

□ Intruduction

Analyzer란 공정상의 material에 대해 상태, 양, 조성 등에 관해 Analizing 하는 instrument를 말한다. 다른 instrument들과 마찬가지로 Analyzer 역시 측정 대상 및 방법에 따라 많은 종류로 나누는데 이는 크게 세 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째로 물질적 특성에 따른 분류로 옥탄가, O₂, 어는점, 끓는 점 analyzer 등을 들 수 있다. 두 번째로는 빛을 이용하는 Dispersive, Non-dispersive analyzer로 IR analyzer, UV analyzer 등이 있다. 마지막으로 위 두가지에 해당하지 않는 analyzer로 Gas chromatograph와 같은 analyzer들이 있다.

□ Oxygen Analyzer

산소는 산업 현장과 일상 속에서 산화와 연소에 대해 매우 다양한 분야에 걸쳐 필수적인 요소이다. 많은 업체와 관계자들이 순수한 산소와 산소를 포함하고 있는 불활성 기체에 대한 산소 농도를 측정코자 한다. 이러한 요구에 부응하여 특성화된 Oxygen detector들이 각 환경의 application에 사용된다. 오늘날 사용되는 산소 분석기들은 Oxygen의 paramagnetic 성질¹⁾과 electrochemical 성질을 이용하거나 촉매 반응을 이용하여 구현한 것들이 대부분이다.

■ Paramagnetic Oxygen Detectors

Instrument의 기본적인 세 타입은 산소 기체의 paramagnetic 성질을 이용한다.

- ① Deflection design: 기체 농도의 변화 측정이 가능할 정도로 일정한 paramagnetic 성질이 필요
- ② Thermal design: paramagnetic gas(산소)의 온도가 올라감에 따라 paramagnetic 효과가 줄어듦을 이용
- ③ Reference-gas design: 산소를 포함하는 두 기체가 자기장 내에서 섞여 있을 때, 이로 인해 차압이 생성

○ Deflection-type analyzer

● 구조

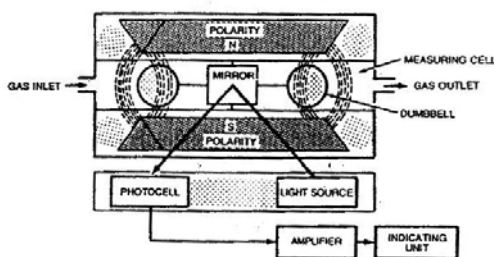


그림 1 Deflection or dynamic-type paramagnetic oxygen analyzer

● 원리

- ▷ Sample gas가 산소를 포함할 때, 이 산소는 최대 장력의 위치에 끌리게 되고, 그로 인해 덤벨을 최대 장력 위치로 옮기거나 회전시키게 된다.
- ▷ 높은 paramagnetic 성질을 갖는 산소는 자기장에 집중되고, test body에 대한 회전력은 산소 농도에 대한 linear function으로 검출 될 수 있다.
- ▷ Test body가 자기장 밖으로 회전을 시작할 때 장치된 거울도 돌고, 그로 인해 기존의 빛 균형이 바뀌게 된다.

● 한계

- ▷ 섬세한 센서이기 때문에 충격흡수대 위에 설치해야 한다.
- ▷ Sample 내의 Dirt는 오류를 발생케 한다.→ Sampling system은 청정 stream을 보장해야 한다.
- ▷ Sample 내의 background gas의 magnetic susceptibility 환경의 진동과 sample temperature 내의 진동은 오류를 야기할 수 있다.

● 적용

연소 효율의 모니터링, 호흡 공기의 순도 모니터링, protective atmosphere의 순도를 모니터링

○ Thermal-Type Analyzer

● 구조 및 원리

(그림 2) ring 엘리먼트의 flow-through 타입.

