

The study of quantitative analysis for noxious gases of plastic materials by remote sensing open path FT-IR spectrometer

Nam Wook Cho[★], Won Bo Cho¹ and Hyo Jin Kim¹

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

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

(Received April 3, 2012; Revised August 3, 2012; Accepted August 3, 2012)

원격 측정용 개방 경로형 FT-IR spectrometer를 사용하여 플라스틱 재료의 유해 가스 정량 분석에 관한 연구

조남욱[★] · 조원보¹ · 김효진¹

한국건설기술연구원, ¹동덕여자대학교 약학과

(2012. 4. 3. 접수, 2012. 8. 3. 수정, 2012. 8. 3. 승인)

Abstract: It is to use many plastic materials as living essential goods. But when the fire is happened, owing to noxious gases, many men should be injured. Therefore as the noxious gases are measured by open path FT-IR spectrometer as remote monitoring, the damage of men could be minimized. Such this system consists of a Fourier transform spectrometer and infrared lamp fitted to long length. The study was to do the quantitative analysis on CO, NO₂, HCl, HF gas by remote monitoring open path FT-IR spectrometer. And the method of it should use MLR (multiple linearity regression) method. As result, It was confirmed to be more than 0.95 as R² of MLR. And then Urethane and PVC of plastic materials selected was burned, the concentration of polluted gases were measured by remote monitoring method.

요 약: 플라스틱 재료를 생활 필수품 등 많이 사용하는 재료이지만 화재가 발생할 경우에는 유해 가스가 발생하면서 많은 인명 사고가 발생 한다. 이러한 화재 발생 할 때 나오는 가스 물질을 원격 모니터링이 가능한 open path FT-IR spectrometer로 측정함으로써 해서 유해 가스의 농도를 실시간으로 처리하여 인명 피해를 최소화 할 수 있을 것이다. 원격 모니터링이 가능한 open path FT-IR spectrometer는 원거리 측정이 가능한 푸리에 변환을 사용한 spectrometer와 원거리용 적외선 광원으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 원격 모니터링 open path FT-IR spectrometer를 사용하여 CO, NO₂, HCl, HF에 대한 정량 분석을 실시하였으며, 정량 분석 방법으로는 다중 회귀 곡선(MLR, multiple linearity regression)을 사용하였으며, 정량 분석 결과 결정 계수(R²)가 0.95이상의 선형성이 확인 되었다. 그리고 플라스틱 재료 중 Urethane과 PVC를 사용하여 연소 시킨 후 원거리 원격으로 예측을 실시하여 원거리를 통해서 각 가스의 오염 물질에 대한 농도를 측정하였다.

Key words: open path FT-IR spectrometer, remote monitoring, MLR method

★ Corresponding author

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

E-mail : chowonbo@naver.com

www.kci.go.kr

1. 서 론

오늘날 플라스틱 제품은 널리 사용되는 재료 중 하나이다. 특히 이 플라스틱 제품은 각종 식자재 및 그릇 등 생활 제품과 그리고 건물 내에 많은 부분이 플라스틱류로 구성되어 있다. 이러한 플라스틱에 일단 화재가 발생할 경우에는 많은 유독 가스에 의하여 인명을 손실 되고 있다. 플라스틱에서 배출 되는 유해 가스는 주로 CO, NO₂, HCl, HF 등인데, 이 가스 들은 인체에 치명적인 영향을 주게 된다. 이러한 유해 가스를 분석하기 위하여 중적외선 분광 분석법으로 측정하게 된다. 중적외선 분광 분석법은 주로 분자의 진동 및 회전 운동을 통해서 정성 및 정량 분석에 사용된다.^{1,2} 이 방법을 통해서 분석하는데, 유해 가스를 시료 병에 채취하여 연구실 및 실험실에 있는 중적외선 분광 분석기를 사용하여 측정하는 방법이 일반적인 측정 방법이다. 이 방법의 경우에는 화재 현장에서 직접 측정하지 아니 하기 때문에 화재 현장에서 정확한 측정이 불가능 하다. 그래서 화재 현장에서 직접 측정하여 유해 가스 농도를 측정하는 기술이 필요하다. 화재 현장에서 직접 측정하기 위하여 본 연구에서는 가스를 직접 측정 할 수 있는 개방 경로(Open path) 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)를 사용하였다.³ 이 측정 방법은 기존의 연구실에 사용하는 푸리에 변환 적외선 분광기에 비해서 측정 경로를 개방형으로 하기 위하여 푸리에 변환 분광기 전면에 긴 경로를 측정하기 위한 대구경 렌즈가 부착되어 있어 경로를 측정할 수 있도록 하였다.^{4,5} 이 방법은 1990년대부터 개발 되어서 현재는 연소 가스 중 화산 활동 측정 등에 주로 사용되고 있으며, 차량에 부착되어 측정한 장치가 개발 되었을 뿐만 아니라, 헬기 콕피 및 비행기에 장착되어 넓은 영역을 실시간 감시 하는 장비가 사용되고 있다.^{6,7} 이러한 실시간 감시 장비인 개방 경로 푸리에 변환 적외선 분광기를 사용하여 플라스틱 중 PVC, Urethane을 연소 시키면서 연소 할 때 발생하는 유해 가스인 CO, NO₂, HCl, HF를 측정하여 정량 분석을 하였다.

