

7.6 μm 파장 영역의 다중 광 흡수 신호 파장 변조 분광법을 이용한 이산화황 농도 측정

송아란^{1,2}, 정낙원^{1,2}, 배성우^{1,3}, 황정호², 이창엽^{1,*}, 김대해^{1,*}

¹한국생산기술연구원 청정에너지시스템연구부
31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

²연세대학교 기계공학과
03722 서울특별시 서대문구 연세로 50

³전북대학교 기계설계공학과
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567

(2020년 10월 18일 접수; 2020년 11월 25일 수정본 접수; 2020년 12월 7일 채택)

Measurement of Sulfur Dioxide Concentration Using Wavelength Modulation Spectroscopy With Optical Multi-Absorption Signals at 7.6 μm Wavelength Region

Aran Song^{1,2}, Nakwon Jeong^{1,2}, Sungwoo Bae^{1,3}, Jungho Hwang², Changyeop Lee^{1,*}, and Daehae Kim^{1,*}

¹Clean Energy System Research Department, Korea Institute of Industrial Technology
89, Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31056, Republic of Korea

²Mechanical Engineering Department, Yonsei University
50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Republic of Korea

³Mechanical Design Engineering Department, Chonbuk University
567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Republic of Korea

(Received for review October 18, 2020; Revision received November 25, 2020; Accepted December 7, 2020)

요 약

세계보건기구에 따르면 대기오염은 건강에 대한 주요 위험원으로 대기오염으로 인해 매년 약 700만 명의 조기 사망이 발생하고 있다. 이산화황(SO₂)은 대표적인 대기오염물질로 황 성분이 포함된 연료의 연소에서 다량 발생한다. SO₂ 발생량을 감소시키기 위해서는 대형 연소 환경에서 이를 실시간으로 정밀하게 측정하고 측정 값을 바탕으로 저감 설비를 최적화하는 과정이 필요하다. 이 논문에서는 미세먼지 전구물질인 SO₂의 농도를 측정하기 위해 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법 중 파장 변조 분광법을 이용하였다. 광원으로는 7.6 μm 양자 폭포 레이저를 사용하였고 7623.7 ~ 7626.0 nm 사이의 64개 다중 광 흡수선으로 SO₂ 농도 측정이 가능함을 증명하였다. 실험은 1 atm, 296 K에서 28, 76 m multi-pass cell을 사용하여 수행되었다. SO₂ 농도는 고농도(1000 ~ 5000 ppm)와 저농도(10 ppm 이하)로 두 종류로 실험 하였다. 추가적으로 가스 셀 외에 레이저가 지나가는 경로에 질소를 채워 대기 중의 H₂O가 SO₂ 측정에 미치는 영향을 확인하였다. SO₂는 3 ppm까지 측정하였고 측정된 SO₂ 농도는 전기 화학식 센서와 NDIR 센서 측정 결과와 비교되었다.

주제어 : 파장 가변형 레이저 흡수 분광법, 파장 변조 분광법, 이산화황, 다중 흡수 선, 증적외선

Abstract : According to the World Health Organization (WHO), air pollution is a typical health hazard, resulting in about 7 million premature deaths each year. Sulfur dioxide (SO₂) is one of the major air pollutants, and the combustion process with sulfur-containing fuels generates it. Measuring SO₂ generation in large combustion environments in real time and optimizing reduction facilities based on measured values are necessary to reduce the compound's presence. This paper describes the concentration measurement for SO₂, a particulate matter precursor, using a wavelength modulation spectroscopy (WMS) of tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS). This study employed a quantum cascade laser operating at 7.6 μm as a

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cylee@kitech.re.kr; Tel: +82-41-589-8414; Fax: +82-41-589-8323
E-mail: kimdh@kitech.re.kr; Tel: +82-41-589-8430; Fax: +82-41-589-8323

doi: 10.7464/kset.2020.26.4.293 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

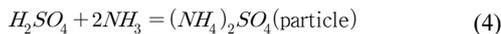
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

light source. It demonstrated concentration measurement possibility using 64 multi-absorption lines between 7623.7 and 7626.0 nm. The experiments were conducted in a multi-pass cell with a total path length of 28 and 76 m at 1 atm, 296 K. The SO₂ concentration was tested in two types: high concentration (1000 to 5000 ppm) and low concentration (10 ppm or less). Additionally, the effect of H₂O interference in the atmosphere on the measurement of SO₂ was confirmed by N₂ purging the laser's path. The detection limit for SO₂ was 3 ppm, and results were compared with the electronic chemical sensor and nondispersive infrared (NDIR) sensor.

Keywords : TDLAS, WMS, Sulfur dioxide (SO₂), Multi-absorption lines, Mid-IR

1. 서 론

최근 미세먼지가 이슈가 되면서 이산화황(이하 SO₂)에 관한 연구가 다수 진행되고 있다. SO₂는 용광로, 제련소, 석탄 화력 발전소, 염료 제조, 황산 공장, 표백제 제조, 펄프공장 등 대규모 공장 및 발전소에서 주로 배출된다. 특히 연소 과정에서 많이 발생 되는데 연료 내 황(S) 성분 함유 정도에 따라 배출 농도가 달라진다. 석유, 석탄 등 액체, 고체 탄화수소 연료는 황 성분을 많게는 0.4~5% 포함하고 있고 석탄 화력발전소의 경우 약 50~5000 ppm의 SO₂를 발생시킨다[1]. SO₂는 아래의 메커니즘을 통해 다양한 형태로 변화하고 공정과 인체에 악영향을 미친다[2].



공정의 경우, SO₂는 후처리 환경 설비를 지나면서 설비에 부식을 일으키고, 슬립(slip) 된 암모니아와 반응하여 황산염을 생성하고 설비에 막힘(plugging) 현상을 일으킨다. 공정 내부적으로도 문제이지만 공정 외부적으로 SO₂가 방출 되면 대기 중의 암모니아(NH₃)와 반응하여 미세먼지인 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)을 형성한다. SO₂ 가스는 가스 자체가 인체로 들어갈 경우에 점막과 화학 작용하여 황산을 형성하고 염증을 일으키며 2차 감염에도 영향을 주어 호흡기, 심혈관 질환의 원인으로 작용한다[3].

이처럼 다양한 악영향을 미치는 SO₂를 연소 환경 및 공정 내에서 실시간으로 정밀하게 측정하고, 이를 환경 설비 최적화에 반영한다면 배출을 최소화할 수 있을 것이다.

플랜트 공정 및 환경 설비에서 배출 가스를 측정하는 방식은 광학식 측정 방법인 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)[4], 푸리에 변형 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)[5], 비분산 적외선(nondispersive infrared, NDIR)[6] 방식이 있다. 푸리에 변형 적외선 분광법과 비분산 적외선 방식은 샘플링을 이용한 점 계측 방식으로 대형 플랜트 측정 환경에서의 대표성 문제, 가스를 채집하는 과정에서의 시간 지연, 반응성 가스들의 변동으로 인한 신뢰성 문제가 발생할 수 있다. 이에 반해 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법은 비접촉식 선 평균 계측 방법의 *In situ*형 적용이 가능하여 다양한 현장

측정 분야에서 각광 받고 있다. 하지만 현재 이 방법을 이용하여 대형 연소 시스템에서 SO₂를 측정한 연구는 국내에 부족한 상황이다. 따라서 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법 중 정밀도가 높은 파장 변조 분광법(wavelength modulation spectroscopy, WMS)을 이용하여 SO₂ 농도 측정에 관한 연구를 수행하였다.

파장 변조 분광법으로 이산화황을 측정하기 위한 관련 선행 연구들은 살펴보면 크게 2가지 문제점이 있다. 첫 번째, 주로 저압 환경에서 측정하였다. 압력이 낮으면 광 흡수 신호의 대역폭(bandwidth)이 좁아지기 때문에 분석 시 검출이 용이하다는 장점이 있으나 대부분 공정의 경우 상압 조건이기 때문에 개발된 측정 방법의 현장 적용이 어렵다. 두 번째, 다른 가스 종의 간섭이 있는 7.1~7.5 μm 파장 영역의 레이저를 사용하였다[7-12]. 선행 연구들은 보통 대기 중의 SO₂ 측정을 목적으로 파장을 선정하였기 때문에 대기 중의 특정 가스를 제외하고 다른 가스의 간섭을 크게 고려할 필요가 없다. 그러나 공정 내부 및 환경 설비 등 실제 연소 배기 가스 조건 적용을 위해서는 CO, CO₂, NO, NO₂, SO₃, NH₃, H₂O 등 다양한 가스 성분들의 흡수 파장을 고려하여 새로운 파장 선정으로 SO₂를 측정한 연구가 필요하다.

