

Gas Phase Measurements

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

이 논문에서는 배기가스의 해석에 사용되는 기술들, 즉, NDIR 과 FTIR 과 같은 적외선 검출기 (infrared detector), 화학발광 검파기(chemiluminescence detector), 그리고 FID 또는 “fast FID”와 같은 화염 이온화 검출기(flame ionization detector), 그리고 상자성체법(paramagnetic method) 및 서로 다른 규제대상 배출가스의 분석에 사용되는 일부 측정방법들의 원리를 간략히 소개하고자 한다.

1. Techniques of Emission Analysis

배기가스 구성성분의 분석에 흔히 사용되는 몇가지 방법이 아래의 Table 1에 정리되어 있다. 이 모든 측정기술은 측정대상 가스의 물성치 및 그 특성을 근거로 하여 개발된 것이다. 일부 경우에 측정하려는 화학종(species)들은 분석기(analyzer)에서 화학반응을 일으키기도 하지만 이런 경우라도 각각의 수반되는 물성치(accompanying physical property)는 직접 측정된다. 가스의 농도는 장비에서 나오는 신호(instrument signal)를 미리 농도를 알고 있는 보정가스(calibration gas)를 이용하여 생성한 신호(signal)와 비교함으로써 계산할 수 있다.

아래의 Table 1에 소개된 측정기술(analytical technique)은 내연기관에서 배출되는 배기가스의 측정에 이미 도입이 되었거나 혹은 한창 개발이 진행되고 있는 것들이다. 이 방법들은 정확도가 상당히 높을 뿐만 아니라 가스들 사이의 상호간섭에 영향을 받지 않는다. 이 방법들의 대부분은 인증(certification) 및 유연성 시험(compliance testing) 등 여러 가지 배기규제(exhaust emission regulation)에서 그 사용법이 규정되어 있다.

Table 1 Techniques of Emission Analysis

Technique	Gas	Typical Range	90% Response Time
Non-dispersive infra-red (NDIR)	CO	0 ~ 3,000 ppm	2 ~ 5 s
	CO ₂	0 ~ 20 %	2 ~ 5 s
Chemiluminescence	NO _x	0 ~ 10,000 ppm	1.5 ~ 2 s
Flame ionization detector (FID)	Total HC	0 ~ 10,000 ppm	1 ~ 2 s
Fast FID	Total HC	0 ~ 2,000 ppm	1 ~ 2 ms

Fourier transform infra-red (FTIR)	NO _x , some HC, etc.	Various	5 ~ 15 s
Paramagnetic analyzer	O ₂	0 ~ 25 %	1 ~ 5 s

한편, 위의 Table 1에 나열된 방법 이외에, 여러 가스를 측정하기 위한 전기화학(electrochemical) 전해조(電解槽, cell; 전해액과 그 용기와 전극으로 이루어지는 전기분해장치, 譯註)이 개발되었다. 수많은 휴대용 분석기(portable analyzer)는 이러한 전기화학 센서(electrochemical sensor)를 이용한다. 이러한 타입의 장비(instrument)는 대기질(ambient air quality)의 평가를 위한 사업장의 건강 및 안전 측정(occupational health and safety practice)에 주로 사용된다. 휴대용 전기화학 전해조 배기가스 분석기(portable electrochemical cell exhaust gas analyzer)는 또한 실차조건(field condition)에서의 배출가스 측정에 이용되기도 한다. 하지만 전기화학 센서 장비(electrochemical sensor instrument)는 일반적으로 정확도가 떨어지기 때문에 대체로 배출물 규제 정규시험(regulated emission test procedure)에서는 그 사용이 허용되지 않는다. 다음은 이러한 전기화학 장비(electrochemical instrument)의 사용시 나타나는 측정오차(error)의 기본적인 원인 몇가지를 나타낸 것이다.

