

## 1D1) 고농도 오존 측정 표준기 및 교정시스템의 개발과 성능 평가

### Development and Evaluation of Ozone Standard Reference and Calibration System for the Measurement of High Concentration of Ozone

김영진 · 김용두 · 배현길 · 이진홍<sup>1)</sup> · 우진춘

한국표준과학연구원 유기분석그룹, <sup>1)</sup>충남대학교 환경공학과

#### 1. 서 론

오존은 인체에 심각한 영향을 끼치는 반면, 산업체의 이용도가 높기 때문에, 오존의 정확한 사용을 위해서 오존 첨가량, 배출량 및 누출량의 정확한 측정이 필수적이다. 일반적으로, 가스 농도의 정확한 측정을 위해서는 표준 기준물(CRM)을 이용한 측정기 교정이 선행되어야 하지만, 오존은 매우 불안정하기 때문에 CRM이 이용 될 수 없다. 현재, 고농도(1  $\mu\text{mol/mol}$  - %mol/mol) 오존 측정기의 교정은 국내의 적으로 소급성이 유지되어있지 않은 상태이며, 습식 분석에 의한 오존 농도결정을 기준으로 하고 있기 때문에 그 정확성에 문제점이 많다. 이에 따라서 오존 측정 표준에 대한 연구의 필요성이 요구되고 있는 실정이다.

본 연구실에서는, 오존 1  $\mu\text{mol/mol}$  - 6%mol/mol 수준의 국가 일차 측정 표준기로 사용할 고농도 오존 표준 분광기( $\text{O}_3$ -SRP, Standard Reference spectrometer)를 제작하고 교정 시스템을 구성하였으며, 여기에서는, 설치된 고농도  $\text{O}_3$ -SRP와 교정시스템의 구성과 측정 불확도에 대한 평가 결과를 발표하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

고농도  $\text{O}_3$ -SRP의 측정원리는 자외선, 253.65 nm의 흡광광도법을 이용한 것으로서, 농도와 흡수도의 관계식(Beer의 법칙)에 나타난 여러 입력량들(몰흡광계수, 광로의 길이, 광 흡수도, 온도, 및 압력)을 직접 측정하여 오존 농도를 절대적으로 결정하는 방법이다. 특히,  $\text{O}_3$ -SRP에는 오존 농도를 절대적으로 결정하기 위하여 셀의 길이와 광로 길이의 차이를 없애기 위한 구조를 가지고 있다<sup>[1,2]</sup>. 전체의 고농도 오존 교정 시스템은 크게  $\text{O}_3$ -SRP와 오존 발생부로 구분되며, 오존 발생기를 이용하여 원하는 수준의 오존 농도를 생성시킬 수 있다. 오존 측정기를 교정하는 경우, 교정 시스템에서 제공하는 오존을  $\text{O}_3$ -SRP와 교정 대상 장비에서 동시에 측정하여 비교 교정할 수 있고, 교정 대상이 오존 발생기인 경우에는 교정 대상 장비에서 발생된 오존을  $\text{O}_3$ -SRP로 측정하여 교정할 수 있다.

$\text{O}_3$ -SRP의 측정부는 기본적으로 셀의 길이가 0.5 mm인 겹 빔살형의 분광 광도 측정기로서, 본 연구실에서 현재 운영하고 있는 대기질 오존 측정 표준기(0-1  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 90 cm 셀)의 구조를 참고하여 제작하였다<sup>[2]</sup>. 그러나 고농도의 오존 측정을 위해서는  $\text{O}_3$ -SRP의 흡수 셀의 길이가 0.5 mm 수준이어야 하기 때문에 셀을 조립하는 경우  $\mu\text{m}$  수준의 정밀성이 요구되었다. 또한, 분광부에는 각 광학 부품의 표면에서 반사되어 흡수 셀을 3회 이상 통과하는 빛이 존재하여 오존 농도 계산에 오차를 유발할 수 있기 때문에 대부분의 광학 부품(측정 셀, 필터 및 광전관)을 3도 회전하여 설치하였고 특별히 평행 광 투과장치(Pallelizer)를 추가하였다<sup>[2]</sup>. 이러한 구조의 측정 장치를 통하여 표준기로서 절대성과 정확성을 확보할 수 있을 것으로 기대할 수 있었다.

