

PA6) 대류권 HO_x(OH, HO₂) 라디칼 농도 측정 -레이저 유도 형광법 (Laser-Induced Fluorescence Technique) Measurement of Tropospheric HO_x(OH, HO₂) Radicals using Laser-Induced Fluorescence Technique

민경은 · 이미혜 · 이호재¹⁾ · 최종호¹⁾

고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾고려대학교 화학과

1. 서 론

대기 중에서 HO_x(OH, HO₂) 라디칼은 중요한 산화제로, 대류권내 광화학 반응에서 핵심적인 역할을 한다. 이러한 OH 라디칼의 정확한 농도를 측정하는 것은 대기의 산화능력, 기후 변화 및 대기 중의 광화학 반응을 보다 정확히 이해하기 위해 필수적이다. 그러나 OH를 비롯한 HO_x 라디칼의 농도 측정은 대기 내에 존재하는 양이 절대적으로 작고 (OH: 10⁶ molecules cm⁻³, HO₂: 10⁸ molecules cm⁻³), 반응성이 커서 수명이 짧기 때문에 측정에 많은 어려움이 따른다.

레이저 유도 형광법(이하 LIF 방법)은 HO_x 라디칼의 농도를 직접적으로 측정 할 수 있는 방법으로, 성층권은 이미 사용되고 있고, 대류권 측정을 위해 기술이 개발되고 있다.

2. 연구 방법

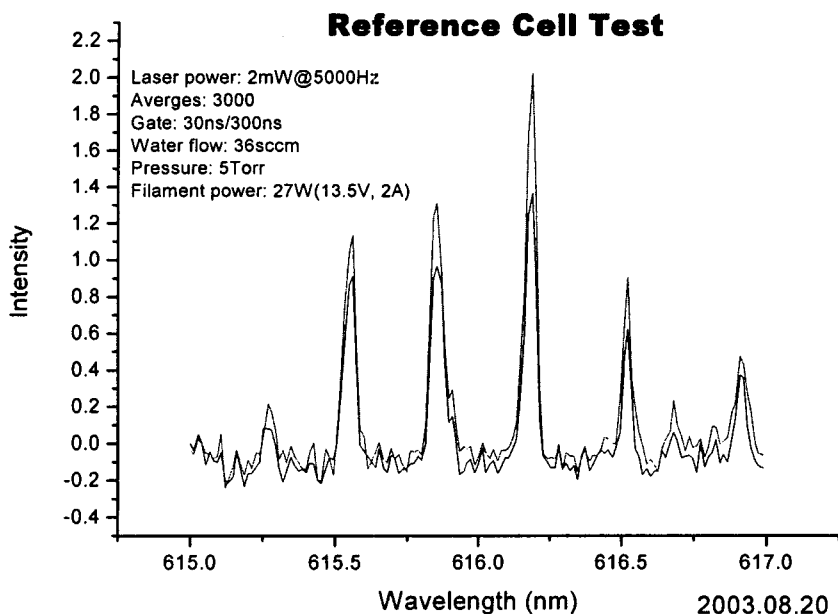
LIF 분석 방법은 OH 라디칼의 전자전이적 특성을 이용한다. 즉, 높은 에너지를 주어 전자를 여기 시킨 후, 이 전자가 바닥상태로 떨어지며 방출하는 형광의 세기를 통해 그 농도를 결정하는 방법이다.

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 이용한다. Ambient air sampling은 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)를 이용하여 직경 1mm 정도의 inlet을 통해 20,000L/min의 속도로 fluorescence chamber에 주입시킨다. Laser beam monitoring하기 위한 reference cell에서는 수증기를 alumeil filament로 열분해 하여 발생시킨 충분한 양의 OH 라디칼 signal의 변화를 살펴 laser beam의 파장을 보정한다. Fluorescence signal을 정량적 농도로 보정하기 위해 mercury lamp를 사용하여 수증기를 광분해 시킨 후 생성된 O₃의 농도를 OH 라디칼과 함께 측정한다. HO₂ 라디칼은 경우 NO gas를 inlet 아래에서 주입하여 OH 라디칼로 전환하여 OH 라디칼과 같은 경로를 통해 농도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 signal의 S/N를 줄이기 위해 최초로 5-15kHz의 repetition rate의 Nd:YAG laser를 이용해 dye laser를 pumping하는 system을 구축하였다. 아래 스펙트럼은 이 laser system을 이용하여 reference cell에서 검출한 OH 라디칼의 형광 signal이다. 열역학적 파라미터들을 기초로한 이론적 시뮬레이션과 잘 일치하고 있다.

위 실험은 5kHz의 repetition rate에서 수행되었는데, 현재는 maximum repetition rate을 이용하기 위해 각 파트들을 개선하며 조율하는 단계에 있다. 본 LIF system은 향후 오염현상과 기후변화 연구를 위해 대기 중의 OH 라디칼과 HO₂ 라디칼을 측정하는데 이용될 예정이다.



사 사

본 연구는 환경부의 차세대 핵심환경기술개발사업(2001-2004)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- David J. Creasey et. al. (1997) 「Implementaion and initial deployment of a field instrument for measurement of OH and HO₂ in the troposphere by laser-induced flourescence」, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 2907-2913.
- David John Creasy 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 insurment.
- James H. et. al. (1997) 「OH and HO₂ measurements using laser-induced flourescence」, 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 instrumnet 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 groud-based LIF instrument for measuring HO_x radicals: Instrumentation and calibation」 J. Atmos. Chem. 38: 73-110.