- ▷ Ring으로 유입된 Sample의 paramagnetic oxygen contents는 저항들이 gas를 가열하고 있는 수평의 tube 내에 형성된 자기장에 의해 끌리게 된다.
- ▷ 이 때, flow rate의 변화로 인해 resistance 변화가 야기되는데 이를 검출하기 위한 휘트스톤 브릿지에 앞의 저항들이 연결되어 있다.
- ▷ 가열된 sample 내의 산소는 그것의 paramagnetism의 많은 부분을 잃게 되고, 유입된 sample 내로부터 끌어당겨지는 더 낮은 온도의 산소는 가열되어 nonmagnetic인 산소를 대체하게 된다.
- ▷ 이러한 과정은 흔히 magnetic wind라고 불리는 대류 전류를 낳게 된다.→ wind flow rate은 산소 농도의 함수이고, 저항에 의해 검출된다.
- ▷ Gas flow는 왼편의 권선을 냉각시키고 오른편의 권선을 가열한다. 결과적인 온도 차이는 브릿지를 불균형하게 한다.

● 강점 및 한계

- ▷ 강점: 튼튼하다
- ▷ 한계
- ▷ 저항의 가열 및 냉각이 flow rate 만의 함수가 아니라 압력과 조성의 함수도 되기 때문에 오류가 발생할 수도 있다.→ compensation이 필요하다.
- ▷ Sample의 background gas 내의 온도와 열전도 변화에 대한 보상이 필요하다.→ 고온에 의한 안정도와 신뢰도 문제 발생

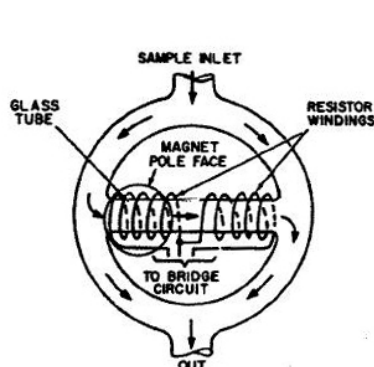


그림 2 Thermal paramagnetic O₂ analyzer

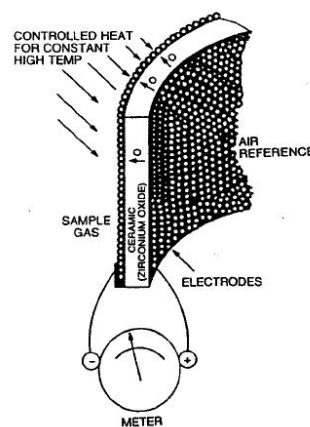


그림 3
High-temperature
zirconium oxide
fuel cells 기본 구조

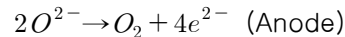
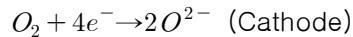
■ High-temperature zirconium oxide fuel cells

: Sample과 reference gas stream 내 산소의 이온화로 이뤄진다. (그림 3)

○ 기본 구조 및 원리

- Sensing cell은 calcium-stabilized zirconium oxide solid electrolyte와 이 고체 전해질 안팎의 전극으로 구성된다.
- 800℃(1472°F)에서 동작한다.
- sample과 reference gas가 전극 표면에 접촉해 올 때, 산소는 이온화한다.→ 각 stream 내의 산소 부분압의 함수로 나타난다.
- 각 전극의 potential은 gas stream 내의 산소 부분압으로 결정된다.→ 높은 퍼텐셜의 전극은 산소 이온을 생성하고 낮은 퍼텐셜의 전극은 산소 이온을 산소 분자로 전환시킨다.

⇒ 두 전극에서의 cell reaction



- 산소 부분압에 연관된 개회로 전압은 다음 방정식으로 계산한다: 네른스트 방정식

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{reference gas 내의 } O_2 \text{ 부분압}}{\text{sample gas 내의 } O_2 \text{ 부분압}}$$

E=유기된 개회로 전압, R=universal gas constant, T= 온도, n= 산소분자당 전이된 전자수, F= 패러데이상수
→ 위 식으로 cell 출력 신호는 sample stream 내의 산소 부분압에 대해 대수적으로 변화함을 알 수 있다.
(이 때, reference stream 내의 산소 부분압은 일정)

- 이러한 전위는 온도와 직접적으로 관계되어 있다.→ 온도제어, 온도보상 필요

○ Typical cell design

- 구조 및 원리 (그림4)

- ▷ Sample gas stream과 Reference gas stream 들은 다공성의 platinum 전극-고체 전해질에 닿아있고, 표면에서 산소가 이온화한다.-근처에서 흐른다.
- ▷ 산소와 산소 이온의 평형상태는 전극 표면에서 이뤄지고, Sample stream 내의 산소 농도는 개회로 전압 측정을 통해 구해진다.

