

배출가스 중 일산화탄소, 이산화황, 이산화질소,

2022

염화수소 - 수동형 개방경로 적외선 분광법

Detection of CO, SO₂, NO₂, HCl in Flue Gas -
using Passive Open-path FT-IR spectroscopy

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 배출가스 중 일산화탄소, 이산화황, 이산화질소, 염화수소 농도를 수동형 개방경로 적외선 분광법 (passive open-path FT-IR)으로 실시간 측정하는 시험방법이며, 사업장 배출농도의 사전점검 등에 활용함을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 수동형 개방경로 적외선 분광법에 의하여 배출가스 중에 포함된 오염물질 (일산화탄소, 이산화황, 이산화질소, 염화수소) 농도를 연속 측정하는 방법으로 특정 조건에서 측정시계 (FOV, field of view) 내에 존재하는 오염물질의 농도를 측정한다.

1.2.2 온도를 가지는 모든 형태의 분자는 고유의 복사 스펙트럼^[1]을 가지고 있다. 수동형 개방경로 적외선 분광법은 배출가스 중 오염물질로부터 복사되는 고유 파장에 대하여 램버트 비어 (beer lambert) 에 따라 농도와 측정셀 길이에 비례한 파장의 세기를 분석하는 것으로, 오염물질이 복사하는 적외선 영역의 스펙트럼을 분석하여 오염물질별 농도를 연속적으로 측정하는 방법이다.

1.3 간섭물질

[1] 파장 (x축)과 복사선의 세기 (y축)

배출가스 중에 공존하는 수분으로부터 복사되는 스펙트럼 영역과의 중첩으로 인한 간섭 영향을 받을 수 있으며, 구름이나 비, 눈, 직접적인 태양 빛 등의 기상 요인에 의해서도 간섭을 받을 수 있으므로 측정 중에는 간섭을 피하여 측정한다.

2.0 용어 정의

2.1 수동형 개방경로 적외선 분광법 (passive open-path FT-IR)

수동형 (passive)은 별도의 광원을 필요로 하지 않는 방법으로, 개방경로에서 오염물질이 복사하는 복사선 (적외선 파장)은 간섭계를 통과 후 검출기를 통하여 인터페로그램^[2]으로 생성되고, 푸리에 변환 (fourier transform)을 통해 생성된 스펙트럼을 정성 및 정량하여 농도로 산출하는 분광법이다.

2.2 푸리에 변환 (fourier transform)

푸리에 변환 (fourier transform)은 일반적으로 시간에 따른 혼합된 신호 형태를 주파수별 강도로 변환하는 것을 말한다.

2.2.1 대기 및 오염물질로부터 복사되어 수광부를 통해 입사되는 복잡한 형태의 파장들은 간섭계 (인터페로미터)를 통과한 후, 검출기에서 광로차이에 따른 복사선의 세기를 나타내는 인터페로그램 형태로 변환되고 다시 푸리에 변환을 통해 분석 가능한 스펙트럼 형태로 전환된다.

2.3 배경 (background) 스펙트럼

2.3.1 배경 스펙트럼이란 굴뚝에서 배출되는 오염물질을 제외한 측정기기로부터 굴뚝 방향으로의 개방경로상에 존재하는 대기로부터 복사되는 스펙트럼을 의미한다.

2.3.2 측정하고자 하는 배출가스의 정확한 스펙트럼 보정을 위한 배경 스펙트럼으로, 배출가스 스펙트럼과 같은 위치와 각도에서 배출가스 영향이 없는 방향으로 측정한다. 단, 같은 위치에서 측정이 불가능할 경우 배출가스 스펙트럼과 동일한 각도 유지를 위해

[2] 복사선의 광로 차이 (x축)와 검출기에 도달하는 복사선의 세기 (y축)

수평 방향으로 장비의 측정 시계를 옮겨 측정한다.

2.4 배출가스 스펙트럼

배출가스 스펙트럼이란 오염물질로부터 복사되는 스펙트럼을 의미한다.

