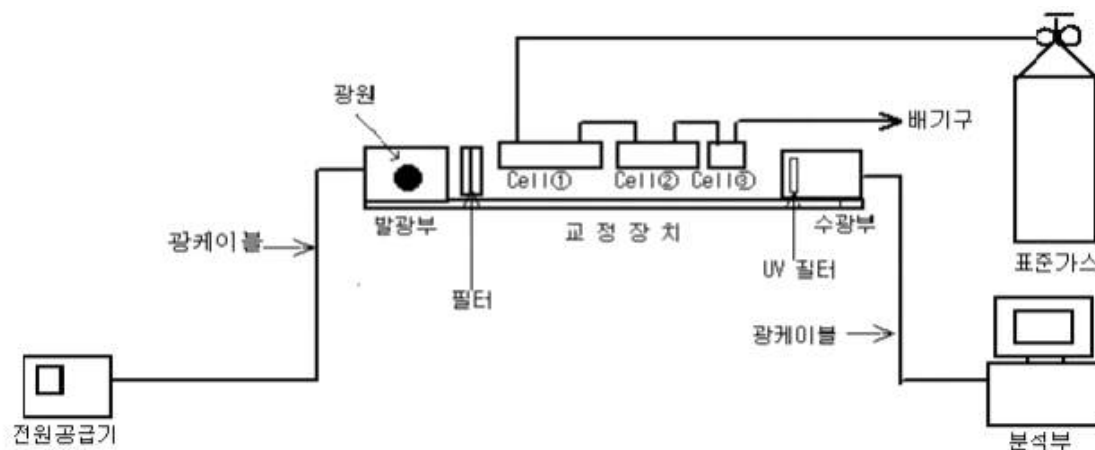


그림 2. 교정장치의 구성

3.3 성능

3.3.1 측정 범위 : 0 ppb ~ 2,000 ppb

3.3.2 재현성

교정 장치에 제로 조정용 가스를 설정 유량으로 주입하여, 최종값을 확인한다. 이의 조

작을 3 회 반복하여, 제로값, 스판값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균치의 편차를 구한다.

3.3.3 제로 드리프트

교정 장치에 제로 조정용 가스를 설정 유량으로 주입하여 24 시간 연속 측정한다. 그 사이에 제로지시의 설정값으로부터의 최대 편차를 구한다. 필요한 경우 제로값을 최대 눈금값의 5 % 정도로 설정하여도 좋다.

3.3.4 스판 드리프트

제로 드리프트 시험에서 시험 개시 때에 스판 조정을 하고 시험 종료 때 (24 시간 후) 및 중간에 2 회 이상 제로 가스를 스판 가스로 바꾸어 주입하여 최종 값을 기록한다. 이들의 스판 값에 제로 드리프트의 영향이 나타날 경우 그 변동을 보정한다.

최초 스판 조정시의 스판 값과 다른 스판 값을 비교하여 최대 편차를 스판 드리프트로 한다. 또한, 각 스판 측정 간격은 4 시간 이상 떨어져 있어야 한다.

3.3.5 직선성

제로 및 스판 조정을 한 후 중간 눈금 부근의 교정용 가스를 주입하여 지시치를 기록한다. 이 지시값과 교정용 가스 농도 표시값과의 차를 구한다.

3.3.6 전압 변동에 대한 안정성

교정용 가스 주입구에 스판 조정용 가스를 주입하여 지시가 안정되어 있음을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원 전압을 정격 전압의 + 10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 B로 한다. 다음에 정격 전압의 - 10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10 분 후의 지시값을 C로 한다. $B - A$, $C - A$ 의 측정단계 (range)의 최대 눈금값에 대한 비를 구한다.

3.3.7 내전압

상용 전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원 단자 (전원 단자를 묶음)와 바깥 상자와의 사이에서 AC 1,000 V를 1 분 간 가해도 이상이 있어서는 안 된다.

3.3.8 절연 저항

상용 전원을 사용하는 측정기에서는 상온, 상습에서 전체의 전원 단자 (전원 단자를 묶음)와 바깥 상자와의 사이에 절연 저항을 KS C 1301 또는 KS C 1302에 규정하는 DC500 V 절연 저항계로 측정한다.

3.3.9 전송 출력

기록계 이외로 전송 출력을 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 mA 로 한다.

3.3.10 응답 시간

교정 장치 주입구 직후로부터 제로 조정용 가스를 주입하여 지시가 안정된 후 유로를 스파 조정용 가스로 전환한다. 이때의 지시 기록에서, 스파 조정용 가스의 주입 시점으로부터 최종 지시 값의 90 % 값에 도달하기까지의 시간 (분)을 측정하여 응답 시간으로 한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 시약

고순도 질소 혹은 헬륨 99.999 % 가스

4.2 표준물질

표준물질은 소급성이 명시된 ppm 농도로 준비한 암모니아, 벤젠의 가스상 인증 표준 물질을 구입하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 측정위치의 선정 (측정위치 선정 그림 추가)

배출원 주변지역을 광학적 계측 방식으로 측정하므로 발광부와 수광부의 설치 위치를

빛의 이동경로 (path)가 명확하게 대기배출원 주변을 통과하는 위치에서 설치하여 측정한다.