전체의 교정 시스템에는 zero-air 발생기가 포함되어 있고, 공급되는 zero-air는 둘로 나뉘어, 하나는 zero-air manifold에 저장되고, 또 다른 하나는 오존 발생기를 거쳐 오존 manifold에 저장되어 각각 교정에 이용된다.  $\text{O}_3$ -SRP의 분광부는 겹 빔살형 구조를 가지므로, 오존을 측정하는 경우, zero-air 및 오존 manifold로부터 각각 0.5 L/min의 일정 가스 유량을 유입하여 측정할 수 있다. 이때  $\text{O}_3$ -SRP의

컴퓨터 조종부는 2개의 3-way 밸브를 이용하여 두 종류의 가스를 각각 흡수셀로 보내며, 흡수도를 측정하게 제작하였다. 교정을 하는 경우 교정 대상 장비의 흡기부를 오존 manifold에 연결하고, O<sub>3</sub>-SRP와 동시에 오존 농도를 측정하고, 두 측정값을 비교하여 교정하게 된다. 기타 오존 SRP의 구성은 전자회로부 및 컴퓨터에서 모든 상황을 확인할 수 있고, 자료의 수집과 계산 및 표시 기능을 수행할 수 있도록 제작하였다. 오존발생부의 구성은 zero-air 주입구, 질량유량조정기(MFC, 1-10 L/min), 13000 V의 고압 트랜스, 인버터(파워 콘트롤러) 및 방전관으로 구분할 수 있으며, 오존의 농도는 인버터의 전력을 조정하거나 zero-air의 유속을 조정하여 변화시킬 수 있도록 제작하였다.

### 3. 결과 및 고찰

개발된 오존 O<sub>3</sub>-SRP의 성능을 평가하여 여러 농도 수준에서 오존 농도를 측정하고 측정 불확도<sup>13,4)</sup>를 구하였으며, 그 결과는 다음 Table 1과 같다.

Table 1. 일차 오존 측정 표준기의 농도에 따른 측정 불확도  
( Unit : %mol/mol )

측정 농도	합성표준불확도	확장불확도 (95% 신뢰수준)
0.059	0.0008	0.0016
0.543	0.0036	0.0072
1.02	0.0067	0.0134
2.00	0.013	0.026
2.98	0.020	0.040
3.96	0.026	0.052
5.95	0.039	0.078

일반적으로 %mol/mol 수준의 오존 농도 측정에서 95% 신뢰 수준의 상대 확장불확도가 1.5% 수준임을 확인할 수 있다.

이와 같이 구성된 고농도 오존 교정 시스템은 본 연구실에서 이미 개발되어 운영하고 있는 대기질 오존(0.5 nmol/mol - 500 nmol/mol) 교정 시스템과 함께 여러 농도 영역(0.5 nmol/mol - 6%mol/mol)에서 사용되는 측정기 및 발생기의 교정 및 성능 평가에 이용할 예정이다. 특히, 이와 같은 교정 능력과 평가 능력의 확보는 국내에서 생산되거나 수입되어 사용되는 오존 발생기 및 측정기의 측정 신뢰도 향상에 기여할 수 있을 것이다.

### 참고 문헌

1. 정규백, 우진춘, 이진홍, 한국대기 환경 학회, 17(4), 313(2001)
2. 우진춘, 배현길, 김용두, 김영진, 문광용, 조성일, 추계학술대회 논문집, 243(2003)
3. "측정불확도 표현 지침", KRISS-99-070-SP, 한국표준과학연구원, 1999
4. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements", ISO, 1993