

## PA7) 동위원소 비율이 이산화탄소 분석에 미치는 영향 The Effect of Isotope Ratio in the Analysis of CO<sub>2</sub>

이지연 · 유희수 · 박수영<sup>1)</sup> · 문동민<sup>1)</sup> · 이진복<sup>1)</sup> · 김진석<sup>1)</sup>

충북대학교 화학과, <sup>1)</sup>한국표준과학연구원 유기분석실

### 1. 서 론

근래에 지구 온난화에 의한 기상변화가 심각한 문제로 대두되고 있다. 온실가스의 하나인 이산화 탄소의 정확한 측정은 지구온난화 문제를 연구하는데 중요한 하나의 축이 된다. 온실가스 측정의 목적은 전지구적 변화를 측정하는데 있음으로 0.1 $\mu$ mol/mol이내의 고정밀도가 요구된다. 현재 이산화탄소의 분석은 WMO가 지정한 이산화탄소 표준가스와 측정시료를 NDIR을 이용하여 비교분석 함으로써 이루어진다. CO<sub>2</sub> 분자를 이루는 탄소와 산소는 각각 동위원소들을 가지고 있어서 그 조합에 따라 흡수 밴드 영역이 조금씩 다른데도 불구하고, 현재 널리 쓰이는 NDIR 장비는 적외선 파장의 필터가 좁아서 vibration band 중 2364 $\pm$ 50 cm<sup>-1</sup> 영역을 측정하므로 선택된 CO<sub>2</sub> IR 흡수밴드 중 주 동위원소 조합 (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>)에 해당하는 피크만 측정하고 있다. 만약 표준가스와 시료의 동위원소 비율이 다르면 이산화탄소의 농도를 정확히 측정할 수 없기 때문에 문제가 발생 될 수 있다. 본 연구에서는 중량법으로 동위원소 비율이 다른 이산화탄소를 이용하여 표준가스를 제조하고 이를 NDIR(Simens, Ultramt 6E)을 이용하여 분석된 농도의 차이를 확인하고자 한다.

### 2. 연구 방법

이론적으로 NDIR에서 <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 피크만 고려 할 경우 표준가스가 공기중의 이산화탄소 ( $\delta^{13}\text{C} = -15 \%$ )와 같은 동위원소비를 갖는다면 시료가스의  $\delta^{13}\text{C}$ 이 -42 % 일 경우 실제 농도보다 NDIR 분석 결과가 0.044 % (0.176  $\mu$ mol/mol) 높게 나타난다.

본 실험에서는 동위원소비가 다른 두 종류의 이산화 탄소 표준 가스를 이용하여 이산화 탄소의 측정 값이 어떻게 다르게 나오는 지를 관찰하였다. 중량법을 이용하여 이산화탄소 동위원소 비율이 다른 두 종 ( $\delta^{13}\text{C} = -11 \%$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -40 \%$ )의 중량법 표준가스를 제조하였다. NDIR을 이용하여 제조된  $\delta^{13}\text{C}$ 이 -42 %인 표준가스들로 내부 일치성을 분석 하였으며, 이들간의 내부일치성은 0.05 $\mu$ mol/mol 이었으며, 이때 분석불확도는 0.012  $\mu$ mol/mol ( $k=2$ , 95 % 신뢰구간)이었다.  $\delta^{13}\text{C}$ 이 -15 % 인 이산화탄소를 이용하여 제조한 중량법 실린더(B-1, B-2 실린더)를  $\delta^{13}\text{C}$ 이 -42 %인 교정용 표준가스와 비교한 결과 실제 중량법 농도와 분석농도의 차이는 0.17  $\pm$  0.01  $\mu$ mol/mol로 나타났다(Table 1). 이 결과는 이론적 예측값인 0.176  $\mu$ mol/mol 값과 분석불확도 내에서 일치하였다.

### 3. 결과 및 고찰

이산화탄소 동위원소 비율이 다른 두 표준가스 간에 농도 차이는 0.17 $\mu$ mol/mol로 측정되었으며, 이론적 예측값과 분석불확도 내에서 일치하였다. 표준시료가스의 동위원소비가 다를 때 NDIR로 측정된 이산화 탄소의 농도가 다른 값으로 나타나므로 정확한 이산화탄소의 농도를 측정하기 위해서는 반드시 분석 시 표준가스의 동위원소 비율을 측정하고 시료와 표준가스 간의 동위원소 비의 차이가 크면 보정을 해주어야 한다. 표준가스 공급자는 이산화탄소의 원료에 따라 동위원소 비율이 다르므로 동위원소 비율을 명시하고 가능한 한 대기중 이산화탄소의 동위원소 비율과 같은 이산화 탄소를 사용하여 표준가스를 제조하고 인증 후 공급 해야 한다.

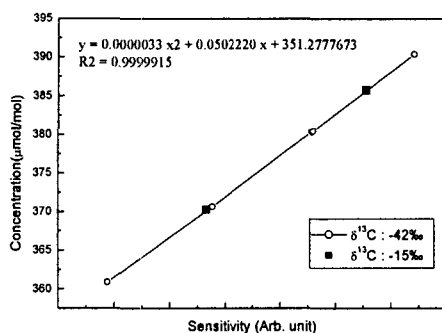


Fig. 1. The plots of a calibration curve and two data points (solid square) of standard gas mixtures with a different isotopic ratio from calibration standard gas mixtures (open circle).

Table 1. Result of CO<sub>2</sub> analysis

Sample	Conc. (μmol/mol)	Sensitivity (arb. unit)	Calculated Conc. (μmol/mol)	ΔConc. (μmol/mol)
A-1	360.88	188.53	360.86	0.017
A-2	370.64	377.02	370.68	-0.042
A-3	380.36	557.64	380.31	0.050
A-4	380.45	559.84	380.43	0.022
A-5	390.36	741.91	390.35	0.006
B-1	370.26	366.00	370.10	0.159
B-2	385.76	654.79	385.58	0.182

#### 참고 문헌

- WMO GAW No. 143. Global Atmosphere Watch Measurements Guide (WMO TD No. 1073).  
 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.  
 Craig H., Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 133 (1957).