

PA10) 대류권 HO_x(OH, HO₂) 라디칼 농도 측정 -레이저 유도 형광법(Laser-Induced Fluorescence Technique) Measurement of Tropospheric HO_x(OH, HO₂) Radicals Using Laser-Induced Fluorescence Technique

민경은 · 박정후 · 이미혜 · 최중호¹⁾

고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾고려대학교 화학과

1. 서 론

대기 중에서 HO_x(OH, HO₂) 라디칼은 중요한 산화제로, 대류권의 광화학 반응에서 핵심적인 역할을 한다. 이러한 OH 라디칼의 정확한 농도를 아는 것은 대기 내에서 일어나는 광화학 반응을 비롯한 여러 화학 반응을 보다 정확히 이해하여 대기의 산화능력 및 기후 변화를 예측하는데 필수적이다. 그러나 OH를 비롯한 HO_x 라디칼의 농도 측정은 농도가 절대적으로 작고(OH: 10⁶ molecules cm⁻³, HO₂: 10⁸ molecules cm⁻³), 반응성은 매우 크기 때문에 측정이 어렵다.

레이저 유도 형광법(이하 LIF 방법)은 HO_x 라디칼의 농도를 직접적으로 측정 할 수 있는 방법으로, 성층권 측정에는 이미 활용되고 있으며, 전 세계적으로도 이 방법을 대류권에 적용하기 위한 노력이 전 세계적으로 이루어지고 있다.

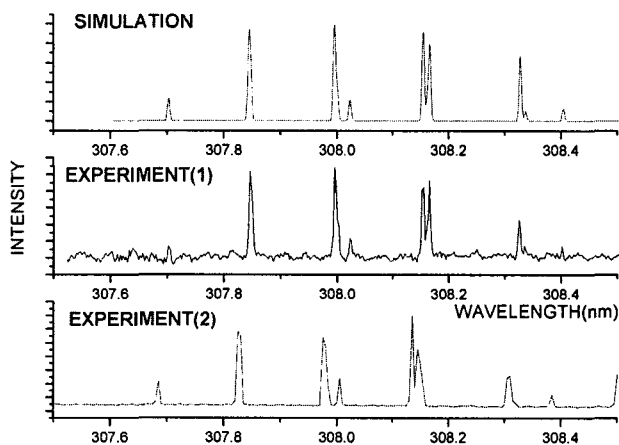
2. 연구 방법

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

본 연구에서는 308nm의 laser beam을 이용해 OH 라디칼의 전자를 여기[X²Π(v''= 0) → A²Σ⁺(v'=0)] 시키고, 같은 파장에서 fluorescence[A²Σ⁺(v'=0) → X²Π(v''= 0)]를 검출하는 on-resonance method를 이용한다. Ambient air sampling은 FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)를 이용하여 직경 1mm 정도의 inlet을 통해 10L/min의 속도로 fluorescence chamber에 주입시킨다. Laser beam을 monitoring하기 위한 reference cell에서는 수증기를 alumel filament로 열분해 하여 발생시킨 충분한 양의 OH 라디칼 signal의 변화를 살펴 laser beam의 파장을 보정한다. Fluorescence signal을 정량적 농도로 보정하기 위해 mercury lamp를 사용하여 수증기를 광분해 시켜 생성된 OH 라디칼과 산소가 광분해 되어 생성되는 O₃의 농도를 함께 측정한다. HO₂ 라디칼은 NO gas를 inlet 아래에서 주입하여 OH 라디칼로 전환시킨 후 위와 같은 방법으로 통해 농도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 signal의 S/N를 줄이기 위해 최초로 7.5kHz의 repetition rate의 Nd:YAG laser를 이용해 dye laser를 pumping하는 system을 구축하였다. 아래 스펙트럼은 이 laser system을 이용하여 reference cell에서 검출한 OH 라디칼의 형광 signal로 컴퓨터에 의해 계산되어진 simulation과, 수증기를 필라멘트를 이용하여 열분해 한 뒤 얻은 OH 라디칼의 시그널(1), 그리고 플라즈마를 이용하여 만든 OH 라디칼의 스펙트럼(2)이다.



본 시스템의 sensitivity는 308nm에 대한 OH 흡수도 × 시간당 레이저의 photon수 × fluorescence quantum yield의 값에 대하여 나타낼 수 있다. 이를 통해 계산된 시스템의 sensitivity는 3.6×10^{-6} cps / [OH] cm³이다. 또한 본 연구실에서 구축한 OH라디칼 측정 시스템의 uncertainty는 보정 (calibration) 과정에 의해 결정되므로 오존과 수증기의 absorption cross section의 uncertainty, 오존과 수증기 농도 측정의 uncertainty, 보정시 sensitivity factor의 precision으로부터 ±25%로 예상되는 최대 불확도인 ±50%보다 훨씬 낮게 나타났다.

본 LIF system은 향후 오염현상과 기후변화 연구를 위해 대기 중의 OH 라디칼과 HO₂ 라디칼을 측정 하는데 이용될 예정이다.

사 사

본 연구는 환경부의 차세대 핵심환경기술개발사업(2001-2004)의 지원으로 수행되었습니다.

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 HO₂ 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 HO_x in the troposphere」 Ph.D. Thesis, Univ. of Leeds.
- P.S. Stevens et. al. (1994) 「Measurement of tropospheric OH and HO₂ 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.