

講 座

탄산가스(CO₂) 농도의 계측 (3)

CO₂ Concentration Measurement (3)

류 관 희

서울대학교 농업생명과학대학 농공학과

1. 머릿 말

탄산가스는 탄소나 그 화합물이 완전연소할 때, 생물이 호흡할 때, 발효 등에 의하여 생성되는 무색, 무취의 기체로 분자식은 CO₂(이산화탄소)이며, 분자량은 44, 비중은 공기 1에 대하여 1.529이다.

식물은 탄산가스와 물을 원료로 태양에너지를 이용하여 탄수화물을 합성하므로 탄산가스는 광합성에 절대적으로 필요하며, 탄산가스가 충분하게 공급되지 않으면 광합성이 원활하게 이루어질 수가 없다. 일반적으로 식물은 대기중의 농도(0.03%)보다 높은 농도에서 포화점을 갖고 있으므로 대기중에서의 탄산가스의 농도는 식물의 광합성작용에 충분하지 못하며, 생육촉진을 위해서는 인위적인 방법으로 탄산가스 농도를 증가시키는 방법이 실용화되고 있다.

탄산가스 시용에 의한 효과는 영양생장을 할 때 싹의 발아 촉진, 수량 증대, 이식시 빠른 뿌리활착, 꽃이나 과실의 크기 증대, 보존성 증대, 수확물의 균일한 품질 등 여러가지가 있다. 그러나 지나치게 높은 탄산가스 농도 처리를 하면 식물 호르몬 계통에 문제점을 유발하고, 기공을 폐쇄하는 등 광합성 속도의 감소를 가져오게 된다. 따라서 시설 재배에서 식물 성장을 극대화하기 위해서는 적절한 방법으로 시설내의 탄산가스 농도를 계측하여 시설내 생육환경을 최적으로 유지하는 제어가 필수적으로 행해져야 한다.

2. 탄산가스 농도의 계측 방법

탄산가스 농도의 계측 방법을 선택할 때에는 측정 범위, 정밀도, 응답속도 등이 고려되어야 한다. 아울러 시설내에서의 탄산가스 계측은 극히 낮은

농도를 대상으로 하기 때문에 측정대상 가스의 샘플링 방법도 고려되어야 하며, 측정장소의 가스 환경을 정확히 파악하기 위해서는 샘플링 위치, 양, 샘플링 시간간격 등에 유의하여야 한다.

또한 작물의 재배상태, 내부 시설물의 크기나 위치 등에 따라 탄산가스의 농도가 일정치 않음에도 주의를 기울여야 한다. 작물이 어릴 때에는 공기의 순환이 잘되어 탄산가스가 비교적 고르게 분포되나, 그림 1과 같이 작물의 잎과 줄기가 무성해지면 공기유동이 둔화되어 위치에 따른 탄산가스 농도의 차이가 크게 나타나게 된다.

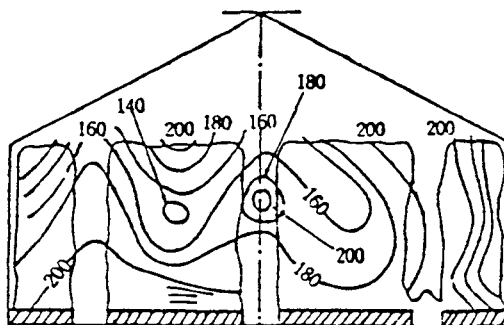


그림1. 시설내 탄산가스 농도의 분포

일반적으로 특정 성분의 가스에 대한 定量分析을 수행하는 방법으로 濕式分析法, 紫外線吸光法, 가스 크로마토그래프법(gas chromatography), 熱傳導度法, 電氣化學法, 赤外線吸光法, 光化學法, 質量分析法 등을 들 수 있다. 그중에서 습식분석법은 표준적인 측정방법이기는 하지만 시료채취 및 처리과정이 복잡하여 많은 시간이 소요되며, 측정자의 숙련도에 따른 차이가 나타날 수 있고, 연속적인 측정도 불가능하다. 자외선 흡광법의 경우, 감도는 좋으나 타성분의 가스에 의한 방해가 심하기 때문