본 연구는 7.6 μm 파장의 양자 폭포 레이저(quantum cascade laser, QCL)를 사용하여 상온, 상압 조건에서 농도 측정 연구를 수행하였다. 기존 연구들과는 다르게 7.6 μm 파장은 SO₂ 광 흡수 선강도가 약하지만 다른 가스와의 간섭이 적다는 장점이 있다. 그러나 광 흡수 선강도가 7.4 μm 파장보다 약 100배 정도 약하기 때문에 약 64개의 광 흡수선을 사용하여 상온, 상압 조건에서 측정을 진행하였다. 이처럼 여러 광 흡수선을 사용하여 분해능을 향상시키는 방법은 CH₄, O₂ 측정 연구에서 수행된 바 있으며, ppm 단위의 측정 결과를 도출 하였다[13,14]. SO₂ 측정 농도는 고농도(1000~5000 ppm)와 저농도(10 ppm 이하) 두 가지로 나눠 진행하였고 측정된 농도는 전기 화학식 센서(Testo model 350)와 비분산 적외선 센서(Thermo scientific model 60i)를 사용하여 표준 가스 기준 오차율을 비교하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법

파장 가변형 다이오드 레이저 흡수 분광법은 파장 가변이 가능한 다이오드 레이저를 이용하여 광 흡수 변화로 기체의 농도, 측정 공간의 온도 및 압력을 측정하는 방법이다. 고체, 액

체, 기체는 모두 특정 파장의 빛을 흡수하는데 기체의 경우 고체, 액체와 다르게 흡수 스펙트럼이 퍼지지 않고 보폭한 선(line) 형태로 나타난다. 이러한 광 흡수는 분자가 빛 에너지를 받아 회전, 진동 운동을 하면서 전이 되는 것을 의미한다. 이때 분자 마다 특정 파장의 빛을 흡수하고, 이를 이용하면 광 흡수 신호로부터 다양한 정보에 대한 분석이 가능하다. 광 흡수 신호는 Beer-Lambert 법칙을 기반으로 광 경로, 측정 공간의 압력, 측정 공간 내 기체의 농도, 선 형상 함수(line shape function), 온도에 따라 변하는 광 흡수 선강도의 영향을 받으며 여기서 광 흡수 선강도는 측정하고자 하는 가스를 얼마나 잘 흡수하는지 온도에 따라 흡수 강도를 나타낸 것이다. 광 흡수 선강도가 클수록 광 흡수 신호가 크게 나타나는데 이 광 흡수 신호의 면적을 가지고 농도를 구하는 방법을 직접 흡수 분광법(direct absorption spectroscopy, DAS)이라 한다. 이 방법은 간단하다는 장점이 있지만 흡수 신호의 면적이 작아질수록 측정 정밀도가 낮아지는 단점이 있다. 이를 보완한 더 정밀한 측정 방법인 파장 변조 분광법이 연구되었고 이 방법은 직접 흡수 분광법에서 사용한 톱니파에 고주파인 사인파를 변조 시켜 2차 조화(second harmonic, 2f) 신호를 추출하고 이 신호를 이용하여 가스 농도를 측정하는 방법이다.

2.2. 파장 변조 분광법

파장 변조 분광법에서는 Lock-in 증폭기(amplifier)를 통해 신호를 변조 시켜 농도를 측정한다. 사용 된 Lock-in 증폭기는 증폭기의 한 종류로 일반적으로 검출해야 하는 광 신호의 세기가 약할 때 고주파의 신호로 변조시킨 후 잡음은 제거하고 원하는 주파수 신호만 증폭시켜 출력하는 장치이다. 본 연구에서 이 장비를 사용하기 위해서는 기준 신호(reference signal)인 사인파와 측정 가스를 지나 광 검출기로 받은 통과 신호(transmitted signal)가 필요하다. 통과 신호는 기준 신호를 바탕으로 잡음을 제거하고 미약한 흡수 신호에서 2차 조화 신호를 발생시킨다. 발생 된 2차 조화 신호는 농도, 압력, 온도의 함수로 농도에 따라 Figure 1과 같이 신호 강도(intensity)가 선형적으로 나타나며 매우 낮은 농도와 매우 높은 농도 값의 2차 조화 신호 강도를 알면 그 중간의 모르는 농도를 2차 조화 신호의 강도를 이용해 역으로 산출할 수 있다.

파장 변조 분광법에 대한 이론적, 실험적 연구는 다양하게 진행되어 왔다[15-17]. 이 연구에서 수행된 실험의 기본 원리는 Jeffries et al. [18]과 Xin Zhou [19]가 제시한 방법을 바탕으로 하였으며, 해당 기본 이론을 아래에서 설명하였다.

우선 톱니파에 고주파의 사인파를 변조시킬 때 사용되는 레이저의 주파수(instantaneous laser frequency, $v(t)$)와 출력 강도(output intensity, $I_0(t)$)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$v(t) = \bar{v}(t) + a \cos(ut) \tag{5}$$

$$I_0(t) = (\bar{I}_0) + i_0 \cos(ut + \psi) \tag{6}$$

w 는 변조 주파수(modulation frequency)이고 ψ 는 강도 변조와

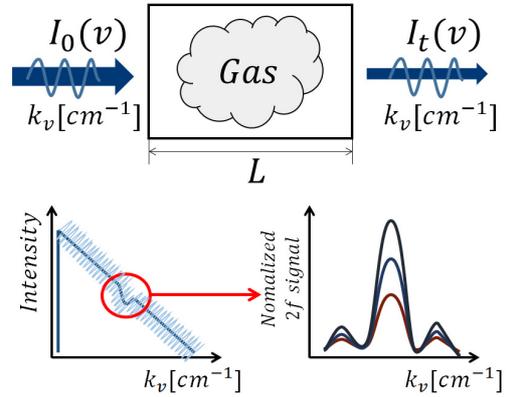


Figure 1. Contents of Beer-Lambert law and wavelength modulation spectroscopy.

파장 변조 사이의 위상변화, a 와 i_0 는 변화하는 평균 파장과 평균 전류의 변조된 진폭(modulation amplitude)을 의미한다.

파장 변조된 빛이 해당 파장의 빛을 흡수하는 대상 기체를 통과한 후 투과된 빛의 강도(transmitted intensity, I_t)는 Beer-lambert 법칙에 의해 Equation (7)로 나타낼 수 있다.

$$\tau(v) = \left(\frac{I_t}{I_0} \right)_v = \exp(-k_v \cdot L) \tag{7}$$

$\tau(v)$ 는 특정 파수(wavenumber, cm^{-1})의 투과 계수(transmission coefficient)이고 k_v 는 흡수 계수(absorption coefficient, cm^{-1}), L 은 광 경로(optical path-length, cm)를 의미한다.

