



가시광선과 중적외선 영역의 무보정 파장 변조 분광법을 이용한 O₂와 NO 가스 농도 측정에 관한 연구

송아란*,** · 주근희*,*** · 김강현*,**** · 황정호***** · 김대해* · †이창엽*

*한국생산기술연구원 탄소중립산업기술연구부문,

연세대학교 기계공학과 박사과정, *연세대학교 기계공학과 석사과정,

****충남대학교 기계공학과 석사과정, *****연세대학교 기계공학과 교수

(2022년 12월 7일 접수, 2023년 2월 6일 수정, 2023년 2월 7일 채택)

Study on Gas Concentration Measurement of O₂ and NO Using Calibration-free Wavelength Modulation Spectroscopy in Visible and Mid-Infrared Region

Aran Song*,** · Geunhui Ju*,** · Kanghyun Kim*,***

Jungho Hwang** · Daehae Kim* · †Changyeop Lee*

*Carbon Neutral Technology R&D Department,

Korea Institute of Industrial Technology, Chungnam, 31056, Korea

**Dept. of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul, 03722, Korea

***Dept. of Mechanical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea

(Received December 7, 2022; Revised February 6, 2023; Accepted February 7, 2023)

요약

인체의 건강과 환경 오염으로 인해 대기환경 규제가 강화되었고 배출가스 저감 목표가 높아지면서 가스 측정법에 관한 관심이 늘어나고 있다. 측정법에는 표본 방식이 주로 사용되고 있으나 공간적 시간적 측정 한계로 인해, 실시간 In-situ 방식인 레이저 흡수분광법이 주목받고 있다. 본 연구에서는 파장 변조 분광법을 연구하였고 무보정 알고리즘에 대하여 설명하였다. 개발된 알고리즘은 46개의 다중 흡수선을 반영할 수 있도록 변경하였고 가시광선과 중적외선 영역의 광 흡수 신호 분석에 적용하였다. 추가로 레이저 변조 매개변수에 대한 차이를 분석하였고 다양한 농도 조건의 O₂, NO 가스 측정 실험을 통해 성능을 검토한 결과, 선형성은 R²_{O₂}=0.99999, R²_{NO}=0.99967로 나타났다.

Abstract - Air environment regulations have been strengthened due to increasing air pollutant emissions, the target of reducing emissions has increased and interest in gas measurement methods is also increasing. The sampling method is mainly used, but due to the spatial and temporal measurement limitations, the laser absorption spectroscopy which is a real-time and in-situ method is in the spotlight. In this study, we studied the wavelength modulation spectroscopy and described the calibration-free algorithm. The developed algorithm was modified to reflect 46 multi-absorption lines and was applied to light absorption signal analysis in visible and mid-infrared regions. In addition, the difference between the modulation parameters of laser was analyzed. As a result of reviewing the performance through O₂ and NO gas measurement experiments of various concentration conditions, the linearity was R²_{O₂}=0.99999 and R²_{NO}=0.99967.

Key words : calibration-free, wavelength modulation spectroscopy, multi-absorption, O₂, NO

†Corresponding author:cylee@kitech.re.kr

Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

화석 연료의 사용으로 대기 오염은 심각해지고 있으며 기후 변화와 인체의 건강에도 영향을 미치고 있다. 대기 오염을 일으키는 주요 물질에는 미세먼지(PM)와 오존(O₃), 아황산가스(SO₂), 일산화탄소(CO), 이산화질소(NO₂) 등이 있으며 한국에서는 대기환경 보전법에 따라 배출허용기준을 제시하고 있다. 국가에서 제시하는 배출 저감 목표가 높아질수록 배출량을 정밀하게 측정할 수 있는 측정법이 필요해졌고 기존의 표본(Sampling) 방식 대신 공간적, 시간적 한계가 없는 실시간 비접촉식 측정법인 레이저 분광법이 주목받게 되었다. 레이저 분광법에는 레이저 흡수분광법(LAS), 레이저 형광 여기 법(LIF), 라만 분광법, 흡광 차 분광법(DOAS) 등이 있다. 레이저 유도 형광법은 분자가 빛을 공진 흡수하게 되면 들뜬 상태가 되고, 들뜬 상태의 분자로부터 광자가 방출하는 현상으로 화학종의 농도를 측정하는 정성적 측정방식이다. 라만 분광법은 특정 분자가 전자의 에너지 준위 차이만큼 에너지를 흡수하고 일부 빛을 산란시키는 특징을 가지고 농도를 측정하는 방식이다. 이 방법은 가스를 추출한 후에 분석해야 하는 특징이 있다. 흡광 차 분광법은 화학종으로 인한 흡광 차를 표준 스펙트럼과 비교하여 농도를 도출하는 방법이다. 이 방식은 가스를 추출하고 50~1000m의 빛의 이동 거리에서 분석하여 반사경의 유지 보수와 측정 전 보정이 필수이다. 레이저 흡수분광법은 표본 추출 없이 정량적인 값을 도출하는 특징을 가진다. 또한 가스를 추출해서 분석하지 않기 때문에 측정 결과가 실시간으로 빠르게 도출되며 높은 정밀도와 민감도가 장점이다.