2.5 기준 (reference) 스펙트럼

복사전달모델 등의 자료를 이용하여 측정된 배출가스 스펙트럼을 보정하기 위해 사용되는 스펙트럼이다.

2.5.1 정확한 스펙트럼을 측정하기 위해서는 대기의 산란이나 흡수 등에 의한 굴절의 영향을 고려해야 하므로, 지표특성과 대기효과들이 충분히 고려된 복사전달모델 (ex: MODTRAN, HITRAN)을 이용하여 얻은 기준 스펙트럼을 활용하며, 이는 측정 및 분석 소프트웨어상에 내장되어 별도의 처리 없이 자동으로 계산에 반영되어야 한다.

2.6 강도 (intensity)

단위 입체각 당 복사 강도를 나타내며, 단위는 나노미터당 스테라디안 당 와트이다 (watt per steradian per nanometer, $W \cdot sr^{-1} \cdot nm^{-1}$).

3.0 분석기기 및 기구

3.1 측정기기의 구조 일반

측정기기의 구조는 다음 각 항목에 적합한 것이어야 한다.

3.1.1 형상에 손상이 없고 조립상태가 견고하여야 한다.

3.1.2 통상적인 운전상태에서 위험 요소가 없이 안전하고 원활하게 작동되어야 한다.

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

3.1.4 결로 등에 의해 계측기 작동이 지장을 받지 않는 구조이어야 한다.

3.1.5 보수, 점검할 때 작업이 용이해야 하며 위험하지 않은 구조이어야 한다.

3.2 측정기기의 구성

3.2.1 수동형 개방경로 적외선 분광법 (passive open-path FT-IR) 원리

개방경로의 배출원에서 배출되는 오염물질이 갖는 복사에너지를 측정하여 물질을 분별하고 물리적 특성을 파악하는 분광 복사계 (spectro-radiometer)로서 기본적으로 수광부, 간섭계, 검출기, 분석부 등으로 구성되어 있다.

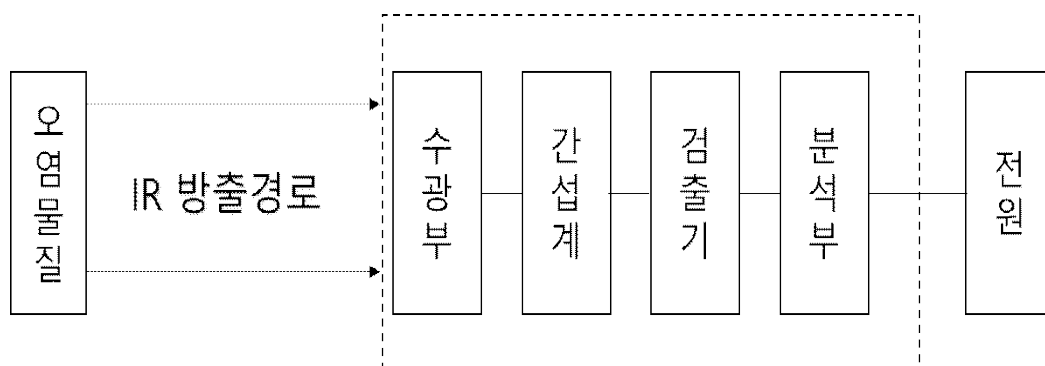


그림 1 수동형 개방경로 (passive open path) FT-IR 모식도

3.2.1.1 측정 거리는 굴뚝 직경과 굴뚝 배출가스의 온도에 따라 달라지며, 일반적으로 이산화황 측정 파장영역은 $(2\,430 \sim 2\,540) \text{ cm}^{-1}$, 일산화탄소 측정 파장영역은 $(1\,980 \sim 2\,260) \text{ cm}^{-1}$, 이산화질소 측정 파장영역은 $(2\,800 \sim 2\,950) \text{ cm}^{-1}$, 염화수소 측정 파장영역은 $(2\,500 \sim 3\,100) \text{ cm}^{-1}$ 를 사용한다.

3.2.2 수광부

수광부는 배출가스 내 오염물질로부터 복사되는 적외선 파장을 전달하기 위한 망원경 (telescope)으로써 반사경 또는 렌즈로 구성된다.