흡수 계수는 측정 구간의 압력(atm)과 흡수 종 농도(X_i), 광 흡수 선강도(line-strength, $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$), 선 형상 함수(line-shape function, ϕ_v)로 나타낼 수 있다.

$$k_v = P \cdot X_i \cdot S(T) \cdot \phi_v \tag{8}$$

광 흡수 선강도는 HITRAN database (high-resolution transmission molecular absorption database)를 통해 구할 수 있고[20], 광 흡수 선강도 단위는 Equation (9)로 환산 가능하다.

$$S(\text{cm}^{-2}/\text{atm}) = \frac{S(\text{cm}^{-1}/\text{mol cm}^{-2}) n_i(\text{mol cm}^{-3})}{P(\text{atm})} \tag{9}$$

이 식은 이상기체 방정식을 통해 간단하게 정리할 수 있다.

$$S(\text{cm}^{-2}/\text{atm}) = \frac{7.339 \times 10^2 (\text{mol cm}^{-3} \text{K}) / S(\text{cm}^{-1}/\text{mol cm}^{-2})}{T(\text{K})} \tag{10}$$

흡수 계수에 영향을 미치는 투과 계수는 $\tau(v) = \tau(\bar{v} + a \cos(ut))$ 으로 다시 정리할 수 있고 이는 푸리에 급수(Fourier series)로 확장시킬 수 있다.

$$\tau(\bar{v} + a \cos(ut)) = \sum_{k=0}^{\infty} H_k(\bar{v}, a) \cos(kut) \tag{11}$$

여기서 $H_k(\bar{v}, a)$ 함수는,

$$H_0(\bar{v}, a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \tau(\bar{v} + a \cos \theta) d\theta \quad (12)$$

$$H_k(\bar{v}, a) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \tau(\bar{v} + a \cos \theta) \cdot \cos(k\theta) \cdot d\theta \quad (13)$$

Equation (12), (13)으로 나타낼 수 있고 이 때 흡수가 $k_v L \ll 1$ 정도로 충분히 작다면 투과 계수는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\tau = \exp(-k_v L) \approx 1 - k_v L = 1 - S \cdot P \cdot X \cdot \phi(v) \cdot L \quad (14)$$

Equation (14)를 Equation (13)에 적용하면 2차 조화 푸리에 계수(second harmonic Fourier coefficient)는 간단하게 나타낼 수 있다.

$$H_2(\bar{v}, a) = -\frac{S \cdot P \cdot X \cdot L}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \phi(\bar{v} + a \cos \theta) \cdot \cos(2\theta) \cdot d\theta \quad (15)$$

마지막으로, 농도에 대한 식은 Equation (16)으로 나타낼 수 있고 흡수 중 농도가 충분히 작다면 농도에 대한 선형 함수의 영향이 작기 때문에 2차 조화 신호 높이는 직접적으로 농도에 비례한다.

$$X = -\frac{\pi \cdot H_2(\bar{v}, a)}{S \cdot P \cdot L \cdot \int_{-\pi}^{+\pi} \phi(\bar{v} + a \cos \theta) \cdot \cos(2\theta) \cdot d\theta} \quad (16)$$

파장 변조 분광법은 Lock-in 증폭기를 통해 잔류 진폭 변조(residual amplitude modulation, RAM) 및 잡음을 제거하기 때문에 직접 흡수 분광법보다 신호 대비 잡음 비(signal noise ratio, SNR)가 2~100배 정도 더 높다[21].

본 연구는 광 흡수 선강도가 낮은 파장 영역에서 연구를 수행하기 때문에 SO₂ 측정을 위해서는 직접 흡수 분광법보다 파장 변조 분광법 적용이 적절하다고 판단하였고 위 이론을 바탕

으로 실험을 진행하였다.

3. 실험 방법

실험은 크게 두 가지로 나뉜다. 64개의 다중 흡수선으로 SO₂ 농도의 정밀 측정이 가능함을 확인하는 고농도 조건(1000 ~ 5000 ppm)의 실험과 제안 방법의 계측 성능을 확인하는 저농도(10 ppm 이하) 측정 실험이다.

7.6 μm 파장은 상온에서 광 흡수 선강도가 매우 낮고 대기 압 조건에서 대역폭이 넓기 때문에 위 조건에서 SO₂를 측정하는 것은 불가능하다. 그러나 대역폭이 넓은 특징을 역이용하여 64개 다중 흡수선으로 하나의 큰 흡수 신호를 만들고 파장 변조 분광법을 사용해 SO₂ 농도 측정이 가능한지 실험적으로 분석하고자 하였다.

3.1. 실험 장치

전체적인 실험 구조는 Figure 2와 같다. 광원(light source)으로는 7.6 μm 영역의 양자 폭포 레이저(Thorlabs, QD7500CM1)를 사용하였고 633 nm 파장의 레이저(VDUNSKY, VD-VFL50)를 정렬을 위해 함께 사용했다. Dichroic mirror (Wavelength Opto-Electronic (S) Pte. Ltd)에 동시에 두 개의 레이저에서 발생한 광(light)을 같은 경로로 통과시킨 후 633 nm 레이저를 보며 광 경로를 조절하였다. 선정한 파장으로 레이저를 발진 시키기 위해 레이저 컨트롤러(Thorlabs, ITC4005QCL)를 사용해 온도와 전류를 조절하고 흡수 발생기(Tektronix, AFG3022C)로 특정 주기와 진폭을 갖는 낮은 주파수의 톱니파를 발생시키고 높은 주파수의 사인파를 톱니파에 인가시켰다. 조사된 빛은 평평한 거울(flat mirror, Thorlabs, PF05-03-M01)에 반사되어 SO₂로 채워진 28, 76 m multi-pass cell (Aerodyne, AMAC-76LW)을 통과시켰다. 이때, 에탈론(etalon) 효과를 방지하기 위해 3° 기울어진 BaF₂ window (Wavelength Opto-Electronic (S) Pte. Ltd)를 사용하였다. Multi-pass cell을 통과 한 빛은 포물면 거울

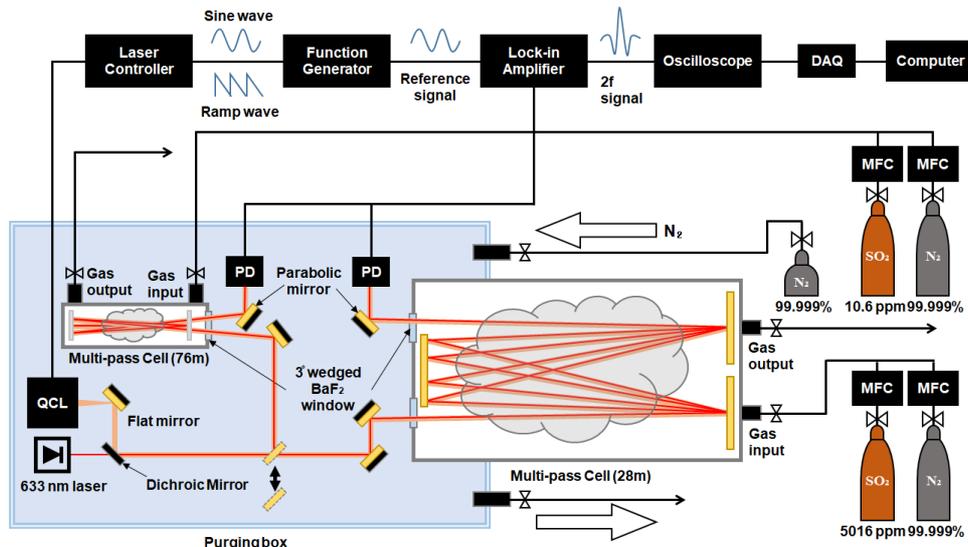


Figure 2. Schematic diagram of experiment system.

(parabolic mirror, Thorlabs, MPD029-M01)에 반사 되고 광 검출기(photo detector, Vigo)로 집광 되어 케이블을 통해 lock-in 증폭기(AMETEK, Model 7270)로 보내진다. Lock-in 증폭기를 지나면서 발생 된 2차 조화 신호는 오실로스코프(Teledyne, WS3024z)를 통해 확인할 수 있다. 최종적으로 신호 처리를 위해 데이터 처리(data acquisition, DAQ) 시스템을 지나 컴퓨터에서 MATLAB 프로그램을 통해 분석된다.

3.2. 실험 조건

이 연구에서 가장 중요한 조건은 레이저에 인가하는 온도와 전류이고 함수 발생기에서 발생시키는 톱니파와 사인파의 주기와 주파수이다.

64개의 다중 광 흡수선을 사용하면 각각 흡수선의 대역폭이 넓어 하나의 큰 흡수 신호를 형성하게 된다. 그렇게 되면 2차 조화 신호가 통상적으로 알고 있는 신호처럼 나오는 것이 아니라 2차 조화 신호의 꼭지 점만 존재하고 사인파 형태로 나오게 된다. 하지만 2차 조화 신호의 높이는 농도에 비례하게 변화하기 때문에 이를 이용하여 농도 측정이 가능하다. 따라서 한 톱니파 안에 64개의 다중 광 흡수선이 하나의 신호를 이루며 2차 조화 신호가 민감하게 변화하는 조건을 찾아야 한다.