파장 가변형 다이오드 레이저 흡수분광법(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)은 크게 직접 흡수분광법(direct absorption spectroscopy, DAS)과 파장 변조 분광법(wavelength modulation spectroscopy, WMS)으로 나뉘는데 직접 흡수분광법의 경우 광 흡수 면적을 가지고 농도를 도출하는 방법으로 비교적 간단하며 보정이 필요 없다. 그러나 기계적, 전기적 잡음이 발생하고 광 흡수 면적이 작아지면 측정 정밀도가 급격하게 낮아지는 특징이 있다.

이를 보완한 방법이 파장 변조 흡수분광법이다. 이 방법은 원하는 파장의 레이저에 저주파의 톱니파로 파장을 가변하고 고주파의 사인파를 입혀 파장을 변조시킨 후 Lock-in 증폭기(amplifier)를 통과하여 잡음은 제거하고 신호는 증폭시키는 방법이다. 신호 처리 후에 나온 조화 신호의 크기는 가스 농도에 비례하므로 이를 이용하여 농도를 측정한다. 파장 변조 흡수분광법은 낮은 농도도 정밀하게 측정할 수 있다는 장점

이 있다. 광 흡수 신호의 상대적인 크기를 계산하기 위해 기준신호를 동시에 획득하여 보정이 필요 없는 직접 흡수분광법과 달리, 조화 신호의 크기만으로 농도를 측정하는 파장 변조 분광법은 측정 전 기준 조화 신호에 대한 보정이 필요하다.

파장 변조 분광법을 보정 없이 사용하려는 연구는 2009년부터 꾸준히 수행되었다[1-7]. 빛의 산란이나 진동으로부터 발생하는 수신부 신호 차이는 2차 조화 신호를 1차 조화 신호로 정규화(normalization)하여 해결할 수 있었다[1]. 다음으로 주파수(frequency), 강도(intensity), 상 이동(phase shift) 등 변조 후 레이저의 매개변수(parameter)를 실험적으로 구하여 1, 2차 조화 신호를 푸리에 변환(Fourier transform)으로 도출한 값과 실제 신호를 비교하여 보정하는 방법도 연구되었다[2]. 푸리에 변환으로 보정하는 방법은 측정 농도나 다른 파장의 간섭이 있으면 안 되는 등 여러 제약이 많았고 결과에 오차가 발생하였다. Sun et al.[3]은 이를 보완하기 위해 디지털 Lock-in 증폭기(amplifier)를 이용하여 알고리즘을 통해 보정하는 방법을 연구하였다. 이 방법은 추후 산업현장이나 다양한 환경에 적용되었다[4-6]. 다만 이 방법은 변조 후에 변화된 레이저 특성을 미리 측정할 후에 알고리즘에 입력하여 보정하기 때문에 오래된 레이저의 경우 매개변수가 실시간으로 변하여 오차의 원인이 되었다. 이를 보완하기 위해 상 이동 변화를 실시간으로 측정하여 보완하는 알고리즘[7]이 연구되었다. 이러한 방법들은 주로 단일 파장의 광 흡수 신호에 적용되었다. 중적외선의 레이저를 사용할 경우, 스캔 범위가 넓어지면서 하나의 광 흡수 신호가 아닌 다중 파장의 광 흡수 신호를 변조하는 일이 발생한다. 이런 경우 변조 매개변수(변조 주파수, 빛 강도, 상 이동, 중심 주파수)를 정확하게 측정하지 않으면 측정 오차의 원인이 된다. 따라서 파장별 변조 매개변수 변화를 확인하고 기존 개발된 알고리즘에서 중적외선 영역에도 적합하도록 알고리즘 보완이 필요하다.

본 연구에서는 0.76 μ m Butterfly type의 다이오드 레이저와 5.18 μ m 양자 폭포 레이저(Quantum cascade laser)를 가지고 디지털 Lock-in 증폭기를 사용하여 O₂와 NO 농도를 측정하였다. 디지털 Lock-in 증폭기는 MATLAB을 사용하여 코드화하였으며 초기 중심 파장 측정 과정을 추가하여 가상의 변조된 레이저 주파수 생성 시 시작 주파수 변수를 제거하였다. 중적외선 영역의 경우 신호를 분석하는 주요 광 흡수 파장 외에 주변의 반영되지 못했던 작은 광 흡수 파장에 의한 영향도 포함하기 위해 다중 흡수선 적용이 가능하도록 알고리즘을 수정하였다. 또한 특성이 다른 가시광선 레이저와 중적외선 레이저에 적용하여 파장에

다른 매개변수 차이와 농도 측정 결과를 비교하였다.

II. 이론

이 연구에서 사용된 기본 원리는 Sun et al.[3]이 제시한 무보정 파장 변조 분광법 내용을 바탕으로 작성하였으며 변조 후 레이저의 변화와 농도 도출 방법에 대하여 설명하였다.