2. 실 험

2.1. 표준 시료

표준 시료로 연소 가스 정량을 위하여 표준 가스 10리터(Liter)내 10 ppm부터 1,500 ppm이 함유된 CO/N₂, NO/N₂, NH₃/N₂, HF/N₂를 사용하여 정량 분석을 한다. 이 표준 가스를 사용하여 분석 한 후 건축물에

서 가장 많이 사용되는 Urethane과 PVC 재료를 사용하여 연소를 시킨 후 연소가스 중 5가지 유해가스에 대한 정량 분석을 하였다.

2.2. 측정 방법

본 연구에서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 개방 경로형 푸리에 변환 적외선 분광 분석 장치를 사용하여 분석 하게 되는데, 개방 경로형 푸리에 변환 적외선 분광 분석 장치(AM system, MIDAC, USA)는 정밀도와 재현성이 높은 푸리에 변환 간섭계와 개방 경로에 측정 할 수 있는 대구경 측정렌즈(ZnSe lens)를 구성되어 있으며, 적외선 광원은 원거리 측정이 가능 하도록 적외선 램프와 집속 반사경으로 적외선에 전달을 위하여 표면에는 금으로 전체 반사경을 코팅하였다. 그리고 적외선 분광 장치에 있는 광원과 분광 분석기를 경로 개방을 위하여 분리형으로 구성되어 있다. 그래서 두 구성 품 사이에 경로를 모두 측정하도록 하였다. Fig. 2는 개방 경로형에서 측정 할 때 표준 가스를 측정할 수 있는 가스 흐름 셀로써 표준 가스를 측정 흐름셀을 통해서 가스를 흘린 후 측정하여 정량 분석에 필요한 회귀 곡선을 만들 게 된다. 이 가스 흐름 셀 양 단에는 측정 창이 있어 그 사이로 적외선 광원이 주사 되어 개방 경로형 FT-IR로 측정되도록 하였다. 가스 흐름 셀의 몸체는 알루미늄으로 제작하였으며, 측정 창은 ZnSe의 재질을 사용하였으며, 가스를 주입하고 배출 하게 하기 위하여 가스 흐름 셀의 주위에 입력 포트와 출력 포트를 만들어서 이 부분을 입출력 하도록 하였다.

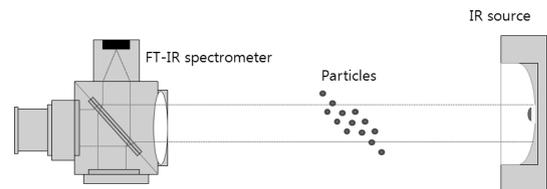


Fig. 1. Schematic diagram of open-path FT-IR spectrometer.