측정하는 농도는 고농도(1000~5000 ppm)와 저농도(10 ppm 이하)로 농도 차이가 크기 때문에 광 흡수 신호 크기 차이도 크다. 두 조건을 같은 조건으로 측정하게 되면 2차 조화 신호의 강도가 너무 높아져서 검출 한계를 넘거나 강도가 너무 낮아져서 신호 대비 잡음 비가 커지므로 각 농도 측정에 적합한 조건을 찾는 것이 중요하다. 적합한 조건은 최적의 변조 깊이(modulation depth)를 찾는 것을 의미한다. 변조 깊이는 파장 변조 분광법에서 널리 사용되는 중요한 무차원 파라미터로 변조 진폭(modulation amplitude), 전이 반폭(half width of the transition)에 따라 2차 조화 신호의 피크(peak) 높이가 달라진다. 또한 이때 레이저의 강도(intensity)는 주파수 변조(frequency modulation)와 레이저 전류 값의 영향을 받는다. 따라서 레이저의 온도와 전류, 함수 발생기의 주기와 진폭, lock-in 증폭기 조건을 고농도와 저농도 두 가지로 나눠 실험하였고 농도에 따른 실험 조건은 Table 1과 같다. 발전소의 보일러에서 발생하는 SO₂는 약 50~5000 ppm으로 본 연구에서 언급한 농도는 측정 환경을 고려한 최저, 최고 농도이므로 그 사이의 농도는

고농도 실험 조건을 사용한다면 측정이 가능할 것이다. 그러나 5000 ppm 이상의 농도나 3 ppm 이하의 농도를 측정 할 경우, 해당 농도에 최적화 된 조건을 찾는 과정이 필요하다. 이는 레이저마다의 고유 특성이 다르기 때문에 실험적으로 최적 조건을 선정해야 한다.

두 번째로 중요한 조건은 H₂O 농도이다.

본 연구에서 사용 된 7.6 μm 파장은 대형 연소 시스템에서 SO₂를 측정하기에 적합하나 상온에서 측정할 경우 H₂O의 간섭이 존재한다. 레이저가 지나는 광 경로에 인위적으로 H₂O 농도를 조절하여 H₂O의 영향성을 확인하였다.

농도 측정을 진행한 실험실 실내 온도 23.4 °C이고 전기 화학식 센서(Testo 645)로 측정 된 절대 습도는 4.7 g/m³이다. 이는 Equation (17) [22]을 통해 약 6204 ppm으로 환산 가능하다.

$$H_2O(\text{ppmv}) = 10^4 RH \frac{P_s(T_a)}{P_a} \quad (17)$$

RH 는 상대 습도, $P_s(T_a)$ 는 대기 온도(ambient temperature)에 해당하는 포화증기압(saturation vapor pressure), P_a 는 대기압(ambient pressure)이다.

Figure 2를 보면 레이저 광원이 multi-pass cell 내부를 지나 는 거리는 각각 28, 76 m이며 cell 외부의 H₂O를 포함한 대기를 지나 는 거리는 약 1 m이다. 상온에서의 H₂O 광 흡수 선 강도는 SO₂의 1/100배로 매우 낮지만 측정하는 SO₂의 농도가 너무 작으면 상대적으로 고농도인 H₂O보다 광 흡수 크기가 작아지기 때문에 H₂O 신호가 농도 측정에 영향을 줄 수 있다.

따라서 multi-pass cell 주변의 레이저가 지나가는 구간에 질소(N₂) 가스를 2 bar로 퍼징(purging)했을 때와 6000 ppm의 H₂O가 존재할 때로 나눠 실험을 진행하였다. SO₂ 가스는 표준 가스인 10.6, 5016 ppm을 사용하였고 N₂ 가스는 99.999%의 초고순도 가스를 사용하여 질량 유량계(mass flow controller, MFC)로 혼합하여 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. SO₂ 광 흡수 파장 선정

SO₂를 파장 변조 분광법을 이용하여 측정할 때 가장 중요한 과정은 파장 선정이다. 4.1.에서는 SO₂의 주요 흡수 스펙트럼

Table 1. Conditions of quantum cascade laser, function generator and lock-in amplifier.

	Conditions	
	1000-5000 ppm	Under 10 ppm
Laser wavelength	7623.7 - 7626.0 nm	
Function generator	Ramp 15.5 Hz Sine 61.5 kHz	Ramp 20.6 Hz Sine 58 kHz
Lock in amplifier	AC gain 0 dB Sensitivity 5 mV Time constant 1 ms Ref Phase + 0.000°	AC gain 0 dB Sensitivity 10 mV Time constant 1 ms Ref Phase + 0.000°

Table 2. Fundamental vibrations, frequencies and description and assignments of the IR vibrational absorption spectrum of SO₂.

Vibration	Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μm)	Description
v ₁	1151	8.7	symmetric stretch
v ₂	518	19.3	symmetric bending (scissoring)
v ₃	1362	7.4	asymmetric stretch
v ₁ + v ₃	2500	4	-

에 대한 이론적 배경과 본 연구에서 사용 된 파장의 특성, 사용 된 파장의 간섭 실험 결과로 나누어 설명하고자 한다.

4.1.1. SO₂ 주요 흡수 스펙트럼

SO₂는 대칭(symmetrical)의 비선형(nonlinear) 삼 원자 분자로 1개의 황(S) 원자와 2개의 산소(O) 원자를 갖고 있다. 비선형 분자는 3N-6개의 진동 자유도(vibrational degrees of freedom)를 갖고 Table 2와 같이 3개의 기준 진동 방식(normal modes)을 갖는다. 기준 진동 방식에 해당하는 주파수는 기본 주파수(fundamental frequency)라 하고 IR 영역의 주요 진동 흡수 스펙트럼은 4, 7.4, 8.7 μm을 중심으로 퍼져있다[23,24].

각 스펙트럼에는 SO₂ 외에도 연소 환경에서 발생하는 다양한 가스의 흡수 스펙트럼이 존재한다. 측정 대상인 SO₂와 연소 환경에서의 발생 가능성이 있는 다른 가스와의 간섭 유무를 확인하기 위해 1~9 μm 영역에서의 광 흡수 선강도(296 K, 1 atm)를 HITRAN database를 통해 받은 후 환산하여 Figure 3에 도시하였다. 측정 대상인 SO₂는 4, 7.4, 8.7 μm 영역에서 각각 1 × 10⁻²¹, 4 × 10⁻²⁰, 6 × 10⁻²¹ (cm/mol)의 광 흡수 선강도 피크(peak)를 보이고 있다. 그러나 4 μm 영역의 광 흡수 선강도는 NH₃의 광 흡수 신호 간섭이 있어 오차가 발생할 것으로 판단하였다. 4 μm 흡수 파장을 가지고 대기압, 400℃에서 SO₂를 측정했던 연구가 있으나, NH₃와 간섭이 있기 때문에 고농도의 SO₂만 측정이 가능하였다[1]. 또한 발전소의 보일러의 경우 약 1400℃로 매우 고온에서 측정할 연구가 필요하다. 8.6 μm 영역의 광 흡수 선강도는 4 μm 파장의 광 흡수 선강도보다 높지만 NH₃ 흡수선과 간섭이 있다. 7.4 μm 영역은 광 흡수 선강도가 가장 높고 다른 가스와의 간섭이 적어 실제 흡수 분광법을 이용한 SO₂ 농도 측정에 관한 연구가 대부분 7.1~7.5 μm 영역에서 진행되었다[7-12]. 하지만 7.1~7.4 μm 영역은 SO₃의 간섭이 있고 7.4~7.5 μm 영역은 296 K에서 523 K으로 온도가 증가할수록 H₂O의 광 흡수 선강도는 3~4배 증가하는데 SO₂ 광 흡수 선강도는 2배 이상 감소하는 단점이 있다.

4.1.2. 7.6 μm SO₂ 흡수 스펙트럼 특성

본 연구는 대형 연소 시스템에서 SO₂ 농도 측정을 위해 IR 영역의 주요 SO₂ 흡수 파장 중 7.4 μm 부근인 7.6 μm 파장에서 7623.7~7626 nm 영역을 선정하였고 이 영역의 장점은 2가지다.

- 1) 상온보다 연소 조건인 고온에서 SO₂ 광 흡수 선강도가 더 높다.
- 2) 연소 환경을 고려할 때 다른 가스의 간섭이 적다.