원하는 주파수로 발진된 레이저에 저주파의 튜닝 파로 가변한 뒤 고주파의 사인파로 변조하게 되면 레이저의 주파수가 변조 전 주파수와 다르게 변화한다. 변조된 레이저 주파수(laser frequency, $\nu(t)$)는 아래 식으로 나타낼 수 있다.

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(2\pi f_m t + \phi) + H(t) \quad (1)$$

$\bar{\nu}$ 는 램프 파가 스캔하는 범위의 시작 주파수, a 는 변조 정도(modulation depth), f_m 는 사인파의 변조 주파수, ϕ 는 변조 후 상 이동(phase shift), $H(t)$ 는 시간당 파장 간격을 나타내는 4차 polynomial fitting 식을 나타낸다.

스캔 범위와 상 이동은 변조 시 사용되는 램프 파의 주파수(f_s)와 진폭(V_s)의 영향을 받고 변조 정도와 상 이동은 사인파의 주파수(f_m)와 진폭(V_m)에 따라서 달라진다. 각각의 주파수와 진폭은 식 (2)의 변조 인덱스(modulation index, m)에 영향을 준다.

$$m = \frac{a}{\Delta\nu/2} \quad (2)$$

식 (2)의 $\Delta\nu/2$ 는 광 흡수 신호의 반폭(half width)이다. 변조 인덱스는 파장 변조 분광법에서 제일 중요한 인자로 반폭에 대한 변조 정도에 따라 변화한다. 변조 인덱스는 변조 정도가 증가할수록 증가하는데 2.2에서 2차 조화 신호의 크기가 최고점에 도달한 후 감소한다. 2차 조화 신호의 크기가 가장 클 때 농도 변화에 대한 민감도가 가장 높으며 온도와 압력 변화에 영향을 덜 받기 때문에[8] 측정 전 확인해야 하고 이는 4.1에서 다룰 것이다.

파장 변조 분광법은 직접 흡수분광법과 마찬가지로 Beer-Lambert 법칙에 따르며 레이저의 투과 전 강도($I_0(t)$), 투과 후 강도($I_t(t)$)에 발생하는 빛의 흡수(absorbance, α)를 이용하여 농도를 도출한다. 식 (1)의 변조된 주파수는 식 (3)에 적용된다.

$$I_t(t)/I_0(t) = \exp[-\alpha(\nu(t))] \quad (3)$$

$$\alpha(\nu(t)) = \exp[-\sum_i S_i(T) \cdot \phi_i(\nu(t)) \cdot P \cdot X_i \cdot L] \quad (4)$$

$S_i(T)$ 는 온도에 따른 광 흡수 선강도(line-strength, cm^{-2}/atm), $\phi_i(\nu(t))$ 는 선 형상 함수(line-shape function), P 는 압력(atm), X_i 는 광 흡수 중 농도, L 은 광 경로 길이(optical path-length, cm)이다.

$$X_{nf} = GI(t) \cos(nut) \quad (5)$$

$$Y_{nf} = GI(t) \sin(nut) \quad (6)$$

$$R_{nf} = \sqrt{X_{nf}^2 + Y_{nf}^2} \quad (7)$$

$$R_{WMS-2f/1f} = \sqrt{\left(\frac{X_{2f}}{R_{1f}} - \frac{X_{2f}^{bg}}{R_{1f}^{bg}}\right)^2 + \left(\frac{Y_{2f}}{R_{1f}} - \frac{Y_{2f}^{bg}}{R_{1f}^{bg}}\right)^2} \quad (8)$$

특정 가스를 투과한 빛 강도 신호가 디지털 Lock-in 증폭기에 들어가게 되면 전기적 필터(filter)를 통해 잡음이 제거되고 기존 신호(X_{nf})와 상이 90도 이동된 신호(Y_{nf})로 나뉘어 후 제곱 평균 제곱근(root mean square, R_{nf})으로 출력된다. n 은 조화 신호의 차수이며 출력된 2차 조화 신호를 1차 조화 신호로 정규화하면 전기적 광학 신호(electro optical gain, G)가 제거되고 농도에 비례하는 신호를 얻게 된다.

본 연구에서는 식 (1)의 변조된 레이저의 주파수($\nu(t)$)를 실험적으로 측정하고 알고리즘을 통해 시간의 함수인 가상의 광 흡수($\alpha(\nu(t))$)를 구한다. 최종적으로 측정된 광 흡수가 없는 초기 신호($I_0(t)$)를 가지고 식 (3)을 이용해 가상의 광 흡수가 있는 신호($I_s(t)$)를 만들고 실제 광 흡수가 있는 신호($I_t(t)$)와 비교한다. 비교 신호는 디지털 Lock-in 증폭기를 통과한 가상과 실제의 정규화 신호이며 3.3의 알고리즘으로 농도를 도출하였다.

