

3E1) 대기 중 오존과 VOCs 측정을 위한 OP-FTIR의 새로운 스펙트럼 분석 방법 개발

Development of a New Spectrum Analysis Method of OP-FTIR for Measuring O₃ and VOC_s in the Ambient

홍대웅 · 조석연

인하대학교 환경공학과

1. 서론

대기 오염에 관한 연구가 진행되면서 광화학반응에 기여도가 높고, 인체에 직, 간접적으로 영향을 미치는 Volatile organic carbons(이하 VOCs)를 측정하는데 많은 연구가 진행되어져 오고 있다. Gas chromatography와 같은 sampling method에 의한 농도 측정 방법은 정확한 농도를 측정 할 수 있다는 장점은 있지만, 대기 중 광화학반응 기작을 연구하는데 있어서 오존과 VOCs를 포함한 화학종들의 공간적, 시간적인 농도 변화를 분석하는데 한계를 가지고 있다. Open-Path FTIR(이하 OP-FTIR)의 경우 실시간 측정과 path-averaged 농도를 이용하여 이러한 문제들을 해결할 수 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 OP-FTIR은 부정확한 background spectrum과 수분을 포함한 화학종간의 간섭효과로 인하여 발생한 낮은 검출한계(low detection limit) 문제가 발생한다. 본 연구에서는 최근 OP-FTIR의 낮은 검출한계를 극복하기 위하여 Hong과 Cho에 의해 개발된 COLISB(CONstrained L1-norm minimization with the Synthetic background spectrum) (Hong and Cho, 2003)를 이용하여 OP-FTIR 측정에 가장 큰 방해화학종(interferent)으로 작용하는 수분을 처리하는 새로운 방법의 타당성을 평가하였다. 또한, COLISB를 이용하여 오존과 VOCs를 포함한 대기 오염물질을 측정하였다.

2. 연구 방법

OP-FTIR를 이용한 여러 가지 정량 분석 방법 중 CLS는 수학적 접근의 용이성과 간략함 때문에 가장 많이 사용되고 있는 방식이다. 그러나 CLS의 경우 alkane과 같이 적외선 흡수특성이 비슷한 화학종을 분석할 경우 가끔씩 음의 농도 값이나 아주 높은 농도를 보이는 경우가 있다. 이를 해결하기 위해 COLISB에서는 CLS의 기본 식인 오차의 제곱을 최소화 하는 대신 식 1과 같이 L1-norm을 최소화하는 방법을 적용하였으며, 식 2와 같은 농도의 제한 조건을 주었다.

$$\sum_{i=1}^m |b_i - \sum_{j=1}^n a_{i,j}x_j| \quad (\text{식 1})$$

$$0 \leq a_{i,j} \leq \alpha_{\max} \quad (\text{식 2})$$

OP-FTIR 측정 시 정확한 background spectrum을 구하는 것은 큰 어려움 중의 하나이다. 특히, 다양한 대기 오염물질과 오염원이 널리 산재 되어 있는 도시 같은 경우, upwind spectrum이나 editing field spectrum을 background spectrum으로 직접 사용하기 어렵다. 그러므로 COLISB에서는 Beer's law를 바탕으로 화학종 농도를 직접 이용하여 synthetic background spectrum을 만들어 계산에 이용하였다. 이는 측정이 이루어지고 있는 당시의 대기 질을 충분히 고려할 수 있는 장점이 있다.

수분은 대기 중에서 가장 큰 간섭현상을 일으키는 화학종이므로, 분석 시 정확한 수분 농도를 반영하는 것은 중요한 요소라고 할 수 있다. 기존 software에서는 습도계나 간이 관측소에서 측정되어진 자료를 이용하여, 이에 해당하는 수분 spectrum을 만들었다. 이렇게 만들어진 수분 library spectrum은 화학종마다의 특정 측정구간에서 화학종과 함께 계산에 이용되었다. 이 방법을 본 연구에서는 BWC(bandwidth-wise water vapor concentration method)라 명하였다. 또한, 기존의 BWC외에 수분을 방해물질이 아닌 하나의 화학종으로 간주하여 특정 측정구간을 구한 후, 그 구간에서 농도를 계산하는 OWC(overall water vapor concentration method) 제안하였다.

