

Open path FT-IR을 활용한 대공간 화재독성가스 검출 연구

조남욱 · 이봉재 · 이종천
한국건설기술연구원

A Study on Detection Method of Fire-toxic Gas in Large Space using Open Path FT-IR

Cho, Nam Wook · Lee, Bong Jae · Lee, Jong Cheon
Korea Institute of Construction Technology

요 약

대규모 화재실험 또는 실제 화재에서 발생하는 독성가스의 분석은 화재가스에 대한 샘플링, 시료전처리, 분석데이터 처리 등의 여러 가지 문제로 인해 측정이 불가능하였다. 본 논문에서는 개방형 FT-IR 장비를 활용하여 대공간에서 발생하는 유해가스를 직접적인 접촉 없이 원거리에서 검출하는 실험적 연구를 수행하여 측정 가능성을 입증하였다.

1. 서 론

화재사고 희생자 중 상당 비율이 ‘열 및 화상’보다는 ‘연기 및 독성가스’로 인한 피해를 입었을 뿐 아니라, 1955년부터 1971년 사이에 ‘연기 및 독성가스’ 피해는 4배로 증가했다. 이러한 증가 추세는 1980년대에도 계속 이어져 주택화재(대부분 가구 및 침구 화재로 인해 발생)의 경우, 모든 사망자 중 1/2 정도와 부상자 중 1/3 정도가 ‘연기 및 독성가스’ 피해를 입은 것으로 보고된 바 있다.¹⁾

화재 생성물에서 일산화탄소가 독성에 기여한다는 것은 100년 이상의 기간 동안 알려져 왔으나 심도 있는 의학 생리학적 연구는 1951년에 Zapp에 의해 보고된 “화재 독성학”이 처음이었다.²⁾ 1950년대에 고분자 과학에 대한 연구의 급격한 팽창은 화재에 관련된 화학 및 독성학에 관한 자료가 상당히 증가하는 결과를 가져왔다. 1963년에 실시한 “화재 조건에서 특정 건축 재료의 연소 및 열분해 생성물의 독성에 대해 활용할 수 있는 자료 조사”에 따르면 297개의 자료가 열거되어 있다. 이러한 데이터베이스의 추가적인 확대는 지금까지도 계속되고 있으며, 현재는 개념적인 관점으로부터 과학적인 기초적 사실들을 제공하는 것을 강조하고 있다.³⁾ 이러한 문헌에서 제시하고 있는 자료들은 대부분 실험실에서 이루어지는 시험방법에 의하며 화재 생성물의 독성을 검토하는 데 있어 적용되는 시

험 방법은 다양하다⁴⁾ 그러나 이러한 시험방법은 실험실규모의 실험으로서 대규모 화재에서 발생하는 가스에 대한 평가에는 아직 미치지 못하고 있다. 최근 실험실에서 발생하는 연소가스에 대한 분석은 적외선분광분석기(FT-IR)를 활용하여 측정되고 있으며⁵⁾ 최근 독성평가에 관한 연구에 활용되어 왔다.⁶⁾⁷⁾

본 실험에서는 FT-IR의 실험실 영역을 뛰어넘어 대공간에서 발생하는 가스의 직접 측정이 가능한 분석을 시도하였다. 광투과방식(Open - Path monitoring)을 적용한 Fourier transform infrared spectroscopy(OP-FTIR)를 이용한 원격탐지기술은 대공간에서 발생하는 가스의 측정 및 실시간 분석이 가능한 장점을 가지며 현재까지 대기오염 모니터링 등에 부분적으로 사용되었다. 본 연구에서는 대기오염물질과는 다른 화재생성물의 독성가스를 대상으로 정량 및 정성분석을 위해 교정(Calibration)절차를 만들고 몇 가지 가연성 시료를 대공간에서 연소시켜 원거리 유해가스 분석을 시도하였다.

