

개방형 적외선분석기를 사용한 원거리 화재발생가스 측정에 관한 연구

†조남욱 · 이인구 · 이종천

한국건설기술연구원 화재안전연구센터

(2013년 10월 13일 접수, 2013년 12월 19일 수정, 2013년 12월 19일 채택)

A Study on Remote Analysis of Fire Gas Using Open Path FT-IR

†Nam-Wook Cho · In-Gu Lee · Jong-Cheon Lee

Fire Research Division, Korea Institute of Construction Technology

(Received October 13, 2013; Revised December 19, 2013; Accepted December 19, 2013)

요약

화재로부터 발생하는 가스는 연속적이며 가연물이 소멸될 때까지 지속적으로 발생된다. 보통의 가스상 물질의 분석은 가스크로마토그래피 등으로 분석할 수 있으나, 화재에서 발생하는 가스는 대규모이며 연속적으로 발생되기 때문에 시료의 대표성 및 연속적으로 분석할 수 없는 단점을 가진다. 최근에는 푸리에 변환 적외선분광기(FT-IR)을 사용하여 연속적으로 온-라인 분석이 시도되어 작은 규모의 화재에서 효과적인 연소가스 분석법으로 활용되고 있다. 그러나 대규모 화재 및 대공간에서 발생하는 가스인 경우 3.5 l/min의 연속적인 샘플링이 시료의 대표성을 확보할 수 없으며, 화염가까이 접근하여 가스를 샘플링하는 것이 현실적으로 불가능하다. 본 연구에서는 개방형 적외선분석기를 사용하여 현재 가스분석의 단점을 극복하면서 샘플링 등의 전처리 없이 원거리에서 분석을 시도하였다. 원거리 분석을 위해 연소독성가스를 각각의 화학종에 대하여 검량(calibration)하여 정량 분석법을 구축하고 실험 화재에서 발생하는 가스를 원격 측정하였다.

Abstract - The gas generated from the fire which is continuous until material is completely burned. We can analyze usual gas using chromatography analysis but it can not be applied to analyze for the gas from the fire because which gas is enormously generated. Besides, chromatography analysis has the disadvantage that it can not continuously analyze the sample's representativeness, gas from the fire,

Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, has been utilized for effective combustion gas analysis method in small-scale combustion and on-line analysis has been attempted continuously. However, continuous sampling of 3.5l/min can not be representativeness of sample if the gas caused by a massive fire and space. And the gas sampling is practically impossible in such a case. In this study, we attempted remote analysis while overcoming the disadvantages of the current gas analysis by using an Open-Path Infrared Analyzer without pre-treatment of the sampling. For the remote analysis, quantitative analysis method was established regarding each combustion toxic gases. And we measured the gases from the fire that occurs in the real case.

Key words : Gas analysis, Remote analysis, Fire, Open Path FT-IR

†Corresponding author: nwcho@kict.re.kr,

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

1.1. 연구배경 및 목적

화재로부터 발생하는 가스는 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 시안화수소(HCN), 염화수소(HCl), 브롬화수소(HBr), 불화수소(HF), 질산 산화물(NOx) 및 아크로레인(CH₂CHCHO) 등으로 알려져 있으며 각 가스별 다양한 분석방법이 제시되고 있다. 연소하는 동안 발생하는 매우 복잡한 분위기에서의 샘플링은 샘플 수집과 분석에 있어 최적의 조건을 반영할 수 있도록 모든 가능한 요소들의 매우 세밀한 평가를 요구한다. 다양한 가연성 재료의 연소로부터 화재 생성물 분석은 정확한 정성 및 정량 분석을 위하여 특별한 샘플링 절차와 분석 방법이 필요하다. 선택한 샘플링 절차는 대상 가스의 상황에 따라 달라지게 된다. 특히 화재 분위기로부터의 샘플링은 특별하고 어려운 문제를 가지고 있다. 고온에서 발생하는 화재 생성물은 샘플링라인의 손상, 수분 등에 의한 응축을 일으키며 분석 화학종의 오류를 일으킬 수 있기 때문이다[1].