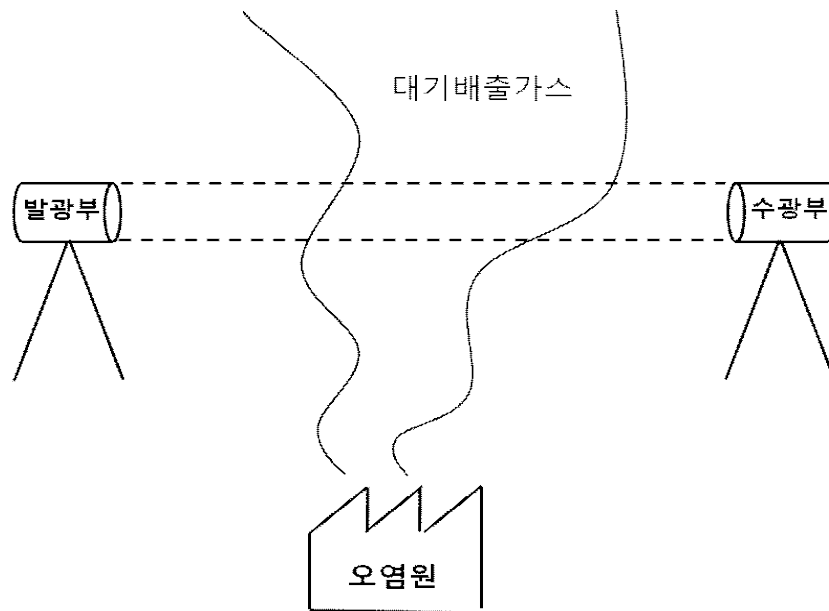


그림 3. 측정위치 선정

6.0 정도관리/정도보증 (QA/QC)

6.1 정도 보증

일반적인 광학적 계측 방식의 정도 보증에 준하여 실시한다.

6.2 정도관리

6.2.1 측정기의 검·교정 주기는 매 6 개월에 1 회로 한다.

6.2.2 램프 교환 후에는 반드시 검·교정을 수행하고 사용한다.

6.2.3 수광부측에 측정용 셀을 설치한다. 필요 시 표준물질을 주입하여 표준물질의 농도값과 실제 측정값을 더한 값이 정확히 표출되는지 점검한다.

7.0 분석 절차

7.1 장치의 설치

장치는 다음과 같은 조건을 구비한 실외에 설치한다.

7.1.1 전원의 전압 및 주파수 변동 최소화를 위해 필요시 정전압 공급 장치를 설치

7.1.2 측정 경로상에 장애물이 없어야 함

7.1.3 진동, 침하 등에 의해서 발광부와 수광부 초점 정렬이 움직이지 않도록 유지

7.1.4 광원부는 단단한 콘크리트 구조물 위에 설치하고 철, 나무 구조물은 피할 것

7.1.5 광원부는 히터를 설치하여 온도 변화에 따르는 물방울 맺힘을 없앨 것

7.2 측정법

7.2.1 설치상의 문제점 유무를 점검한다.

7.2.2 측정 가스의 측정 거리 및 측정 주기 지정이 적절한지 점검한다.

7.2.3 측정을 시작하여 최소 2 일 동안 측정 데이터 안정화 유무를 점검한다.

7.2.4 측정 데이터가 안정된 경우 검 · 교정을 수행하고 사용한다.

8.0 결과보고

ES 01303.1a 및 ES 01506.1a의 암모니아, 벤젠 측정방법에 준하여 보고하고 발광부와 수광부의 광원이 통과하는 측정위치를 명확히 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 Kim K.-H. and Kim M. Y. (2001) Comparison of an open path DOAS system and a conventional in-situ monitoring system on the basis of the long-term measurements of SO₂, NO₂, and O₃ in Seoul, Korea. Atmospheric Environment

35(24), 4,059-40,72.

9.2 Kim K.-H. (2004) Comparison of BTX measurements using a commercial differential optical absorption spectroscopy and an on-line gas chromatography system. *Environmental Engineering Science* 21(2), 181-194.

9.3 Lee C, Kim YJ, Hong SB, Lee H, Jung J, Choi YJ, Park J, Kim KH, Lee JH, Chun KJ and Kim HH (2005) Measurement of atmospheric formaldehyde and monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy during winter and summer intensive periods in Seoul, Korea. *Water, Air and Soil Pollut.* 166, 181-195.

10.0 부록 “내용 없음”