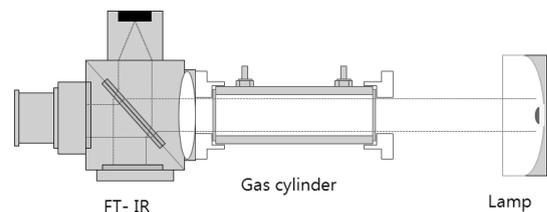


Fig. 2. Schematic diagram of open-path FT-IR spectrometer with flow cell.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준 가스와 개방 경로형 FT-IR을 사용한 정량 분석

Fig. 3은 표준 가스인 CO에 대한 개방 경로형 FT-IR의 흡수 스펙트럼이다. 대표적으로 예로써 표준 가스 CO의 흡수 스펙트럼은 적외선 광원과 개방 경로형 FT-IR사이의 30 meter 거리에서 측정 한 결과로써 30 meter에서 측정하기 때문에 그 사이에 대기 중 주요 성분인 수분과 CO₂에 의한 바탕선 영향을 최소화 하기 위하여 기준 스펙트럼을 측정할 때 대기 상태에서 측정하여 대기를 보정한다. 이러한 보정방법에 의하여 CO흡수 스펙트럼을 사용하여 정량 분석이 가능 하게 된다. 그리고 정량 분석을 하기 위하여 대기 중 에 영향을 주는 대역을 제외하여 측정함으로써 정확한 정량 분석이 가능 하도록 하였다. CO는 대기 중

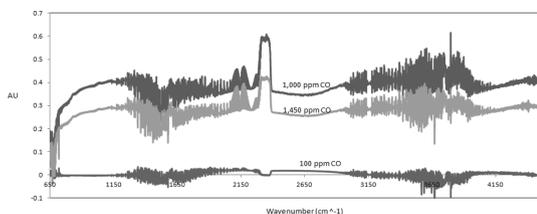


Fig. 3. Spectra of standard CO sample by open-path FT-IR spectrometer.

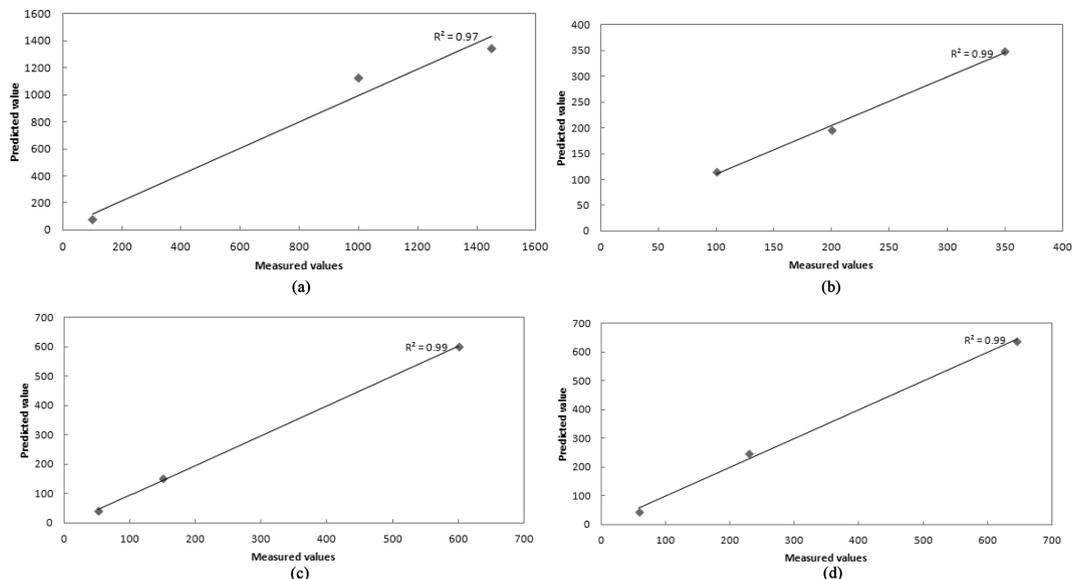


Fig. 4. Calibration curve of CO, NO₂, HCl, HF gas. (a) CO calibration curve (b) NO₂ calibration curve (c) HCl calibration curve (d) HF calibration curve

Table 1. The spectral ranges of CO, NO₂, HCl, HF gas

Constituents	Wavenumber (cm ⁻¹)
CO (g)	2108.5~2180.1 cm ⁻¹
NO ₂ (g)	1561.5~1659.9 cm ⁻¹
HCl (g)	3996.5~4142.1 cm ⁻¹
HF (g)	2700.1~3013.9 cm ⁻¹

