

### 제 3 항 흡광차분석장치를 이용한 스타이렌 연속측정방법

#### 1. 개요

흡광차분광법 (Differential Optical Absorption Spectroscopy : DOAS)의 측정원리는 모든 형태의 가스분자는 분자 고유의 흡수스펙트럼을 가지고 있다. 흡광차 분광법(DOAS)은 자외선 흡수를 이용한 분석으로 흡광광도법의 기본원리인 Beer-Lambert 법칙을 근거로 한 분석원리로서, 스타이렌 가스의 고유 흡수파장에 대하여 농도에 비례한 빛의 흡수를 보여준다. 흡광차 분광법은 환경대기중의 스타이렌 가스 농도에 대한 빛의 투과율( $I_t/I_0$ ), 흡광계수, 투사거리를 계측하여 스타이렌의 농도를 측정하는 방법이다. 대기 중의 스타이렌(기타 톨루엔, 자일렌 측정가능)의 농도를 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 계산 될 수 있다.

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

- 여기서,
- $I_0$ 는 입사광의 광도
  - $I_t$ 는 투사광의 광도
  - $\epsilon$ 는 흡광계수
  - $L$ 은 빛의 투사거리
  - $C$ 는 아황산가스의 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

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 대역으로 샘플을 분광시켜주는 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.

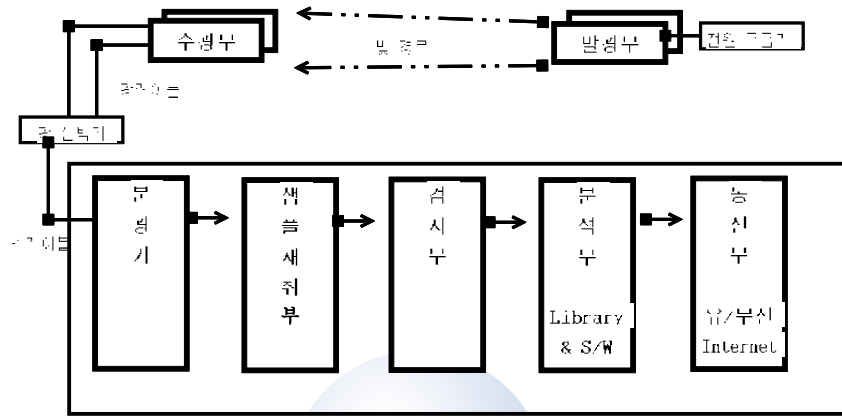


그림 1. 분석시스템 구성

### 3.2 장치의 검·교정

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

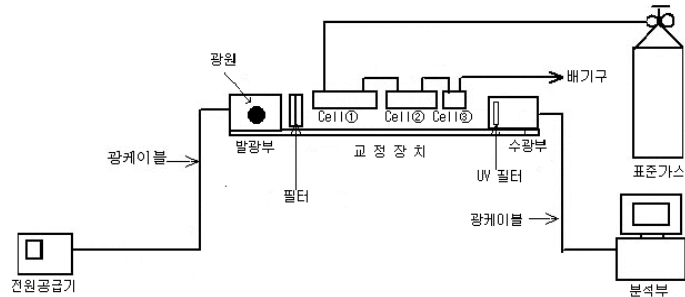


그림 2. 교정 장치의 구성

### 3.3 성능

3.3.1 측정범위 : 0~2000 ppb

3.3.2 재현성

교정장치에 제로조정용 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 4 시간 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 기체 도입구에 스판 조정용 기체를 도입하여 지시가 안정되어 있음을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원 전압을 정격전압의 +10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10분 후의 지시값을 B로 한다. 다음에 정격전압의 -10 % 전압으로 서서히 변화시켜 10분 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 1000V를 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 DC500V 절연저항계로 측정한다.

#### 3.3.9 전송출력

기록계 이외로 전송출력을 필요로 하는 경우는 농도값과 직선 비례 관계가 있는 직류 0~1V 혹은 1~5V(어느것이든 내부 저항은 500 이하) 또는 직류 4~20mA로 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 도입시점으로부터 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 초점정렬이 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 일 동안 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.