몇 가지 문헌에서 제시하고 있는 자료들은 대부분 실험실에서 이루어지는 시험방법이며 화재 생성물의 독성을 검토하는 데 있어 적용되는 시험 방법은 대상 화학종에 따라 다양한 분석방법이 제시되고 있다[2]. 보통 가스를 분석하기 위하여 시료를 포집하고 포집된 가스는 실험실에서 가스 /액체 크로마토그래피 등을 사용하여 측정하는 방법을 주로 사용되고 있다. 이 방법의 문제는 유해 가스를 직접 포집하기 위한 방법을 사용하기 때문에 분석자가 유독한 가스에 노출될 수 있고, 또한 포집 방법과 위치에 따라 데이터에 많은 차이를 보일 수 있다. 또한 가스가 노출되는 위치를 정확하게 파악하기 쉽지가 않기 때문에 이것을 보완하기 위해서는 전기 화학 센서 또는 NDIR등을 사용하여 일정 범위에서 측정하는 방법을 사용하고 있다. 하지만 이 센서들은 측정 성분에 제한이 있어 다양한 유해가스를 동시에 측정할 수 없는 한계를 가진다. 다양한 화학종을 동시에 분석할 수 있는 방법으로 2006년에는 화재생성물의 적외선분광분석법(FT-IR)이 ISO규격으로 제정되어 활용되고 있다[3]. 적외선분광분석법은 실험실 규모의 화재생성물의 연속분석을 통한 독성지수 측정관련 연구에 다양하게 활용되고 있다[4,5]. 이러한 연구에서 연속적인 분석이 가능하지만 샘플링유량이 3.5 l/min로 매우 적어 화재의 크기가 커지면 샘플링의 대표성을 확보하기 어려워지는 단점이 있다.

측정의 규모가 커질경우 대기오염물질 모니터링 등의 목적으로 개방형적외선분광분석기(Open Path

FT-IR) 분석 장비가 사용하고 있는데, 주로 기존 정렬 방식은 검출기가 있는 FT-IR 본체와 IR lamp에 망원경을 사용하여 단순하게 중심 위치만 확인 방법과 육안으로 확인하는 방법을 사용하였다. 이러한 방법을 사용하는 기존의 Open path FT-IR(본체)과 광원을 원거리에서 정렬하는 것이 매우 어려울 뿐만 아니라 정량 분석을 하는 데 거리별 보정 방법에 있어 많은 오차로 현재에는 주로 정성적인 방법을 많이 사용하고 있으며, 정량적인 측정은 가능하지만 오차가 커 실용적인 접근이 어려웠다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결 하고 정밀도와 정확도를 높여서 현장에 적용이 용이하도록 Open path FT-IR spectrometer에 align 전용 모듈을 같이 부착한 후 다변량 보정 방법을 통한 오차율을 최소화 하는 분석을 시도하였다.

본 연구와 관련하여 중규모 화재로부터의 가스분석이 시도되어 우레탄 등의 연소로부터 시안화수소 등의 가스의 분석을 시도한 바 있다[6].

II. 문헌 연구(적외선분광분석)

파동이란 어떤점에서 생긴 진동이 주위로 퍼져나가는 현상을 의미하며 파동의 성질을 결정하는 중요한 요소로 파장이 있다. 파장은 파동의 마루(가장 높은 곳)와 마루사이의 길이이며 파장의 역수를 파수라고 정의하고 분광학에서는 cm⁻¹로 표기한다.

적외선 영역의 스펙트럼은 약 12,800cm⁻¹ 내지 10cm⁻¹ 범위의 파수 또는 0.78μm 내지 1000μm파장을 갖는 복사선을 망라한다. 적외선 분광법은 정성 및 정량 분석에 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[7]. 적외선에 노출된 분자는 분자의 진동이나 회전운동으로 인한 에너지의 변화를 일으킨다. O₂, N₂ 또는 Cl₂와 같은 동핵 화학종의 진동이나 회전에서는 쌍극자모멘트의 알짜변화(net change)가 일어나지 않는다. 이러한 몇 가지 종류의 화합물을 제외하고는 모든 분자 화학종은 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 회전 에너지상태가 존재하므로 적외선스펙트럼은 일련의 밀집된 선들로 구성되며 이번 연구에서 분석대상

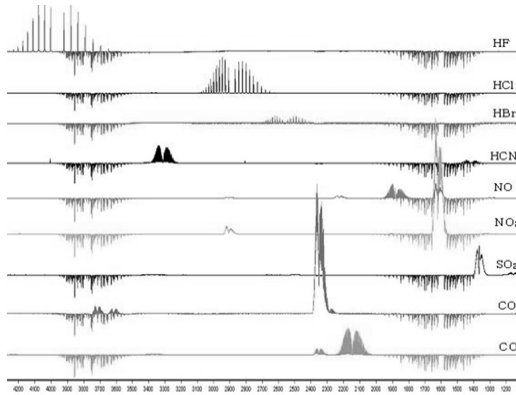


Fig. 1. IR Spectrum of gases.