CO₂ 근처에서 확인이 되는데, 이 흡수 스펙트럼의 파수 대역은 2,108부터 2,180 cm⁻¹까지의 대역으로써 CO가 측정 되는 것을 확인 할 수 있다. Table 1은 CO, NO₂, HCl, HF의 각각 흡수 스펙트럼 파수 대역으로써 각각 다른 파수 대역에 나오는 것으로 확인 할 수 있었다. 4가지 유해 가스들에 대한 파수는 각각 다른 파수 대역에서 확인되어 정성적으로 확인 가능 할 뿐만 아니라, 정량 분석에 있어서도 서로가 간섭되는 부분이 없어 정확한 정량 분석이 할 수 있었다.

3.2. 다중 회귀 곡선을 이용한 표준 가스의 정량 분석

위의 특징을 가진 4가지 유해 가스에 대한 정량 분석을 하기 위하여 각 유해 가스에 대한 표준 가스를 사용하여 농도별로 30 meter에서 측정하였다. 그리고 이 측정 한 흡수 스펙트럼 대역 전체를 선택하여 농도와의 상관 관계를 확인 하였는데, 흡수 스펙트럼 대역

은 Table 1에서 나온 각각의 유해 가스의 흡수 스펙트럼 대역 전체를 선택 하였다. 그리고 정량 분석을 위하여 통계처리 소프트웨어를 사용하였는데, 통계 처리 소프트웨어는 Unscramber (Camo, USA)를 사용하였는데, 이 통계 처리 기법에는 다중 회귀 곡선의 정량 분석 모델 평가를 위하여 Cross-validation 방법을 사용하였다.⁸ 각각의 흡수 스펙트럼 대역 범위에서 정량 분석을 하기 위하여 다중 회귀곡선(multiple linearity regression, MLR)을 사용하여 정량 분석을 하였다.⁹ 다중 회귀 곡선을 하는 이유는 가스 흡수 스펙트럼의 경우에는 특정 파수 대역 한 부분이 아니라 여러 파수 대역에 걸쳐서 나오기 때문에 여러 파수 대역을 모두 선택하여 정량 분석을 하였다. 그리고 이 4가지 유해 가스들을 각각의 대역에서 농도별로 정량 분석한 결과를 Fig. 4와 같은 결과로 확인 되었다. Fig. 4에서 보면 CO의 경우에는 10, 1,000, 1,450 ppm 세 가지의 농도에 따른 정량 분석을 하였으며, NO₂는 100, 200, 300 그리고 HCl은 51.5, 100, 601 ppm을 마지막으로 HF의 경우에는 58, 229, 646 ppm을 가지고 정량 분석을 하였다. 4가지 모두 회귀 곡선에 대한 확인 한 결과 CO를 제외한 결정 계수 (R²)이 0.99이상으로 확인 되었다. CO가 0.97로써 CO의 경우에는 CO₂ 흡수 스펙트럼 파수 대역이 근처에서 측정되기 때문에 보정을 하더라도 어느 정도 간섭이 받기 때문에 다른 유해 가스보다 선형성이 상대적으로 감소된 것으로 확인 할 수 있었다.

3.3. Urethane과 PVC에 대한 유해 가스 분석

Urethane과 PVC 시료를 연소하면서 측정하기 위하여 적외선 광원과 개방 경로형 FT-IR 사이에 시료를 둔 상태에서 연소를 시킨다. 연소 시키는 시간은 5분 동안 측정하는 데 연소 측정할 때 측정 한 후 연소 중간에 측정 한 후 마지막으로 10분정도 연소가 완료 될 때 측정한다. 이 3가지 측정 시점에 따른 결과로써, Fig. 5는 Urethane을 연소 시 측정된 흡수 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 연소 전과 연소 중간 그리고 연소 끝나는 시점에서 측정하였다. 측정 결과를 보면, 3,989부터 3,473 cm⁻¹에서 OH band에 대한 흡수 스펙트럼으로 대기 중 수분에 대한 스펙트럼이다. 그리고 2,390부터 2,283 cm⁻¹에서는 CO₂ band로써 또한 대기 중 존재하는 CO₂에 대한 흡수 스펙트럼이다. 이 CO₂는 연소 하면서 더 흡광도가 높게 나오는 데, 이는 연소되면서 일부는 완전 연소가 되어 CO₂가 나오기 때문이다. 그리고 일부는 불완전 연소를 하게 되는데 이때 나오는 연소 가스는 CO로써 연소 중에는 두 가스 모두 나오는 것으로 확인 되었다. 이러한 연소 특징을 가진 Urethane 연소 중 4종의 유해 가스를 분석하였는데 초기에는 CO는 50 ppm과 HCl이 101 ppm 그리고 HF 14 ppm이 나와서 연소 초기부터 유해 가스가 상당히 배출 되었다가, 연소 중간에 가서는 CO가 260 ppm 그리고 HCl은 236 ppm 정도로 계속 상승 하였다. 연소 후반에는 CO와 HCl 가스 농도가 급격히 감소되었지만 그때까지 신호가 작은 NO₂가 연소 후반