- 교차민감도(cross-sensitivity) : 전기화학 전해조(electrochemical cell)는 측정하려는 가스에 존재하는 다른 화합물에 민감하게 반응할 수가 있다. 예를 들어, CO 전해조(cell)의 NO에 대한 교차민감도(cross-sensitivity)는 전해조(cell)의 질(quality)에 따라 달라지기는 하지만 최고 30%가 되기도 한다.
- 전해조(cell)의 성능악화(deterioration) : 전기화학 전해조(electrochemical cell)의 수명(life span)은 일반적으로 1~2년으로서 종종 성능이 점차 감소하는 현상이 나타난다.
- 휴대용장비(portable instrument)의 단순한 표본검사 시스템(sampling system)은 측정가스의 온도 및 습도와 관련되어 있는 여러 가지 작동불량(error)을 일으킬 수가 있다. 만일 채집라인(sampling line)에 응축(condensation)이 발생하면 산성가스(acid gas)는 응축물(condensate)에 용해되어 기체상(gas phase)에서 사라진다.

한편, 응답(response)이 늦기 때문에, 현재의 배출물 분석 방법은 엔진의 실제 과도시험(transient testing)에는 그다지 적합하지 않다. 정상상태(steady-state)의 해석을 위한 분석기(analyzer)는 정확(accuracy)하고 민감도(sensitivity)가 좋고 또한 안정성(stability)을 가지고 있을 뿐만 아니라, 분석기의 응답시간(response time)이 느리고 성능이 저하되는(damped) 경향 또한 가지고 있다. 하지만 과도시험(transient work)에 사용되는 분석기는 가급적이면 수 ms 이내의 매우 짧은 시간에 응답을 해야만 한다. 한편, “fast FID HC 분석기(analyzer)”를 제외하고는, 현재까지 배출가스 검사에 사용될 수 있는 응답이 빠른 센서(fast response sensor)는 없는 실정이다. 과도시험(transient testing)에서 나타나는 또 다른 문제는, 엔진의 하류(downstream)에 있는 배기가스 채집점(sampling point)과 같은 위치 문제(positioning)에 의한 시간/거리지연(time/distance lag)을 들 수 있다. 따라서, 채집지연(sampling delay) 및 장비의 응답특성(response characteristics) 모두를 고려하여 장비로부터 나오는 실제 신호(true signal)의 재구축(reconstructing)을 위한 수학적 방법(mathematical technique)이 적용되고 있다.

1.1 Non-Dispersive Infra-Red

NDIR 분석기(non-dispersive infra-red analyzer)는 어떤 가스가 좁은 범위의 파장(wavelength)을 선택적으로 흡수(selectively absorbing)하는 성질을 이용한다. CO, NO, NO₂, 그리고 SO₂ 등과 같이 최소한 두개의 서로 다른 원자(atom)로 구성된 분자들은 빛에너지(light energy)를 열(heat)의 형태로 감지되는 진동/회전에너지(vibration/rotation energy)로 변환시킴으로서 적외선 열복사(infrared radiation)를 흡수하려는 성질을 가지고 있다. NDIR 장비는, 단색분광기(單色分光機, monochromator, 즉, prism 또는 grating)처럼 빛을 분리하는 것이 아니라 임의의 파장(given wavelength) 범위에 걸쳐서 그 빛 전체를 흡수(total absorption)하여 계측에 이용한다. 여기서 사용되는 파장구간(spectral range)은 0.75 ~ 30 μm 로서 근적외선(near infrared)과 중적외선(middle infrared)에 속한다.