- 한계

- ▷ Sample이 연소성이 없을 때만 이용된다. 왜냐하면 온도가 올라갔을 때 산화 가능한 material이 sample gas 내에서 산소와 화학식대로 결합할 수 있기 때문이다.→ 산소 농도 감소→ 측정 어려발생

- 적용

- ▷ Transmitter로서 활용된다.
- ▷ Fire 관련 application(보일러, 버너 등)에서 ppm이나 ppb가 아닌 percent scale의 경우에 사용된다.

ex) 지속적인 Firing을 위해 10%의 Oxygen이 유지되어야 한다고 할 때, ppm이나 ppb scale의 제어는 큰 의미가 없다. 이렇게 percent scale의 제어가 필요할 때 사용한다.

■ Zirconium oxide probe-type analyzer

IN-PLACE calibration과 self-diagnostics의 특징에 유요

○ 구조 및 원리

- Probe 끝에 sensing element가 설치되는 경우 (그림 5)
- ▷ Probe는 가장 유효한 영역에 닿기 위해 관 지름의 40~50%까지 삽입되어야 한다.

- ▷ 설치 위치의 operating temperature는 800℃이하로 유지되어야 Sensor의 일정 온도인 800℃를 유지할 수 있다.
- 관 외부에 Sensing element가 위치하는 경우 (그림 6)
- ▷ Sensing element가 관 외부에 위치하고, aspirator로 연소물을 운반하는 구조로 구현
- ▷ Gas가 sensor에 운반되면서 냉각되기 때문에, 2900°F(1593℃) 이상의 작업 온도에서 설치가 가능하다.

● 한계

- ▷ Ductwork로 새기(leak) 쉽고, 연소 과정이 진공에서 이뤄지기 때문에 산소 분석기가 burner에서 먼 곳에 위치할수록 더 많은 측정 에러가 발생한다.→ Zirconium oxide probes는 최대한 burner에 가깝되 probe의 온도 제한을 넘어서지 않는 위치에 설치해야한다.
- ▷ 상대적으로 높은 교체 비용
- ▷ Short sensor life: 1~2년→ Platinum 전극이 zirconium oxide 층에 확산함에 따라 cell이 망가져 센서 고장을 일으킨다.

● 적용

연소 공정 혹은 강철 제작 용광로 공정상의 과잉 산소 비율을 측정 시 사용한다.

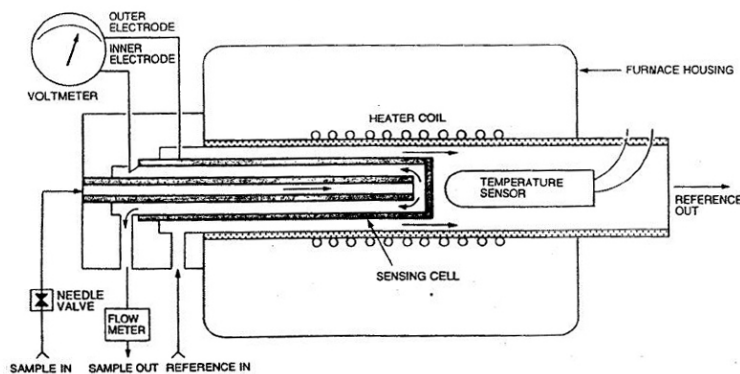


그림 4 High-temperature electrochemical oxygen detector

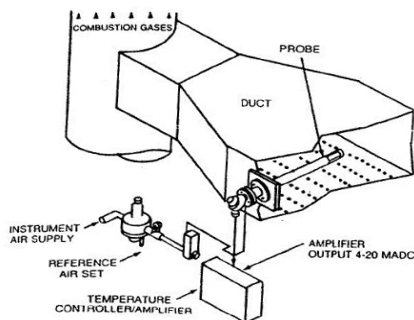


그림 5 Probe 끝에 sensing element가 설치되는 경우(관 내부 삽입)