으로 하는 가스들의 표준스펙트럼과 같이 명확하고 sharp한 peak를 가지게 된다. Fig. 1은 표준가스를 사용하여 적외선분광분석기로 분석한 각각의 화학종의 고유흡수를 나타낸다.

III. 실험

3.1. 개방형 적외선분광분석기

본 연구에서 Fig. 2와 같이 개방형 푸리에 변환 적외선 분광 분석 장치를 사용하였다. 개방 경로형 푸리에 변환 적외선 분광 분석 장치(AM system, MIDAC, USA)는 정밀도와 재현성이 높은 푸리에 변환 간섭계와 개방 경로에 측정할 수 있는 대구경 측정 렌즈(Material: ZnSe lens)로 구성되어 있으며, 적외선 광원은 원거리 측정이 가능하도록 적외선 램프와 집속반사경으로 적외선에 전달을 위하여 표면에는 금으로 전체반사경이 코팅되었다. 광원과 분광 분석기를 경로 개방을 위하여 분리형으로 구성되어 있다. 따라서 두 구성품 사이의 적외선케이블에 노출되는 가스를 측정하도록 구성된다.

3.2. 개방형 적외선분광분석기의 정렬(alignment)

개방형 적외선분광분석기는 광원과 분광 분석기를 분리하여 구성되어 있다. 따라서 광원과 분석기의 경로에 노출되는 기체에 대한 분석이 가능하다. 그러나 거리가 멀어지면 광원과 분석기의 정렬(alignment)이 어려워지며 정렬이 일치하지 않으면 광원으로부터 적외선 신호를 받을 수 없게 되어 분석의 정확도가 떨어진다. 따라서 원거리 유해 가스 분석에 있어 FT-IR spectrometer와 대구경 IR 램프와의 정확하게 정렬(alignment)하는 것이 중요하다. 이를 위하여 FT-IR spectrometer에 고출력 헬륨 레이저와 레이저 파워공

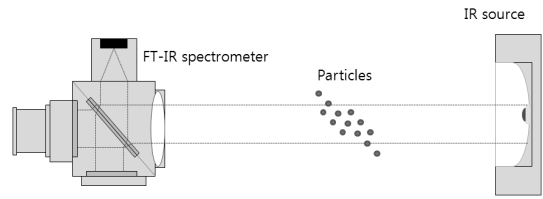


Fig. 2. Schematic diagram of open-path FT-IR spectrometer.

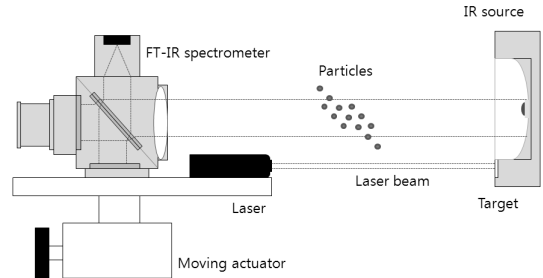


Fig. 3. Alignment using laser beam.

급장치를 설치한 alignment 장치를 구성하여 보다 정확하게 두 장비를 일치하도록 하는 측정 장치를 개발하였으며, 또한 거리에 따른 정량 방법에 있어 거리 인자인 일변량 보정 방법이 아닌 거리와 air reference 그리고 습도 등에 따른 다 변량 보정 방법을 채택하여 원거리에 따른 편차를 최소화 하는 보정방법을 개발하였다. 그리고 이러한 보정 방법과 같이, 각 가스 정량 분석을 위한 Open path 전용 Flow cell을 개발하여 정량 분석할 수 있도록 교정에 사용하였다. Fig. 3은 고출력 헬륨레이저를 사용하여 적외선 광원과 FT-IR spectrometer를 정렬하는 구성도를 나타낸다.