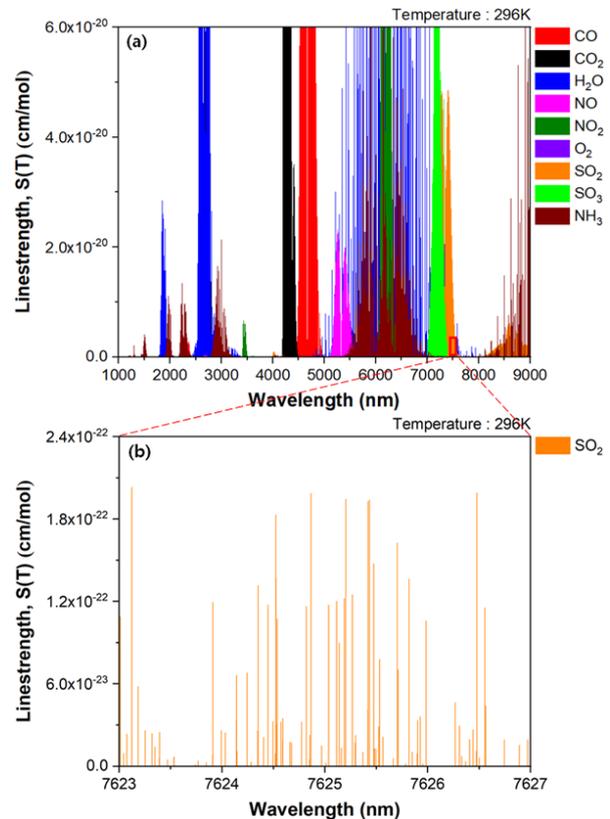


Figure 3. Absorption line strength for (a) CO, CO₂, H₂O, NO, NO₂, O₂, SO₂, SO₃, NH₃ from 1 μm to 9 μm at 296 K and (b) target absorption line strength for SO₂ from 7623 nm to 7627 nm.

Figure 4(a), (b), (c)는 실험실, 연소 시스템 환경설비, 발전소 보일러의 온도를 고려하여 296, 573, 1473 K에 해당하는 SO₂ 광 흡수 선강도를 나타낸 것이다. SO₂ 광 흡수 선강도는 296 K에서 573 K으로 온도가 증가하면 2 × 10⁻²² (cm/mol)에서 1.5 × 10⁻²¹ (cm/mol)으로 약 7.5배 증가하며 296 K에서 1473 K으로 온도가 증가하면 1.2 × 10⁻²¹ (cm/mol)으로 약 6배 증가하는 것을 볼 수 있다

Figure 4(d), (e), (f)는 다른 가스의 간섭을 확인하기 위해 296, 573, 1473 K마다 선정 파장에 존재하는 NO₂, NH₃, H₂O의 광 흡수 선강도를 나타낸 그래프이다. 선정 구간은 연소 시 발생하는 CO, NO, SO₃의 간섭이 없기 때문에 그래프에 나타내지 않았고 CO₂ 광 흡수 선강도는 1 × 10⁻²⁶ (cm/mol)으로 SO₂ 광 흡수 선강도와 비교했을 때 매우 작아 무시 할 수 있기 때문에 Figure 4(d), (e), (f)에 해당 가스를 제외하고 표시하였다.

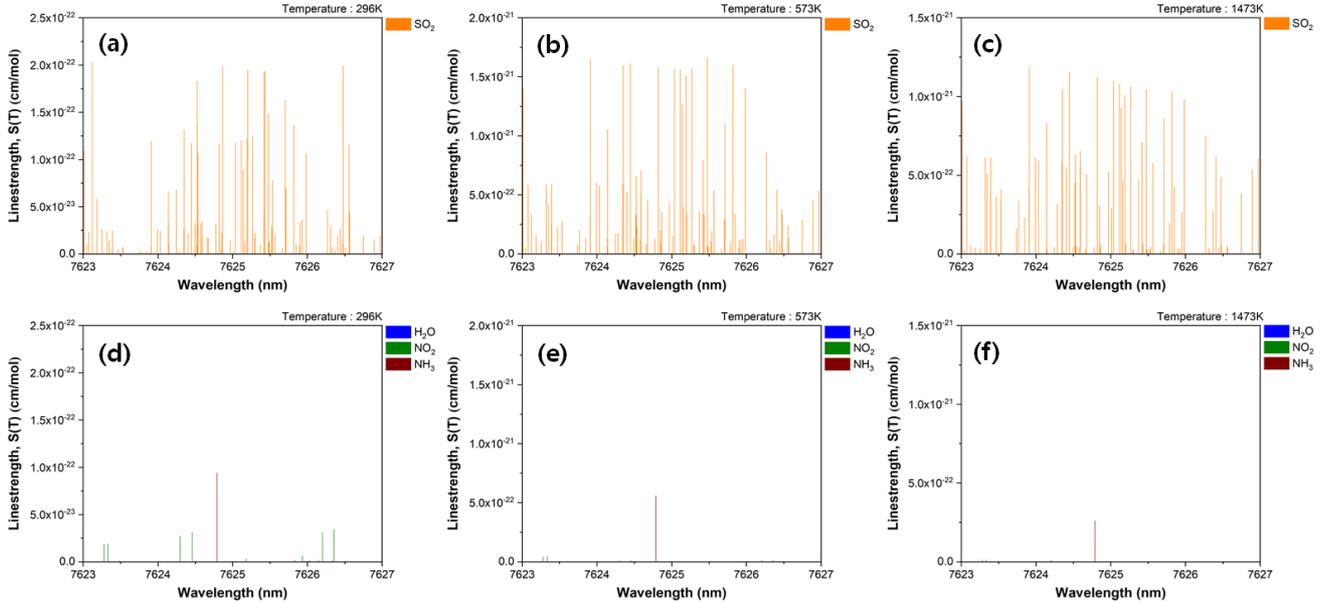


Figure 4. Absorption line strength for SO₂ at (a) 296 K, (b) 573 K, (c) 1473 K and H₂O, NO₂, NH₃ at (d) 296 K, (e) 573 K, (f) 1473 K

NO₂, NH₃, H₂O의 경우, 광 흡수 선강도는 SO₂의 광 흡수 선강도와 같은 스케일(scale) 봤을 때 비교적 높은 선강도가 존재하여 표시를 하였다. 그러나 이 가스들은 발전소의 연소 환경에서 발생하는 양이 SO₂에 비해 소량이기 때문에 무시 가능하다. 이에 대한 근거로 다음 문단에서 각각의 가스들이 발전소의 연소 환경 조건에서 어느 정도 발생하는지에 대해 자세히 설명하였다.

고정형 플랜트에서 연소 시 연료와 공기에 포함 된 질소(N) 중 일부는 질소산화물(NO_x)를 형성하는데, 전체 NO_x 발생 중 90% 이상이 NO의 형태이고 NO₂는 전체의 5% 미만, 나머지는 N₂O로 발생된다. NO₂와 N₂O 발생량이 작고[25], 광 흡수 선강도가 SO₂에 비해 1/100 이하 수준이기 때문에 SO₂ 광 흡수 신호에 영향을 거의 미치지 않는다.

NH₃는 7624.78 nm에서 6×10^{-22} (cm/mol)의 1개의 흡수 파장이 존재한다. 본 연구에서 주요 적용 대상인 석탄 화력 발전소의 경우, 일반적인 운전 조건에서 탈황 장치(flue-gas desulfurization) 입구 기준, SO₂의 농도는 NH₃의 40~200배 높고 NH₃ 광 흡수 선강도가 SO₂ 광 흡수 선강도의 1/2 이하 수준으로 SO₂ 농도 측정에는 영향을 미치지 않는다. 또한, NH₃ 농도가 커지더라도 SO₂의 2차 조화 신호 꼭지점 위치(7624.86 nm)와 NH₃의 흡수 파장 위치가 0.08 cm⁻¹ 떨어져 있기 때문에 SO₂ 농도 측정이 가능하다.