3.2.2.1 망원경은 측정 환경에 따라 조절 가능하여야 하고, 렌즈는 파장을 안정적으로 받아들이기 위해 열충격에 강하고 낮은 흡수계수를 갖는 징크셀레나이드 (ZnSe) 재질

또는 그 이상의 것을 사용한다.

3.2.3 간섭계

마이컬슨 간섭계 (michelson interferometer)를 통해 입사되는 파장이 빔 스플리터 (beam splitter)를 지나면서 두 갈래로 갈라졌다가 다시 합쳐지게 되는데 이때 두 파장의 이동경로 차이로 인해 위상차가 발생하면서 상호 간의 간섭을 일으켜 보강 또는 상쇄 작용이 일어난다.

3.2.4 검출기

검출기는 적외선 방사에 반응하는 광검출기 (광센서)로 정성/정량 분석을 위해서는 일반적으로 선형성이 좋은 광전류 검출기인 Insb (indium antimonide) 또는 MCT (mercury cadmium telluride)를 사용한다.

3.2.5 분석부

굴뚝에서 배출되는 오염물질을 실시간으로 측정하기 위해서는 배출화학 종의 식별과 정량화를 위한 소프트웨어와 컴퓨터가 필요하다.

3.2.5.1 소프트웨어는 측정대상물질의 스펙트럼을 이용하여 밝기온도 (복사체의 방출에너지를 나타내는 온도) 등을 분석할 수 있어야 하며, 배출가스의 온도와 농도를 소프트웨어에 실시간으로 °C와 ppm 단위로 표현할 수 있어야 한다.

3.2.6 다용도 삼각대

배출가스 측정지점을 선정하기 위한 방향, 높이, 관측 각도 조절이 가능하고, 수평 기능이 포함되어야 하며 분석기기를 충분히 안정적으로 지지하여야 한다.

3.2.7 흑체 (black body)

FT-IR 장비가 측정하는 복사 에너지에 대한 값을 교정하기 위해 흑체 (black body)를 사용해야 하며, 흑체를 통해 주변 온도 (실온)에 대한 측정값과 목표 온도 (고온)에 대한

측정값을 얻음으로써 두 온도 값에 대한 교정이 이루어진다.

3.2.8 거리측정기

개방경로상의 배출가스 측정을 위한 측정장비 (FT-IR)로부터 배출지점 (굴뚝상단)까지의 정확한 거리를 확인하기 위해 레이저 거리측정기가 장비에 내장되어 대기 경로 스펙트럼 계산에 반영되어야 한다.

3.2.9 경사계

측정장비로부터 배출지점의 직선거리와 배출지점 위 장비가 바라보는 영역 (길이)을 계산하기 위해, 경사계가 측정 장비에 내장되어 기울어진 경사 각도를 측정해야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 표준물질

4.1.1 표준물질

농도 값과 불확도가 잘 확인된 가스로서, 농도 값에 대한 인증값의 소급성이 국가표준기관을 통하여 SI 단위로 잘 유지된 가스를 말한다.

4.1.2 제로가스 (zero gas)

계측기의 영점 (최소 눈금값)을 교정하는데 사용하는 가스로서 99.999 % 이상의 질소가스

4.1.3 스패가스 (span gas)

계측기를 교정하는데 사용하는 가스를 말하며, 해당 가스 측정범위의 70 ~ 90 %의 표준가스를 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 측정위치의 선정

측정은 배출가스 및 배경의 정확한 스펙트럼 측정을 위해 구름이 없거나 적은 날에 측정해야 하며, 수분의 영향을 최소화하기 위해 우천 시나 안개 낀 날은 측정하지 않는다. 측정 위치는 측정지점과 측정대상의 개방경로 간에 방해되는 요소 (건물 또는 배출가스)가 없는 곳으로 선정하여야 한다.

5.2 시료측정 절차

5.2.1 배경 스펙트럼의 생성

5.2.1.1 주변 대기 중에도 간섭 화학종 (수증기, 이산화탄소 등)이 존재하므로 관심 화학종의 스펙트럼 간섭 효과를 줄이기 위하여 좁은 영역의 파수 범위를 지정한다.

