

## 오존의 열분해시 나타나는 동위원소 분할효과의 온도와 압력의 의존성에 관한 연구

김 수 주 · 양 종 만

이화여자대학교 자연과학대학 물리학과

### TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCES ON THE ISOTOPIC FRACTIONATION EFFECT IN THE THERMAL DECOMPOSITION OF OZONE

Su-ju Kim and Jongmann Yang

Department of Physics, College of Natural Sciences, Ewha Womans University  
email: sjkim@physics.ewha.ac.kr, jyang@mn.ewha.ac.kr

(Received October 31, 1997; Accepted November 27, 1997)

#### 요 약

산소 기체( $O_2$ )를 전기 방전에 의해 완전히 오존( $O_3$ )으로 만든 후 30~150°C 범위의 온도에서 열분해시켰다. 열분해 결과 얻어진 산소 기체를 동위원소 질량분석기로 분석하여 동위원소 분할효과를 측정하였다. 낮은 온도에서는 생성된 산소 기체가 오존에 의해 더 가벼우면서 질량에 의존하는 일반적인 동위원소 분할효과를 보이다가, 110°C 이상의 실험에서는 산소 기체가 더 무거워지면서  $^{17}O$ 와  $^{18}O$ 가  $^{16}O$ 에 비해 같은 양 만큼씩 많아지는 질량과 무관한 분할효과를 나타냈다. 같은 재질(파이렉스)의 반응관을 이용한 연구들과 그 범위와 경향이 거의 일치하였다. 실험 결과를 이용하여 산소 생성 비율이 일정한 값이 되는 순간의 동위원소 분할 인자들에 대한 값을 최소자승법을 이용하여 구하였다. 관측된 현상들은 오존의 열분해 메커니즘의 이해와 운석 및 성층권에서의 산소 동위원소의 질량에 무관한 분포에 대한 이해에 중요한 역할을 할 것이다.

#### ABSTRACT

To understand the mass-independent isotopic fractionation effects, thermal decomposition of ozone was performed. Initial oxygen gas was converted to ozone completely. Then, the ozone was decomposed to oxygen at various temperatures(30~150°C). Isotopic compositions of product oxygen and residual ozone were measured using a stable isotope mass spectrometer. The experimental results were compared with the studies which were performed at the similar conditions. From the raw experimental data, the functions of the instantaneous fractionation factors were calculated by the least square fit. The results clearly showed the temperature dependence. They also showed the pressure dependence and the surface effect. This study may play an important

role in the study of ozone decomposition mechanism. It can be applied to explain the mass-independent isotopic pattern found in stratospheric ozone and in meteorites.

## 1. 서 론

안정 동위원소비 측정은 자연계의 다양한 현상들의 기원이나 반응 과정을 밝히는 데 유용한 도구로 쓰인다. 정밀한 측정을 위하여 동위원소비는 델타( $\delta$ )를 사용하여 나타낸다(Craig 1957). 산소의 경우 델타의 값은

$$\delta^i\text{O}(\text{‰}) = [(^jR_{\text{sample}}/^jR_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

로 표시된다. 여기서  $i=17$ 과  $18$ ,  $j=33$ 과  $34$ ,  $^jR = ^j\text{O}_2/^{32}\text{O}_2$ 이다.

달과 지구상의 물질에서는  $\delta^{17}\text{O} \cong 0.5\delta^{18}\text{O}$ 인 질량 의존적인 동위원소 분할(mass-dependent isotopic fractionation)이 나타난다(Hulston & Thode 1965). Clayton *et al.* (1973)에 의해 탄소질 운석(Carbonaceous chondrite)에서  $\delta^{17}\text{O} \cong \delta^{18}\text{O}$ 인 질량에 무관한(mass-independent) 산소 동위원소의 분포가 발견되었다. 이는 순수한  $^{16}\text{O}$ 의 개입, 즉 별 내부의 핵반응에 의한 것이라 생각되었다. 따라서, 지구상에서는 일어날 수 없는 현상이라고 간주되어 왔다.

성층권 오존의 동위원소 분석(Mauersberger 1981)에서 무거우며 정확히 동일한 비율의  $^{17}\text{O}$ 와  $^{18}\text{O}$ 의 초과가 410‰까지 관찰되었다. 이 결과는 나중에 분광학적 관찰로도 입증되었다(Rinsland *et al.* 1985, Abbas *et al.* 1987, Carli & Park 1988, Goldman *et al.* 1989). 실험실로 가져와서 분석한 시료에서는 오존에서의  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  초과량이 더 확실하게 측정되었다(Schueler *et al.* 1990).

실험실에서의 오존 형성 과정에서도 질량에 무관한 동위원소 분할이 관찰되었다(Thiemens & Heidenreich 1983). 이 결과는 탄소질 운석에서의 결과와 거의 일치하는 것이다. 그 이후 온도와 압력을 다양하게 하면서 전기 방전, 마이크로파 방전, 자외선 광분해 등에 의해 오존을 형성하는 연구가 진행되었는데, 대부분 질량에 무관한 동위원소 분할이 나타났다(Heidenreich & Thiemens 1983, 1986, Yang & Epstein 1987a, 1987b, Bains-Sahota & Thiemens 1987, Thiemens & Jackson 1987, Morton *et al.* 1990).

오존 분해는 오존 생성에 대해 반대 과정으로서 물리적 과정이 비교적 단순하기 때문에, 분해 과정을 정량적으로 분석하는 것은 동위원소 분할효과의 연구에 있어 중요한 의미를 지닌다. 지금까지 자외선, 가시광선, 열 등에 의한 오존의 분해 연구가 수행되었다(Valentini *et al.* 1987, Bhattacharya & Thiemens 1988, Wen & Thiemens 1990, 1991, Miller *et al.* 1994).

1980년 Cicerone & McCrumb는  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 에 의한 동위원소적 자기 차폐(self-shielding)로 인하여 성층권에서 동위원소적으로 무거운 오존이 생성된다고 처음으로 제안하였다. 오존 형성에 대한 결과를 화학적으로 분석하려는 시도가 있었으나(Kaye & Strobel 1983, Kaye 1986), 실험적 결과를 예측하지 못하였다. Heidenreich & Thiemens(1986)는 이러한 동위원소 효과가  $^{48}\text{O}_3$ 에 대한 준안정적인(metastable) 이종핵인(heteronuclear)  $^{49}\text{O}_3$ 과  $^{50}\text{O}_3$ 의 생존 시간 증가의 결과라는 주장을 제기하였는

데, 이는  $C_{2o}$  분자의 생존 시간에 대한 대칭성의 효과로 인한 것이다. Yang & Epstein(1987a, 1987b)은 생성된 오존의 초기 분해(predissociation)에서 오존의 대칭성의 효과가 중요하게 나타난다는 것을 발견하였다. Valentini(1987)는 대칭성과 우기성에 기초하여, 관찰된 질량에 무관한 동위원소 분할에 대해 비단열 충돌에 알맞은 모형을 발전시켰다. Bates(1988, 1990)는 충돌 복합체(collision complex)가 분해 전 내부 에너지의 무질서화(randomization)를 하지 못하여 생존 시간에 차이가 생긴다고 제안하였다.