에 널리 사용되지 못하고 있으며, 가스 크로마토 그래프법도 선택성과 감도는 우수하지만 분리관(column)에 의한 분리 과정을 거쳐야 하므로 연속 측정이 불가능하다. 또한 전기화학법은 탄산가스의 경우 산소와 탄소가 포화결합 형태를 이루고 있기 때문에 측정이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 광화학법은 탄산가스의 농도에 따라 색깔이 변화하는 시약의 성질을 이용한 것으로, 이 방법은 가

장 저렴하고 간단한 방법으로 많이 사용되고 있으나, 연속계측 및 전기신호의 인출이 불가능하다.

표 1은 현재 사용되고 있는 탄산가스 계측방법을 개략적으로 정리한 것으로, 본 장좌에서는 자동제어 시스템에 적합한 탄산가스의 계측방식으로, 적외선 흡광법의 일종인 非分散赤外線法(non-dispersive infrared, NDIR)과 열전도도법, 그리고 질량분석법에 대한 측정원리 및 특성을 고찰하기로 한다.

표1. 탄산가스 농도의 계측방법

측 정 법	측 정 원 리	특 성
적외선흡광법	가스의 종류에 따라서 적외선 특정파장영역의 흡수능에 차이가 있다. 이 차이에 의해서 생기는 온도, 압력, 광강도 등의 변화를 전기적으로 측정한다.	가스의 선택성은 좋으나, 연속적인 측정을 위해서는 다량의 샘플가스를 요한다. 일반적으로 측정범위가 넓고 감도가 좋으나 가격이 비싸다.
광 간 섭 법	가스의 종류와 농도에 따라 빛의 굴절율이 다르다. 빛의 굴절율 차이에 의한 간섭무늬의 이동으로 가스의 농도를 측정한다.	측정범위는 넓으나 신중한 취급이 요망된다. 취급이 간단한 휴대용도 있으나 감도가 떨어진다.
용액전도율법	가스를 흡수액 중에서 반응시켜 그 용액의 전기전도도 변화로 농도를 측정한다.	취급이 복잡하고 측정 정밀도가 높지 못하다.
열 전 도 도 법	가스의 열전도도차에 의해 발열체에 온도변화가 생긴다. 이 온도변화를 저항으로 변화시켜 전기신호로 변환하여 가스 농도를 측정한다.	감도저하가 적고 취급이 용이하며 광범위한 농도측정이 가능하지만 감도와 선택성이 다소 떨어진다.
전기화학전지법	특수전해액 중에 금속전극을 넣어 CO ₂ 전지를 구성한 후 농도에 따른 전지의 출력 변화를 이용하여 측정한다.	휴대가 용이하고 사용이 간편하나 각 전지간의 개별편차가 존재하며, 저농도에서의 측정정도가 매우 낮다.
반 도 체 법	금속산화물 표면에서의 가스흡착에 의한 전기적 특성 변화에 따라서 가스농도를 측정한다.	감도가 높고 가격이 저렴하나, 가스 선택성이 떨어지며 온도, 습도의 영향을 받으므로 정밀도가 낮다.
광 화 학 법	가스와 화학반응이 빠른 시약 또는 가스흡수관과 반응시켜 색조변화를 일으키는 시약을 사용하여 비색에 의해서 농도를 측정한다.	검지관의 경우 측정이 용이하고 가격도 싸나, 측정정밀도가 낮고 연속 측정이 불가능하다.
질 량 분 석 법	진공중에서 이온화된 시료원자와 분자를 전장 및 자장하에서 운동시켜 분리한 후 수집되는 이온의 양을 측정한다.	동시에 여러가지 가스를 높은 정밀·정확도로 측정할 수 있으나, 장치가 복잡하고 가격이 매우 비싸다.

