

The quantitative analysis of combustive gases on fire by remote passive open path FT-IR spectrometer

Nam Wook Cho¹, ★, Won Bo Cho² and Hyo Jin Kim²

¹Korea Institute of Construction Technology, 211 Deawha-Dong Ilsan-Gu Gyeonggi-Do 411-712, Korea

²College of Pharmacy, Dongduk Women's University 23-1Hawolgok-Dong, Seoul 136-714, Korea

(Received September 19, 2012; Revised December 2, 2012; Accepted March 29, 2013)

Passive open-path FT-IR spectrometer를 사용한 원거리 화재 연소 가스 정량 분석

조남욱¹, ★ · 조원보² · 김효진²

¹한국건설기술연구원, ²동덕여자대학교 약학과

(2012. 9. 19. 접수, 2012. 12. 2. 수정, 2013. 3. 29. 승인)

Abstract: It was studied to analyze the CO₂, CO, SO₂ standard gases of combustion gases by the open path FT-IR spectrometer with passive mode for remote analysis of air pollutant and volcano gases without IR lamp. As result, it was confirmed to have good linearity with more than 0.9 as correlation coefficients on the calibration curve of CO₂, CO concentration by MLR method. But in the case of SO₂, because the correlation coefficients were 0.88, the linearity could be lower. Finally, the concentration of three gases was predicted on in-site fire experiment under the condition of quantitative analysis. It could measure high CO₂ concentration as predicted result, but didn't measure the CO and SO₂. According to the result, it was possible to measure the combustion gases to long distance by only open path FT-IR spectrometer without infrared lamp.

요 약: 본 연구에서는 대기오염 및 화산활동에 의한 분출가스의 원거리 가스검출에 제한적으로 사용된 개방형 푸리에 변환 분광 분석기(open path FT-IR spectrometer)를 사용하여 적외선광원을 사용하지 않는 passive mode로 CO₂, CO, SO₂에 대한 정량 분석을 시도하였다. 표준가스를 이용하여 제작된 적외선흡수 스펙트럼으로 CO₂, CO, SO₂ 다중 회귀 곡선(MLR)을 사용한 농도 별 검량선 작업 결과, CO₂, CO는 결정 계수가 0.90 이상으로 선형성이 좋았으나, SO₂는 0.88로 비교적 낮은 선형성을 확인할 수 있었다. 실제 화재 실험을 통하여 3가지 가스에 대해서 측정된 결과 CO₂는 높은 농도를 확인하였으나, CO, SO₂는 확인되지 않았다. 이 결과를 통해서 적외선 광원 없이 개방형 푸리에 변환 분광 분석기를 활용하여 화재 시 배출되는 가스의 원거리측정이 가능함을 확인하였다.

Key words: open path FT-IR spectrometer, Passive, quantitative analysis

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-940-4525 Fax : +82-(0)2-940-4195