III. 실험 방법 및 장치

3.1. 파장 선정

레이저는 파장에 따라 종류가 달라지며 레이저의 특성 또한 달라진다. 그 차이를 비교하기 위하여 가시광선 영역의 O_2 흡수 파장이 존재하는 $0.76\mu m$ 파장을 선정하였고 Butterfly type의 다이오드 레이저(eagle yard)를 사용하였다. 그리고 중적외선 영역의 NO 흡수 파장이 존재하는 $5.18\mu m$ 파장을 선정하였으며 양자 폭포 레이저(Alpes)를 사용하였다. 중적외선 영역의 레이저는 파장 스캔 범위가 가시광선 레이저보다

넓어서 단일 흡수선이 아닌 46개의 흡수선이 중첩되어 하나의 큰 광 흡수 신호를 형성한다.

3.2. 실험 장치

실험은 상온, 대기압 조건에서 진행하였으며 레이저는 연구실에서 제작한 레이저 온도, 전류 조절기 (laser controller)와 함수 발생기(function generator)를 결합한 장치를 사용하였다. 0.76 μ m 레이저에 인가하는 온도와 전류는 24.9 $^{\circ}$ C, 98mA이고 램프 파는 50Hz, 350mV, 사인파는 80kHz, 500mV 조건으로 작동하였다. 5.18 μ m 레이저 인가 온도와 전류는 5 $^{\circ}$ C, 125mA이고 램프 파는 50Hz, 100mV, 사인파는 10kHz, 10mV 조건으로 작동하였다.

그림 1과 같이 변조된 광원은 각각 빔스플리터 (beam splitter)와 커플러(coupler)를 통해 총 3가지 부분으로 나뉜다. 첫 번째는 흡수 신호가 없는 신호 ($I_0(t)$)이고 두 번째는 변조 매개변수를 측정하기 위해 에탈론(etalon)을 지나는 신호($I_E(t)$), 세 번째는 가스로 채워진 셀을 지나는 광 흡수 신호가 있는 신호 ($I_t(t)$)이다. 사용한 에탈론의 FSR(free spectral range)은 0.83GHz, 1.46GHz이고 가스는 1m 관(static cell)에 가둔 후 측정하였다. O₂ 가스는 99.995% 농도의 표준 가스를 사용하여 순도 99.999% 질소와 희석하여 사용하였고 1, 5, 10, 50%로 나눠 측정하였다. NO 가스도 마찬가지로 299ppm 표준 가스와 질소를 사용하여 30, 75, 150, 299ppm의 농도를 조성하여 측정하였다. 실험 데이터는 10M S/s으로 데이터를 취득하여 MATLAB

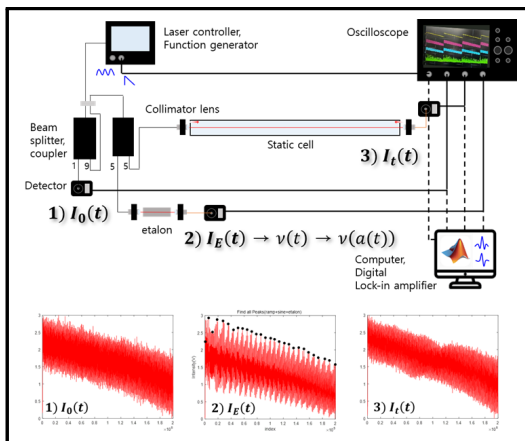


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set up
1) incident laser intensity, $I_0(t)$ 2) transmitted laser intensity through the etalon, $I_E(t)$ 3) transmitted laser intensity through the gases, $I_t(t)$.

으로 분석하였다.

3.3. 분석 알고리즘

분석 알고리즘은 그림 2의 흐름대로 진행된다. 분석 전 필요한 데이터는 선정한 파장에 해당하는 가스 종의 HITRAN database, 실험에서 취득한 에탈론을 통과한 신호($I_E(t)$), 흡수가 없는 신호($I_0(t)$), 흡수가 있는 신호($I_t(t)$) 4가지다.

초기 농도 값(X_i)을 설정한 후 HITRAN database를 토대로 주파수의 함수인 가상의 광 흡수($\alpha(\nu)$)를 생성한다. 다음으로 에탈론을 통과한 신호의 피크 간격과 흡수가 있는 신호와 없는 신호로 얻어낸 중심 주파수를 가지고 식 (1)의 시간당 파장 간격($H(t)$)을 도출한다.

식 (1)의 변조 정도와 상이동은 선행연구의 방식에 따라 측정한다[9, 10].

변조 정도는 그림 3의 에탈론을 통과한 신호의 피

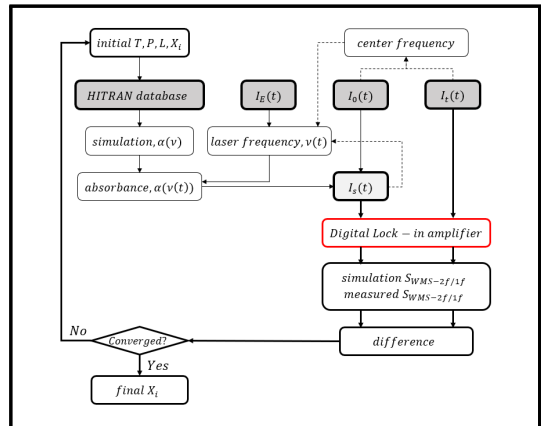


Fig. 2. CF-WMS flow chart.