현재, 실험실과 성층권에서 오존 형성시  $^{17}O$ 와  $^{18}O$ 의 초과량이 같은 크기로 나타나는 것은 명확하다. 그러나 이를 설명할 만한 정량적인 모형은 아직 완전하지 않으며, 성층권에서의  $^{18}O$ 의 40%까지의 큰 초과량과 실험실 연구에서의 최고 10% 초과량 사이의 불일치는 여전히 해결되지 못하고 있다.

본 연구에서는 부피가 작은 원통형의 파이렉스관을 반응관으로 사용하고, 열분해시 기체가 퍼질 수 있는 부피의 일부분을 가열하였다. 이 조건에서 다양한 온도와 시간에 따른 열분해를 시행하였고, 그에 따른 동위원소 분할을 관찰하여 실험이 수행된 온도와 오존 분해 정도에 대한 연관성을 살펴보았다. 그리고, 산소 생성비율이 일정한 값이 되는 순간의 동위원소 분할 인자를 나타내는 함수를 각 온도마다 구하여 동위원소 분할효과를 연구하였다. 이 결과들을 비슷한 조건에서 수행된 기존의 열분해 연구들(Bhattacharya & Thiemens 1988, Wen & Thiemens 1990, 1991, 주양선 1996)과 비교하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2-1. 실험 장치

실험 장치는 그림 1과 같다. 이 장치는 파이렉스 진공계이다. 고 진공용 유리 밸브가 사용되었으며, 분자체(molecular sieve)관에는 내열성이 높은 테플론 밸브를 사용하였다. 이 진공계는 확산 펌프(diffusion pump)와 작용 펌프(mechanical pump)에 의해 유지되며,  $10^{-6}$  torr 이하의 진공도를 갖는다.

실험에 쓰인 산소 기체는 초고순도(99.994% 이상)이며, 대기와 같은 동위원소 조성을 가지며 SMOW에 대해  $\delta^{18}O=30.86\text{‰}$ 이다. 이 산소는 각 부피  $500\text{cm}^3$ 인 두 개의 플라스크(a, b)에 저장되어 있다. 반응관에 산소 기체를 채울 때 초기 압력을 측정할 수 있도록 진공 게이지(VG)가 설치되어 있다.

반응관(reaction tube; c)은 길이 11cm, 외경 1.2cm인 원통형의 투명한 파이렉스관이다. 반응관 외부에는 테슬라 코일에 연결하기 위한 구리선이 감겨져 있다.

반응관에 담긴 산소 기체를 외부에서 전기 방전에 의하여 오존으로 바꾸어 주기 위하여 테슬라 코일이 설치되어 있다. 이는 Electro-Technic Product 회사의 제품으로 모델명은 BD-10-A이다.

열분해로 생성된 산소와 남은 오존을 분리하고 채집하기 위하여 분자체가 사용되었다. 분자체는 알루미나와 규산염이 주성분인 린데 제품(Linde, Type 4A, 1/16" Pellets, Union Carbide Corporation)을 사용하였다. 분자체는 두 개의 파이렉스관에 나누어 담겨 있는데, 파이렉스관 d에는 3.24g이 들어 있고, 파이렉스관 e에는 1.86g이 들어 있다. 분자체는 액체 질소 온도에서는 기체를 흡착시키고 상온에서는 흡착된 기체를 내보내는 성질을 가지고 있다. 분자체에 의해 흡착과 탈착을 거치면 오존은 동위원소 분석에 가능한 산소 기체로 바뀌게 된다.

분자체로 분리하여 모은 기체는 토플러 펌프에 의해 정량적으로 측정되며(ccSTP, 이은하 1996), 토플러 펌프로 모은 산소 기체는 저장관에 담겨서 동위원소 질량분석기로 분석하게 된다.

2-2. 실험 방법

반응관을 액체 질소통(dewar)에 담긴 상태에서, 산소가 저장된 플라스크로부터 산소를 정해진 초기 압력  $P_i=8.0\pm 0.1\text{cmHg}$ 으로 반응관에 채운다. 진공 게이지로 초기 압력을 확인한 후 밸브 C를 닫아 주어 실험하기 전의 초기 산소 기체를 얻을 수 있다.

테슬라 코일을 이용하여 외부에서 반응관 속의 산소를 전기 방전시켜 오존으로 바꾼다. 이 때 반응관 꼭대기에서부터 코일까지의 높이는 0.5cm, 코일에서부터 액체 질소 표면까지의 높이는 0.2cm로 고정한다. 방전 시 3분 방전하고 2분 쉬는 방법으로 12분 방전한다. 방전 시간은 반응관 내의 산소 압력이 희박해져서 분홍색의 방전 불빛(discharge glow)이 생길 때까지의 시간으로 정하였다. 12분 방전 후 남은 공기는 측정 결과에 큰 영향을 미치지 못하는 양이다. 방전하는 동안 생성되는 오존은 액체 질소의 표면으로부터 응축되기 시작하여 진한 파란색의 굵은 띠를 형성하며 아래로 내려가 반응관 표면에 고르게 응축된다.

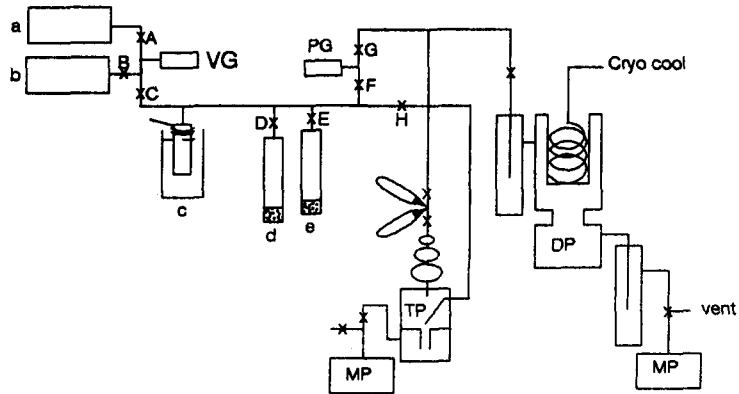


그림 1. 오존 형성과 열분해 실험 장치도. A~H-밸브; a,b-산소 플라스크; c-반응관(reaction tube); d,e-분자체(molecular sieve); VG-진공 게이지(Vacuum Gauge); PG-피라니 게이지(Pirani Gauge); TP-토플러 펌프(Toeppler Pump); DP-확산 펌프(Diffusion Pump); MP-작용 펌프(Mechanical Pump).