E-mail : chowonbo@naver.com

1. 서 론

산업화가 발달함에 따라 유기화합물의 사용이 증가되고 있으며 이로인해 화재 시 매우 다양하고 독성이 강한 유해가스가 발생된다. 화재로 인한 유해 가스는 재산자의 피난에 매우 중대한 영향을 줄 수 있다. 그러나 대규모 화재에서 발생하는 가스는 대상 가스의 샘플링이 어렵다는 점과 대규모 화재가스의 대표성을 유지하면서 분석할 수 없는 한계 때문에 정량적인 위험도 분석이 불가능하였다. 대 공간에서 발생하는 가스를 샘플링 없이 대 공간을 가스 분석 셀로 사용하며, 실시간으로 분석할 수 있다면 화재위험도 분석에 매우 효과적인 data를 제공할 수 있다. 최근 진보적인 분석장비의 개발로 대상가스에서 발생하는 적외선을 검출하여 화학종을 분석할 수 있는 장비가 제한적으로 사용되고 있다. 이러한 원거리분석은 일반적으로 유기물 정성 및 정량 분석에 적용이 가능한 중적외선 영역 대역의 푸리에 변환 분광 분석기를 사용한다.¹ 이번 연구에서 적외선분광분석기 기반으로 한 원거리용 렌즈를 사용하여 보다 먼 원거리내의 대기 중 함유된 분자들의 정량 및 정성 분석을 시도하였다. 이 원거리용 중적외선 분석 장비를 개방형 푸리에 변환 분광 분석기(open path FT-IR spectrometer)²라고 하며, 구체적인 측정 방법은 두 가지 방식으로 나눌 수 있다. 첫째, 원거리에 설치된 적외선 방출 광원과 검출기로서 푸리에변환 분광 분석기를 사용하여 광원과 검출기 사이에 있는 가스를 측정하는 방법(active mode)³이 있으며, 둘째 적외선 방출 광원이 없이, 외부 환경 및 대기와 연소 가스에서 방출되는 적외선 방출에 의존하여 푸리에 변환 분광 분석기로 측정하는 방법(passive mode)⁴이 있다. Active 방법은 대공간에서 발생하는 가스를 원격으로 분석하기 위해, 적외선광원과 검출기본체를 정렬(align)해야 하기 때문에 신속한 분석이 어렵고, 지형에 따라 정렬이 불가능할 수 있다. 그러나 passive 방법의 경우 별도의 적외선 광원없이 개방형 푸리에 변환 분광 분석기로만 측정이 하여 상대적으로 매우 신속하게 분석 할 수 있다. 현재까지는 주로 active 방법을 사용하여 여러 가지 연소 가스 등에 대한 측정에 주로 이용되고 있다. 연소 가스로는 화산, 연소 증기 굴뚝 등에서 원거리측정이 시도되었다.⁵ 이 때 측정되는 연소가스로는 CO₂, CO, HCl, H₂O가 있으며, 굴뚝에서는 벤젠 등 휘발성 유기 화합물을 측정하고 있다.⁶ 하지만 이러한 active 방법은 적외선 광원과

정렬해야 하는 문제점을 있어 원거리 분석에 어려움이 있다. 이러한 문제점을 보완한 passive 방법은 적외선 광원과 정렬 하지 아니하고 시료에만 정렬하여 간단하게 원거리 분석이 가능하다. 본 연구에서는 passive 방법을 사용하여 연소 가스에서 가장 많이 측정되는 CO, CO₂, SO₂의 세 가지 성분에 대하여 정량 분석을 시도하였다. 이러한 정량 분석을 위하여 본 연구에서는 각 가스에 대한 표준 가스를 이용한 검량선(calibration curve)을 구축하였으며, 이를 토대로 실제 대공간 화재 실험을 통해 3가지 화학종에 대한 정성 및 정량 분석을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 측정 셀

3가지 표준 가스로 passive 측정을 위한 정량 분석을 위하여 표준 가스를 주입하여 측정이 가능한 Fig. 1의 측정 셀을 제작하였다. Passive 측정에 적합 하도록 측정 셀의 몸체는 알루미늄 재질과 측정 창은 대구경 ZnSe 재질로 제작되었다. 측정셀의 가스 입출력 포트를 만들어서 표준가스의 입력과 출력이 가능하도록 구성하였다. 이 측정 셀은 압력 게이지를 통하여 일정 압력(2 kg · f/cm² 이하)으로 표준가스를 주입한 후 입구 및 출구밸브를 닫고 측정하였다. 측정 셀 몸체 외벽에 가열 자켓과 온도 조절기를 사용하며, 측정 셀의 가스로 부터 자체 적외선이 방출하도록 유도하여 화재 연소 가스 조건과 동일하게 한 상태에서 3가지 표준 가스를 측정하였다.

2.2. 측정 방법

본 연구에서 Fig. 2는 개방 경로형 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(AM system, MIDAC, USA)를 사

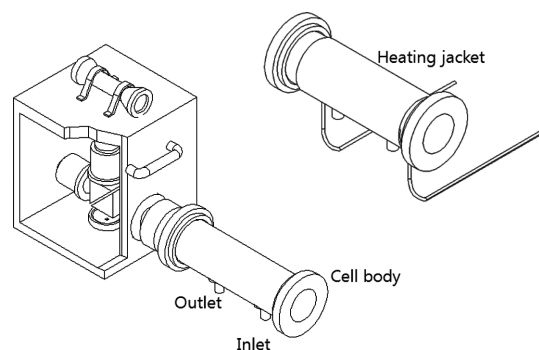


Fig. 1. Schematic diagram of measurement cell.