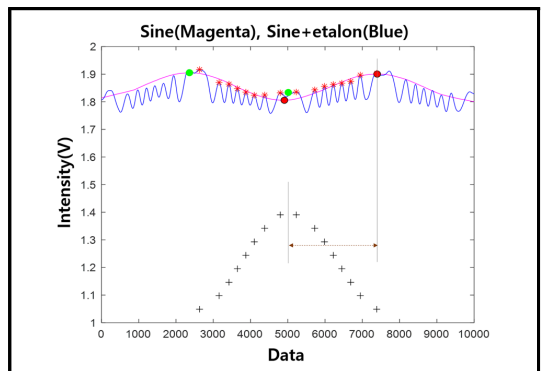


Fig. 3. Schematic for determining modulation depth and phase shift.

크 개수를 가지고 계산한다. 상 이동은 레이저에 고주파의 사인파를 인가했을 때 흡수가 없는 신호와 에탈론을 통과한 신호를 가지고 측정한다. 에탈론을 통과한 신호의 변곡점 간격(cm^{-1})을 통해 사인파를 추출하고 이를 통해 상이 이동한 정도를 확인한다.

앞에서 구한 값들을 바탕으로 계산된 시간의 함수인 변조된 레이저 주파수($\nu(t)$)는 가상의 광 흡수($\alpha(\nu)$)를 시간의 함수($\alpha(\nu(t))$)로 변환하기 위해 사용된다. 가상의 광 흡수($\alpha(\nu(t))$)는 Beer-Lambert 법칙인식 (3)을 이용하여 광 흡수가 없는 신호($I_0(t)$)와 곱하여 가상의 광 흡수가 있는 신호($I_s(t)$)를 생성한다. 이 흡수가 있는 가상 신호는 실제 흡수가 있는 신호($I_r(t)$)와 비교하여 상 이동을 미세하게 변경하며 사인파의 위치를 최대한 일치시킨다. 그 후 가상의 흡수가 있는 신호($I_s(t)$)와 실제 흡수가 있는 신호($I_r(t)$)를 각각 디지털 Lock-in 증폭기를 통해 신호 처리하고 정규화된 조화 신호의 차이를 비교한다. 이 차이가 실제 신호 최대값의 5% 미만일 때 농도를 도출하고 이상일 때는 다시 초기 농도를 변경하여 알고리즘을 반복한다. 설정한 반복 조건을 통해 측정 농도에 상관없이 실제 신호와 가상 신호의 차이가 5% 이상 이 되지 않도록 하여 정밀한 결과를 도출할 수 있도록 하였다. 본 연구에서는 이 과정이 빠르게 진행될 수 있도록 일부 필요한 부분만 스캔하여 일치하는지 확인할 수 있도록 알고리즘을 제작하였다.

IV. 실험 결과

실험 결과는 두 파장 영역의 변조 매개변수(변조 정도, 상 이동)를 비교하고 주입한 가스 농도와 실제 측정 농도 결과를 비교하여 알고리즘의 보완점을 분석하였다.

4.1. 매개변수 비교

그림 4는 가시광선 영역의 레이저와 중적외선 영역의 레이저에 인가하는 저주파 톱니파의 주파수(f_s)와 진폭(V_s)에 따른 레이저가 스캔하는 범위와 상 이동을 정리한 그림이다.

그림 4의 a, c를 보면 가시광선 영역과 중적외선 영역 모두 램프 파의 진폭이 증가할수록 스캔 범위는 증가하고 주파수가 증가할수록 스캔 범위는 소폭 감소한다. 결과를 보면 램프 파의 주파수보다 진폭이 스캔 범위에 더 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있다. 가시광선 영역과 중적외선 영역의 램프 파의 진폭이 0.2V 일 때 스캔 범위를 비교해보면 중적외선 영역이 더 넓다. 하지만 레이저 특성상 다이오드 레이저에 진폭을 0.5 V까지 가할 수 있어서 결과적으로는 더 넓은 스캔

범위를 측정할 수 있다. 스캔 범위가 넓어질수록 다양한 가스 종을 동시에 측정할 수 있고, 그림 4의 b, d처럼 진폭이 클수록 상 이동이 거의 일어나지 않거나 값이 안정적으로 나타나 변조 후 주파수를 도출할 때 실시간으로 변동 값을 측정하지 않아도 되며 실시간으로 측정하더라도 측정 오차가 작은 장점이 확인되었다.