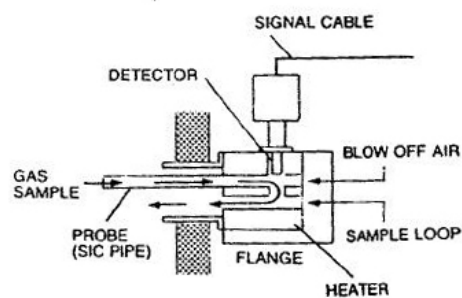


그림 6 관 외부에 Sensing element가 위치하는 경우

□ Infrared Analyzer

Process 상에서 연속적인 화학 분석에 적합하다.

■ 기본 개념

- Electromagnetic 스펙트럼의 IR 영역은 $0.8 \sim 1000 \mu\text{m}$ ($12500 \text{ cm}^{-1} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$)의 파장을 지칭한다.
→ near IR ($12500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)와 mid IR ($4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$)로 분류
- IR의 관점: IR은 molecular 진동과 회전을 일으킴으로써 모든 molecule들과 상호작용한다.
→ IR의 진동하는 전기장은 molecule의 전기 쌍극자와 상호작용하고, IR power의 일부는 흡수된다.

→흡수된 파장의 패턴이나 주파수의 패턴은 sample 내의 molecule을 식별한다.→특정 주파수에서의 흡수 강도는 molecular의 concentration의 측정으로 반영된다.

- 원자의 관점: 원자의 특정한 그룹들은 나머지 molecule의 영향을 거의 받지 않고 같은 주파수에서 흡수하는 경향이 있다. →이런 주파수들을 통해 IR spectra로부터 molecule을 식별; 비슷한 분자들은 비슷한 IR spectra를 갖는다. 즉, sample이 명백히 다른 원자 그룹을 가질 때 효과적이다.
- Beer Lambert 법칙에 의해 sample의 concentration은 주어진 파장과 path length, 온도, 압력 등의 환경에 대해 absorbance흡광도와 직접적으로 비례한다.

■ 구조 및 용어 정리

○ Dispersive design VS Non-dispersive infrared design(NDIR)

- Dispersive design: Prism이 source의 IR 내의 spectrum 성분을 분리한다.
 - Non-Dispersive infrared design: 산업 공정용으로 많이 쓰인다.
- ▷ 산소와 질소는 IR spectrum을 흡수 하지 않으므로, dry air의 형태로 zero reference gas로 사용한다.
- ▷ Detector는 Microphone과 solid-state-type의 형태가 있다.

항목	Microphone	Solid-state-type
원리	IR을 흡수하는 gas로 가득 차 있는데, 이 gas는 흡수한 IR로 인해 데워지고 팽창한다.	Microphone에 비해 최근에 개발되었다.
특징	한 개 혹은 두 개의 chamber실(室)을 갖는다. 두 개의 chamber를 갖는 경우를 dual-chamber type(Luft design)이라 하고, diaphragm이 chamber를 구분한다.	lead selenide, thermopiles와 pyroelectric detector에 많이 쓰인다.
강점	Drift를 덜 일으킨다.	Microphone와 같은 path length를 가정할 때, 낮은 감도를 보인다.
한계	1. 진동에 민감하다. 2. 비싸다.	•

■ Single Beam Configuration

: zero reference와 span references의 공급방법이나 사용되는 detector의 type에 따라 분류한다.

○ Single Beam Configuration의 구조(그림7)

- 두 개의 Optical filter로 구성된다.: sample에 대한 measuring filter, reference filter
- lense나 mirror가 source에서 receiver로 오는 적외선의 방향조정을 위해 쓰인다. 그렇지 않을 경우 sample cell의 interior wall의 반사도를 올리기 위해 광이 나게 해야 한다.

○ Single Beam Configuration의 원리

- chopper에 의해 두 필터가 번갈아 가며 optical path를 가리면, detector에서 받아지는 에너지의 차(差) 혹은 ratio는 측정 대상 성분의 concentration에 대한 함수가 된다.