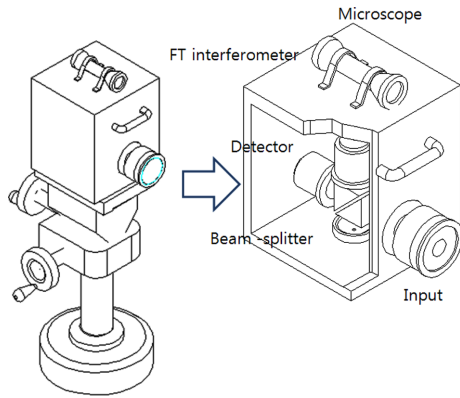


Fig. 2. Schematic diagram of open path FT-IR spectrometer.

용하여 분석했다. 이 분석기는 신호대 잡음비가 우수한 푸리에 변환 간섭계인 Michelson 형을 사용하였으며⁷ 검출기로는 MCT (mercury cadmium telluride) 디텍터를 사용하였다. FT-IR spectrometer 사양으로 측정과장 대역은 4500부터 650 cm^{-1} 이며, 측정 속도는 Scan rate 0.125 cm/sec 이고, 분해능 0.5 cm^{-1} , 원거리 측정을 위해 측정 창에 ZnSe 재질을 사용한 대구경 측정 렌즈로 구성되었다. 이 대구경 측정 렌즈를 측정 셀과 정렬한 상태에서 표준가스를 주입하면서 측정하였다. 표준 가스로는 10리터(liter) 압력용기를 사용하였으며, CO의 경우에는 300 ppm부터 1450 ppm이 함유된 CO/Air 가스(standard mixer gases, Green Industrial Gas, Korea)와 CO₂의 경우에는 0부터 1,000 ppm이 함유된 CO₂/Air 가스를 사용하였다. 그리고 SO₂는 50부터 200 ppm의 SO₂/Air를 사용하였다. 표준가스를 사용하면서 측정 셀의 전기 발열 jacket의 온도 올린 후 표준 가스를 주입 한 후 푸리에 변환 적외선 분광 분석기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준 가스(CO, CO₂, SO₂)를 사용한 측정 셀의 온도 jacket의 최적화 운전 조건

CO₂/Air 표준 가스를 사용하여 측정 셀에 설치된 온도 jacket의 온도 조건을 확인하였다. 먼저 전기 발열 jacket에 온도를 올리지 않고, 가스를 주입하지 않은 상태에서 reference를 측정하였다. 표준가스를 주입한 후 온도 jacket을 25 °C, 75 °C 그리고 100 °C, 200 °C로 올린 후 10,000 ppm을 측정하여 가장 높은 CO₂ 흡광도가 나오는 jacket온도를 확인하였다. Fig.

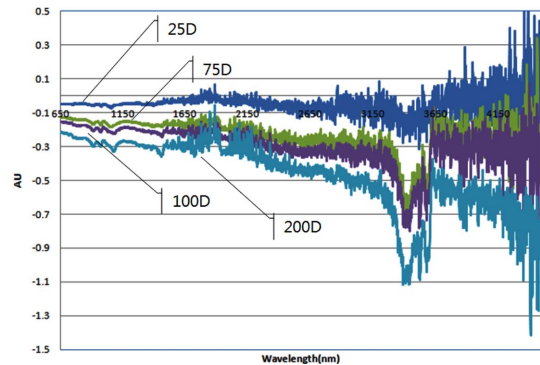


Fig. 3. Full spectra of CO₂ on temperature variable.

3은 10,000 ppm의 CO₂에 대해서 각 온도별 흡광도를 나타낸다. 전체 영역의 4500부터 650 cm^{-1} 과장 대역을 확인한 결과, 적외선 영역 중에서 H₂O 흡수 스펙트럼이⁸ 4500부터 2700 cm^{-1} 까지 넓게 확인되었기 때문에 이 영역의 간섭을 피하여 나머지 영역 대역에서 연소가스를 분석하였다. CO₂ 흡광도의 경우에는 O-H band 흡수 스펙트럼에 간섭 현상 (interference effect)이 없는 부분인, 2200부터 2400 cm^{-1} 에서 CO₂ 흡수 스펙트럼을⁹ 확인하였다. 이 과장 대역에서의 CO₂ 흡수 스펙트럼이 -AU로 측정되는 것을 확인하였는데, -AU가 나오는 이유는 reference의 온도보다 높은 온도에서 더 많은 적외선 신호가 측정되기 때문인 것으로 보인다. 이러한 -AU의 측정은 Passive 방법으로 얻은 스펙트럼에서 공통되게 나오는 특징이다. 결과적으로 200 °C 일때 CO₂의 흡수 스펙트럼이 -1AU로 측정되었으며, 200 °C가 최적 운전 조건으로 확인되었으며, 다른 두 개의 가스(CO, SO₂)도 동일한 온도에서 최적의 운전 조건으로 확인되었다.