H₂O의 간섭은 선정한 흡수 파장 영역에 존재하지 않지만 선정 파장 영역의 양 옆에 존재한다. 연소 환경을 고려하여 H₂O 발생량을 10%로 가정한 후 523, 1473 K에서 각각 SO₂ 발생량을 500, 1000 ppm 정도 측정한다면 각각의 선강도와 농도의 곱이 SO₂가 더 높기 때문에 H₂O 간섭 없이 측정이 가능하다. 상온의 경우 대기 중에 SO₂ 농도가 10 ppm 이하로 존재하며 SO₂의 농도에 비해 H₂O 농도가 상대적으로 높기 때문에 그 영향에 대한 검토가 필요하다.

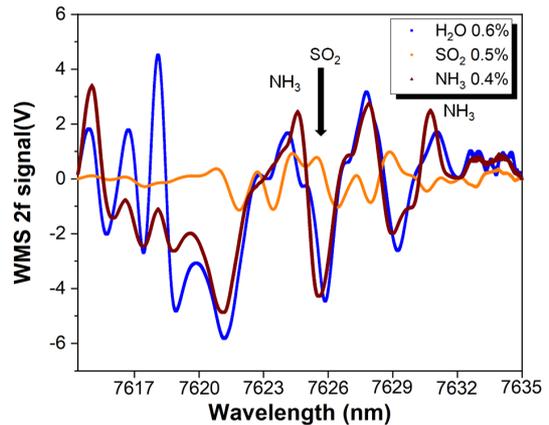


Figure 5. 2f signals for H₂O (0.6%), NH₃ (0.4%), SO₂ (0.5%).

4.1.3. 연소 가스가 SO₂ 농도 측정에 미치는 영향성

4.1.2.에서 이론적으로 연소환경에서 배출되는 여러 가스가 SO₂ 농도 측정에 큰 영향이 없는 것을 확인하였고 실제로 각각의 가스를 주입했을 때 간섭이 없는지를 확인하는 실험을 수행하였다.

Figure 5는 7615 ~ 7635 nm 파장 영역의 레이저를 조사한 후 H₂O (0.6%, 파란색 선), NH₃ (0.4%, 갈색 선), SO₂ (0.5%, 노란색 선) 각각의 가스를 넣은 후 발생하는 2차 조화 신호를 나타낸 것이다. 각 가스 종의 2차 조화 신호 꼭지점 위치를 보면 7623 ~ 7627 nm 구간에 발생한 SO₂ 2차 조화 신호가 양 옆의 큰 H₂O 신호 사이에 나타나는 것을 볼 수 있다. 위 세 가스가 혼합하게 되면 SO₂ 2차 조화 신호가 나타난 파장에서는 SO₂ 신호만 나타나기 때문에 농도 측정이 가능하다. 하지만 SO₂ 농도가 10 ppm 이하로 낮아지면 상대적으로 H₂O 신호가 더 크기 때문에 연소 가스 중 H₂O가 SO₂ 농도 측정에 미치는 영향성을 확인한 실험 결과는 4.4에 정리하였다.

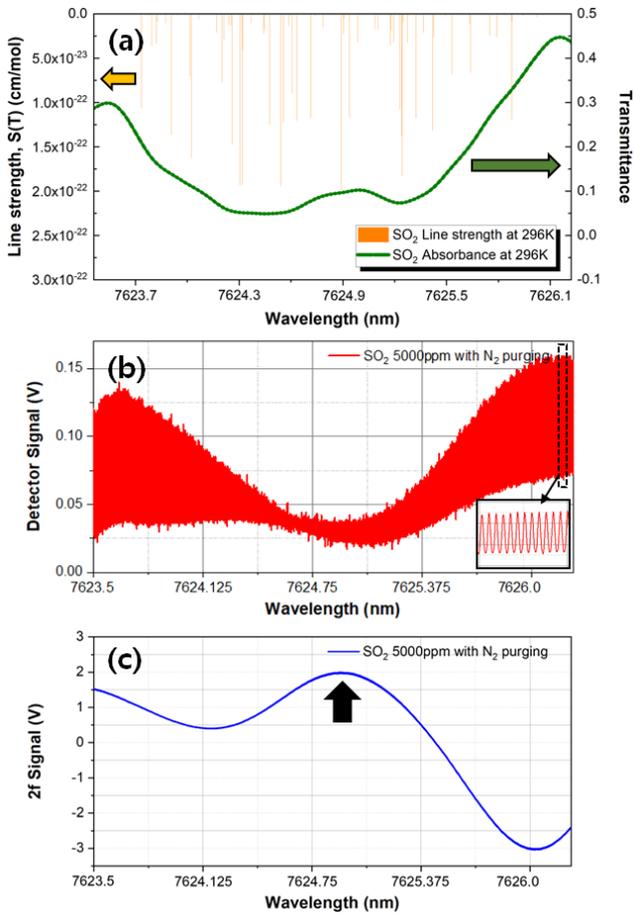


Figure 6. (a) Line strength and absorbance of SO₂, (b) detector signal and (c) second harmonic signal.

4.2. 고농도 조건 측정 결과(1000 ~ 5000 ppm)

4.1에서 SO₂ 5000 ppm일 때 2차 조화 신호가 다른 가스의 방해없이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 1000 ~ 5000 ppm의 농도 측정이 가능한지 확인하는 실험을 수행하였다. 1000 ~ 5000 ppm 결과 데이터를 가지고 농도를 구하는 과정을 Figure 6에 나타냈다. Figure 6의 파장 영역은 이 연구에서 선정한 64개의 다중 흡수선이 존재하는 파장 영역이다. Figure 6(a) 그래프는 HITRAN database의 파장 별 광 흡수 선강도와 투과율(transmittance)을 나타낸다. Figure 6(b)는 Lock-in 증폭기에 신호가 들어가기 전에 광 검출기에서 받은 광 흡수 신호이다. 이 신호는 농도 증가에 따라 광 흡수 신호가 아래로 더 깊어지며 광 흡수 면적이 증가하게 된다. 실제 광 흡수 면적은 이론과

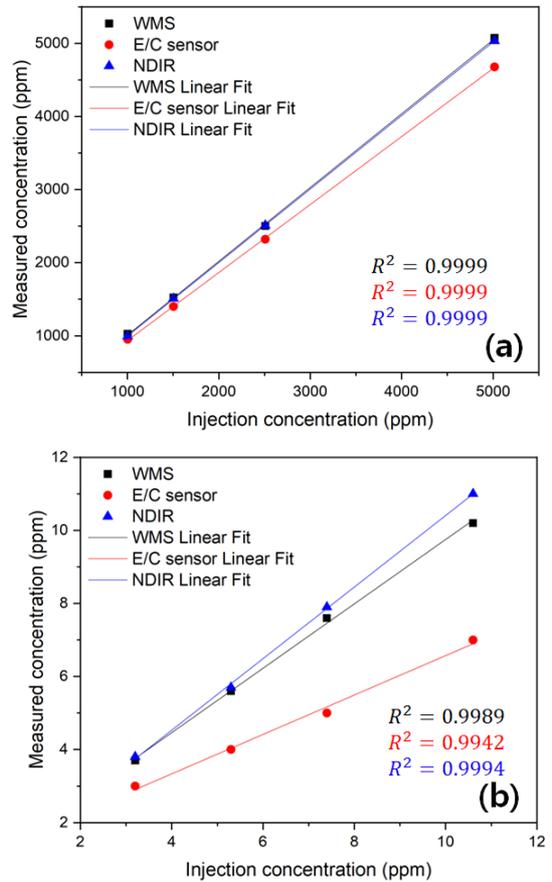


Figure 7. Linearity of WMS, E/C sensor and NDIR as a function of SO₂ concentration (a) 1000-5000 ppm and (b) 3-10 ppm.

경향성은 비슷하게 나오지만 흡수선 서로간의 간섭으로 인해 약간의 차이가 있음을 확인할 수 있다. 이 광 흡수 신호가 lock-in 증폭기를 거쳐 2차 조화 신호를 도출하면 Figure 6(c) 그래프 형태로 나타난다. 화살표가 가리키는 2차 조화 신호 높이를 초기 레이저 강도(initial laser intensity, I(0))로 정규화(normalization) 하여 농도에 따른 측정 결과를 분석하였다.