3.3. 검량을 위한 가스셀 제작

Open path FT-IR spectrometer는 푸리에 변환 간섭계의 적외선 분광 분석기와 원거리 수직 렌즈를 부착된 분석기로써 파장 대역은 $4,500$ 에서 650cm^{-1} 와 resolution은 0.5cm^{-1} 이다. 적외선 램프로 대구경 IR 램프를 사용하였다. 일반 IR 램프에서 대구경 렌즈를 사용하여 렌즈를 통해서 원거리까지 적외선 광원에 주사할 수 있도록 구성되었으며 정량 분석을 위하여 적외선 통과형 window을 가진 원통형 Flow cell도 제작하였다.

Fig. 4는 Open path FT-IR spectrometer의 정량 분석용 Flow cell의 단면도이며 Fig. 5는 셀이 분석기본체에 결합된 모습이다. Open path FT-IR spectrometer를 사용하여 여러 가지의 가스를 정량 분석을 하기

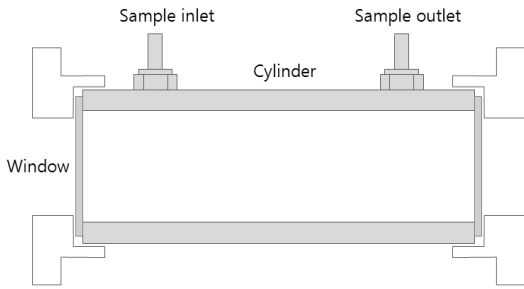


Fig. 4. Gas Flow Cell.

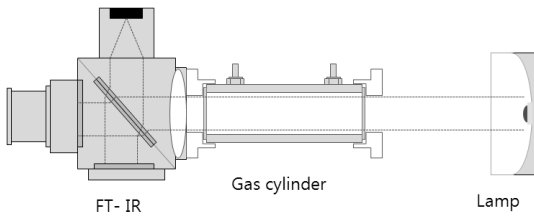


Fig. 5. Schematic diagram of open-path FT-IR spectrometer with.

위해서는 가스 분석 전용 Flow cell의 구성이 필요하다. 보통 기체분석 전용 FT-IR의 경우는 기체분석용 가스셀이 있으며 이 셀을 사용하여 검량선을 만들고 미지시료의 분석도 가스셀을 사용한다. 그러나 개방형 적외선분석기의 경우 경로에 노출되는 대공간이 가스셀 역할을 하기 때문에 표준가스를 사용한 검량작업을 대공간을 사용할 수 없는 한계를 가진다. 따라서 검출기 전단에 검량을 위해 제작된 가스셀을 설치하여 검량작업을 하였다. 제작된 가스셀은 가스 정량 분석을 위하여 전면과 후면에는 적외선 통과형 Window로 구성되는데, 이 Window 재질은 적외선을 노이즈없이 통과시킬 수 있는 ZnSe재질로 구성하였으며, 몸체는 알루미늄 재질을 구성하였다. 그리고 입 출력 포트가 있어 이 입 출력 포트를 통해서 가스가 주입되고 가스가 배출될 수 있도록 하였다.

3.4. 정량분석 모델 보정

Fig. 6은 Open path FT- IR spectrometer의 정량 분석 모델에 대한 순서도이다. 예를 들면, Open path FT- IR spectrometer에서 기준이 되는 거리(20meter)에서 정량 분석을 위해 표준가스(농도를 알고 있는 독성가스)들에 대해서 측정한다. 그리고 각 표준가스에 대한 검량선을 작성한 후 30, 40, 50meter의 거리에 따른 보정식을 적용하는데 보정 식을 다변량

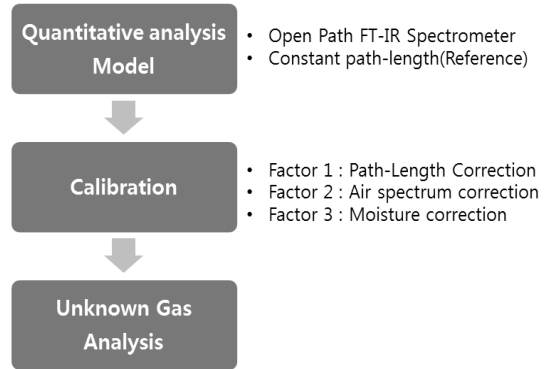


Fig. 6. Flow Chart for Analysis.