방전 후 진공으로 통하는 밸브(F)를 약 25초 정도 열어 피라니 게이지(pirani gauge)로 0.01torr 이하가 될 때까지 오존으로 변하지 않고 남아 있는 산소와 오존의 증기압으로 인해 기체 상태로 남아 있는 오존을 제거하고, 다시 밸브를 닫는다. 응축된 상태에서의 오존의 증기압은 약 0.002 torr이다 (Hanson & Mauersberger 1986). 그 다음 반응관을 담고 있는 액체 질소통을 치우고, 열적 안정성이 있는 기름이 담긴 통에 반응관을 담가 정해진 시간 동안 열분해를 시킨다. 본 실험에서 사용한 기름은 shell thermia oil B이며, 인화점은 320°C이다. 기름의 온도를 올리는 데 사용하는 가열기에는 열전대(thermocouple)가 달려 있어 기름을 일정한 온도로 유지해 준다(±2°C). 기름통 내의 온도를 균일하게 해주기 위하여 열분해 하는 동안 유리 막대로 기름을 저어 준다. 정해진 시간이 지나면 기름통을 치우고 다시 액체 질소통에 3~4분 정도 담가 분해된 산소와 분해되지 않은 오존이 분리되도록 한다.

분자체관 d를 액체 질소통에 담근 후, 밸브(D)를 열어 분해된 산소 기체를 2분 정도 모은다. 그 이상의 시간이면 증기압으로 인해 기체가 된 오존의 유입이 분자체에 흡착되지 않고 남은 산소의 양보다 커져서 오차의 요인이 된다. 그 다음, 분자체관 d의 밸브를 닫고 이를 담갔던 액체 질소통을 치운다. 분자체관 e에 액체 질소통을 담고 밸브(E)를 연 후 반응관의 액체 질소를 치워서 남은 오존을 9분 정도 모은다.

분자체관 e의 밸브(E)를 닫고 액체 질소통을 치운 후, 상온에서 약 10분간 놓아 두어 오존이 산소로 바뀌게 한다. 이 때는 오존에서 산소로 상태가 변하는 불안정한 순간이므로 폭발 위험성이 크기 때문에, 액체 질소통을 치운 다음에는 알루미늄 튜브를 이 분자체관 밖에 끼워 둔다.

실험 전의 산소 기체, 그리고 분자체로 모은 분해된 산소 기체와 오존이 변하여 된 산소 기체를 각각 토폴러 펌프로 모아 양을 측정 한 후 동위원소 질량분석기로 정량적으로 분석한다.

위의 과정을 기름의 온도와 열분해 시간을 각각 달리하여 시행한다. 기름의 온도는 30°C, 80°C, 110°C, 130°C, 150°C로 변화시키고, 각각의 온도에 대하여 다양한 시간 동안 열분해를 수행하였다.

### 2-3. 동위원소 분석

본 연구에 사용된 질량분석기는 VG Isotech 제품이며 모델명은 PRISM Series II이다. 이 질량분석기에는 이중 도입부(dual inlet)와 다중 패러데이 채집기(multi-Faraday collector)가 있으며, 80° 대칭형의 가로로 설치된 50cm 길이의 비행관을 가지고 있다. <sup>33</sup>O<sub>2</sub>/<sup>32</sup>O<sub>2</sub>와 <sup>34</sup>O<sub>2</sub>/<sup>32</sup>O<sub>2</sub>가 측정되었고 결과는 δ<sup>17</sup>O, δ<sup>18</sup>O로 표시되었다. 비교 기체(reference gas)로서 반응하지 않은 산소 기체를 사용하였으므로, 다음과 같은 질량 평형식(mass balance equation)이 성립되어야 한다:

$$\delta^i\text{O} \times f(\text{O}_2) + \delta^i\text{O}(\text{O}_2 \text{ from O}_3) \times f(\text{O}_3) = 0 \tag{2}$$

여기서  $i=17, 18$ 이며,  $f(\text{O}_3) = 1 - f(\text{O}_2)$ 이다.

본 연구에서는 각 실험마다 실험하기 전의 초기 산소 기체의 δ값을 측정하여 실험에서 얻은 산소와 오존 기체의 δ값에 보정을 취해 주었다. 질량분석기의 기계적 오차는 0.1‰ 정도이다. 본 연구에

표 1. 열분해 실험결과.

Name	Time (min.)	Produced O <sub>2</sub>				Residual O <sub>3</sub>				1000( $\alpha_i - 1$ )	
		Volume (cm <sup>3</sup> )	Fraction	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Fraction	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$i = 17$	$i = 18$
A1	5	2.2	0.31	13.00	11.34	5.0	0.69	-5.70	-5.35	15.6	14.3
A2	10	3.2	0.44	13.21	13.10	4.0	0.56	-10.22	-10.78	18.0	18.3
A3	15	3.8	0.55	13.04	13.49	3.1	0.45	-16.24	-17.24	20.3	21.3
A4	20	4.3	0.62	12.35	12.39	2.6	0.38	-19.93	-21.32	20.9	21.5
A5	30	5.0	0.74	10.19	10.80	1.8	0.26	-29.17	-31.87	21.8	23.4
A6	40	5.6	0.84	8.45	8.00	1.1	0.16	-41.87	-43.11	24.3	23.3
B1	10	1.2	0.18	13.84	12.73	5.6	0.82	-3.32	-3.39	16.6	16.7
B2	30	2.9	0.44	13.53	13.91	3.6	0.56	-11.34	-11.57	19.0	19.5
B3	40	3.2	0.49	14.56	14.85	3.2	0.51	-14.49	-15.31	21.3	22.2
B4	60	3.9	0.58	14.11	14.89	2.8	0.42	-20.21	-21.38	23.0	24.3
B5	90	5.2	0.84	6.27	6.07	1.0	0.16	-34.35	-34.09	18.6	18.0
C1	30	1.2	0.19	7.64	4.74	5.3	0.81	-1.96	-1.58	9.3	7.2
C2	45	1.7	0.27	8.42	6.35	4.6	0.73	-3.34	-2.47	10.5	7.8
C3	60	2.1	0.32	9.97	8.96	4.5	0.68	-5.04	-4.45	12.9	11.4
C4	90	2.4	0.38	10.70	9.70	3.9	0.62	-7.07	-6.59	14.4	13.3
C5	120	3.5	0.51	10.15	9.34	3.3	0.49	-10.48	-10.37	14.8	14.1
C6	150	3.7	0.55	9.29	9.07	3.0	0.45	-12.05	-11.24	14.7	14.1
C7	210	4.0	0.64	8.73	7.93	2.2	0.36	-15.44	-14.94	15.3	14.3
D1	30	0.8	0.13	-6.13	-12.88	5.3	0.87	0.35	1.28	-3.0	-9.7
D2	40	0.9	0.15	-5.93	-12.60	5.3	0.86	0.52	1.57	-3.7	-10.6
D3	90	1.4	0.23	-4.56	-10.58	4.9	0.77	0.80	2.64	-3.6	-10.6
D4	150	1.6	0.25	-3.35	-8.99	4.7	0.75	1.20	2.57	-4.1	-9.3
D5	210	2.0	0.31	-2.38	-7.66	4.6	0.70	0.75	2.61	-2.3	-7.8
D6	480	3.0	0.45	0.21	-3.11	3.6	0.55	-0.26	2.41	0.3	-4.1
E1	60	1.2	0.17	-8.63	-15.88	5.6	0.83	1.70	2.90	-9.0	-15.6
E2	180	1.5	0.22	-8.05	-14.84	5.2	0.78	1.93	3.76	-8.0	-15.3
E3	240	1.6	0.24	-8.25	-14.74	5.2	0.76	2.56	4.07	-9.3	-15.3
E4	330	2.4	0.33	-8.00	-12.78	4.7	0.67	3.82	6.11	-9.6	-15.2
E5	480	3.2	0.45	-6.46	-11.54	3.8	0.55	5.12	8.75	-8.6	-15.0
E6	660	2.6	0.41	-6.61	-11.42	3.8	0.59	4.20	7.71	-8.3	-14.8

A1~A6, 150°C; B1~B5, 130°C; C1~C7, 110°C; D1~D6, 80°C; E1~E6, 30°C에서의 실험.