WMS로 농도를 측정한 결과를 평가하기 위해 샘플링 방식인 E/C sensor와 NDIR로 표준 가스를 측정하였다. Figure 7은 주입 농도에 따른 측정 농도의 선형성 분석 그래프이다. Figure 7(a)는 다중 선강도를 검증하기 위해 1000 ~ 5000 ppm의 SO₂를 측정하여 WMS, E/C sensor, NDIR 선형성 그래프로 모두 R² 값이 0.9999로 농도 변화에 따라 linear하게 변하는 것을 확인하였다.

Table 3. Measured concentration and difference for WMS, electronic chemical sensor and NDIR.

Conc. (ppm)	WMS	E/C sensor	NDIR	Conc. (ppm)	WMS	E/C sensor	NDIR
1003.2	1016.8	951	994	3.2	3.5	3	3.8
1504.8	1506.1	1400	1509	5.3	5.5	5	5.7
2508	2475.7	2320	2510	7.4	7.6	7	7.9
5016	5019.3	4678	5035	10.6	10.3	9	11
Difference (%)	0.70	6.60	0.41	Difference (%)	1.17	8.10	9.21

Figure 7(a)에서 표시한 WMS, E/C sensor, NDIR의 자세한 측정값은 Table 3에서 확인할 수 있다. Table 3을 보면 각각 표준 기체와 차이가 0.70, 6.60, 0.41%로 R^2 값이 모두 0.9999였지만 WMS 측정 결과는 표준기체 기준으로 차이가 매우 작고 E/C sensor의 경우 훨씬 큰 것을 알 수 있다. E/C sensor의 경우 SO_2 를 0~5000 ppm 측정 가능하지만 농도가 높을 경우 센서 내부에서 가스를 희석시킨 후 분석을 진행하기 때문에 오차가 발생한 것으로 보인다. 또한 샘플링 방식이다 보니 교정(calibration) 과정이 필수적인데 교정하는 과정에서의 작은 잡음이 결과적으로 큰 오차를 유발할 수 있기 때문에 주의해야 한다.

4.3. 저농도 조건 측정 결과(10 ppm 이하)

농도가 낮아지면 같은 광 경로에서 측정하기는 어려워진다. 따라서 광 경로를 약 2.7배 더 긴 76m multi-pass cell에서 실험하여 측정 성능 확인 실험을 진행하였다. 저농도 실험 결과는 고농도 실험 결과와 마찬가지로 Figure 7과 Table 3에 정리하였다. Table 3을 보면 측정 방법들 중 WMS의 측정값이 표준기체 기준 1.17%, E/C sensor가 8.10%, NDIR이 9.21%로 제일 차이가 적음을 알 수 있다. 그러나 고농도보다 저농도에서 오차가 훨씬 커졌고 Figure 7(b)를 보면 측정 방법들의 선형성도 감소하는 것을 알 수 있다. 각각의 R^2 는 WMS가 0.9989, E/C sensor가 0.9942, NDIR이 0.9994로 10 ppm 이하의 저농도를 측정할 경우 E/C sensor보다 광학식 측정 방법인 WMS와 NDIR이 적합한 것을 알 수 있다.

직접 흡수 분광법으로 선강도가 2×10^{-22} (cm/mol)인 흡수선 1개를 가지고 SO_2 농도를 측정한다면 ppm 단위를 정확하게 측정하는 것은 불가능하다. 본 연구는 64개의 흡수선을 사용하여 대기압 조건에서 ppm 단위까지 측정하였다. 측정 농도가 낮아질수록 흡수 신호가 작아지면서 2차 조화 신호가 넓게 퍼지는 현상이 나타났고 이 부분이 고농도 측정 결과 대비 저농도 측정 결과의 오차의 원인으로 작용하였다.

4.4. H_2O 에 대한 SO_2 측정 영향성 분석

Figure 8은 H_2O 의 영향을 확인하기 위해 레이저가 지나가는

구간에 약 6000 ppm의 H_2O 가 포함된 대기를 채웠을 때와 N_2 가스를 이용해 H_2O 를 제거 했을 때 SO_2 고농도/저농도 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 각각의 노란색 선은 H_2O 의 간섭이 없을 때 측정 결과 값이며 파란색 선은 간섭이 있을 때 측정 결과 값이다. 고농도의 경우, H_2O 간섭이 없을 때 R^2 는 0.9999이고 간섭이 있을 때 0.9959로 둘 다 선형적인 결과를 보였다. 그러나 저농도의 경우 H_2O 를 제거하고 농도를 측정할 결과가 더 좋게 나온 것을 알 수 있다. WMS 저농도 측정의 경우 H_2O 간섭이 없을 때 R^2 는 0.9989, H_2O 간섭이 있을 때 0.9068로 오차가 발생하며 10 ppm 이하와 같이 저농도 조건의 SO_2 를 측정할 때는 H_2O 제거한다면 더 정밀한 결과를 얻을 수 있다.

5. 결론

본 연구는 TDLAS 중 WMS를 이용하여 SO_2 를 대기압, 상온 조건에서 7.6 μm 파장의 레이저로 3~10, 1000~5000 ppm 측정하였다. 실험실 내의 multi-pass cell을 이용하였으나, 연소가스 간섭이나 온도조건을 모사하여 향후 발전소나 대형 연소로, 황산 제조 공장 등 광범위한 공간에 직접 광원을 조사하여 다양한 농도의 SO_2 를 실시간으로 측정하는 연구의 기초 자료로 활용할 수 있는 결과를 확인하였다. SO_2 측정 연구는 대부분 저압 조건에서 실험되었는데 이 연구는 대기압 조건에서 측정하여 실제 공정 환경에 적합하며 실증 실험 적용에 있어 기초 실험이 될 것으로 판단된다. 대기압에서 측정하여 신호의 퍼짐이 심했음에도 불구하고 E/C sensor와 NDIR과 비교했을 때 측정 오차율이 작음을 확인하였다.

7.6 μm 파장은 기존에 연구된 7.1~7.5 μm 파장과 비교했을 때 다른 가스와의 간섭이 적고 고온으로 갈수록 광 흡수 선 강도가 약 10배 증가하여 고온인 연소 환경에서 SO_2 측정의 정밀도가 향상 될 것으로 판단된다. 7.6 μm 파장의 선강도는 2×10^{-22} (cm/mol)로 7.4 μm 파장의 선강도보다 100배 낮지만 3 ppm까지 정밀하게 측정 가능함을 확인하였다. 다중 흡수선을 이용해서 실험한다면 다른 선강도가 낮은 파장도 사용할 수 있어서 사용 가능한 파장 영역이 넓어질 것으로 판단된다.

본 연구는 실제 환경에 바로 적용하기에는 아직 해결해야 할

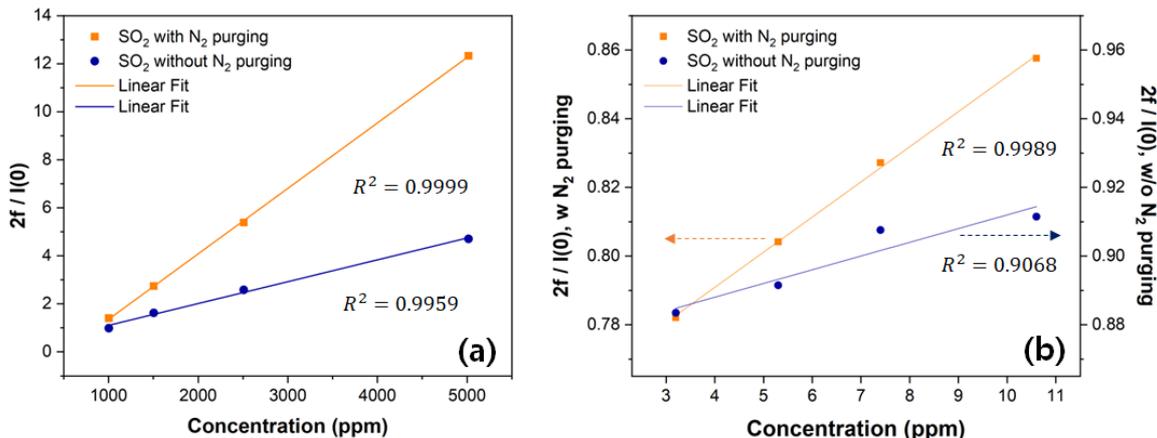


Figure 8. Comparison of linearity depending on H_2O interference by SO_2 concentration ((a) 1000-5000 ppm and (b) 3-10 ppm).