방법을 사용한다. 다변량 분석법은 보정식을 적용할 때 하나의 변수, 즉 거리에 따른 Reference 세기 변화만 확인하는 것이 아니라 이 reference 세기이외에 대기 중 FT-IR spectrometer에 영향을 주는 CO₂ 와 H₂O(습도)에 대한 부분도 변수로 지정하여 보정 처리하는 방법이다. 이 방법을 사용할 때 일반적으로 검량선을 작성 한 후 미지 시료를 FT-IR spectrometer로 측정하여 이 측정값을 결과값으로 나타내는 것이 아니라, 측정 값과 각 변수(CO₂, 습도 등)값을 추가적으로 보정하여 결과값으로 계산한다. 이 추가적인 보정 방법은 다 변량인 여러 개의 변수를 가지고 각 변수에 대한 가중치(Weight value)를 계산한다. 이 계산된 가중치를 사용하여 보정한다. 20meter 검량식에 30, 40, 50meter를 측정한 후 그 결과 값에서 거리와 30, 40, 50meter의 air reference의 세기 그리고 습도 등을 변수로 지정한 뒤 보정한다. 몇 가지 변량을 변수로 연산하여 최종 정량 분석값으로 출력한다.

3.5. 정량 Method의 개발

각각 농도를 가진 가스들(CO, CO₂, NO, NO₂, HCN, HCl, HBr, HF)에 대한 흡수 광 정보를 확보한 후, 이 흡수광을 가지고 농도와 상관 계수를 확인하였다. Fig. 7은 분석하고자 하는 가스에 대한 교정작업모습으로 독성가스의 특성상 산소통과 방호장비를 착용하여 실험을 진행하였다. 각 가스 중에서 CO는 2108에서 2175 cm⁻¹까지 파장을 선택 한 후 농도를 각각 100, 1,000, 1,450ppm으로 하여 정량 분석하였다. CO는 상관 계수가 0.9, HF는 0.99, CO₂는 0.97로써 이 조립 단면도로 높은 상관 계수를 확인할 수 있었다. 이후 NO₂는 1560에서 1654 cm⁻¹ 그리고 HF는 3984에서 4726 cm⁻¹의 영역을 선택하여 정량 분석을 실시하였으며 검량선 결과는 Fig. 8과 같다.



Fig. 7. Calibration for toxic gases.

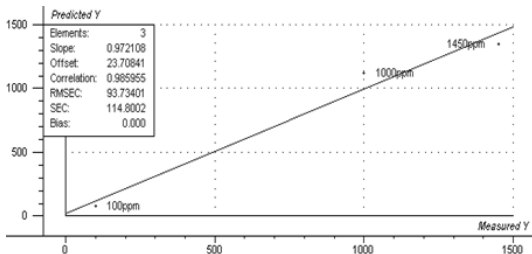
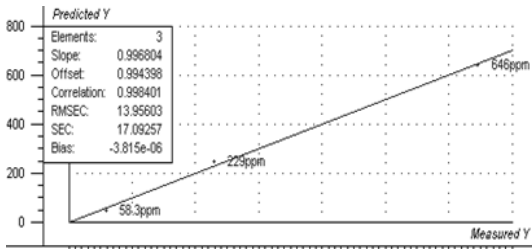


Fig. 8. Calibration curve for HF, CO₂ (X axis : ppm, Y axis : Intensity).

3.6 주택화재실험

개방형 적외선분광분석기를 사용하여 실제 화재에서 발생하는 가스의 원거리 검출을 시도하기 위하여 인천 가정동의 재개발 지구의 주택을 대상으로 실물화재실험을 수행하였다. 인천 가정동 일대는 재개발을 위해 주민이 모두 이주한 상태이며, 인천소방안전본부와 함께 진행하였다. 약 66m² 규모의 단독주택의 1층에 화재를 일으켰으며 실내에는 가구, 소파, 주방기구, 냉장고, 침대 등으로 일상적으로 사용되는 물품으로 구성되었다. Fig. 9와 같이 실제 주택 화재로부터 발생하는 가스에 대하여 개방형 적외선



Fig. 9. Remote Analysis for Real Fire.