2. 문헌조사

2.1 적외선흡수 이론

적외선 영역의 스펙트럼은 약 $12,800\text{cm}^{-1}$ 내지 10cm^{-1} 범위의 파수 또는 $0.78\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$ 파장을 갖는 복사선을 망라한다. 적외선 분광법은 정성 및 정량분석에 널리 응용되고 있으며 광학이성질체를 제외하고는 대부분의 경우 다른 화합물로부터 쉽게 구별할 수 있는 독특한 지문을 제공한다. 응용에서 대기오염 물질의 분석에 중요하게 적용되는데 이러한 응용은 Fourier 변환분광기의 개발로 촉진되었다.⁸⁾ 적외선에 노출된 분자는 분자의 진동이나 회전운동으로 인한 에너지의 변화를 일으킨다. O_2 , N_2 또는 Cl_2 와 같은 동핵 화학종의 진동이나 회전에서는 쌍극자모멘트의 알짜변화가 일어나지 않는다. 이러한 몇 가지 종류의 화합물을 제외하고는 모든 분자화학종은 독특한 적외선 흡수스펙트럼의 특징을 제공하여 특정화합물의 정성 및 정량에 효과적으로 활용된다. 액체와 고체에서는 분자의 회전이 크게 제한되어 불연속적인 진동선 및 회전선들은 안 보이고, 분자간의 충돌과 상호작용 때문에 넓게 퍼진 봉우리들이 나타난다. 그러나 기체상태에서는 몇 개의 회전에너지상태가 존재하므로 적외선스펙트럼은 일련의 밀집된 선들로 구성되며 이번 연구에서 분석대상으로 하는 가스들의 표준스펙트럼과 같이 명확하고 sharp한 peak를 가지게 된다.

2.2 흡광도, 투광도와 Beer의 법칙

분자가 빛을 흡수하면 분자의 에너지는 증가된다. 이때 분자는 들뜬 상태(excited state)로 올라갔다고 한다. 분자가 빛을 방출하게 되면 그 분자의 에너지는 낮아지게 되며 최저상태의 에너지 상태를 바닥상태(ground state)라고 한다. 마찬가지로 적외선은 분자의 진동을 일으키게 하고, 가시선과 자외선은 전자를 더 높은 에너지의 궤도함수로 들뜨게 한다.⁹⁾

시료에 의해서 빛이 흡수되면 빛살(beam of light)의 복사세기(radiant power)는 감소한다. 복사세기, P는 빛살의 단위면적당, 초당 에너지를 의미한다. 빛은 단일파장이 얻어지도록 단색화 장치(monochromator:프리즘, 회절발 또는 필터)를 통과한다.

길이 b 인 시료에 복사세기가 P_0 인 단색파장의 빛을 쏘여준다. 쏘여주는 반대편 쪽으로 시료를 통과되어 나온 빛살의 복사세기는 P 이다. 빛의 일부는 시료에 의해서 흡수될 수 있으므로, $P \leq P_0$ 이다. 투광도 (transmittance), T 는 원래의 쏘여준 빛과 시료를 통과한 빛의 비율로서 정의된다.⁹⁾

$$\text{투광도: } T = \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

$T = \text{Transmittance}$
 $P_0 = \text{Radiant Power before the absorption of chemical species}$
 $P = \text{Radiant Power after the absorption of chemical species}$

그러므로 T 는 0에서 1의 범위를 가진다. 퍼센트 투광도(percent transmittance)는 단순히 $100 \cdot T$ 로서, 0과 100% 사이의 범위이다. 흡광도(absorbance)는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{흡광도: } A = \log_{10}\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \quad (2)$$

$A = \text{Absorbance}$
 $T = \text{Transmittance}$
 $P_0 = \text{Radiant Power before the absorption of chemical species}$
 $P = \text{Radiant Power after the absorption of chemical species}$

때로는 흡광도를 광도(optical density)라고도 한다. 분광광도법을 분석화학에 응용함에 있어 가장 중요한 핵심이 되는 식은 다음의 식으로 Beer-Lambert 법칙 또는 간단히 Beer의 법칙(Beer's law)이라고 한다.

$$\text{Beer의 법칙: } A = \epsilon bc \quad (3)$$

$\epsilon = \text{Absorbance}$
 $b = \text{Path length of radiation}$
 $c = \text{Concentration of chemical species}$

흡광도는 무단위(dimensionless)이다. 그러나 경우에 따라서는 흡광도 다음에 “흡광도단위”(absorbance unit)를 나타낸다. 시료의 농도, c 는 주로 리터당 몰수(M)의 단위로 나타낸다. 빛의 통로길이, b 는 보통 센티미터로 표시한다. 기호 ϵ (엡실론)은 몰 흡광계수(molar absorptivity 또는 extinction coefficient라고도 함)이며, 단위는 $M^{-1}cm^{-1}$ 이다. 몰 흡광계수는 특정 파장의 빛을 얼마만큼 흡수하였는가를 나타내는 물질의 특성이다. 본 연구에서도 적외선분광분석으로 얻은 스펙트럼에 대한 흡광도를 분석하여 2가지 시료(우레탄 단열재, PVC PIPE)의 대공간 연소에서 발생하는 연소가스를 분석하였다.