○ 강점 및 한계

- 강점: 비교적 싸다.

- 또한, detector window에서의 dirt 축적에 의해 야기되는 drift는 문제가 되지 않는다; instrument의 chopper가 회전할 때마다 자동적으로 rezero되기 때문이다.
- 한계: power variation(source intensity 변화 유발)과 온도변화(detector의 감도 및 필터의 spectrum 영역 drift 유발)가 zero와 span의 drift를 일으킬 수 있기 때문에, 수시로 rezeroing이 필요하다.
- interior wall의 반사도를 올리기 위해 gold foiling을 이용할 경우 단가가 올라가게 되고, 이러한 벽의 오염이 발생할 경우 야기된 반사도 변화가 drift를 일으킬 수도 있다.

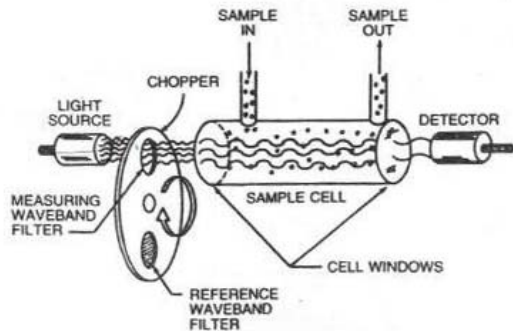


그림 7 Single-beam IR analyzer

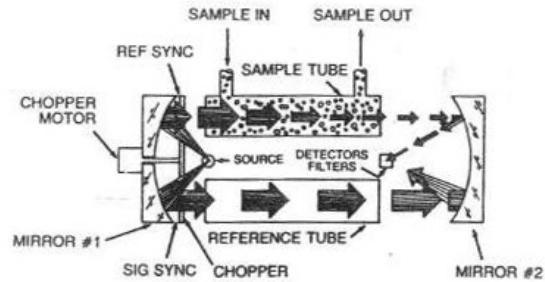


그림 8 Dual-beam IR analyzer

■ Dual Beam Configuration

○ Dual Beam Configuration의 구조 및 원리(그림8)

- Dual-beam 구조에서 IR은 chopper에 의해 교대로 sample와 reference tube를 통과한다.
- Reference tube는 nonabsorbance gas로 채워져 true zero reference를 제공한다.
- Sample tube를 통과한 IR은 측정 대상의 성분에 일정량 흡수되어 감소된 양만큼 detector에 도달한다.

○ 장점 및 한계

- reference cell의 사용으로 power supply 변화나 온도 변화로 인한 drift 발생을 감소시킨다.
- collimating optics의 사용으로 tube 내부 표면 반사가 필요 없어졌다.→ 구축 간소화, drift 제거

○ Dual Beam Configuration for Stacks(그림9)

● 구조

- ▷ Reference cell이 detector의 앞에 위치한다.
- ▷ Reference cell은 일정 농도의 측정 대상의 gas로 차 있고, stack에서 떠나는 IR beam은 neutral 필터와 reference cell 사이를 교대로 통과한다.

● 원리

- ▷ Stack gas가 측정대상의 gas에 대해 영향을 끼치지 않을 때 reference cell 내에 충분한 stack gas로 차 있으므로 reference cell은 측정대상 gas의 특성인 absorption line들을 제거한다.→ reference cell에서 나온 total IR energy는 감소된다.
- ▷ analyzer는 neutral filter를 선택함으로써 균형을 맞춘다.→ 모든 파장에 대해 detector가 받는 energy level이 같아지는 범위까지 에너지를 감소시킨다.
- ▷ Pollutant가 존재하더라도 absorption은 선택한 파장에서 이미 끝나기 때문에 reference path의 content에는 영향을 끼치지 않는다. 하지만 neutral filter를 거쳐 detector에 도달하는 IR energy는 감소한다.→ Pollutant는 두 경로의 에너지를 동시에 감소시키기 때문에 stack 내의 concentration을 반영하는 ratio는 변하지 않는다.