그림 5는 가시광선 영역의 레이저와 중적외선 레이저 영역에 저주파 톱니파의 변조를 위해 인가되는 고주파 사인파의 주파수(f_m)와 진폭(V_m)에 따른 변조 정도와 상 이동을 정리한 그림이다. 그림 5의 a, c를 보면 가시광선 영역과 중적외선 영역 모두 사인파의 진폭이 증가함에 따라 변조 정도가 증가하고 주파수가 증가할수록 변조 정도가 감소하는 특성을 보였다. 변조 정도는 사인파의 주파수보다 진폭이 더 영향을 주는 것을 확인할 수 있다. 가시광선 영역과 중적외선

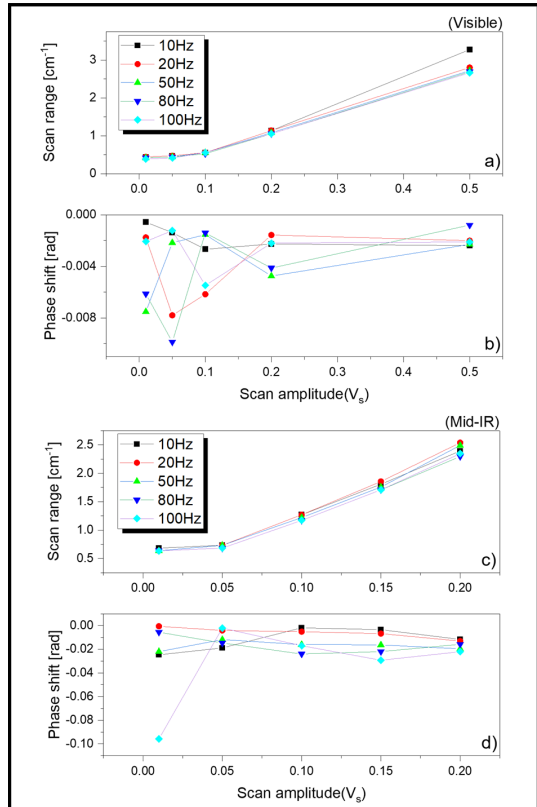


Fig. 4. Scan(ramp wave) frequency and scan amplitude effect on 0.76 μm a) laser scan range and b) phase shift, 5.18 μm c) laser scan range and d) phase shift.

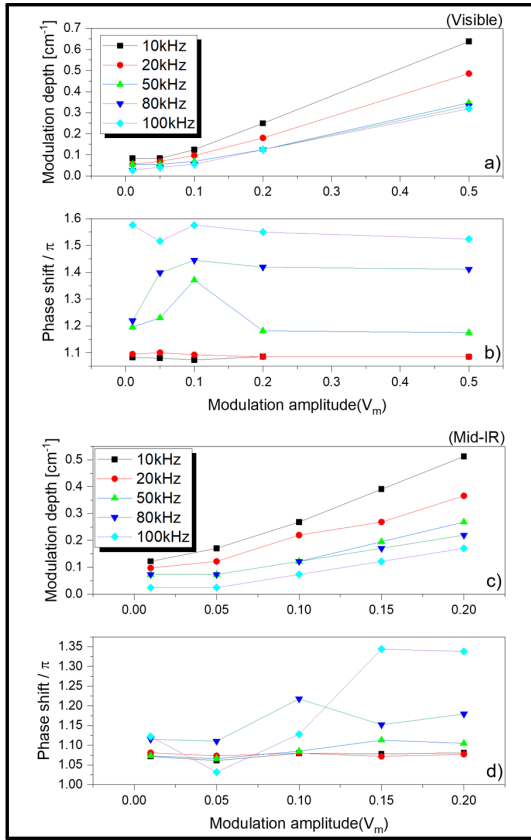


Fig. 5. Modulation(sine wave) frequency and modulation amplitude effect on 0.76µm a) laser modulation depth and b) phase shift, 5.18µm c) modulation depth and d) phase shift.

역의 변조 정도를 비교해보면 사인파의 진폭이 0.2V 일 때 중적외선 영역의 변조 정도가 더 크다. 하지만 앞선 결과와 마찬가지로 가시광선 영역의 다이오드 레이저에 가할 수 있는 진폭 범위가 넓어서 변조 정도를 더 크게 할 수 있다. 측정 농도와 레이저 투과 길이가 정해지면 광 흡수 신호의 반폭이 결정되고 변조 인덱스가 2.2인 값이 되기 위해 적절한 변조 정도 값을 정해야 한다. 이는 사인파의 진폭을 조절해서 변경할 수 있다.

그림 5의 b, d를 보면 사인파의 진폭보다 주파수가 증가할수록 상이 크게 이동한다. 사인파의 진폭이 작을 때는 중적외선, 가시광선 영역 레이저 모두 상이동이 불안정하므로 이를 고려하여 사인파의 진폭을 선정해야 할 것으로 판단된다.