3. 시험결과 및 고찰

우레탄 단열재와 PVC파이프를 대상으로 대공간 연소실험을 수행하였다. 그림1은 본 실험 장치에 대한 Diagram이다.(그림2 실험사진 참고) 적외선광원으로부터 발생된 적외선은

대공간을 지나 OP-FTIR에서 스펙트럼으로 나타나며 대공간에서 발생된 화재 생성물이 적외선경로에 노출되면 분자운동으로 인한 특이한 적외선을 흡수를 일으킨다.

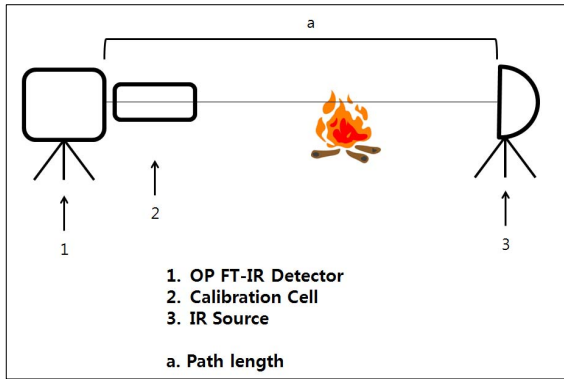


그림 1. 실험장치에 대한 DIAGRAM



그림 2. OP-FTIR을 사용한 원격 측정실험

우레탄은 Hydroxyl group(alcohol)과 $[-N=C=O-]$ (Isocyanate group)의 반응으로 $[-NH-(C=O)-O-]$ 의 우레탄 연결기가 생성된다.¹⁰⁾ 성분에서 $[-C-N-]$ 을 함유하는 우레탄은 연소시 수소와 반응하여 HCN 가스가 발생하며 실험실 규모의 실험을 통해 가스검출이 입증된 바 있다.¹¹⁾ 본 실험에서는 적외선 광원과 OP-FTIR사이의 경로 길이(Path length)를 각각 10m, 20m, 30m를 설정하여 실험하였다. Beer의 법칙에 따라 이론적으로 동일한 양의 유독가스가 발생되면 거리에 따라 비례하여 농도가 감소하여야 한다. 그러나 대공간에서 발생하는 가스의 발생 및 기류변화로 인해 재현성을 유지하면서 화재실험을 수행하는 것은 매우 어렵다. 표1은 20m Gas cell FT-IR에서 제작된 KICT Library를 사용하여 OP-FTIR로 측정된 우레탄에 대한 정량분석결과이다. 대공간에서 적외선 경로에 노출된 연소 가스는 시간-농도곡선에서 선형성을 보이지 않으나, 기류에 의해 반응을 매우 민감하게 적외선흡수로 반응하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 우레탄의 연소로 예상대로 HCN이 검출되었으며, HF도 검출되어 다양한 가스의 검출이 실험실 규모와 크게 다르지 않게 측정이 가능함을 확인하였다.

표2는 PVC 파이프의 연소에 의한 OP-FTIR검출결과이다. Polyvinyl chloride(PVC)는 성분에 Cl을 함유하므로 연소시 HCl을 발생시킨다. 분석결과와 같이 CO, CO₂ 및 HCl이 검출되었으며 기류에 의한 연기의 난류에 매우 정확하게 반응하는 것으로 확인하였다. CO₂의 검출에서 10m에서 30m의 원거리로 갈수록 농도가 감소하여 Beer 법칙에 따라 반응하는 것을 간접 확인 할 수 있었다. 개방된 대공간에서는 기류에 의한 영향이 매우 크게 나타나므로 경로 길이에 따른 정확한 농도의 감소를 측정할 수 없었다. 그러나 발화원으로 사용된 헵탄도 적외선 흡수로 측정되어 매우 다양하고 정확한 측정이 가능함을 확인하였다.