초기 산소기체의 압력은 8.0±0.1cmHg로 고정한다.

Time: 열분해 수행 시간.

Volume: 25°C, 1기압에서의 기체 부피(전체 부피는 6.6cm<sup>3</sup>이다).

$\delta$ 값에 대한 비교 기체(reference gas)는 초기 산소 기체이다.  $\delta$ 값은 초기 산소 기체로 보정한다.  $\alpha$ 값들은 식 (4)를 사용하여 계산한다.

서의 모든 데이터는 질량 33에 대하여 0.4‰, 질량 34에 대하여 0.2‰ 이내에서 질량 평형식이 성립하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

표 1은 실험에 의한 데이터이다.

분해 시간에 따른 산소의 생성률(production rate)은 생성된 산소의 양을 열분해 시간으로 나누어 계산하였다. 같은 조건에서 시행된 각 계열마다 분해 시간이 길수록 생성률(R)이 감소한다. 그림 2는 산소 생성비율( $f$ )에 대한 산소의 생성률을 온도별로 나타낸 것이다. 생성률의 범위 분포는 0.44cm<sup>3</sup>/min(A1)~0.004cm<sup>3</sup>/min(E6)까지이다. 생성률은

$$R = R_0 e^{-Qf} \quad (3)$$

로 표현할 수 있고 Q는 생성에너지가 된다(주양선 1996). 그림 2에서 보는 것처럼 E 계열을 제외한 나머지 계열에 대하여 식 (3)이 잘 성립하고 있다.

온도가 감소함에 따라 생성률이 감소한다. 감소율을 보면, 높은 온도인 A, B, C 계열은 낮은 온도인 D, E 계열보다 완만한 생성률 감소를 보인다. 이것을 좀 더 자세히 분석하기 위해 그림 3과 같이 생성에너지(Q)를 편의상 온도의 3차 함수로 나타내어 보았다. 전반적으로 온도가 낮아지면서 생성에너지는 낮아지는 경향을 보이고 있으나 130°C부터 55°C 사이에서 90°C를 경계로 하여 반전이 일어나고 있다. 이것으로부터 오존의 분해 과정이 이 영역의 윗부분과 아래 부분에서 서로 다름을 알 수 있다. 이 결과는 70°C 이하에서 벽의 분해(wall decomposition)가 중요하다는 Benson & Axworthy(1957)의 결과를 확인해 주고 있다.

그림 4는 각 온도와 시간에 따른  $\delta$ 값들을 세 동위원소 도표(three-isotope diagram)로 나타낸 것이다. 높은 온도인 110°C~150°C의 실험인 A, B, C 계열에서는  $\delta$ 값들이 기울기 1인 직선에 배열된다.  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  모두 산소 기체의 값의 양의 값이며 오존은 음의 값이다. 질량에 무관한 동위원소 분포를 보이며, 90°C~110°C에서 실험한 주양선(1996), Wen & Thiemens(1991)의 연구의 결과와 일치한다(그림 4(b)). 그러므로, 90°C 이상에서는 균질 분해(homogeneous decomposition)가 이러한 현상의 원인이라고 할 수 있다. 산소의  $\delta$ 값들은 증가하다가 감소하며, 증가하다가 감소하는 것이 관찰되는 시간은 각각 A 계열에서는 10~15분, B 계열에서는 40~60분, C 계열에서는 90분이다. 남아 있는 오존의  $\delta$ 값들은 계속 감소한다.

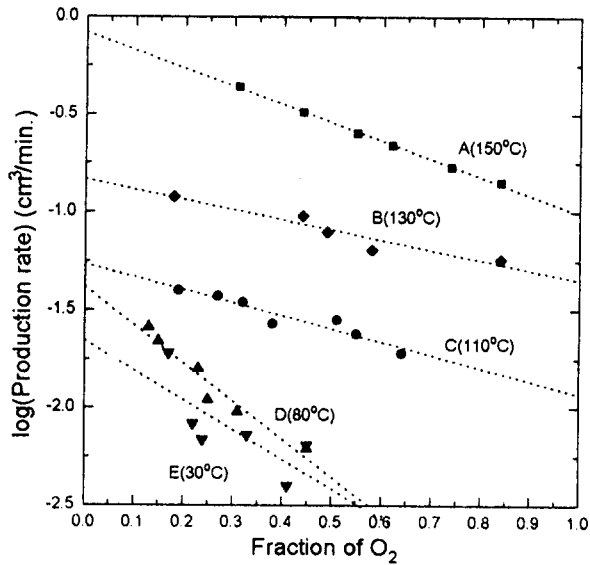


그림 2. 열분해된 산소의 생성비율에 대한 산소의 생성률.

낮은 온도인 30°C~80°C의 실험인 D와 E 계열은 A, B, C 계열과 눈에 띄게 다른 경향을 보인다. 여기에서는  $\delta$ 값들이 기울기 0.5인 직선에 배열된다.  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  둘 다 산소가 음의 값이며 오존이 양의 값이다. 이는 25°C에서 실험한 Bhattacharya & Thiemens(1988) 결과들을 비교해 볼 때 기울기는 거의 일치하는 결과를 보인다(그림 4(b)). 그러나 Bhattacharya & Thiemens(1988)의 데이터는 질량 평형식도 잘 만족하지 않는 등 해석에 어려움이 발견되고 있다. 이와 같이 생성물인 산소 기체가 가볍고 기울기가 0.5인 분포는 일반적인 질량 의존적 결과와 일치하며, 오존에서 산소로 변화하는 과정이 단순한 동역학적 동위원소 효과를 일으키는 것으로 해석된다. 산소 기체의  $\delta$ 값은 산소 생성비율 즉 산소 기체의 압력이 증가함에 따라 음에서 양의 방향으로 순차적인 증가 추세를 보이며, 오존의  $\delta$ 값은 증가하다가 감소한다. D 계열에서는 생성된 산소의 비율이 0.4 근처일 때  $\delta^{17}\text{O}$ 의 부호가 변화한다. 이들 계열에서는 A, B, C 계열과 반대로 오존의  $\delta$ 값보다는 산소의  $\delta$ 값이 변화의 폭이 더 크다.  $\delta$ 값은 동위원소 분할효과가 일정한 경우에도 생성된 산소의 비율에 따라 변하므로 동위원소의 분할 현상을 나타내기 위해 적합하지 않다. 생성물의 생성비율에 따라서 변하는 생성물의  $\delta$ 값을 나타내기 위