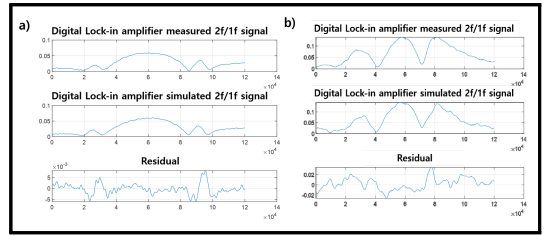


Fig. 6. a) 0.76µm b) 5.18µm measured 2f/1f signal, simulated 2f/1f signal and residual data.

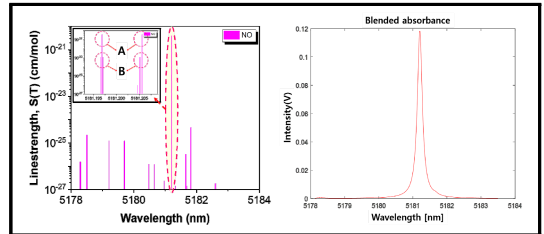


Fig. 7. Line strength of NO(5178~5184nm) and blended absorbance.

4.2. 농도 측정 결과

농도 분석 마지막 과정인 그림 6은 가시광선 영역 레이저로 측정된 O₂ 가스의 정규화된 조화 신호와 중적외선 영역 레이저로 측정된 NO 가스의 정규화된 조화 신호를 나타낸 것이다.

위에서부터 실제 신호가 디지털 Lock-in 증폭기를 통과한 신호, 가상의 신호가 통과한 신호, 두 신호의 차이를 나타낸 것이다. 신호 형상을 보면 가시광선 영역의 레이저는 단일 파장의 흡수선을 가지고 조화 신호를 도출하여 조화 신호가 안정적이고 농도에 따라 신호의 높이가 선형적으로 증가하였다. 반면에 중적외선 영역의 레이저는 그림 7과 같이 레이저 특성상 스캔 범위가 상대적으로 넓어 다중 광 흡수선으로부터 조화 신호를 도출하여 형상이 불안정하였다. 본 연구에서는 중적외선 영역의 다중 흡수선을 반영할 수 있도록 Voigt 프로파일을 이용하여 각각의 흡수 신호를 계산한 후 여러 신호가 합쳐진 광 흡수 신호를 생성하도록 알고리즘을 보완하였다.

광 흡수 신호는 세 가지로 나눠 농도 측정 결과를 비교하였다. 기존의 알고리즘과 하나의 광 흡수 신호를 적용한 가상 신호, 새로 개발한 알고리즘과 선강도가 10²¹ cm/mol 이상인 6개의 광 흡수 신호를 적용한 가상 신호(A 그룹), 새로 개발한 알고리즘과 레이저가 스캔하는 범위의 선강도가 10⁻²⁸ cm/mol 이상인 46개의 광 흡수 신호를 적용한 가상 신호(A, B 그룹 포함),

Table 1. Reference gas and Measured gas concentration

Reference gas (%)	1	5	10	50	Avg. Error rate (%)
Measured O ₂ (%)	0.9	5.0	10.1	50.3	2.9
Error rate (%)	10	0	1	0.6	
Reference gas (ppm)	30	75	150	299	Avg. Error rate (%)
Measured NO old algorithm (ppm)	71	100	418	843	132.6
Error rate (%)	136.6	33.3	178.6	181.9	
Measured NO 6 line strength (ppm)	20	67	147	297	11.6
Error rate (%)	33.3	10.6	2	0.6	
Measured NO 46 line strength (ppm)	28	72	153	300	3.2
Error rate (%)	6.6	4	2	0.3	

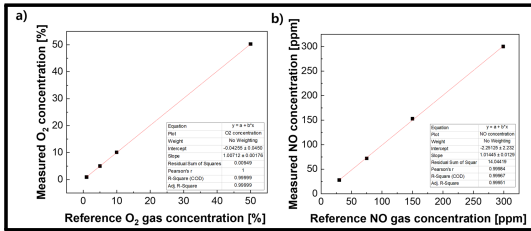


Fig. 8. a) 0.76μm b) 5.18μm laser concentration measurement linearity results.

5178-5184nm)로 나눠 결과를 확인하였다.

기존의 하나의 광 흡수 신호만 반영하는 알고리즘의 경우 O₂ 가스 농도 측정값의 오차율은 2.9%로 나타났으며 낮은 농도에서는 오차가 비교적 큰 값을 보였지만 기준값과 비슷하게 도출되었다. 다중 흡수선이 존재하는 NO 가스 농도 측정값은 기준값의 1.3 ~ 2.8 배 높게 도출되었다. 새로 개발한 알고리즘과 6개의 광 흡수 신호를 적용한 가상 신호는 오차율이 11.6% 발생하였고 46개의 광 흡수를 적용한 가상 신호는 오차율이 3.2%로 약 8.4% 감소되었다.