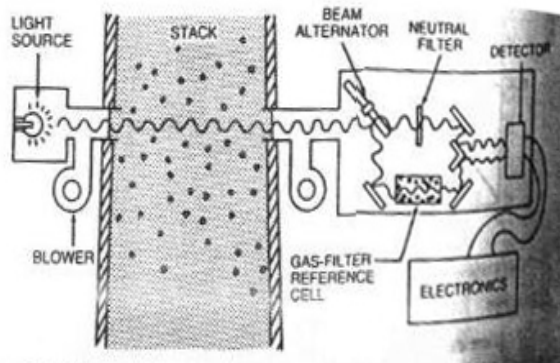


그림 9 Dual-Beam Configuration for Stacks

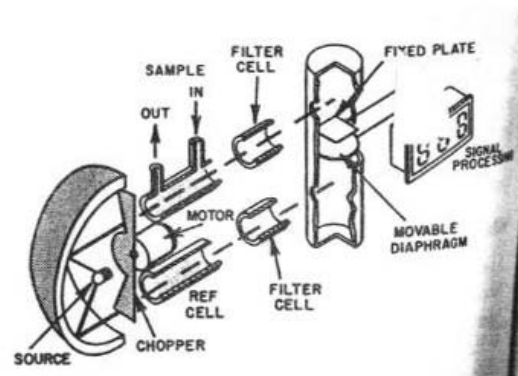


그림 10 Single component Analyzer

■ Infrared Analyzer의 적용

○ Single component Analyzer

● 구조 및 원리(그림10)

- ▷ Non-dispersive infrared(NDIR) analyzer는 대부분 gas 분석에 사용된다.
- ▷ 대부분 double beam이고, 분석 대상인 gas로 차있는 gas-selective Luft detector를 사용한다.
- ▷ 통상적인 positive filtering mode에서 single 혹은 dual source로부터 나온 빛을 굵김과 통과를 교대로 수행하며 sample cell과 reference cell을 거쳐 detector에 도달한다.
- ▷ Sample molecule는 detector에 의해 흡수된 파장을 감쇠시키고, 이로 인한 sample과 reference beam 사이의 power 차이는 capacitance의 변화로 검출되어 concentration을 보여준다.
- ▷ Narrow bandpass filter를 설치하여 selectivity를 향상시킨다.→ 측정대상의 파장을 선택한다.

● 강점 및 한계

- ① 강점: 스펙트럼 구조로 분해되는 미세한 분자들에 대해 가장 sensitive하다.
- ② 한계
 - ▷ 온도가 제어되고 외부 진동으로부터 보호되어야 한다.
 - ▷ 일반적으로 span과 zero에 대한 계산이 필요하다.

○ Gas Filter Correlation Spectrometers(그림11)

: Nonspecific thermal detector를 reference gas cell에 사용한다. 이는 높은 specificity가 요구되고 reference beam이 실용성이 없을 때 유용하다.

● 구조 및 원리

- ▷ IR beam은 측정될 gas가 고정된 양으로 포함 된 cell과 N2와 같은 zero gas로 차있는 cell을 교대로 통과한다.
- ▷ 혼합된 beam은 sample을 통과하고, smoke stack을 거쳐 thermal detector에 도달한다.

● 특징

- ▷ NDIR과 비슷하지만 다른 종류의 파장에 의한 강한 방해가 있을 때, spectrum이 잘 분해되고 rotational fine-structure을 띄는 소량의 gas 분석에 강하다.

○ Filter analyzers(그림12)

: 다음과 같은 종류의 Narrow bandpass filter들이 detector와 함께 사용된다.

- Dual-beam design: source output 변화 혹은 detector와 전기적 gain의 변화를 보상하기 위해 사용한다.
- Dual-wavelength design: sample에 흡수되지 않지만 분석되는 파장으로써 같은 정도의 에러에 영향을

받는 design이다.

- Single-beam design: 광학적, 기계적으로 간단하고 다양한 종류의 sample cell에 적합한 design이다.