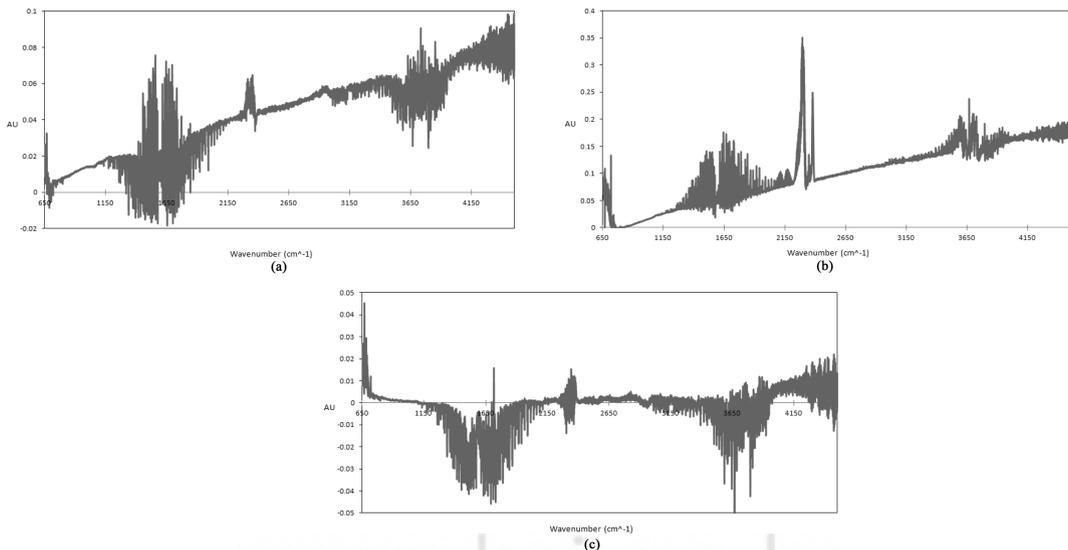


Fig. 5. Absorbance spectra of Urethane. (a) Start of combustion (b) Middle of combustion (c) End of combustion