3. 결과 및 고찰

COL1SB를 기반으로 한 BWC와 OWC의 계산에는 오존과 VOCs를 포함하여 총 30가지 화학종으로 만들어진 artificial field spectrum을 이용하였다. 그림 1은 각각 7.5torr와 12.5torr의 수분 spectrum을 가지고 만든 artificial field spectrum을 부정확한 수분 library spectrum을 가지고 계산한 경우, BWC와 OWC에서 발생한 각 화학종들의 평균상대오차를 나타낸 것이다.

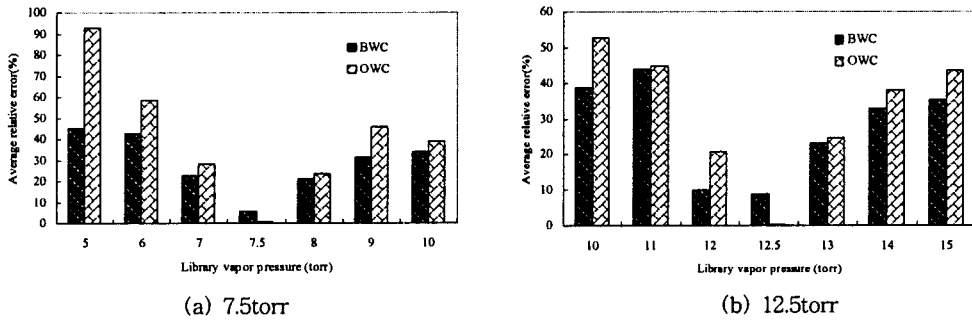


Fig. 1. Average relative errors by BWC and OWC according to water library vapor pressure used at the calculation of artificial field spectrum

두 경우 모두 부정확한 수분 library spectrum이 계산에 적용된 경우에는 BWC 방법에서 평균상대오차가 적게 발생하였으나, 정확한 수분 library spectrum이 적용된 경우에는 OWC 방법이 더 좋은 결과를 보였다. 이는 BWC의 경우 화학종의 측정구간마다 식 1이 최소가 되도록 수분과 화학종의 농도가 계산되어지기 때문에 부정확한 수분 library spectrum에 대한 영향을 적게 받는다고 할 수 있다. 그러나, 이와 같은 결과는 동일한 spectrum내에서 수분 농도가 측정구간마다 다르게 계산이 된다는 것을 의미한다. 반면, OWC의 경우는 특정구간에서 수분 농도가 계산되어지므로 부정확한 수분 library spectrum으로 계산이 이루어질 경우 오차가 크게 나타나지만, 정확한 수분 library spectrum을 이용할 경우 오차가 거의 발생하지 않게 된다. 부정확한 수분 library spectrum은 반복 과정을 통해 최종적으로 정확한 수분 library spectrum으로 수렴하게 된다. 그림 2는 2000년 5월 27일, 28일 양일간 서울 올림픽공원에서 측정된 오존과 수분의 농도를 나타낸 그래프이다. 오존의 경우 UV-Photometry로 측정된 다른 data와 비슷한 경향을 보였으며, 수분 농도 역시 경향은 비슷하였으나 3 ~ 4torr 높은 값을 보였다.

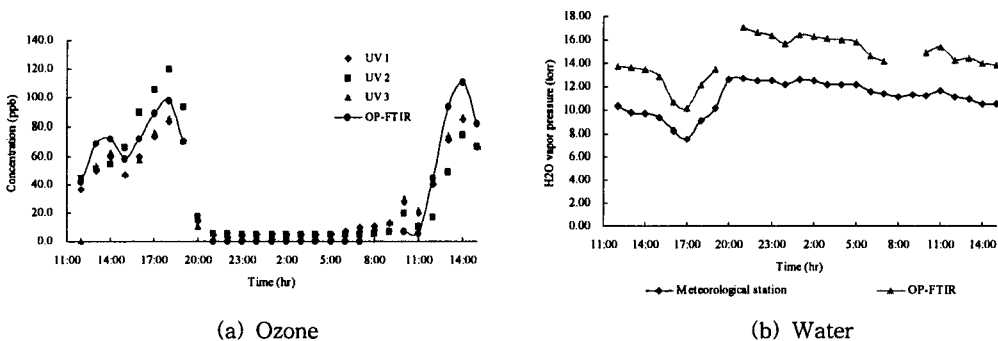


Fig. 2. Concentration graph of Ozone and Water vapor pressure at Olympic park in Seoul 2000.

참고 문헌

Hong, D.W. and Cho, S.Y (2003) Improved Methods for Performing Multivariate Analysis and Deriving Background Spectra in Atmospheric Open-Path FT-IR Monitoring, APPLIED SPECTROSCOPY, Vol 57.