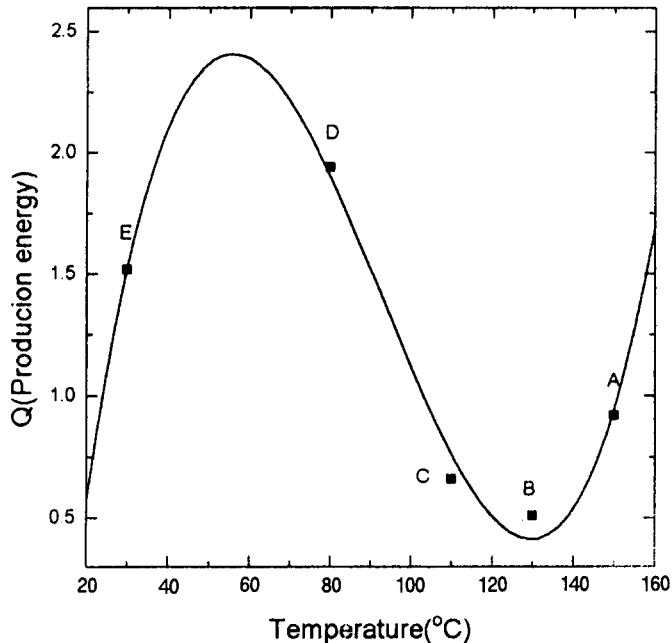


그림 3. 열분해 온도에 대한 산소의 생성에너지. 데이터는 3차 함수로 근사하였다.



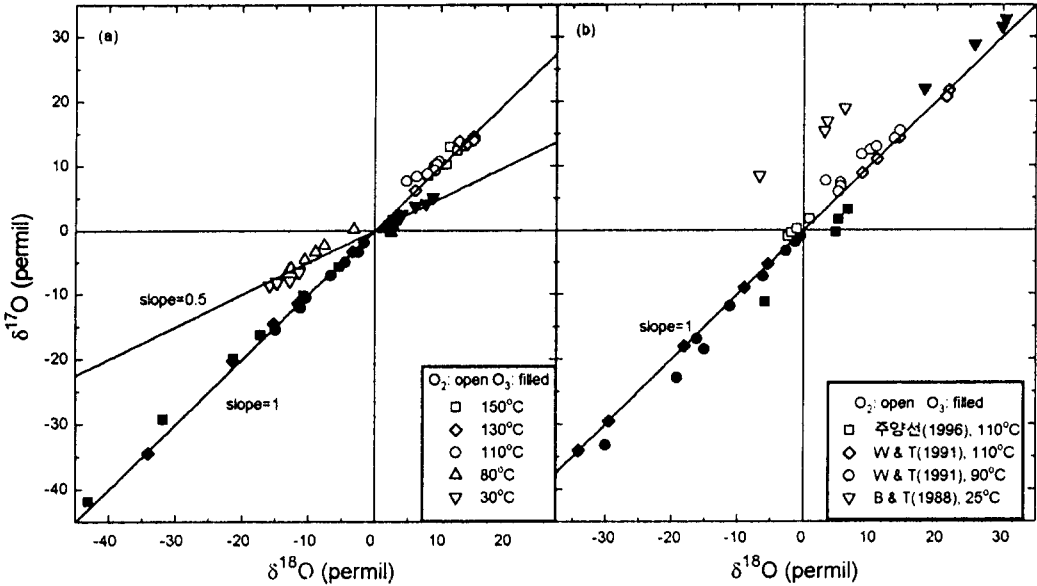


그림 4.  $\delta^{17}\text{O}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$ 의 관계. (a) 본 연구의 모든 열분해 결과( $30^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ , 초기 압력= $8.0 \pm 0.1 \text{ cmHg}$ ). (b)  $25^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 에서 수행된 문헌의 결과.

하여 산소와 오존 사이의 동위원소 분할 인자  $\alpha$ 를 도입하면 편리한데, 이 값이 생성비율(압력)에 무관한 경우 다음과 같은 레일리 증류 방정식(Rayleigh distillation equation)을 쓸 수 있다(Faure 1977):

$$\begin{aligned} \delta i(\text{O}_3) &= 1000[(1 - f)^{\alpha_i - 1} - 1] \\ \delta i(\text{O}_2) &= -\frac{1 - f}{f} \delta i(\text{O}_3) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서,  $f$ 는 생성된 기체의 비율이고,  $\alpha$ 는 액체( $l, \text{O}_3$ )에서 기체( $v, \text{O}_2$ )가 생성될 때  $R_v/R_l$ 로 정의된다.

$\alpha$ 값에 대한 결과를 표 1과 그림 5에 나타내었다.  $\alpha$ 값들은  $\delta$ 값들과 비교하기 위하여  $1000(\alpha - 1)$ 로 고쳐서 표시하였다.  $\alpha$ 값의 변화 경향도  $\delta$ 값의 경향과 유사하지만 정밀한 분석을 위하여 훨씬 유용하다. A, B, C 계열의  $\alpha$ 값들은 기울기 1인 직선에 배열되며, 전부 양의 값을 가진다. C 계열은 A, B 계열에 비해 기울기 1인 직선에서 벗어나고 있음을 보여주고 있다. A와 B 계열은  $\alpha$ 값의 분포 범위가 거의 같다. 세 계열 모두 분해 시간, 즉 산소 기체의 압력이 증가함에 따라  $\alpha$ 값이 증가한다. 이들 경향은 주양선(1996)의 연구와 일치한다. 그러나 주양선의 경우는 본 연구에 비해 분해 시간의 범위가 매우 짧고(1분~10분),  $\alpha$ 값들의 범위가 본 연구보다 크다. 이러한 현상을 보이는 원인은 본 연구의 실