여러 가지 이용가능한 NDIR 장비 중의 한가지 예가 아래의 Figure 1에 도시되어 있다. 적외선발생기(infrared emitter, E)는 넓은 파장 범위에서 흑체발광기(black body radiator)로 작동하는 가열 필라멘트(heated filament)이다. 검출기(detection receiver, D)는 분석대상 혼합가스(gas mixture)에서 측정하려는 특정 가스와 동일한 가스로 채워져 있는 기체덩어리(gas volume)이다. 따라서 검출기(receiver)는 흡수범위(absorption range)가 서로 겹치지 않는 한 다른 화합물(chemical)에 민감하게 반응하지 않는다. 한편, 대부분의 장비는 아래의 Figure 1에 나와 있는 것처럼 동일한 2개의 적외선 광원(infrared source)에서 발생되는 2원광선(twin beam)을 사용하고 있다. 적외선 입사 광선(incident infrared beam)은 회전초퍼(rotating chopper, M)에 의해 변조(modulate)가 이루어진다.

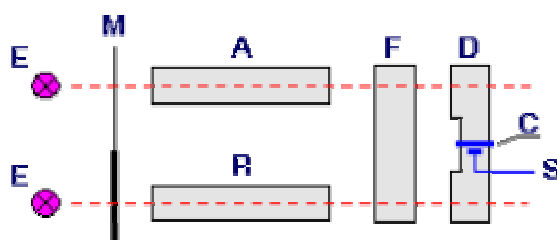


Figure 1. NDIR Analyzer

하나의 광선(beam)은 분석대상 가스가 채워져 있는 흡수전해조(absorption cell, A)를 통과하고, 다른 광선(beam)은 질소(nitrogen, N₂)와 같은 불활성가스(inert gas)가 채워져 있는 기준전해조(reference cell, R)를 통과하도록 설계되어 있다. 이러한 두 개의 광선은 이후 보상전해조(compensation cell, F)를 통과하고 나서 순수상태(pure state)의 해석대상 가스가 채워져 있는 두 개의 용기(chamber, D)를 통과한다. 한편, 용기(chamber)에는 미분센서(differential sensor)가 장착되어 있는데, 이 센서는 축전기 판(plate of a capacitor) 사이를 움직이는 격막(diaphragm, C)에 의해 서로 똑같이 분리되어 있는 용기(chamber)로 구성되어 있는 “Golay 압력센서(pressure sensor)”이다. 따라서, 하나의 광선(beam)이 통과하는 경로에만 해석대상 가스가 있기 때문에 각각의 용기(chamber)에서 받아들이는 열량(heat)의 차이가 나고 결국 격막(diaphragm) 한쪽의 압력이 증가한다. 압력은 약 10 Hz의 주파수로 회전하는 회전초퍼(rotating chopper, M)에 의해 변조된다. 전해조(cell)에서 나오는 출력신호(output signal, S)는 시스템 용량(capacitance)의 변화(variation)를 나타낸다. 한편, 일부 장비에서는 주

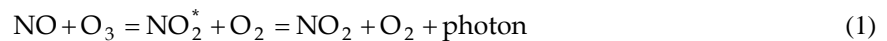
위의 온도구배(temperature gradient)를 보상하기 위하여 두 개의 검출기(detector chamber)는 모세관(capillary)으로 서로 연결되어 있다.

NDIR 은 압력에 민감하기 때문에 장비를 보정(calibration)하거나 장비를 이용하여 분석할 때 압력을 일정하게 유지해야 한다. 이 장비는 또한 수증기(water vapor)에도 민감하다. 또한, IR 분석기(analyzer)에 사용되는 알칼토 할로젠 유리(alkaline earth halogenide window)와 같은 금속의 경우에도 수증기(water)에 민감하다. 따라서 IR 분석기(analyzer)에 사용되는 가스건본(sample gas)는 냉각 건조(cold and dry)시켜야 한다.

NDIR 분석기(analyzer)는 CO, CO₂, CH₄, NO, N₂O, SO₂, HCl, 그리고 탄화수소 등을 측정하는데 사용될 수 있다. 이 장비는 주로 디젤 및 승용차의 배기분석에서 CO와 CO₂의 분석에 주로 사용되고 있다.

