PA12) 레이저 유도 형광법 을 이용한 대류권 HOx(OH, HO_2) 라디칼 분석 기술 개발

Measurement of Tropospheric HOx(OH, HO_2) Radicals Radicals by Laser-Induced Fluorescence Technique

민 경 은 · 이호재[1] · 박종호[1] 최 종 호[1] · 이 미 혜
고려대학교 지구환경과학과, [1]고려대학교 화학과

1. 서 론

대기 중에서 HOx(OH, HO_2) 라디칼은 가장 중요한 산화제로서 광화학 반응의 핵심적 역할을 한다. 이러한 OH 라디칼의 정확한 농도를 측정하기 위한 여러 가지 시도가 있었으나, 그 존재량이 적고 수명이 짧기 때문에 측정에 많은 어려움이 있다. 간접적인 측정에 근거한 모델링과 계산적인 이론 값에 의하면 대류권에서의 전 지구적 평균 OH 라디칼의 농도는 대략 10^6molecules cm^{-3}이고, HO_2 라디칼의 농도는 10^8molecules cm^{-3} 정도로 추정된다.

이러한 OH 라디칼을 측정하기 위한 방법은 분광학적인 방법과 비분광학 적인 방법으로 크게 나뉜다. 비분광학적인 방법에는 chemical ionisation mass spectrometry, radiocarbon oxidation, wet chemical detection의 방법 등이 있으며, 분광학적인 방법으로는 long-path absorption method와 laser-induced fluorescence method(이하 LIF)가 있다. 이들 측정 방법간 비교를 위해 여러 field campaign이 있었다. 이들을 통해 LIF 방법이 OH 라디칼을 직접적으로 측정할 수 있고, 항공관측에도 활용될 수 있는 가장 촉망되는 기술로 인정되었다.

2. 연구 방법

LIF 분석 방법은 OH 라디칼의 전자전이적 특성을 이용한다. 즉, 높은 에너지를 주어 전자를 여기 시킨 후, 이 전자가 바닥상태로 떨어지며 방출하는 형광의 세기를 통해 그 농도를 알아내는 방법이다.

본 연구에서는 308nm의 laser beam을 이용해 OH 라디칼의 전자를 여기[$X2\Pi(v''=0) \rightarrow A2\Sigma+(v'=0)$] 시키고, 같은 파장에서 fluorescence[$A2\Sigma+(v'=0) \rightarrow X2\Pi(v''=0)$]를 검출하는 on-resonance method를 사용한다.

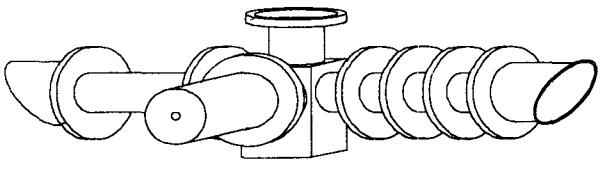

그림 1. Fluorescence cell

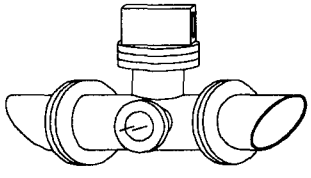

그림 2. Reference cell

Ambient air sampling은 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)기술을 이용하여 직경 1mm 정도의 inlet을 통해 20,000L/min의 속도로 fluorescence chamber에 주입시키는 방법으로 한다.(그림 1 참조)

Laser beam을 monitoring을 위해 reference cell(그림 2)을 구축, 수증기를 alumel filament로 열분해 시켜 충분한 양의 OH 라디칼을 만들어낸다.

또한, fluorescence signal을 정량적 수치의 농도로 나타내기 위해 external calibration method를 사용할 것이다. 즉, mercury lamp를 사용하여 수증기를 광분해 시켜 생성되는 O_3의 농도를 이용해 OH 라디칼의 절대적인 농도를 결정 할 것이다.(그림 3. 참조)

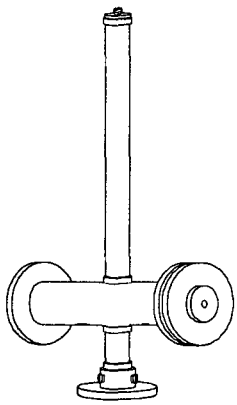

그림 3. Calibration cell

반면, HO_2 라디칼의 경우 NO gas를 inlet 밑에서 주입하여 OH 라디칼로 전환하는 방법으로 OH 라디칼과 같은 경로를 통해 농도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 현재 진행 중이며, 필요한 각 part들은 자체적으로 고안하여 제작하였다. 이 분석 장비를 완성하여 서울시 대기 중의 OH 라디칼과 HO_2 라디칼을 측정할 예정이다.

참 고 문 헌

David J. Creasey et. al. (1997) 「Implementaion and initial deployment of a field instrument for measurement of OH and HO2 in the troposphere by laser-induced flourescence」, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 2907-2913

David John Creasy B. Sc. (1998) 「Development and implementation of the FAGE technique for measurement of OH and HO2 in the troposphere」 Ph.D. Thesis, Univ. of Leeds.

F. Holland et. al. (1995) 「In situ measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence a description of the KFA insurment

James H. et. al. (1997) 「OH and HO_2 measurements using laser-induced fluorescence」, JGR, Vol.102, NO.D5, 6427-6436

James Daniel Lee B. Sc. (2000) 「Development and deployment of the FAGE instrument for measurement of HOx in the troposphere」 Ph.D. Thesis, Univ. of Leeds

P.S. Stevens et. al. (1994) 「Measurement of tropospheric OH and HO_2 by laser-induced fluorescence at low pressure」, JGR. Vol.99, NO. D2, 3543-3557

Yugo Kanaya (2000) 「Development of an LIF-based instrumnet for measuring OH/HO2 radicals and field studies on chemical processes in the marine boundary layer」 Ph.D. Thesis, Univ. of Tokyo.

Yugo Kanaya et. al. (2001) 「Development of a groud-based LIF instrument for measuring HOx radicals: Instrumentation and calibation」 J. Atmos. Chem. 38: 73-110