표 1. 우레탄연소에 의한 연소가스 분석결과

우레탄		CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	HCN(ppm)	HCl(ppm)	HF(ppm)
10m	1차	3.7	855.0	9.5	3.8	18.3
20m	1차	1.6	336.5	0.6	0.7	0.5
	2차	2.7	402.9	0.03	0.7	1.6
30m	1차	2.8	226.5	0.12	0.9	0.8
	2차	2.8	202.5	0.04	1.1	0.4

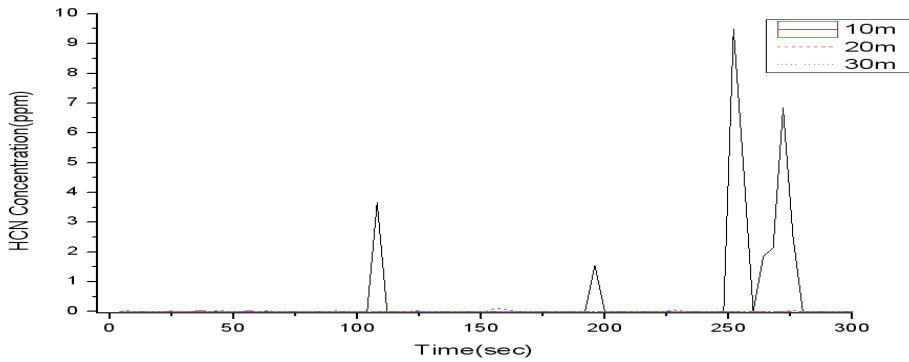


그림 3. 우레탄의 HCN 시간-농도곡선

표 2. PVC연소에 의한 연소가스 분석결과

pvc		CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	HCl (ppm)
10m	1차	1.931	611.485	13.964
	2차	1.784	444.557	2.193
20m	1차	5.8	268.568	1.042
	2차	3.215	206.904	3.551
30m	1차	5.152	166.185	3.127
	2차	5.112	228.38	4.16

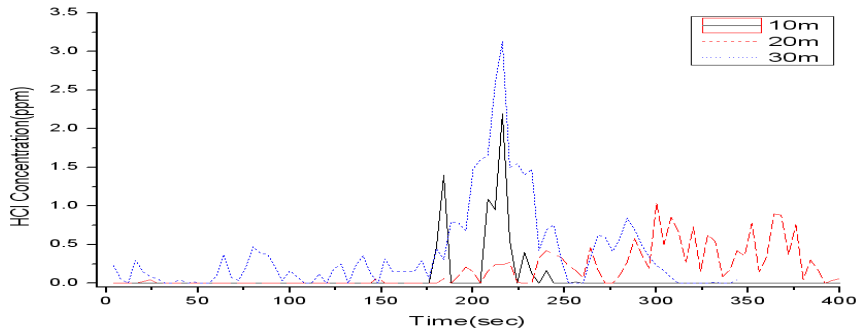


그림 4. PVC의 HCl 시간-농도곡선

4. 결론

본 연구에서는 OP-FTIR을 사용하여 실화재 또는 대공간 화재실험에서 발생하는 연소 독성가스의 원거리 분석을 시도하였다. 우레탄 및 PVC의 연소로 인한 CO, CO₂, HCl, HCN, HF 등 다양한 가스의 검출이 가능함을 확인하였다. 정확한 정량 분석을 위하여 다양한 화학종에 대한 농도별 Calibration을 수행하여 정량분석에 적용하며 매우 정확한 분석이 가능할 것으로 사료되며, 진보적인 기기분석을 적용한 화재위험도의 측정에 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 2011년 한국건설기술연구원의 주요사업(시드사업)인 “화재생성물 및 유해가스 원격 탐지기술개발”에 대한 과제 수행결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. United Kingdom Fire Statistics (1983), Home Office, London.
2. ZAPP, J.A.,(1951). The Toxicology of Fire, Medical Division Special Report No. 4. US Army Chemical Center, Maryland
3. dufour, R.E.,(1963) Survey of Available Information on the Toxicity of the Combustion and Thermal Decomposition Products of Certain Building Materials under Fire Conditions. Underwriters Laboratories Bulletin of Research No. 63
4. ISO/TR 91221(1989) Toxicity testing of fire effluents-Part 1 : General
5. ISO 19702 (2006) "Toxicity testing of fire effluents - guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FT-IR gas analysis"
6. 조남욱 외(2011). “BS6853을 활용한 연소독성지수와 가스유해성시험의 비교연구” 2011 한국화재소방학회 춘계학술발표회 자료집, pp.155-159
7. 조남욱 외(2011). “연소독성지수와 마우스 행동정지시간 비교 연구” 한국화재소방학회 논문지 Vol.25 No.4,pp.35-41
8. Skong D. A. , Holler F. J. and Nieman T. A. (1998), Principle of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing
9. Harris Daniel C. (1999), Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman and Company
10. Polyurethanes,(2010). Books LLC
11. 조남욱 외(2011). “분광분석을 통한 우레탄샌드위치패널의 난연 성능 현장평가방법 연구”, 대한건축학회논문집 구조계 제27권 제7호(통권273호), pp.117-124