1.2 Chemiluminescence Analyzer

화학발광 분석기(chemiluminescence analyzer)는 다음과 같은 산화질소(nitric oxide, NO)와 오존(ozone, O₃)의 화학반응을 이용한다. 즉,



오존(ozone, O₃)은 산소(oxygen, O₂)의 고전압 방전(high-voltage discharge)을 이용하여 만들어진다. 여기된 이산화질소 분자(excited NO₂ molecule)는 즉시(spontaneously) 기저상태(normal state)로 되돌아가는데, 이 변위과정(transition)에서 0.6 ~ 3 μm 밴드(band)의 광자방출(photon emission)과 함께 적광(red light)이 동시에 방사된다. 이러한 광선(light emission)은 CO, SO₂, 그리고 불포화 탄화수소(unsaturated hydrocarbon)와 같은 가스와의 간섭(interference)을 제거하기 위하여 여과된 후 광증폭기(photo multiplier)에서 측정된다. 광증폭기(photo multiplier)에서 측정되는 신호는 샘플(sample)에 존재하는 NO의 농도에 비례한다.

“Total NO_x” 또한 같은 장비에서 측정될 수 있다. 샘플가스(gas sample)는, 고온(elevated temperature)에서 이산화질소(NO₂)가 산화질소(NO)와 산소(O₂)로 분해되는 스테인레스강(stainless steel) 또는 몰리브덴(molybdenum, Mo) 노(爐, furnace)를 통과한다. NO₂의 농도는 “Total NO_x”와 NO의 차이(difference)를 이용하여 계산할 수 있다.

1.3 Flame Ionization Detector

화염이온화 검출기(flame ionization detector, FID)는 비이온화 수소화염(non-ionized hydrogen flame)에서 탄화수소가 연소되는 동안 자유전자(free electron)와 양이온(positive ion)의 생성을 이용한다. 약 10 pA 정도의 전류(current)는 버너(burner)와 100 ~ 300 V로 승압된 전극(電極, electrode) 사이에서 생성된다. 이러한 전류(current)는 화염을 지나가는 탄소원자(carbon atom) 개수의 함수이다.

FID 분석기(analyzer)에서 측정되는 “탄화수소류(hydrocarbons)”에는 탄소(carbon)를 함유하는 모든 화합물이 포함된다. 측정결과는 일반적으로 프로판(propane) 또는 헥산(hexane)과 같은 지

방향족 탄화수소(aliphatic hydrocarbon) 기준치(reference)와 비교하여 측정이 이루어지는 탄소의 100 만분의 1 체적(ppm by volume of carbon), 즉, ppm C 또는 ppm C1 으로 표현된다. 여기에서 “ppm C1”은 실제 체적단위(volumetric unit)가 아닐 뿐만 아니라 샘플(sample)에 있는 탄화수소의 실제 체적농도(volumetric concentration)와도 전혀 관련이 없다. 이 단위는 오히려 분석대상 가스에 존재하는 탄소원자(carbon atom)의 양에 대응하는 관습적인 단위(customary unit)이다. 유기질 화합물(organic compound)에 대한 FID의 응답(response)은, 특정 분자에 따라 달라지기는 하지만, 실제의 농도와 차이가 발생할 수 있다. 특히, 알코올(alcohols), 알데히드(aldehydes), 케톤(ketones), 질소화합물(nitro-compound) 또는 에테르(ethers)와 같은 함산소 화합물(oxygenated compound)의 경우에 이러한 현상이 두드러지게 나타난다.

FID 장비에서 화염은 일반적으로 40% H₂/60% He 혼합기(mixture)와 공기를 연소시킴으로써 발생시킨다. 한편, FID 분석기(analyzer)는 샘플(sample)에 존재하는 산소(oxygen)의 영향을 받는다. 이러한 영향을 최소화시키기 위하여 측정대상 가스의 O₂ 함유량과 유사한 영점기준가스(zero and reference gas)를 사용한다. FID 장비는 분석대상 가스에 존재하는 수증기(water vapor)의 영향을 받지 않는다.