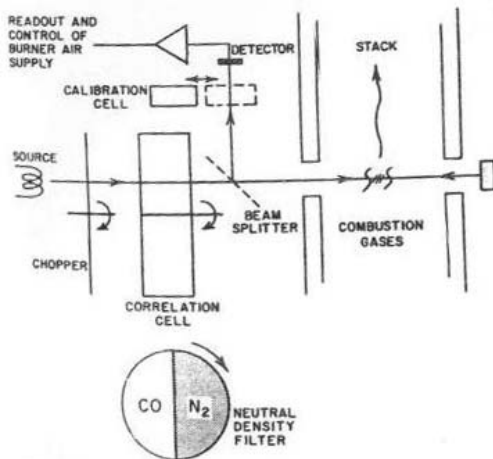


그림 11 Gas filter correlation technique

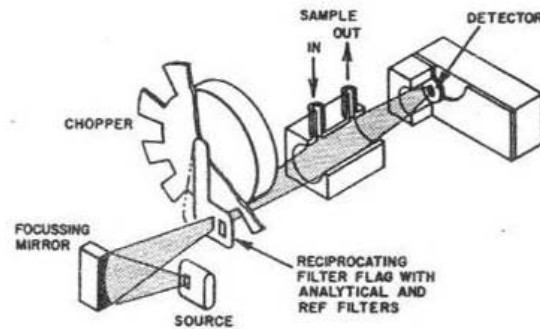


그림 12 Optical schematic of a single-beam, dual-wavelength filter analyzer

□ Chromatographs-Gas

■ 기본 개념

Chromatography는 혼합물의 용해도 차를 기반으로 한 분리방법이다. 이 방법이 많이 쓰이게 된 이유는 첫째, 복잡한 혼합물의 분리에서 사용이 쉽고, 둘째, 높은 sensitivity와 셋째, 분석에 필요한 sample이 적다는 점을 들 수 있다.

■ 기본 과정(그림13)

- ① Sample은 좁은 plug에 의해 기화되고, carrier gas(mobile phase)로 주입된다.
- ② Stationary liquid phase를 띄는 작은 반경의 tube를 거쳐 흘러가게 된다.
- ③ Stationary phase에서 sample 성분들의 용해도 차로 인해 최초 분리가 일어난다.
- ④ column은 성분 중 일부는 다른 것들보다 오래 유지하게 되고, 이런 성분들은 변화하는 속도로 column을 통과하게 된다. 이러한 용해도 차를 최대화 만드는 stationary phase가 주어진다면, 완벽한 분리가 이뤄진다.
- ⑤ 가장 용해되지 않은 것이 처음으로 나오게 되고, 용해도가 약한 순서대로 분리될 것이다. 분리도의 함수는 용해도차와 컬럼의 효율(매우 좁은 peak을 생성하는 능력)에 따른다.