문제점이 많지만 비접촉식의 측정 방법이며 정밀도가 높고 다른 가스와의 간섭이 없기 때문에 고온의 다양한 가스가 존재하는 연소 시스템에서 SO₂ 측정 연구를 수행에 있어 기초 자료로 활용이 가능할 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(NO. 20005750).

Nomenclature

TDLAS	: tunable diode laser absorption spectroscopy
WMS	: wavelength modulation spectroscopy
DAS	: direct absorption spectroscopy
NDIR	: non-dispersive infrared
E/C sensor	: electronic chemical sensor
HITRAN database	: high-resolution transmission molecular absorption database
2f signal	: second harmonic signal
I(0)	: initial intensity

References

- Geiser, P., "New Opportunities in Mid-Infrared Emission Control," *Sensors*, **15**(9), 22724-22736 (2015).
- Kim, T. O., Ishida, T., Adachi, M., Okuyama, K., and Seinfeld, J. H., "Nanometer-sized Particle Formation from NH₃/SO₂/H₂O/air Mixtures by Ionizing Irradiation," *Aerosol Sci. Technol.*, **29**(2), 111-125 (1998).
- Khaniabadi, Y. O., Polosa, R., Chuturkova, R. Z., Daryanoosh, M., Goudarzi, G., Borgini, A., Tittarelli, A., Basiri, H., Armin, H., Nourmoradi, H., Babaei, A. A., and Naserian, P., "Human Health Risk Assessment Due to Ambient PM10 and SO₂ by an Air Quality Modeling Technique," *Process Saf. Environ. Prot.*, **111**, 346-354 (2017).
- Sappey, A. D., Masterson, P., Huelson, E., Howell, J., Estes, M., Hofvander, H., and Jobson, A., "Results of Closed-loop Coal-fired Boiler Operation using a TDLAS Sensor and Smart Process Control Software," *Combust. Sci. Technol.*, **183**(11), 1282-1295 (2011).
- Nelson, C. M., Knight, K. S., Bonanno, A. S., Serio, M. A., Solomon, P. R., and Halter, M. A., "On-line FT-IR Analysis of Fossil Fuel-fired Power Plants," *Opt. Sensing Environ. Monitoring*, 15 (1993).
- Teichert, H., Fernholz, T., and Ebert, V., "Simultaneous in Situ Measurement of CO, H₂O, and Gas Temperatures in a Full-sized Coal-fired Power Plant by Near-infrared Diode Lasers," *Appl. Opt.*, **42**(12), 2043 (2003).
- Hieta, T., and Merimaa, M., "Simultaneous Detection of SO₂, SO₃ and H₂O using QCL Spectrometer for Combustion Applications," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, **117**(3), 847-854 (2014).
- Genner, A., Martín-Mateos, P., Moser, H., Waclawek, J. P., and Lendl, B., "Extending the Linear Concentration Range of a Multi-gas-analyzer," *Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVI*, SPIE **10926**, 95 (2019).
- Li, Y. Q., and Demerjian, K. L., "Measurement of Formaldehyde, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide at Whiteface Mountain using a Dual Tunable Diode Laser System," *J. Geophys. Res. D Atmos.*, **109**(16), 1-11, (2004).
- Henningsen, J., and Hald, J., "Quantitative Analysis of Dilute Mixtures of SO₂ in N₂ at 7.4 μm by Difference Frequency Spectroscopy," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, **76**(4), 441-449 (2003).
- Rawlins, W. T., Hensley, J. M., Sonnenfroh, D. M., Oakes, D. B., and Allen, M. G., "Quantum Cascade Laser Sensor for SO₂ and SO₃ for Application to Combustor Exhaust Streams," *2005 Conf. Lasers Electro-Optics, CLEO*, **44**(31), 6635-6643 (2005).
- Berkoff, T. A., Wormhoudt, J. C., and Miake-Lye, R. C., "Measurement of SO₂ and SO₃ using a Tunable Diode Laser System," *Environ. Monitoring Remediation Technol.*, **3534**, 686-693 (1999).
- Gao, Q., Zhang, Y., Yu, J., Wu, S., Zhang, Z., Zheng, F., Lou, X., and Guo, W., "Tunable Multi-mode Diode Laser Absorption Spectroscopy for Methane Detection," *Sens. Actuator A Phys.*, **199**, 106-110 (2013).
- Lou, X., Somesfalean, G., Chen, B., and Zhang, Z., "Oxygen Measurement by Multimode Diode Lasers Employing Gas Correlation Spectroscopy," *Appl. Opt.*, **48**(5), 990-997 (2009).
- Supplee, J. M., Whittaker, E. A., and Lenth, W., "Theoretical Description of Frequency Modulation and Wavelength Modulation Spectroscopy," *Appl. Opt.*, **33**(27), 6294-6302 (1994).
- Reid, J., and Labrie, D., "Second-harmonic Detection with Tunable Diode Lasers-comparison of Experiment and Theory," *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.*, **26**(3), 203-210 (1981).
- Philippe, L. C., and Hanson, R. K., "Laser Diode Wavelength-modulation Spectroscopy for Simultaneous Measurement of Temperature, Pressure, and Velocity in Shock-heated Oxygen Flows," *Appl. Opt.*, **32**(30), 6090 (1993).
- Liu, J. T. C., Jeffries, J. B., and Hanson, R. K., "Wavelength Modulation Absorption Spectroscopy with 2f Detection using Multiplexed Diode Lasers for Rapid Temperature Measurements in Gaseous Flows," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, **78**(3-4), 503-511 (2004).
- Zhou, X., "Diode-laser Absorption Sensors for Combustion Control," 186 (2005).
- Gordon, L. E., Rothman, L. S., Hill, C., Kochanov, R. V.,

- Tan, Y., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., Campargue, A., Chance, K. V., Drouin, B. J., Flaud, J. -M., Gamache, R. R., Hodges, J. T., Jacquemart, D., Perevalov, V. I., Perrin, A., Shine, K. P., Smith, M.-A. H., Tennyson, J., Toon, G. C., Tran, H., Tyuterev, V. G., Barbe, A., Csaszar, A. G., Devi, V. M., Furtenbacher, T., Harrison, J. J., Hartmann, J.-M., Jolly, A., Johnson, T. J., Karman, T., Kleiner, I., Kyuberis, A. A., Loos, J., Lyulin, O. M., Massie, S. T., Mikhailenko, O. L., Moazzen-Ahmadi, N., Muller, H. S. P., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Polyansky, O. L., Rey, M., Rotger, M., Sharpe, S. W., Sung, K., Starikova, E., Tashkun, S. A., Vander Auwera, J., Wagner, G., Wilzewski, J., Wcislo, P., Yu, S., and Zak, E. J., "The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **203**, 3-69 (2017).
21. Rieker, G. B., Jeffries, J. B., and Hanson, R. K., "Calibration-free Wavelength-modulation Spectroscopy for Measurements of GAS Temperature and Concentration in Harsh Environments," *Appl. Opt.*, **48**(29), 5546-5560 (2009).
22. McRae, G. J., "A Simple Procedure for Calculating Atmospheric Water Vapor Concentration," *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **30**(4), 394-394 (1980).
23. Molloy, K. C., "Group Theory for Chemists : Fundamental Theory and Applications," Oxford, Woodhead Publishing, 218 (2010).
24. Flaud, J.-M., Lafferty, W. J., and Sams, R. L., "Line Intensities for the ν_1 , ν_3 and $\nu_1+\nu_3$ bands of $^{34}\text{SO}_2$," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **110**(9-10), 669-674 (2009).
25. Van der Lans, R. P., Glarborg, P., and Dam-Johansen, K., "Influence of Process Parameters on Nitrogen Oxide Formation in Pulverized Coal Burners," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **23**, 349-377 (1997).
26. Gu, H., Liu, L., Li, Y., Chen, R., Wen, L., and Wang, J., "Sub-ppm NH_3 Sensor for Control of De-nitrification Process using Diode Laser Spectroscopy" International Conference on Optical Instruments and Technology : Optoelectronic Measurement Technology and Applications, SPIE **7160**, (2008).