1.4 Fast FID

“Fast FID”는 전술한 장비를 소형화하여 개발한 것으로서 응답시간(response time)이 밀리세컨드(millisecond, ms) 단위로 매우 짧기 때문에 실린더 내부(in-cylinder) 그리고 배기매니폴드(exhaust manifold)의 측정 뿐만 아니라 실제 과도시험(transient testing)에 사용될 수 있다.

1.5 Fourier Transform Infra-Red

FTIR (Fourier transform infra-red) 분석기(analyzer)는 광학경로(optical path)를 변경시켜 두 개의 IR 광선(beam)에 의한 간섭무늬(interferogram)를 생성시킨다. 이 두 개의 광선(beam)은 동일한 광원(source)에서 나온다. 이 중에서 광선(beam) 하나는 고정거울(fixed mirror)에서 반사되고 나머지 하나는 진동거울(vibration mirror)에서 반사된다. 광학경로(optical path)의 차이는 진동거울(vibration mirror)의 진폭(amplitude)에 의해 유발된다. 광선(beam)이 재결합할 때 광원(source radiation)의 스펙트럼 분포(spectral distribution)에 대한 모든 정보가 포함되어 있는 간섭줄무늬(interference fringes, i.e. interferogram)가 생성된다. 이러한 복사광(radiation)이 가스 혼합기(gas mixture)에 보내지면 다른 가스의 흡수 스펙트럼(absorption spectra)에 해당하는 스펙트럼 성분들(spectral components)이 흡수된다. 빛의 강도(light intensity)는 화학물질(chemical)의 존재로 인하여 점점 감쇄된다. 한편, 광학경로(optical path)의 함수로 주어지는 복사강도의 분포(intensity distribution)로부터 파장(wavelength)의 함수인 복사강도의 분포(intensity distribution)를 얻기 위하여 컴퓨터에서 수학적 Fourier 변환(transformation)을 수행하여 측정결과를 얻는다. 특정 가스의 농도는 IR 흡수 스펙트럼(absorption spectrum)을 기초로 한 복사강도의 분포(intensity distribution)로부터 구할 수 있다. 한편, FTIR 장비에서 서로 다른 화학물질(chemical)의 농도분포는 동시에 그리고 선택적으로(simultaneously and selectively) 구할 수도 있다.

비록 FTIR 장비의 응답시간(response time)은 다소 늦지만(약 5 s 이상), 실제의 측정사이클은 1 s 보다 작으므로 실시간(real-time) 측정이 가능하다. 이 방법은 특히 NO, NO₂, CO, CO₂, 짧은 고리(short chain)의 알코올류(alcohols), 탄화수소류(hydrocarbons), 그리고 알데히드류(aldehydes)(즉, 메탄올, 에탄올, 그리고 포름알데히드), 그리고 여러 가지의 다른 화합물(compound)의 분석에 유용하게 사용된다. 하지만 FTIR 은 디젤의 배기가스에 일반적으로 존재하는 긴고리(longer chain)의 HCs의 측정에는 적합하지 않다.

1.6 Magnetic Methods

산소(oxygen)와 질소산화물(nitrogen oxides)과 같은 일부 가스는 상자성체 물성 특성(paramagnetic property)을 나타낸다. 만일 상자성체 가스(paramagnetic gas)가 비균일 자기장(heterogeneous magnetic field)에 노출되면 자기장의 세기가 커지는 방향을 향하는 힘을 받는다. 이 자기력(magnetic force)은 수많은 방법으로 측정이 가능한데, 이것이 상자성체 가스분석기(paramagnetic gas analyzer)의 기본원리이다. 실제, 상자성체 분석기(paramagnetic analyzer)는 디젤 또는 승용차 배기가스에 존재하는 산소(oxygen)의 농도를 측정할 때 사용된다.