3.2. 표준 가스(CO, CO₂, SO₂)의 농도별 스펙트럼

Fig. 4는 표준 가스인 CO에 대한 Passive형 경로 개방형 적외선 분광 분석기에 대한 흡수 스펙트럼이다. 측정 셀에 온도 jacket을 200 °C로 올린 후 표준 가스를 측정하였으며, CO/Air 표준 가스 농도 범위를 300 ppm부터 1,450 ppm까지 측정하였다. 전체 흡수 스펙트럼 중 CO band는 2,000 cm^{-1} 부터 2,200 cm^{-1} 에서 확인하였다. CO 흡수 스펙트럼 역시 -AU로 경향으로 나타나고 있으며, 이는 reference에 비해서 높은 적외선 신호가 적외선 분광 분석기에 측정되기 때문인데, Passive 형의 특징과 동일한 경향이 확인되었다. 그리고 농도에 비례하여 -AU를 가지는 것으로 확인되었다. Fig. 5는 CO₂ 흡수 스펙트럼으로써 CO₂

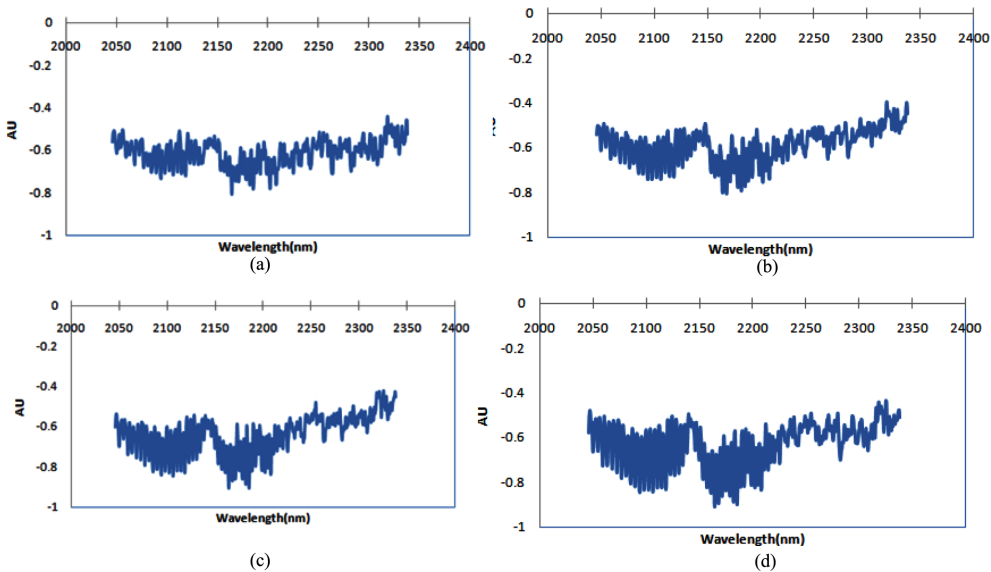


Fig. 4. Infrared spectrum of standard CO samples. (a) 300 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1,000 ppm and (d) 1,450 ppm

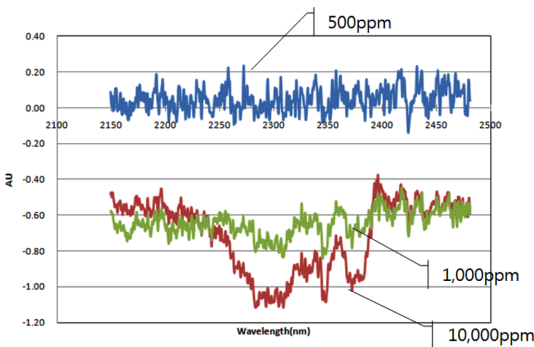


Fig. 5. Infrared spectrum of standard CO₂ samples.