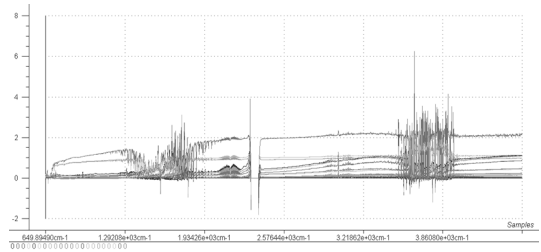


Fig. 10. Spectrum for Real Fire Test(X axis : ppm, Y axis : Intensity).

분광분석기를 사용하여 원거리 분석을 시도하였다.

IV. 시험결과 및 고찰

4.1. 시험결과

실물 주택화재로부터 측정된 스펙트럼은 Fig. 10과 같다. 적외선 광원과 분광분석기는 31.2m 이격되어 정렬하였으며, 주택까지의 거리는 약15m 거리에서 측정되었다. 실물 주택화재실험이 진행되는 약 20분 동안 10초 간격으로 스펙트럼을 수집하여 측정하였다. 측정을 통해 실험시간 동안 연속적인 분석이 수행되었으며 일산화탄소, 이산화탄소 및 염화수소가스가 측정되었다.

Fig. 11은 적외선 2000cm⁻¹에서 2300cm⁻¹에서 발생된 스펙트럼의 모습과 본 연구를 통해 구축된 정량 method를 적용하여 정량한 일산화탄소 농도를 나타낸다. 실험시작에서 실험 종료시까지 연속하여 측정하였으며, 최전성기 화재에서 최고 6500ppm의 일산화탄소가 검출되었다.

Fig. 12는 적외선 2700cm⁻¹에서 3100cm⁻¹에서 발생된 스펙트럼의 모습과 본 연구를 통해 구축된 정량 method를 적용하여 정량한 염화수소 농도를 나타낸다. 실험시작에서 실험 종료시까지 연속하여 측정하였으며, 최전성기 화재에서 최고 1200ppm의 염화수소가 검출되었다. 가연물 중 고분자화합물에서 발

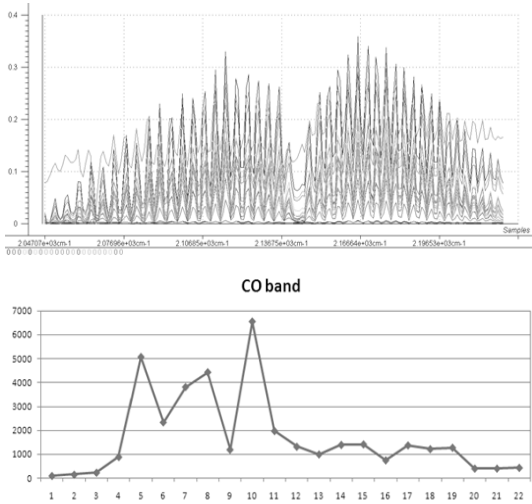


Fig. 11. CO Spectrum & Quantitative result

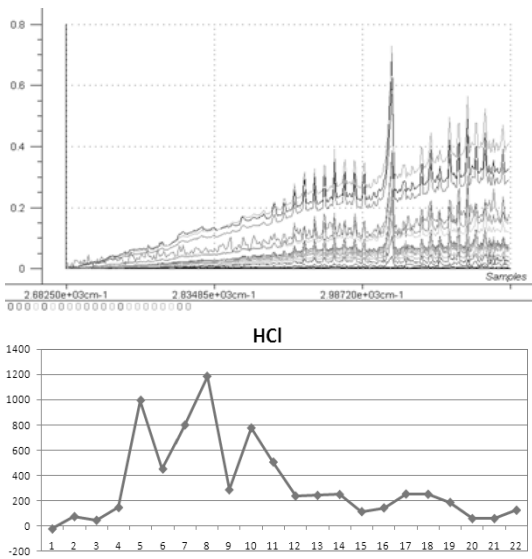


Fig. 12. HCl Spectrum & Quantitative result

생된 것으로 추측할 수 있으며 연속적으로 발생된 염화수소가스는 매우 강한 자극성 가스로서 재실자의 피난에 치명적인 영향을 주며, 누적하여 계산하면 %농도에 달하는 매우 많은 양이 검출되었다.

