

1B3) 대류권 HO_x(OH, HO₂) 라디칼 농도 측정 기기 개발 -레이저 유도 형광법 (Laser-Induced Fluorescence Technique)

Measurement of Tropospheric HO_x(OH, HO₂) Radicals using Laser-Induced Fluorescence Technique

민경은 · 도태웅¹⁾ · 이호재¹⁾ · 최중호¹⁾ · 이미혜
고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾고려대학교 화학과

1. 서 론

대기 중에서 HO_x(OH, HO₂) 라디칼은 매우 중요한 산화제로, 대류권내 광화학 반응에 있어 그 역할이 핵심적이라 할 수 있다. 이러한 OH 라디칼의 정확한 농도를 측정하는 것은 대기의 산화능, 기후 변화 및 대기 중의 광화학 반응을 보다 정확히 이해하기 위해 매우 필요한 연구이다. 그러나 OH를 비롯한 HO_x 라디칼의 농도 측정은 이들이 라디칼이기 때문에 매우 어려운 것이 사실이다. 즉, 이들은 대기 내에 존재하는 양이 절대적으로 적고 (OH: 10⁶molecules cm⁻³, HO₂: 10⁸molecules cm⁻³), 반응성이 커서 수명이 짧기 때문에 측정에 많은 어려움이 따른다.

레이저 유도 형광법(이하 LIF 방법)은 OH 라디칼의 농도를 직접적으로 측정 할 수 있는 방법으로, 성층권에서의 측정이 성공한 바 있어, HO_x 라디칼 연구에 있어 가장 촉망되는 기술이라고 할 수 있다.

2. 연구 방법

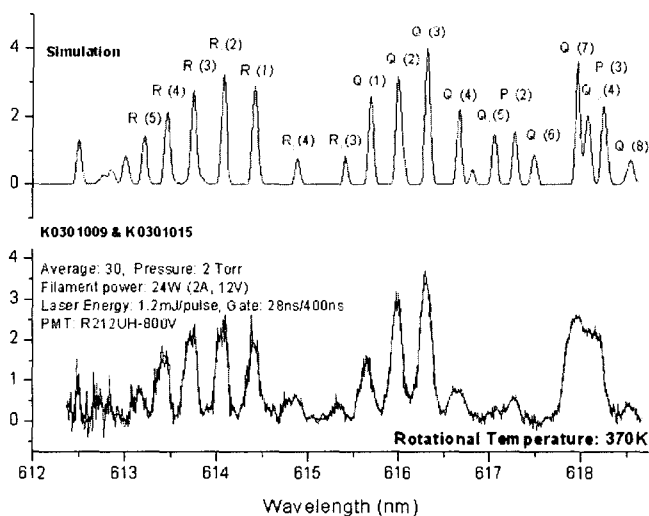
LIF 분석 방법은 OH 라디칼의 전자전이적 특성을 이용한다. 즉, 높은 에너지를 주어 전자를 여기 시킨 후, 이 전자가 바닥상태로 떨어지며 방출하는 형광의 세기를 통해 그 농도를 알아내는 방법이다.

본 연구에서는 308nm의 laser beam을 이용해 OH 라디칼의 전자를 여기[X2Π(v''= 0) → A2Σ+(v'=0)] 시키고, 같은 파장에서 fluorescence[A2Σ+(v'=0) → X2Π(v''= 0)]를 검출하는 on-resonance method를 사용하고 있다. Ambient air sampling은 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)기술을 이용하여 직경 1mm 정도의 inlet을 통해 20,000L/min의 속도로 fluorescence chamber에 주입시키는 방법으로 수행하고 있다. Laser beam을 monitoring을 위해 reference cell을 구축, 수증기를 alumel filament로 열분해 시켜 충분한 양의 OH 라디칼을 만든 후 그 signal 변화를 살펴 laser beam의 파장을 보정하고 있으며, 또한, fluorescence signal을 정량적 수치의 농도로 나타내기 위해 external calibration method를 사용할 것이다. 즉, mercury lamp를 사용하여 수증기를 광분해 시켜 생성되는 O₃의 농도를 이용해 OH 라디칼의 절대적인 농도를 결정하고 있다. 반면, HO₂ 라디칼의 경우 NO gas를 inlet 밑에서 주입하여 OH 라디칼로 전환하는 방법으로 OH 라디칼과 같은 경로를 통해 농도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

아래 스펙트럼은 reference cell에서 검출한 OH 라디칼의 형광을 보여주고 있다. 여러 열역학적 파라미터들을 고려한 시뮬레이션과 비교적 잘 맞는 위치에서 피크들이 나타나고 있으며, 각 state의 population을 계산하고, 이를 이용해 rotational temperature를 계산해본 결과 약 370K의 상태를 알 수 있었다.

본 연구는 현재 진행 중에 있으며, 각 part들은 자체적으로 고안, 현재 optimization 단계에 있다. 본 연구실에서는 LIF를 이용한 분석 기기를 개발, 완성한 후 서울시 대기 중의 OH 라디칼과 HO₂ 라디칼을 측정할 예정이다.



참 고 문 헌

- David J. Creasey et. al. (1997) 「Implementation and initial deployment of a field instrument for measurement of OH and HO₂ in the troposphere by laser-induced fluorescence」, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 2907-2913
- David John Creasey B. Sc. (1998) 「Development and implementation of the FAGE technique for measurement of OH and HO₂ in the troposphere」 Ph.D. Thesis, Univ. of Leeds.
- F. Holland et. al. (1995) 「In situ measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence a description of the KFA instrument」
- James H. et. al. (1997) 「OH and HO₂ measurements using laser-induced fluorescence」, JGR, Vol.102, NO.D5, 6427-6436
- James Daniel Lee B. Sc. (2000) 「Development and deployment of the FAGE instrument for measurement of HO_x in the troposphere」 Ph.D. Thesis, Univ. of Leeds
- P.S. Stevens et. al. (1994) 「Measurement of tropospheric OH and HO₂ by laser-induced fluorescence at low pressure」, JGR. Vol.99, NO. D2, 3543-3557
- Yugo Kanaya (2000) 「Development of an LIF-based instrument for measuring OH/HO₂ radicals and field studies on chemical processes in the marine boundary layer」 Ph.D. Thesis, Univ. of Tokyo.
- Yugo Kanaya et. al. (2001) 「Development of a ground-based LIF instrument for measuring HO_x radicals: Instrumentation and calibration」 J. Atmos. Chem. 38: 73-110