측정 영역이 2200부터 2400 cm⁻¹에서 500 °C, 1,000 °C 그리고 10,000 ppm으로 측정 된 스펙트럼이다. 이 스펙트럼을 확인 한 결과 농도에 비례하여 -AU 값이 커지는 것을 확인할 수 있었다. SO₂ 흡수 스펙트럼¹⁰은 일반적으로 1307 cm⁻¹부터 1360 cm⁻¹영역에서 확인할 수 있다. 본 실험에서도 동일한 파장 대역에서 SO₂의 정량 분석을 위하여 50, 120, 200 ppm 3가지 농도로 측정하였다. 결과는 농도가 높을수록 높은 -AU 흡광도를 가지는 것으로 확인되었다.

3.3. 표준 가스(CO, CO₂, SO₂)의 정량분석

3가지 표준 가스에 대한 정량 분석 방법은 다중 회귀분석(MLR, Multiple linearity regression)을 사용하여 검량선 작업을 수행하였으며, 이때 사용한 소프트

웨어는 Unscramber (Camo, USA)를 사용하였다. 3가지 표준 가스에 대한 정량 분석은 결과는 CO의 경우에는 결정계수(R²)가 0.99이고, SEC(Standard error of calibration)가 59 ppm으로 확인되었다. CO₂의 경우 결정계수(R²)가 0.95로써 CO에 비해서는 약간 감소하였으며, SEC가 149 ppm으로 확인되었다. SO₂의 경우에는 결정계수(R²)가 0.88로 다른 두 가지 가스에 비해서 상대적으로 낮은 것으로 확인할 수 있었다. SEC는 31 ppm으로 확인되었다. SO₂의 상관 계수가 낮은 이유는 H₂O band가 2150부터 1225까지 측정되기 때문에 간섭 현상에 의해서 상대적으로 낮은 상관 계수를 가지는 것으로 확인할 수 있었다.

3.4. 화재 실험을 통한 3가지 연소 가스 측정

3가지 가스에 대한 정량 분석을 한 다음 실제 화재 실험을 통하여 3가지 연소 가스를 측정하였다. 화재 실험을 위하여 건설기술연구원의 실물화재 실험실에서 플라스틱을 연소시키면서 Passive 방법을 사용하여 경로 개방형 적외선 분광 분석기로 측정하였다. 측정 온도를 250 °C 근처에서 측정하기 위하여 적외선 온도 측정기(IR image sensor, Japan)를 사용하여 화염 주변의 온도를 측정하여 측정지점을 선정하였다. 측정 시료인 플라스틱은 Urethane 계열의 재질을 사용하였다. 연소 시작 전에 Passive 형 경로 개방형 적외선 분광 분석기의 reference를 우선 측정하였다. 착화 시작 후 플라스틱의 빠른 인화성으로 5분 이내에

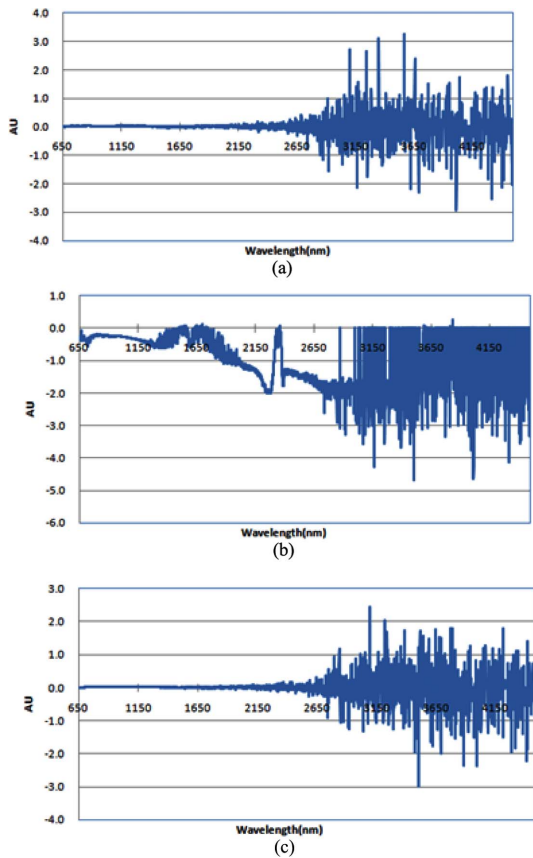


Fig. 6. Infrared spectrum of combustion on Urethane. (a) initial step, (b) middle step, and (c) final step

거의 모두 연소되었으며 연소시간동안 실시간으로 분석하였다.