3. 비분산적외선식 탄산가스 분석기

이 방식은 非對稱 구조를 갖거나 3 원자 이상의 분자가 자신의 고유 진동에너지 양자(vibration energy quanta)에 해당하는 에너지를 선택적으로 흡수하는 현상을 이용한 것이다. 그림 2에 적외선 영역에서 몇가지 기체의 흡수 스펙트럼을 나타내었는데, 여기에서 탄산가스의 경우 4.3 μm에서 최대 흡수가 발생함을 알 수 있으며, 이때 흡수되는 빛의 양은 농도에 비례하고, Beer-Lambert의 법칙에 의해 식 (1)의 관계로 표시된다.

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)bc \dots\dots\dots (1)$$

- 여기서 A(λ) : 파장 λ에서의 흡광도
- ε(λ) : 파장 λ에서의 흡광계수
- b : 빛의 투과 길이(가스셀의 길이)
- C : 측정 가스의 농도

또한 이 식에서 吸光度 A(λ)는 식 (2)와 같이 측정광과 기준광의 비에 대하여 대수적으로 반비례한다.

$$A(\lambda) = -\log[I(\lambda)/I_0(\lambda)] \dots\dots\dots (2)$$

- 여기서 I(λ) : 가스를 통과한 빛(측정광)의 세기
- I₀(λ) : 가스를 통과하지 않은 빛(기준광)의 세기

따라서 탄산가스의 흡수가 발생하는 4.3μm의 적외선 파장에 대하여 基準光과 測定光의 강도를 각각 측정하면, 식 (1)과 식 (2)로부터 정해진 환경 내부의 탄산가스 농도를 알 수 있다.

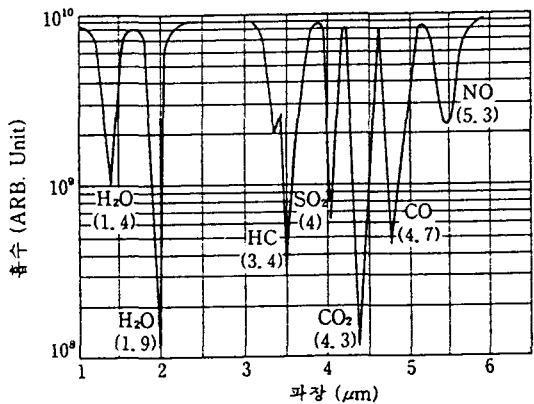


그림2. 적외선 흡수 스펙트럼 특성

탄산가스 농도 검출기의 구성도는 그림 3에 나타내었다. 여기에서 측정측 광원(S)과 기준측 광원(R)에서 나온 적외선은 광단속기(chopper)에 부착된 4.3μm 간섭필터를 통과하면서 單色化되고, 측정용 가스셀과 기준용 가스셀을 동일한 時差로 통과한 후, 거울에 반사되어 적외선 검출기로 입력된다. 그러므로 신호처리 회로에서는 검출된 적외선 신호를 적절히 증폭하고, 同期化 회로에 의해 기준광 I₀와 측정광 I를 분리하여 회로적인 방식에 의해 Beer-Lambert의 공식에 의한 연산을 수행하면 탄산가스 농도가 계측된다.

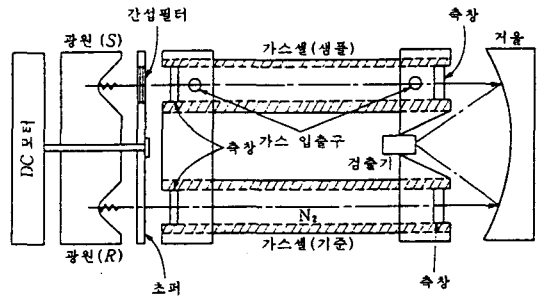


그림3. 비분산적외선식 탄산가스 분석기의 구성도

비분산적외선식 분석기는 현재 가장 널리 보급되어 있는 탄산가스 계측기기로, ±0.5ppm 이내의 비교적 높은 정밀도를 얻을 수 있다. 그러나 이러한 정밀도를 유지하기 위해서는 가스 유입경로에서 누설 및 유입이 없어야 하고, 수증기의 제거는 물론, 유량 및 압력의 변화가 적어야 하며, 시료채취관에서의 흡수, 흡착, 투과 등이 일어나지 않아야 한다.