최종적으로 표 1에 정리한 결과를 보면 O₂와 NO를 각각 0.9%·m, 28ppm·m까지 측정이 가능한 것을 확인하였다. 그림 8은 기준 가스 대비 측정값에 대한 선형성(Linearity) 결과를 나타낸 것으로 O₂와 NO 측정 결

과는 각각 0.99999, 0.99967을 나타냈다. 측정 선형성은 R²=1에 가까울수록 신호 값과 농도 산출 값의 비례 특성이 우수함을 나타내며, 측정 범위 내 가스 농도들에 대해 직접 검증되지 않은 신호 값에 대해서도 농도를 산출함이 타당함을 나타내는 특성이다.

V. 결론

본 연구에서는 무보정 파장 변조 분광법 기존 알고리즘을 보완하여 가시광선 영역의 레이저와 중적외선 영역의 레이저를 이용한 O₂, NO 가스 농도 측정에 적용하였다. 가시광선 영역의 다이오드 레이저와 중적외선 영역의 양자 폭포 레이저는 특성이 다르므로 알고리즘 적용 전 레이저의 변조 특성을 확인하였다. 개발된 알고리즘은 변조 매개변수 오차에 따른 농도 측정 오차를 줄이기 위해 초기 중심 파장 측정 과정을 추가하여 변수가 될 수 있는 부분을 줄이고 중적외선 영역의 46개 광 흡수 신호가 하나의 흡수를 만드는 과정을 추가하여 농도 도출 알고리즘을 보완하였다. 개발 알고리즘과 기존 알고리즘을 비교했을 때 O₂와 NO 가스 농도 측정 결과, 오차율이 5% 이하로 감소되었으며 1m 거리에서 O₂ 0.9%, NO 28ppm까지 측정이 가능한 것을 확인하였다. O₂와 NO 농도 측정 선형성은 각각 0.99999, 0.99967을 나타냈다.

다중 흡수선의 경우 온도나 압력이 증가하면 각각의 특성이 다르게 변화하기 때문에 추후 온도를 증가시켰을 때도 알고리즘이 잘 적용되는지 검증하는 연구를 수행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 KIST 주요 사업의 지원을 받아 수행되었습니다. (과제번호 : 2E30860-20-P051)

사용기호

- a : modulation depth [cm⁻¹]
- f_m : modulation frequency [Hz]
- f_s : scanning frequency [Hz]
- V_m : modulation amplitude [V]
- V_s : scanning amplitude [V]
- $H(t)$: wavelength intervals per time
- $S_i(T)$: line-strength [cm⁻²/atm]
- P : pressure [atm]
- X_i : mole fraction of species
- L : optical path-length [cm]
- G : electro optical gain [V]

$I_0(t)$: incident laser intensity [V]
 $I_t(t)$: transmitted laser intensity through the gases
 $I_E(t)$: transmitted laser intensity through the etalon
 $I_s(t)$: simulation laser intensity

그리스 문자

$\nu(t)$: laser frequency
 $\bar{\nu}$: Start frequency of the measured frequency range [cm⁻¹]
 ϕ : phase shift
 $\Delta\nu/2$: half width [cm⁻¹]
 α : absorbance
 $\phi_i(\nu(t))$: line-shape function

REFERENCES

- [1] Rieker, Gregory B., Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson., "Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments.", *Applied optics*, **48**(29), 5546-5560, (2009)
- [2] Smith, Colin H., Christopher S. Goldenstein, and Ronald K. Hanson., "A scanned-wavelength-modulation absorption-spectroscopy sensor for temperature and H₂O in low-pressure flames.", *Measurement Science and Technology*, **25**(11), 115501, (2014)
- [3] Sun, K., et al., "Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers.", *Measurement Science and Technology*, **24**(12), 125203, (2013)
- [4] Goldenstein, Christopher S., et al., "Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes.", *Applied optics*, **53**(3), 356-367, (2014)
- [5] Sur, Ritobrata, et al., "Scanned-wavelength-modulation-spectroscopy sensor for CO, CO₂, CH₄ and H₂O in a high-pressure engineering-scale transport-reactor coal gasifier.", *Fuel*, **150**, 102-111, (2015)
- [6] Wei, Min, et al., "Calibration-free wavelength modulation spectroscopy for gas concentration measurements using a quantum cascade laser.", *Applied Physics B*, **123**(5), 1-10, (2017)
- [7] Qu, Zhechao, et al., "Calibration-free scanned wavelength modulation spectroscopy-application to H₂O and temperature sensing in flames.", *Optics express*, **23**(12), 16492-16499, (2015)
- [8] Liu, J. T. C., J. B. Jeffries, and R. K. Hanson., "Wavelength modulation absorption spectroscopy with 2 f detection using multiplexed diode lasers for rapid temperature measurements in gaseous flows.", *Applied Physics B*, **78**(3), 503-511, (2004)
- [9] Liu, Jonathan TC, Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson., "Large-modulation-depth 2f spectroscopy with diode lasers for rapid temperature and species measurements in gases with blended and broadened spectra.", *Applied optics*, **43**(35), 6500-6509, (2004)
- [10] Li, Hejie, et al., "Extension of wavelength-modulation spectroscopy to large modulation depth for diode laser absorption measurements in high-pressure gases.", *Applied optics*, **45**(5), 1052-1061, (2006)