

PA24) CFCs 표준가스 개발을 위한 분석법 확립

Establishment of Analytical Method for CFCs CRM Development

민들레¹⁾ · 문동민 · 이진복 · 김진석 · 문운섭¹⁾

한국표준과학연구원 삶의질표준부, ¹⁾한국교원대학교 환경교육학과

1. 서 론

2005년 2월 교토 기후협약이 발효됨으로써 지구 온난화의 원인이 되는 온실가스에 대한 관심이 더욱 커지고 있으며, 그 규제 또한 심화될 것으로 보인다. 이에 대비하기 위해서는 온실가스 각 종에 대한 지속적인 관측과 정확한 측정이 필수이다. 대기 중 존재하는 3종의 CFCs 화합물의 측정에 있어 세계기상기구(WMO)에서 지구 대기 측정망에 요구하는 측정 정확도는 상대확장불확도($k=2$) $\pm 1.5\%$ 수준으로, 이 수준을 만족시키기 위해서는 우선 정확한 농도값 및 적은 불확도를 가진 표준가스와 적절한 특성값을 가진 기기 및 최고 수준의 비교분석방법이 요구된다. 배경대기 중 CFC12, CFC11 및 CFC113의 농도는 각각 540, 260 및 85 $\mu\text{mol/mol}$ 수준으로, 이들의 측정은 미량의 CFCs 화합물에 대한 선택적 검출특성을 가진 GC/ECD에 의해 수행된다. 본 실험에서는 3종 CFCs 화합물을 정확하게 분석하기 위한 분석조건 설정 및 시스템 구축을 실시하고, 중량법으로 제조한 $\mu\text{mol/mol}$ 수준에서 상대확장불확도 $\pm 0.15\%$ ($k=2$) 이내의 정확도를 가진 여러 종류의 CFCs 표준가스를 사용하여 검출기의 특성 및 성능시험을 실시하여 비교 분석법을 도출하고자 하였다.

2. 연구 방법

GC/ECD에서 염화불소계 화합물인 CFCs의 검출한계는 일반적인 분석조건에서 약 1 $\mu\text{mol/mol}$ 수준으로, CFC12 및 CFC11의 경우 목표 분석불확도 수준을 유지할 수 있으나, 85 $\mu\text{mol/mol}$ 수준으로 존재하는 CFC113의 경우 원하는 수준의 측정이 이루어지지 않는다. 따라서 배경대기 중의 3종 CFC 화합물을 95% 신뢰수준에서 상대확장불확도 $\pm 1.5\%$ 이내 수준의 정확도로 분석하기 위한 분석 조건을 설정하였다. 분석조건은 표 1과 같다.

Table 1. Conditions for $\mu\text{mol/mol}$ CFCs analysis with GC/ECD

항 목	조 건
검출기	ECD
검출기 온도	385 °C
분리관	Aithech unibeads 2s, 1.25 m, 1/8 " ss
sample loop	5 cc
오븐온도	60 °C, 2.2 min, 15 °C/min, 160 °C, 1.2 min
시료유량	150 ml/min
valve 온도	100 °C
운반가스	N ₂ (99.9999 %)
운반가스 유량	28 ml/min(aux4:42 psi)

또한 ECD는 비 직선성적인 특성을 가지기 때문에 정확한 측정을 위하여 측정 농도 수준과 비슷한 농도 수준의 여러 병의 표준가스를 사용하여 측정을 수행하기 전에 농도별 기기의 감응치를 구하고 이를 근거로 교정방법을 설정하여 실제 측정에서 농도를 계산하였다. 운반 가스는 순도 99.9999% 이상의 고순도 질소를 덕양에너지(주)에서 구입, 농축시스템을 사용하여 CFCs 계통의 불순물 분석을 행한 결과, 이들 계통의 불순물 농도 수준이 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 을 초과하지 않는 가스를 선택하였으며, 수분, 산소 제거

용 trap 및 탄화수소류 제거 trap을 거쳐 정제된 가스를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

실험결과, 각 표준가스들의 기기 감응치 및 농도로부터 드리프트를 보정한 농도별 표준가스들의 감도 계수를 구하고, 이때의 감도 계수 및 농도로부터 역산한 감응치(peak area)를 입력변수로, 농도를 출력 변수로 구한 검량선은 다음 그림과 같다.

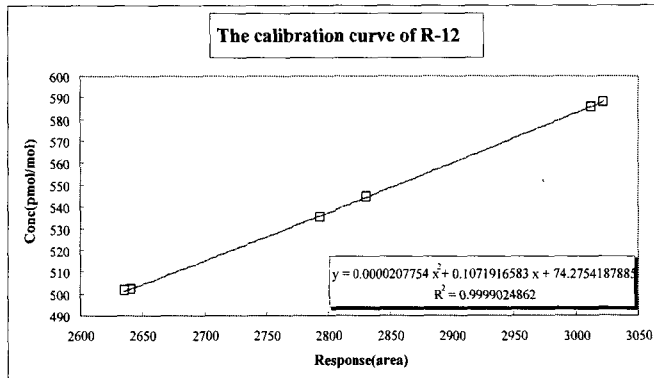


Fig. 1. Calibration curve of CFC12 in GC/ECD.

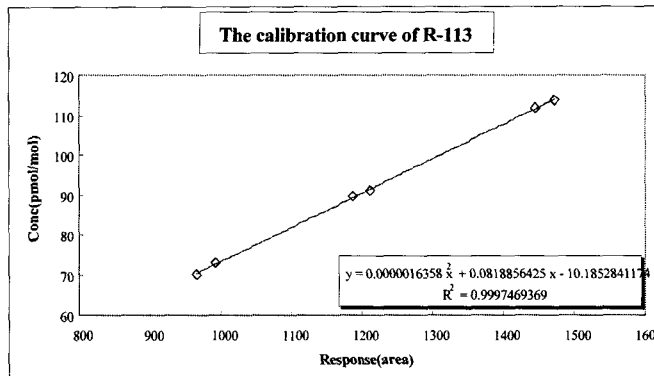


Fig. 2. Calibration curve of CFC113 in GC/ECD.

위의 그림과 같이 검량선 식의 상관계수가 CFC12 및 CFC11의 경우 0.9999 이상으로 각 표준가스간 $\pm 0.1 \sim \pm 0.2\%$ 이내, CFC113은 0.9997로 최대 $\pm 0.4\%$ 이내의 내부일치성을 보여주는 결과를 얻었다.

참 고 문 헌

ISO 6142, Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-gravimetric method

ISO 6143, Gas analysis-Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures

Ravishankara, A.R et al "Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species." Science 259, 194-199.