5.2.1.2 측정기의 해상도는 최소 1 cm^{-1} 을 이용한다.

5.2.1.3 배경 스펙트럼을 측정하기 위해 흑체 (black body)를 이용하여 복사 보정 (radiometric calibration)을 위한 흑체 복사를 측정한다. 일반적으로 실험실에서 사전 교정된 흑체 보정치를 사용한다.

5.2.1.4 흑체 복사 보정을 통한 IRF (instrument response function)과 offset (stray light에 의한 장비 오차) 값을 산정하여 보정된 스펙트럼을 생성한다.

5.2.1.5 배경 스펙트럼의 측정은 굴뚝 측정 각도와 동일하며, 배출가스의 영향이 없고 구름의 양이 적은 부분을 측정한다. 만약 가스가 배출되지 않는 상태라면 해당 배출지점 바로 위를 배경 스펙트럼의 목표물로 지정한다.

5.2.1.6 최소 3 분 이상의 시간 해상도를 가진 스펙트럼을 생성한다.

5.2.2 배출가스 스펙트럼의 생성

5.2.2.1 측정되는 지점과 측정기와의 거리에 따른 최적의 시계가 장착된 망원경을 선택하며, 선정된 망원경은 배경 스펙트럼을 측정할 때도 같은 망원경을 사용하여야 한다.

5.2.2.2 배출가스 스펙트럼 측정을 위한 측정시계는 CCD 등 영상을 통해 굴뚝 끝단 (배출구) 바로 위를 측정하며, 농도 산출 시 측정시계의 검출되는 온도측정이 중요하므로, 측정시계에 굴뚝이나 기타 시설물이 포함되어서는 안 된다.

5.2.2.3 굴뚝 직경에 대한 측정 시계는 (50 ~ 100) % 사이로 측정하며, 범위를 벗어나는 경우 측정지점을 재선정하거나, 망원경 (telescope) 또는 조리개 (apertures)를 조절하여 측정 시계를 조정한다.

5.2.2.4 최소 3 분 이상의 시간 해상도를 가진 시료 스펙트럼을 생성한다.

5.2.2.5 배출가스 (시료)의 스펙트럼 측정 전 측정 환경 조건 (상대습도, 기온 등의 기상 조건과 굴뚝 내경, 측정 각도, 수평거리, 배출지점까지의 거리 등의 물리적 측정 수치)을 입력한다

5.2.3 배출가스 스펙트럼의 농도 분석

5.2.3.1 소프트웨어 (프로그램)를 통해 얻은 스펙트럼은 배경 스펙트럼과 온도, 습도, 거리, FOV, 온도보정 등을 통해 온도와 농도가 산출된다.

5.3 배경 및 배출가스 스펙트럼 측정 시 주의사항

5.3.1 수증기의 간섭효과가 큰 안개 낀 날이나 비가 오는 날에는 측정하지 않는다.

5.3.2 측정 중 온도 변화가 심하거나 측정시계에 구름 변화가 많은 날에는 보정된 실시간 스펙트럼을 보고 배경 스펙트럼을 평소보다 자주 측정한다.

5.3.3 배경 및 배출가스 스펙트럼 측정 시 태양 위치의 변화가 스펙트럼상의 변화를 가져올 때는, 배경 스펙트럼을 자주 측정한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 내부정도관리

6.1.1 장비의 검 · 교정

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

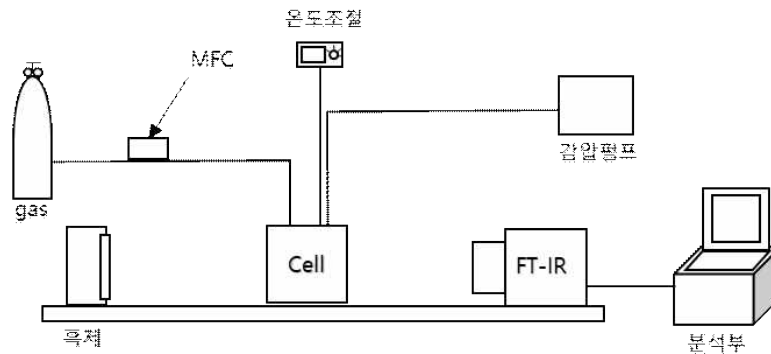


그림 2 검·교정 장비 구성장치 (예)