Fig. 6는 연소 초, 중, 후반으로 측정된 전체 파장 대역의 흡수 스펙트럼이다. Fig. 6(a)는 연소 초반으로써, 주로 가장 큰 흡수 스펙트럼은 H₂O 흡수 스펙트럼이 주로 관찰되었고 다른 스펙트럼은 거의 보이지 않았다. 연소 중반에는 CO₂와 H₂O가 모두 확인되었으며, 흡광도도 초반에 비해서는 높은 것으로 측정되었다. 연소 초반과 다르게 중반은 Fig. 6(b)와 같이 연소 가스 온도가 250 °C까지 상승하면서 H₂O band가 넓어지고, 전체적인 스펙트럼 바탕선 흡광도가 높아지는 것으로 확인되었다. 마지막에는 Fig. 6(c)에서와 같이 스펙트럼이 전체가 초기와 동일하게 나타났다. 즉 Passive의 경우에는 연소 가스 온도의 변화에 따라서 바탕선 흡광도가 달라지는 것으로 확인되었다. 250 °C의 온도에서 측정된 CO₂의 검량 곡선으로 예측한 결과 CO₂의 농도가 912 ppm으로 확인되었다.

상대적으로 배출이 적게 배출되는 CO와 SO₂는 검출이 되지 않은 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 적외선 광원이 없이 분석하고자 하는 가스구름 영역(Gas Cloud)을 원거리 측정이 용이한 open path FT-IR spectrometer와 정렬하여 passive 측정분석을 시도하였다. 정량분석을 위하여 표준가스를 사용하여 온도와 농도에 대한 검량선을 제작하였다. 플라스틱을 연소하는 실화제실험을 통하여 스펙트럼을 얻고 발생하는 가스에 대한 prediction을 하였다. 사전 실험을 통해 passive 방법에서 측정 가스에 대한 최적의 온도조건을 파악하였으며, 실화제 실험에서 적외선 온도 센서를 통해 최적의 온도지점을 확인한 후 시료의 온도 분포 지역에서 open path FT-IR spectrometer를 정렬하였다. 기존의 active 방법에 비해 매우 효과적으로 원거리 연소 가스에 대한 분석이 가능함을 실험을 통해 확인하였다.

참고문헌

1. J. W. Childers., E. L. Thompson., D. B. Harris, *Atmos. Env.*, **35**, 1923-1936 (2001).
2. T. E. L. Smith, M. J. Wooster¹, M. Tattaris¹ and D. W. T. Griffith, *Atmos. Meas. Tech.*, **4**, 97-116 (2011).
3. B. K. Hart, R. J. Berry and P. R. Griffiths, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1346-1351 (2000).
4. A. Beil, R. Daum, G. Matz and R. Harig, Herausgeber, Proceedings of SPIE., **3493**, 32-43 (1998).
5. D. Fu, K. A. Walker, K. Sung, C. D. Boone, M.-A. Soucy and P. F. Bernath, *Quant. Spectrosc. Ra.*, **103**, 362-370 (2007).
6. P. R. Griffiths, S. Limin and A. B. Leytem., *Anal Bioanal Chem.*, **393**, 45-50 (2009).
7. Z. Bacsik and J. Mink, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **39**, 295-363 (2004).
8. D. W. T. Griffith, R. Leuning, O. T. Denmead and I. M. Jamie, *Atmos. Environ.*, **36**, 1833-1842 (2002).
9. J. G. Goode, R. J. Yokelson, D. E. Ward, R. A. Susott, R. E. Babbitt, A. Davies and W. Min Hao, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **105**(D17), 22147-22166 (2000).
10. T. M. Gerlach, K. A. McGee, A. J. Sutton and T. Elias, Hawaii, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2675-2678 (1998).