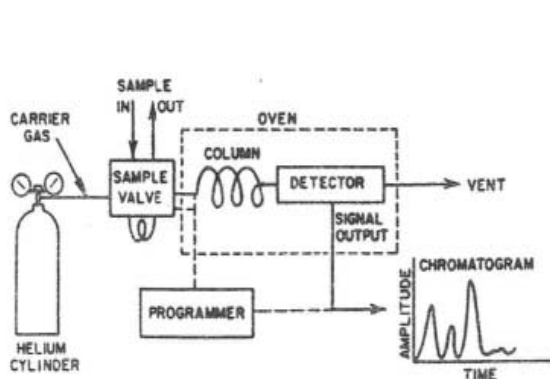


그림 13 Chromatograph의 기본 구조

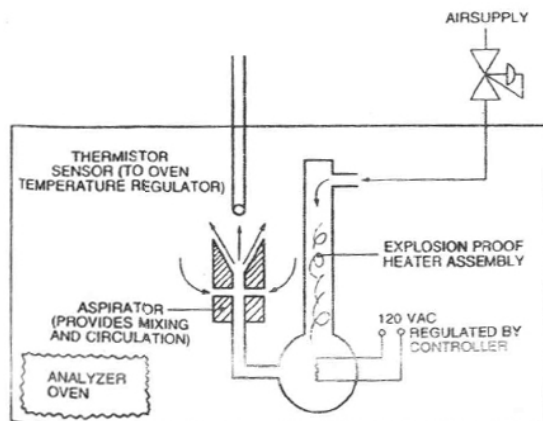


그림 14 explosion-proof air bath oven의 기본 구조

■ Chromatograph operation

- 압력이 적절하게 제어되는 Carrier gas(헬륨, 수소, 질소 등)의 공급과 carrier gas stream에 일정량의 sample을 주입하는 sample valve, stationary phase를 포함하는 column으로 구성된다.
- 용해도는 온도에 의존하므로, column에는 정확히 온도를 제어하는 환경이 필요하다.
- carrier gas와 sample 성분 간의 property 차이를 보여주는 detector가 필요하다. 이 detector는 column의 끝에 위치하여 성분이 나타날 때 지시해준다. 이때 시간에 따른 함수로 보여지는 검출신호로 chromatogram이 생성된다.
- 각 성분이 나타나는 데에 걸리는 시간을 retention time이라 하고, 검출 신호의 크기는 주입된 sample의 성분의 현재 양을 반영한다. 각각의 retention time과 detector의 출력이 변함없이 유지된다면 process는 자동화되어 instrument는 이런 정보들을 정확하게 되풀이하여 공급할 수 있다.

■ 공정상의 Gas chromatograph의 구성

○ Analyzer

chromatograph의 기본요소를 이룬다. column, sample valve, column switching valve, detector과 이 모든 것들을 감싸고 있는 oven으로 구성된다. 이 oven은 정확한 측정을 위해 안정화된 온도를 유지한다.

○ Oven

경제성과 설계 단순화를 위해 single temperature zone이 가장 자주 사용된다. 기본적인 디자인은 air-bath type과 explosion-proof bell enclosure가 사용된다.

- air-bath type vs. explosion-proof bell enclosure (그림14)

air bath design에서 analyzer의 부속들은 각자 explosion-proof되어 non-explosion-proofed air bath enclosure 를 구축한다. 하지만 이를 대체하는 다른 설계에서는 모든 부속들이 explosion-proof enclosure 내에 위치하게 된다.

- Temperature programming

Temperature programming은 sample에 대한 분석시간을 줄이기 위한 절차이다. Column의 온도는 일정한 시작값을 갖는데 이는 지속적으로 일정하게 유지되어야 한다. 분석 과정에서 보일러에 의해 column이 가열되는데, oven은 이를 빠른 속도로 다시 냉각시켜 일정한 시작 온도로 되돌려 놓아야 Analyzer의 정확성과 속도를 보장할 수 있다.

○ Valves

Valve는 column switching과 sample 주입에 사용된다. 가장 보편적인 밸브는 rotary, sliding plate, diaphragm mechanical valves와 Deans switch가 있다.

○ Column

Column에는 capillary column과 packed column이 있는데 Capillary column이 packed column들에 비해 분리 공정이 간단할 뿐만 아니라 빠르기 때문에 선호된다. 하지만 현대에 개발된 기술인 탓에 최신의 계기를 필요로 하거나, 구(舊)계기의 개조를 필요로 한다.

자기장의 크기에 비례하며, 자화되는 정도는 자화율로 표현한다. 자화율은 온도에 반비례하여 커지는데 이를 퀴리의 법칙이라고 한다.

- 2) 자화율: 자기율(磁氣率)이라고도 한다. 대부분의 등방성(等方性) 물질에서는 상수이지만 비등방성(非等方性) 물질에서는 2계 텐서가 된다. MKSA의 EH대응단위계에서는 진공의 투자율(透磁率) μ_0 로 나눈 비자화율(比磁化率) $\chi = \chi / \mu_0$ 를 가리키는 일이 많으며, 그 수치는 가우스단위계의 경우의 4π 배이다. 투자율 μ 와의 관계는 $\chi = (\mu - 1) / 4\pi$ 로서, MKSA의 EH대응단위계에서는 $\chi = \mu - 1$, EB대응단위계에서는 $\chi = \mu_0 - 1 = \mu - 1$ 의 관계가 있다. 상자성체(常磁性體)에서는 10^{-6} 정도의 음의 값을 취한다. 강자성체에서는 자화곡선상의 위치에 따라 달라진다.