6.1.2 제로 드리프트

교정장치에 제로 조정용 (고순도 질소, 99.999 %) 가스를 설정 유량으로 도입하여 24 시간 연속 측정한다. 그 사이에 제로 지시의 설정값으로부터의 최대 편차를 구한다.

6.1.3 스펙 드리프트

제로 드리프트 시험에서 시험 개시 때에 스펙 조정을 하고 시험종료 (24 시간 후) 및 중간에 2 회 이상 제로가스를 스펙 가스로 바꾸어 도입하여 최종값을 기록한다. 이들의 스펙 값에 제로 드리프트의 영향이 나타날 경우는 그 변동을 보정한다. 최초 스펙 조정 시의 스펙 값과 다른 스펙 값을 비교하여 최대 편차를 스펙 드리프트로 한다. 또한 각 스펙 측정 간격은 4 시간 이상 떨어져 있어야 한다.

6.1.4 검출기로 파장이 입사되지 않도록 조리개를 닫아 빛이 투과되지 않는 암흑상태로 설정하여 전 영역에서의 스펙트럼을 측정했을 때, 기준선 잡음 (baseline noise)의 2배에 해당하는 스파이크 (spike)가 없어야 한다.

6.1.5 장비의 성능 확인을 위해 잡음등가복사선세기 (noise equivalent spectral

radiance)를 측정하며, 이때 MCT의 경우 $(1\,250 \sim 1\,350)\text{ cm}^{-1}$ 파수 영역에서 $2.5\text{E}10^{-9}$ 이하, InSb의 경우 $(1\,950 \sim 2\,050)\text{ cm}^{-1}$ 파수 영역에서 $2.5\text{E}10^{-10}$ 이하이어야 한다.

7.0 분석절차

7.1 장치의 설치

장치는 다음과 같은 조건을 구비한 실내·외에 설치한다.

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

7.1.2 측정 경로상에 장애물이 없도록 할 것.

7.1.3 진동, 침하 등에 의해서 수광부 초점 정렬이 움직이지 않도록 유지시켜야 한다.

7.2 측정 절차

7.2.1 설치상의 문제점 유무를 점검한다.

7.2.2 측정가스의 측정 거리 및 측정 주기 지정이 적절한지 점검한다.

7.2.3 측정을 시작하여 최소 (20 ~ 30) 분 동안 측정 데이터 안정화 유무를 점검한다.

7.3 유지보수

7.3.1 측정 장비 보관 시, 렌즈나 장비에 결로가 생기지 않도록 최대한 항온·항습 상태를 유지하여야 하며, 보관함은 충격을 완화해주는 재질을 사용한다.

7.3.2 실내외에서 사용되도록 설계되었으나, 과도한 습도와 비, 먼지에 노출되지 않도록 주의한다.

7.3.3 수광부를 결합할 때는 렌즈에 손이 닿지 않도록 주의해야 하며, 이동 시에는 반

드시 분리한다.

7.3.4 측정기의 검·교정 주기는 매 6 개월에 1 회로 한다.

8.0 결과보고

8.1 결과보고서

결과보고서에는 다음 항목이 포함되어야 한다.

8.1.1 장비의 종류와 측정항목 및 범위

8.1.2 실시한 시험 내용 및 지역, 조건의 세부 사항

8.1.3 사용한 교정용 기체의 품질 및 농도의 세부사항

8.2 결과의 표시

측정결과는 부피농도 단위인 ppm 또는 질량농도 단위인 mg/m^3 등으로 나타내고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리까지 계산하여 소수점 둘째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 USEPA Method TO-16, "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air", USEPA, (1999)

9.2 USEPA, "FT-IR OPEN-PATH Monitoring Guidance Document", USEPA, (1999)