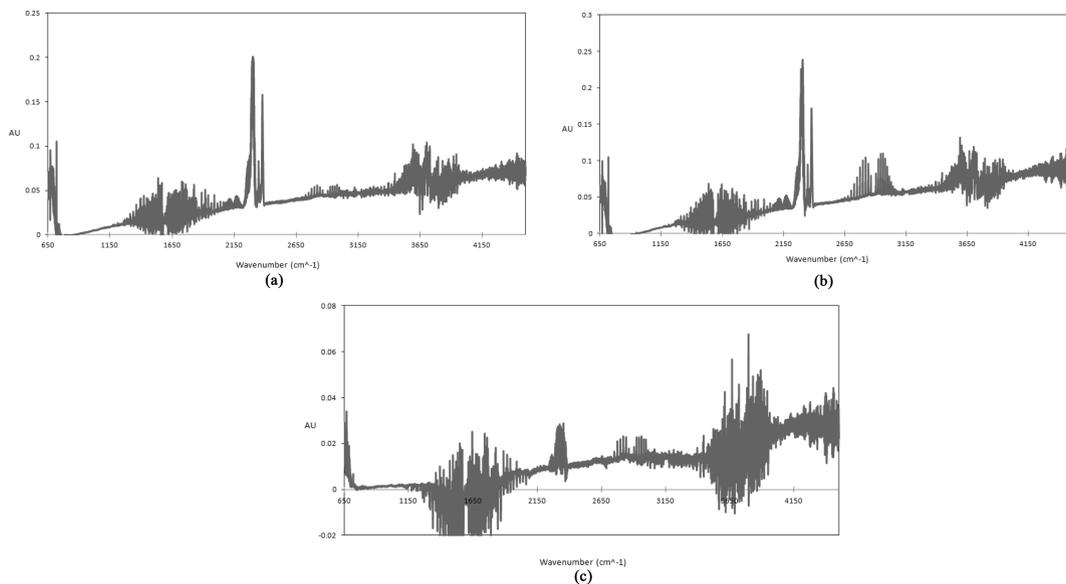


Fig. 6. Absorbance spectra of PVC. (a) Start of combustion (b) Middle of combustion (c) End of combustion.

에 5 ppm으로 측정된 것을 볼 수 있었다. HF는 초기에 측정되었다가 중간부터는 측정되지 아니한 특징이 있지만, Urethane의 경우에는 연소 끝까지 유해 가스를 지속적으로 배출되는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 PVC의 경우에는 Fig. 6에서 보는 것 같은 연소 흡수 스펙트럼이 측정되었다. 전체적인 경향에서 보면 Fig. 5에서와 마찬가지로 동일한 파수 대역에서 대기 중 OH와 CO₂가 확인 되었지만 Urethane과 PVC는 약간 다른 경향을 확인 할 수 있는데, CO는 연소 초기에 77 ppm으로 유사하게 나왔지만, 연소 중간에는 127 ppm으로 Urethane에 비해서는 상대적으로 작은 농도를 측정되었으며, HCl의 경우에는 연소 초기 191 ppm이었으며, 중간에는 628 ppm이나 측정되었다. PVC는 Urethane에 비해서 많은 HCl이 배출하는 것으로 확인되었다. 하지만 HF와 NO₂가 거의 측정되지 아니 한 것으로 확인되었다. 이 결과를 보면 PVC는 HCl이 높은 농도로 나와서 매우 치명적이고, Urethane의 경우에는 HF, HCl, CO, NO₂가 지속적으로 배출되는 특징을 가지고 있지만 플라스틱 류에 유해 가스를 공통적으로 매우 높은 농도가 배출되는 것으로 확인 되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 개방 경로형 FT-IR spectrometer를

사용하여 플라스틱을 연소 발생시켜서 유해 가스 중 4종에 대한 가스를 분석하였다. 기존의 샘플링 방법과 달리 현장에서 분석이 가능하도록 하였다. 현장에서 분석이 가능 할 수 있도록 표준 가스와 표준 가스를 흐름 셀에 주입 한 후 30 meter에서 4종 가스를 정량 분석하고 난 다음 동일 거리에서 플라스틱 종류 중에서 Urethane과 PVC를 연소 시키면서 4종 가스의 농도를 분석하였다. 이러한 결과를 토대로 원거리 현장에서 유해 가스의 종류 및 농도를 직접 측정이 할 수 있어 인명 피해를 최소화 할 수 있는 분석 기술을 구축할 수 있을 것 보여 진다.

참고문헌

1. W. Lindberg, J. A. Persson and S. Wold, *Anal. Chem.*, **55**, 643-647 (1983).
2. W. F. Herget and J. D. Brasher, *Opt. Eng.*, **19**, 508-514 (1980).
3. S. N. Williams, S. J. Schaefer, V. M. L. Calvache and D. Lopez, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **56**, 1765-1770 (1992).
4. E. L. Dreaniak and G. D. Boreman, *Infrared Detectors and Systems*, John Wiley & Sons (1996).
5. A. Hadni, *Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared*, Pergamon (1967).

6. P. M. McCormick, L. W. Thomason and C. R. Trepte, *Nature*, **373**, 399-404 (1995).
7. P. W. Francis, C. Chaffin, A. J. H. Maciejewski and C. M. M. Oppenheimer, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 249-252 (1996).
8. H. Martens and T. Naes, '*Multivariate Calibration (2nd edn), Vol. 1. Wiley*', Chichester (1989).
9. A. Savitsky and M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, **36**, 1627-1639 (1964).