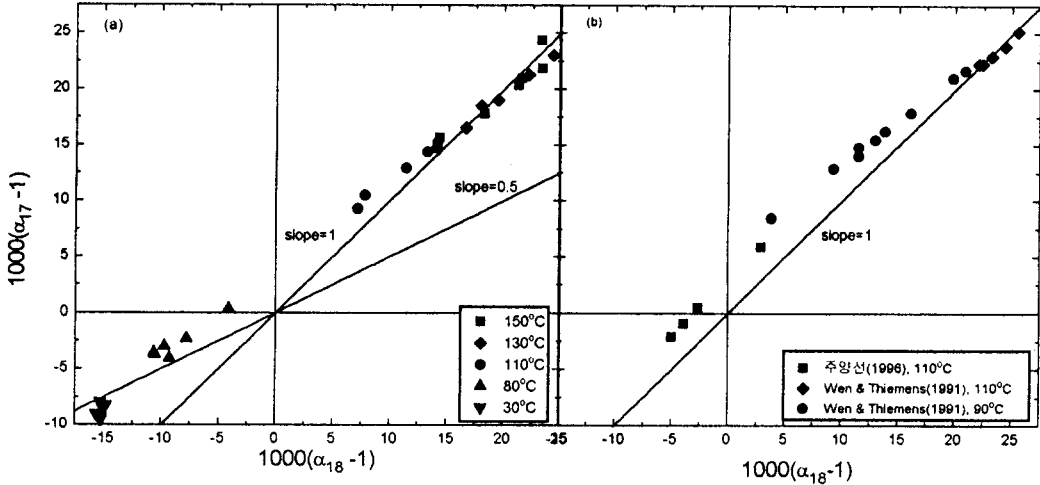


그림 5.  $\alpha_{17}$ 과  $\alpha_{18}$ 의 관계. (a) 본 연구의 모든 열분해 결과(30°C~150°C, 초기압력=8.0 ± 0.1cmHg). (b) 25°C~110°C에서 수행된 문헌의 결과.

협 조건과의 차이로부터 이해할 수 있다. 주양선의 연구에 쓰인 반응관은 석영관이며, 석영은 산소에 대해서 반응성이 파이렉스보다 더 좋다는 것이 알려져 있다. 액체 질소 온도에서 반응관 벽에 붙어 있던 오존은 전체적으로 가해지는 열에 의해 매우 불안정한 상태가 되어 초기 분해가 일어나게 된다. 이 효과는 짧은 시간 동안 발생하며, 높은 온도(≥90°C)의 경우 동위원소적으로 가장 가벼운 산소( $^{16}\text{O}$ )를 만드는 방향으로 일어난다. 그런데, 석영은 파이렉스보다 반응성이 좋으므로 분해되는 산소의 양은 많아진다. 그러므로, 표면 효과에 의한 초기 분해의 영향이 중요하게 나타나는 것이다.

Wen & Thiemens(1991)의 연구에서는  $\alpha$ 값을 구하지 않았으나, 본 연구와의 비교를 위해 논문에 기재된  $\delta$ 값으로부터 식 (4)에 의해  $\alpha$ 값을 구하였다. 이 결과도 역시 A, B, C 계열과 같이 110°C의 경우 기울기 1인 직선에 데이터가 놓여 있다. 그러나, 주양선의 연구 결과와 범위 면에서는 차이를 보인다.

본 연구에서의 비교와 마찬가지로, 결과의 범위를 구분하는 한 요인은 반응관의 재질에 따른 반응성의 차이라고 할 수 있다. Wen & Thiemens(1991)의 연구에서 사용된 반응관도 파이렉스이므로, 석영이 재질인 주양선의 연구와 차이가 있다. 그런데, 분해 시간에 따른 변화 경향을 살펴보면 110°C의 경우 증가나 감소의 폭이 좁고 증가와 감소를 반복한다. 90°C의 경우에는 분해 시간에 따라 증가하

다가 180분에서 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보이며, 그 폭이 110°C에 비해 상당히 크다. 또한 기울기는 0.8로 나타나고 있어서, 낮은 온도의 영역으로 변해가고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 연구의 D 계열의 80°C 결과와 비슷하다.

D 계열에서는 단순한 동역학적 동위원소 효과가 나타나기 시작하는 것으로 보인다. E 계열의 경우는 기울기 0.5인 직선에 가까이 있으나,  $\alpha_{17}$ 에 비해  $\alpha_{18}$ 의 범위가 작아서 어느 한 영역에 모여 있는 것과 같은 모양을 보인다. 이 결과만 보면,  $\alpha$ 값은 다른 계열에 비해 변화의 폭이 작아서 온도에만 의존하는  $\alpha$ 값의 성질을 제일 잘 반영하는 것으로 여겨진다. D, E 계열 둘 다 모두 음의  $\alpha$ 값을 가진다. D 계열의 경우에는 산소 비율이  $\sim 0.4$ 가 될 때  $1000(\alpha_{17} - 1)$ 값의 부호가 바뀐다. D 계열의  $\alpha$ 값들은 분해 시간에 따라 감소하다가 증가한다. 그러나, E 계열의  $\alpha$ 값은 분해 시간에 따라  $\alpha_{17}$ 과  $\alpha_{18}$ 의 변화 추이가 다르다.  $\alpha_{17}$ 값은 감소하다가 증가하는 데 비해  $\alpha_{18}$  값은 변화 범위가 작지만 점차적인 증가를 보인다. E 계열에서는 660분에서의 산소 생성비율이 480분에서보다 적은데, 이는 실험 당시의 주위 온도 등에 따른 영향으로 특이한 변화를 나타내는 것은 아니다. 비교를 위하여 25°C에서 실험이 수행된 Bhattacharya & Thiemens(1988)의 연구 결과를 이용하여 역시 식 (4)에 의해  $\alpha$ 값들을 구하였다.  $\alpha_{17}$ 과  $\alpha_{18}$  둘 다 1보다 작은 값을 갖고,  $1000(\alpha_{17} - 1)$ 의 경우  $-329.0 \sim -146.7$ ,  $1000(\alpha_{18} - 1)$ 의 경우  $-275.0 \sim -141.3$ 으로 본 연구와 많은 차이를 보이며, 두  $\alpha$ 값의 비도 0.5가 아니라 1에 가깝다. 즉, 질량에 무관한 동위원소 분할을 보인다.

지금까지 논한  $\alpha$ 값들과 산소의 생성비율의 연관성에 대하여 알아보자. 실험에 의해 얻는  $\alpha$ 값은 산소 생성비율이 0일 때부터 일정한 비율  $f_0$ 일 때까지의  $\alpha$ 값들의 평균값이므로, 실제로 산소 비율(압력)이 변함에 따라서  $\alpha$ 가 어떻게 변하는가를 알아보려면 산소 비율이  $f_0$ 라는 일정한 값이 되는 순간의  $\alpha$ 값, 즉  $\alpha_{ins}$ 를 구해 보아야 한다. 실험에 의해 구해지는  $\alpha$ 값을 위의 개념에 맞추어 수식으로 나타내면 다음과 같다:

$$\frac{\int_0^{f_0} 1000(\alpha_{ins}(f_0) - 1)df}{f_0} = 1000(\alpha(f_0) - 1) \tag{5}$$

여기서  $\alpha_{ins}(f_0)$ 는 일정한 산소 비율  $f_0$ 이 되는 순간의  $\alpha$ 값이며,  $\alpha(f_0)$ 는 실험에서 측정된 값이다.

식 (5)에 의해 각 계열별로  $1000f_0(\alpha(f_0) - 1)$ 의 값을 최소자승법(least square fit)에 의해 근사시키고, 이를 미분하여  $\alpha_{ins}(f_0)$ 를 나타내는 함수를 구하였다. 식 (5)에서 구한 결과를  $\alpha_{17}$ ,  $\alpha_{18}$ 에 대하여 그림 6에 나타내었다. 그림에서는 본 연구에서의 결과와 함께, 비교를 위하여 Wen & Thiemens(1991)와 주양선(1996)의 결과를 나타내었다. 그래프 각각에 있는 짧은 세로선들은 실험에서 수행된 산소 비율의 범위를 나타낸다. 비교를 쉽게 하기 위하여 온도로 표기하였다.