4. 열전도도식 탄산가스 분석기

이 방식의 탄산가스 분석기의 기본 구성은 그림 4에 나타낸 것과 같다. 셀 A, B의 소자에는 熱線(白金線 코일로서 측매 능력이 없는 것), 또는 서미스터가 사용된다. 셀 A, B에 질소(N₂)가스, 또는 표준가스를 흘려 소자에 규정된 전류가 통하면 소자는 發熱과 放熱이 평형을 이루는 온도에서 안정된다. 이때의 저항에 따라서 측정 대상이 되는 시료 가스를 흘리면 소자 주위의 가스 조성의 변화에 따라 열전도도가 변화하기 때문에 소자의 온도 변화가 발생하고, 이로 인하여 전기적인 저항이 변화한다. 이러한 저항 변화에 의해 구성된 브리지의 평형이 깨어지게 되고, 이때 검류계 지침이

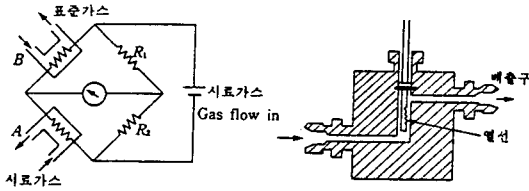


그림4. 열전도도식 가스 분석기의 기본회로도 및 구조

움직여 탄산가스 농도에 비례하는 값을 지시하게 된다.

이 분석기는 넓은 범위에서 탄산가스 농도를 측정할 수 있으며, 또한 가스의 物性を 이용한 측정방식이므로 센서의 안정성, 내구성이 우수하다는 장점을 보유하고 있다. 그러나 이 방식의 탄산가스 분석기는 공업용 계기로 0.1% 이상의 고농도 측정에 적합하며, 저농도인 300ppm 근방의 표준 대기를 측정할 때에는 주변 온습도 및 다른 가스 성분의 영향을 받으므로 정밀한 계측이 어렵게 된다.

5. 질량분석식 가스 측정기

이 방식은 10^{-6} torr 이하의 고진공 상태에서 시료분자나 원자를 이온화하여 이들을 電場이나 磁場, 또는 電磁場 아래에서 운동시킬 때 나타나는 특이한 운동양상으로부터 시료의 질량대 하전비(msss-to-charge ratio; m/e)를 측정하는 것이다.

이를 위하여 고진공 장치, 이온화 장치, m/e 값에 따른 분리장치, 분리된 하전입자의 검출장치등이 필요하게 되는데, 그림 5에 이러한 질량분석기

의 원리를 개략적으로 나타내었다.

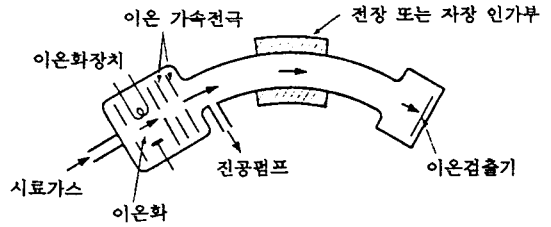


그림5. 질량분석식 가스 측정기의 원리

그림에서 이온의 운동궤적 반경을 r이라 하면, 식 (3)과 같은 관계가 성립된다.

$$\lambda = \sqrt{\frac{2V}{H^2}} \cdot \frac{m}{e} \dots\dots\dots (3)$$

- 여기에서 V: 가속전압
- H: 자계의 강도
- m: 이온의 질량
- e: 이온의 電荷

질량분석기의 이온화 장치에 가속전압 V를 공급하면 식 (3)의 m/e를 만족하는 특정의 질량을 갖는 이온이 r의 운동궤적 반경을 갖고 운동하여 이온검출기에서 전류로 검출된다. 이온화 장치의 가속전압과 이온검출기에서 검출된 전류의 특성은 시료가스 성분 특유의 질량 스펙트럼으로 나타나며, 이러한 원리를 응용하여 CO₂, O₂, H₂O 등의 성분을 동시에 연속 측정할 수 있는 질량분석기가 개발되어 식물공장 등의 기초연구에 이용되고 있다.