2. Analysis of Exhaust Pollutants

2.1 Carbon Monoxide and Carbon Dioxide

CO와 CO₂는 주로 NDIR로 측정한다. 측정의 정확도는 본질적으로 장비보정(calibration)의 지배를 받는다. 분석대상 가스는 냉각 건조(cooled and dried)된다. NDIR 분석기(analyzer)에서 나온 결과는 비교적 매우 양호하다고 알려져 있다.

2.2 Hydrocarbons

THC (total hydrocarbon)은 FID 법으로 측정한다. 특히 디젤 배기가스 측정의 경우 응축(condensation) 및 중(重)탄화수소(heavier hydrocarbon)의 손실을 피하기 위하여 가열된(heated) FID를 사용해야 한다. 한편 NMHC (non-methane hydrocarbons)은 색층분석(chromatographic separation) 및 THC에서 메탄(methane)을 차감함으로써 측정될 수 있다.

NDIR 분석기(analyzer)는 이전부터 배기가스의 탄화수소(hydrocarbons)의 측정에 이용되어 왔다. 하지만 최근에는 결과의 정확도가 떨어지기 때문에 점점 그 사용이 줄어들고 있다. NDIR 분석기(analyzer)는 서로 다른 탄화수소(hydrocarbon species)마다 서로 다른 응답특성(response)을 보인다. 아래의 Table 2는 여러 탄화수소(hydrocarbons)에 대한 NDIR과 FID의 평균응답(average response)을 보여주고 있다. (Dobson, 1966) 두 가지의 장비 모두 “n-hexane”으로 보정되었다. 여기에서, 모든 종류의 불포화 탄화수소(unsaturated hydrocarbons)의 경우에 있어서 NDIR 응답(response)이 너무 느림을 알 수 있다.

Table 2 Relative Response of NDIR and FID analyzers

Hydrocarbon	NDIR	FID	Hydrocarbon	NDIR	FID
Paraffins			Olefins		
Methane	30	110	Ethylene	9	100
Ethane	100	102	Propylene	31	100
Propane	103	100	1-butene	53	-
i-butane	106	100	1-pentene	57	-
i-pentane	99	100	1-hexene	61	-
n-pentane	104	102	Acetylenics		
n-hexane	100	100	Acetylene	1	99
n-heptane	97	101	Methylacetylene	16	99
Aromatics			Ethylacetylene	32	99
Benzene	2	98			
Toluene	13	98			

2.3 Nitrogen Oxides

질소산화물(nitrogen oxides, NO_x)은 화학발광법(chemiluminescence method)을 이용하여 측정한다. 표준 화학발광 장비(standard chemiluminescence instrument)에는 응축(condensation)과 이에 따른 응축물(condensate) 내의 NO_2 의 용해(dissolving)를 방지하기 위하여 냉각 건조(cold and dry)된 샘플을 사용해야 한다. 하지만 가열(heated version)된 화학발광 분석기(chemiluminescence analyzer)의 경우 뜨겁고 축축한(hot and wet) 샘플이 사용된다. 이러한 분석에서 측정되는 가스는 NO 이다. 한편, 대부분의 분석기(analyzer)에는 NO_2 를 감소시키기 위한 노(爐, furnace)가 표준으로 장착되어 있는데, 여기에서 “total NO_x ”가 측정된다. NO_2 의 농도는 NO_x 와 NO 의 차이(difference)에서 계산된다.

FTIR 분광학(分光學, spectroscopy)의 경우 NO_x 의 측정 정확도는 매우 높다. 이 장비는 NO 와 NO_2 를 직접 그리고 동시에 측정한다. 여기에서 “total NO_x ”는 NO 와 NO_2 의 합으로 계산된다.

참 고 문 헌

1. Beaumont, A. J., et al., 1990, “Signal Reconstruction Techniques for Improved Measurement of Transient Emissions,” SAE 900233.
2. Dobson, J. G., et al., 1966, “Anwendung von FID Detektoren fuer die Analyse kontinuierlicher Prozesse,” Archiv fuer Technisches Messen, 361, R25-R44.