본 연구의 150°C와 110°C 데이터는 양의 기울기를 가지고 있는 직선으로 나타나며, 150°C의 기울기가 110°C의 기울기보다 다소 높다. 양의 기울기를 보인다는 것에서, 산소 기체의 압력이 높을수록 동위원소 분할이 무거운 쪽으로 간다는 사실을 알 수 있다. 그리고, 온도가 높아질수록 기울기가 높아지는 것은 그만큼 더 높은 온도에서 더 많은 분할이 이루어지는 것이라고 하겠다. 130°C 데이터는 음의 기울기를 가진 직선으로 나타났다. 동위원소 분할은 산소의 생성비율이 높아질수록 가벼워

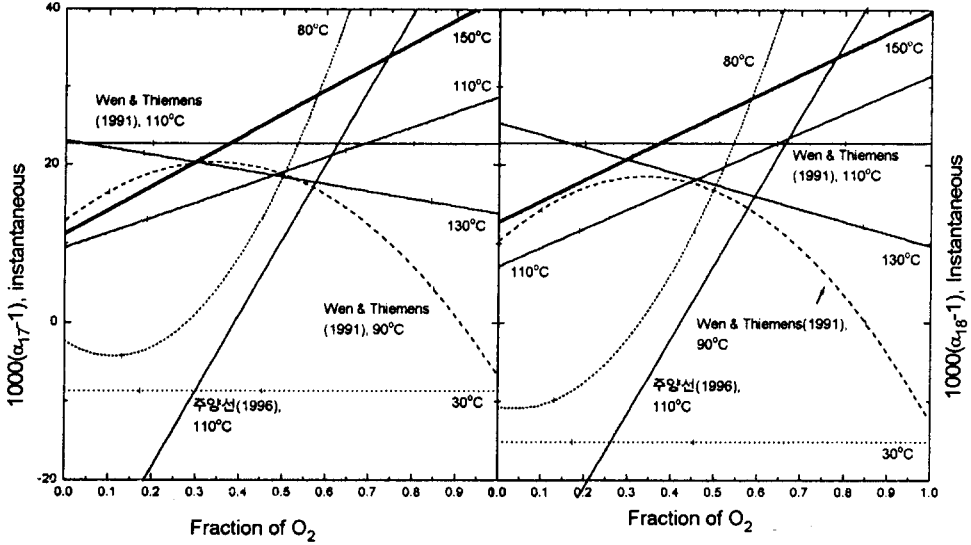


그림 6. O<sub>3</sub>의 열분해에 의한 O<sub>2</sub>의 생성비율에 대한 순간적인 α<sub>17</sub>과 α<sub>18</sub>.

지는 경향을 보인다. 이 결과는 쉽게 이해되지 않는 결과로서 좀 더 깊은 연구가 요구됨을 알 수 있다.

80°C 경우는 직선으로 나타내면 다른 경우와는 달리 상관관계가 0.8 이하가 되어 2차 곡선으로 나타내었는데, 2차항의 계수가 양수로 나타났다. 이는 80°C에서의 분할 과정이 앞서의 높은 온도의 경우보다 복잡하다는 것을 뜻한다. 동위원소 분할은 산소의 생성비율이 낮을 때 가벼운 쪽으로 가다가, 무거운 쪽으로 향한다. 이런 점으로 미루어 80°C 그래프는 그림 3에서 논의된 것 처럼 낮은 온도와 높은 온도 사이의 경계, 또는 낮은 압력에서 높은 압력 사이에서 다른 반응 경로를 거침을 보여 주고 있다.

30°C는 (α - 1)이 음의 값을 가지며 x축에 거의 평행한 직선으로 나타난다. 이것은 동위원소 분할이 산소 생성비율(압력)에 관계없이 일정하고, 따라서 30°C에서는 온도에만 의존하는 동위원소 분할 인자의 성질이 그대로 반영된다는 것을 보여 준다. 음의 값을 가진다는 것에서 동위원소 분할이 가벼운 산소가 생성되는 쪽으로 일어난다는 것을 알 수 있다. 기울기가 음이므로 높은 온도와는 다르게 산소의 생성비율이 커질수록 동위원소 분할이 점점 가벼운 쪽으로 가고 있다는 것을 보여준다. 이것은 점차적인 산소 생성량 증가로 인해 압력이 커지면, 질량에 의존하는 일반적인 동위원소 분할효과가 나타나서 가벼운 산소가 생성되기 때문이다.

Wen & Thiemens(1991)의 연구에서 110°C의 결과는 양의 값을 가지며 x축에 거의 평행한 직선이다. 이것도 역시 동위원소 분할이 산소 생성비율(압력)과 무관하며, 온도에 대한 의존성만을 반영하고 있다는 것을 나타내고 있다. 본 연구의 110°C와 다른 결과를 보인 이유는 두 실험 사이에 열을 가

해 주는 부분이 기체가 퍼질 수 있는 부분의 거의 전 부분(Wen & Thiemens 1991)인가 아니면 일부분(본 연구)인가의 차이가 있음으로 해석할 수도 있다. 그리고 Wen & Thiemens(1991)도 그들의 연구에서 언급하였지만, 110°C에서는 균일 분해가 일어난다는 분석이 이러한 그래프에서도 가능하다.

다음으로 Wen & Thiemens(1991)의 90°C에 대한 결과를 살펴보면, 이 그래프는 2차항의 계수가 음수인 2차 곡선 형태로 나타내었는데, 그 이유는 1차 직선으로 나타낼 경우 상관 계수가 0.85 이하가 되기 때문이다. 동위원소 분할은 산소 생성비율이 ~0.4가 될 때까지 무거워지다가 가벼운 쪽으로 향하는 복합적인 변화를 보인다. 2차의 변화를 보이는 것은 이 온도에서 90분까지 불균일 분해를 일으키는 것과 무관하지 않다. 즉, 온도가 바뀌는 동안의 불안정성이 변화를 복잡하게 만드는 것이다. 본 연구의 80°C와 비교하면, 온도가 불안정하게 변화하는 구간이 있는 것은 같으나 2차항의 계수의 부호가 반대이다.

주양선(1996)의 110°C 실험에서 그래프는 양의 큰 기울기를 가진 1차 직선의 형태이다. 이 직선의 상관 계수는  $\alpha_{17}$ 의 경우 0.84,  $\alpha_{18}$ 의 경우 0.80으로 다른 연구 결과에서의 상관 계수가  $\alpha_{17}$ 의 경우 0.93,  $\alpha_{18}$ 의 경우 0.87 이상인 것과 비교하면 좋지 않은 값이다. 이 연구 결과에서는 산소 생성비율이 0.74~0.88의 좁은 범위에 분포되어 있으며 적은 산소 생성비율에 대한 데이터가 없음을 고려해야 할 것이다. 그러나, 석영의 좋은 반응성에 의해 산소의 생성률이 커지므로 열평형이 이루어지기 전 짧은 시간 동안 발생하는 불안정한 오존에 의한 초기 분해가 우세하게 나타나며, 열평형이 되기 전이어서 안정한 반응이 일어나지 못하기 때문에 급격한 기울기의 변화가 생기는 것으로 해석할 수 있다.