Fig. 13은 적외선 2300cm^{-1} 에서 2400cm^{-1} 에서 발생된 스펙트럼의 모습과 본 연구를 통해 구축된 정량 method를 적용하여 정량한 이산화탄소 농도를 나타

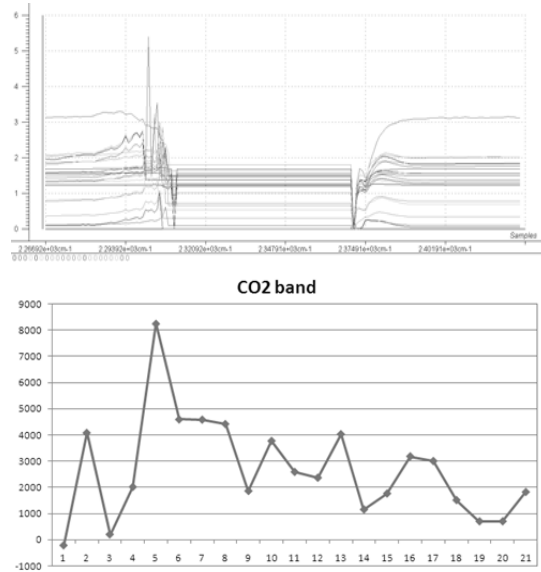


Fig. 13. CO₂ Spectrum & Quantitative result

낸다. 실험시작에서 실험 종료시까지 연속하여 측정하였으며, 최전성기 화재에서 최고 8000ppm의 일산화탄소가 검출되었다.

V. 결론

화재로부터 발생하는 가스는 재실자의 피난에 큰 영향을 미친다. 따라서 화재로부터 발생하는 가스의 위험성에 대한 연구가 수행되고 있다. 소재에 따른 작은 규모의 화재에서 최근 적외선분광분석기를 이용한 가스의 연속적인 분석이 시도되었으나 큰 규모의 화재는 접근성 등의 문제로 분석이 불가능하였다.

본 연구에서는 개방형 적외선분석기를 이용하여 대공간에서 발생하는 가스를 검출하기 위하여 레이저 정렬방법을 사용하고, 검량용 가스셀을 만들어 다변량보정법을 구축하였다. 몇 가지 중규모의 화재실험을 통해 분석재현성을 확보하여 실제 주택화재에서 발생하는 가스에 대하여 실시간 검출을 분석하였다. 이번 실험을 통하여 대공간에서 별도의 가스시료의 샘플링없이 분석할 수 있는 분석을 시도하여 분석 가능성을 검증하였다.

향후 다양한 현장 적용이 가능할 것으로 보이며, 정량method의 추가 연구를 통해 화재발생가스외에 휘발성유기물질 등 다양한 화학종의 검출이 가능할 것으로 기대하며 후속연구를 수행하고자 한다.

후기

본 연구는 2013년 한국건설기술연구원의 주요사업인 “원거리 유해가스 검출 및 모니터링 기술개발”에 대한 과제 수행결과입니다.

참고문헌

- [1] ISO/TR 9122-3 Toxicity testing of fire effluents-Part 3 : Methods for the analysis of gases and vapours in fire effluents(1993).
- [2] ISO/TR 9122-1 Toxicity testing of fire effluents-Part 1 : General(1989)
- [3] ISO 19702 “Toxicity testing of fire effluents - guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FT-IR gas analysis”(2006)
- [4] N. W. Cho, “A comparative study on toxic gas index by BS6853 and gas hazardous test” Proceedings of 2011 Spring Annual Conference, Korean Institute of Fire Science & Engineering, pp.155-159(2011).
- [5] N. W. Cho, “A comparative study on toxic gas index and stop time of mouse activity” Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering Vol.25 No.4.pp.35-41(2011).
- [6] N. W. Cho, “A study on detection method of fire-toxic gas in large space using Open path FT-IR” Proceedings of 2011 Autumn Annual Conference, Korean Institute of Fire Science & Engineering, pp.318-321(2011).
- [7] Skong D. A., Holler F. J. and Nieman T. A., Principle of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing(1998)
- [8] N. W. Cho, The study of quantitative analysis for noxious gases of plastic material by remote sensing open path FT-IR spectrometer, Vol.25 No.4. pp.230-235(2012)