그림 6에서  $\alpha_{17}$ 과  $\alpha_{18}$ 을 비교하여 보면, 본 연구에서 150°C와 110°C에서는  $\alpha_{17}$ 과  $\alpha_{18}$ 의 차이가 거의 없다. 이 결과는 실험값에서 보이는 질량에 무관한 경향과 같다. 130°C는 다소 차이가 있는데,  $\alpha_{18}$ 의 기울기가  $\alpha_{17}$ 의 기울기보다 약 1.7배 정도 크다. 80°C에서는 둘 사이에 차이가 있긴 하지만 그리 크지 않다. 30°C에서는  $\alpha_{18}$ 의 값이  $\alpha_{17}$ 의 값보다 두 배 정도 작다. 이것은 실험 결과에서 보이는 질량 의존적인 경향과 일치한다. Wen & Thiemens(1991)의 연구에서 110°C와 90°C는  $\alpha_{17}$ 과  $\alpha_{18}$ 의 차이를 크게 보이지 않는다. 이러한 경향은 주양선(1996)의 연구 결과에서도 마찬가지로 나타나는 경향이다. 세 결과 모두 질량에 무관한 동위원소 분할 효과를 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

부피가 작은 원통형의 파이렉스관을 반응관으로 하여 오존을 생성시킨 후, 기체가 퍼질 수 있는 부분을 가열하여 열분해를 수행함으로써 다음과 같은 사실들을 발견하였다.

첫째, 높은 온도(150°C, 130°C, 110°C)에서는 질량에 무관한 동위원소 분할이 발생했으며, 낮은 온도(80°C, 30°C)에서는 질량에 의존하는 동위원소 분할이 관찰되었다. 유사한 실험 조건의 다른 연구들과 비교했을 때, 범위와 경향이 같은 재질의 반응관을 사용한 연구들과 거의 일치하였다.

둘째, 실험 결과를 이용하여 산소 생성비율이 일정한 값이 되는 순간의 동위원소 분할 인자  $\alpha$ 를 나타내는 함수들을 구하였다. 높은 온도에서는 산소 생성비율에 따라  $\alpha$ 가 증가하는 1차 변화가 나타난다. 중간 온도인 80°C에서는 다소 복합적인 반응들이 일어났음을 보이는 2차 변화를 보이며, 낮은

온도인 30°C에서는 산소 생성비율에 관계없이 일정한  $\alpha$ 값을 나타낸다. 다른 연구들의 결과와 비교해 보면 온도와 반응관의 반응성에 따라 각기 다른 결과가 나타남을 알 수 있다.

관찰된 현상들은 오존의 분해 매커니즘의 이해에 매우 중요하며, 운석과 성층권 오존에서의 무거운 산소 동위원소 과다 현상에 대한 설명에 도움을 줄 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 학술 연구 조성비(BSRI-96-2427)에 의하여 연구되었습니다.

#### 참고문헌

- 이은하 1996, 석사학위논문, 이화여자대학교  
 주양선 1996, 석사학위논문, 이화여자대학교  
 Abbas, M. M., Guo, J., Carli, B., Mencaraglia, F., Carlotti, M. & Nolt, I. G. 1987, *J. Geophys. Res.*, 92, 13231  
 Bains-Sahota, S. K. & Thiemens, M. H. 1987, *J. Phys. Chem.*, 91, 4370  
 Bates, D. R. 1988, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 13  
 Bates, D. R. 1990, *J. Chem. Phys.*, 93, 8739  
 Benson, S. W. & Axworthy, A. E., Jr. 1957, *J. Chem. Phys.*, 26, 1718  
 Bhattacharya, S. K. & Thiemens, M. H. 1988, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 9  
 Carli, B. & Park, J. H. 1988, *J. Geophys. Res.*, 93, 3851  
 Cicerone, R. J. & McCrumb, M. L. 1980, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 251  
 Clayton, R. N., Grossman, L. & Mayeda, T. K. 1973, *Science*, 182, 485  
 Craig, H. 1957, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 133  
 Faure, G. 1977, in *Principles of Isotopes Geology*, ed. G. Faure (John Wiley & Sons: New York), p. 327  
 Goldman, A., Murcray, D. G., Murcray, J. J., Kosters, P., Rinsland, C. P., Flaud, J.-M., Camy-Peyret, C. & Barbe, A. 1989, *J. Geophys. Res.*, 94, 8467  
 Hanson, D. & Mauersberger, K. 1986, *J. Chem. Phys.*, 85, 4669  
 Heidenreich III, J. E. & Thiemens, M. H. 1983, *J. Chem. Phys.*, 78, 892  
 Heidenreich III, J. E. & Thiemens, M. H. 1986, *J. Chem. Phys.*, 84, 2129  
 Hulston, J. R. & Thode, H. G. 1965, *J. Geophys. Res.*, 70, 3475  
 Kaye, J. A. 1986, *J. Geophys. Res.*, 91, 7865  
 Kaye, J. A. & Strobel, D. F. 1983, *J. Geophys. Res.*, 88, 8447  
 Mauersberger, K. 1981, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 935  
 Miller, R. L., Suits, A. G., Houston, P. L., Toumi, R., Mack, J. A. & Wodtke, A. M. 1994, *Science*, 265, 1831  
 Morton, J., Barnes, J., Schueler, B. & Mauersberger, K. 1990, *J. Geophys. Res.*, 95, 901  
 Rinsland, C. P., Malathy Devi, V., Flaud, J.-M., Camy-Peyret, C., Smith, M. A. H. & Stokes, G. M. 1985, *J. Geophys. Res.*, 90, 10719  
 Schueler, B., Morton, J. & Mauersberger, K. 1990, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1295  
 Thiemens, M. H. & Heidenreich III, J. E. 1983, *Science*, 219, 1073  
 Thiemens, M. H. & Jackson, T. 1987, *Geophys. Res. Lett.*, 14, 624  
 Valentini, J. J. 1987, *J. Chem. Phys.*, 86, 6757  
 Valentini, J. J., Gerrity, D. P., Phillops, D. L., Nier, J. C. & Tabor, K. D. 1987, *J. Chem. Phys.*, 86, 6745

- Wen, J. & Thiemens, M. H. 1990, *Chem. Phys. Lett.*, 172, 416  
Wen, J. & Thiemens, M. H. 1991, *J. Geophys. Res.*, 96, 10911  
Yang, J. & Epstein, S. 1987a, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2011  
Yang, J. & Epstein, S. 1987b, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2019