

불화온실가스의 흡수단면적 측정을 통한 지구온난화지수의 추정

Estimation of The Global Warming Potential of Fluorinated Green House Gases

김 지 혜^{1),2)} · 이 정 순^{2),*}

¹⁾덕산테크피아, ²⁾한국표준과학연구원 대기환경표준센터
(2014년 5월 21일 접수, 2014년 7월 9일 수정, 2014년 7월 17일 채택)

Jihye Kim^{1),2)} and Jeongsoon Lee^{2),*}

¹⁾DuksanTechopia

²⁾Center for Gas Analysis, Korean Research Institute of Standards and Science (KRISS)

(Received 21 May 2014, revised 9 July 2014, accepted 17 July 2014)

Abstract

This work aims at estimating global warming potentials (GWP) of CF₃Br and HFC-134a among green house gases. It has been reported that they have much higher GWP than CO₂ in the atmosphere. CF₃Br, halon 1301 which is well known to be a fire extinguisher, as one of the bromine-containing halons has been banned since 2003 due to destruction of ozone. HFCs, a kind of chiller which replaced chlorofluorocarbons (CFCs) are one of greenhouse gases regulated by the Kyoto Protocol.

In this study, we produced GWPs of CF₃Br and HFC-134a by calculating a life time and measuring an absorption cross section to obtain a radiative forcing (RF). Their absorption cross sections were measured by using Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTS) with a gas cell filled with their certified reference materials at room temperature.

As a result, the RFs of CF₃Br and HFC-134a were 0.32 and 0.168 Wm⁻²ppb⁻¹, respectively and the GWPs were calculated as 7989, 6076, 3903 for CF₃Br and 3855, 1300, 656 for HFC-134a for the time horizon of 20, 100, 500 years, respectively. Overall, uncertainty of the estimated GWPs can be estimated to be about 2.6%. Our results were compared with those proposed by the previous studies (IPCC, 2007; WMO, 1999).

Key words : FTIR, Radiative forcing, Global warming potential, Absorption cross section, Greenhouse gas

1. 서 론

우리가 살고 있는 지구 기후 시스템의 대부분은 태양 복사에너지로부터 공급 받는다. 태양 복사 에너지의 일부는 지구 표면에 도달하고 일부는 지구 표면

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-868-5766, E-mail : jeongsoon68@gmail.com

과 대기에서 반사되는데, 이와 같이 지구 표면에 도달한 태양 복사 에너지는 긴 파장의 지구복사 에너지로서 적외선의 형태로 다시 방출되며 이로써, 태양 지구 간 복사에너지의 평형을 이루고 있다. 지구대기의 온도 즉 기온은 대기 중 약 1%를 이루고 있는 온실가스와 수증기가 흡수한 적외선 영역의 에너지를 통하여 지표면을 보온하는 역할을 하게 되며, 이로써 지구 대기 온도는 평균적으로 유지되고 있다.

지구 온난화를 일으키는 온실가스로는 수증기, 이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 염화불화탄소 등이 있다. 그 중 가장 대표적인 온실가스로 알려진 CO₂는 마우나로아 관측소(MLO, USA 92093-0444)에서 1958년 관측을 해온 이래 지수 함수적으로 증가해오고 있으며, 최근 몇 년간은 약 1.47 ppm/year의 비율로 증가하고 있다고 보고되고 있다(Keeling, 2004). CO₂를 비롯한 온실가스가 증가한 기간 및 패턴은 인류의 산업 활동과 일상생활로부터 에너지를 급격히 사용한 시기와 양에 부합하고, 지구의 온도가 상승한 기간 및 정도와 상당히 유사한 패턴을 보이고 있기(IPCC, 2007) 때문에 온실가스는 지구 온난화를 가져온 원인으로 받아들여지고 있다.

지구 온난화 및 그에 따른 기후변화를 우려하던 국제사회는 마침내 2005년 교토협약으로서 온실가스 중 대표 6종의 사용 및 배출을 규제하였다. 온실가스와 지구 온난화의 관계에 대한 꾸준한 연구의 결과로, 2007년 IPCC 보고서는 공식적으로 지구온난화의 원인으로서 온실가스임을 발표하였다(IPCC, 2007). 이를 계기로 전 세계 각국은 온난화방지를 위하여 온실가스의 체계적인 관리정책을 시행해오고 있다. 2005년에 발표된 교토의정서(Kyoto Protocol) 이래, 온실가스의 배출량을 법적으로 규제하기 위한 지표로서 온난화지수(Global Warming Potential, GWP)를 사용하였고, 각 국가에서는 온실가스 배출량을 이산화탄소(CO₂) 기준의 온실가스 별 온난화지수로 환산하여 보고하도록 권장하고 있다.

한편, 온실가스는 대기 중의 적외선 영역을 흡수하여 지구 온난화에 기여하는 가스들을 총칭한다. 이 가스들은 대개 대기 중에 장기간 체류하게 되므로 온난화에 기여하는 정도가 상대적으로 큰 것으로 알려져 있다. 온난화지수란, 일반적으로 CO₂를 기준으로 하여 해당 가스가 지구온난화에 기여하는 강도를 명시

하기 위하여 개발된 지수이다. 잘 알려진 온실가스의 경우 이들의 온난화지수는 기후 변화 과학적 자료에(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, 2007) 수록되어 있다. 온난화지수는 주어진 시간 영역 동안에 1 kg의 기준 기체의 적외선영역 적분한 복사강제력에 대한 1 kg의 대상물질의 방출로부터 나오는 적분된 복사강제력의 비로 정의된다(IPCC, 2007). 각각의 온실가스의 온난화지수는 많은 그룹에 의하여 연구되고 있다.

본 연구에서는 불화 온실가스인 CF₃Br과 HFC-134a의 GWP를 산출하고자 한다. CF₃Br은 오존층 파괴 물질로 잘 알려져 있으며, HFC-134a는 프레온가스(CFCs)의 대체물로 개발되어 사용되고 있다. 이 두 물질들은 교토의정서에 의거하여 잠재적인 온실가스로서 현재 규제되고 있다.

기존의 GWP는 대상 물질의 적외선 흡수단면적을 측정하여 Pinnock *et al.*(1995)의 방법을 이용하여 산출하였다. 그 중 기 발표된 CF₃Br의 GWP($\tau=100$ 년)는 5000(Orkin *et al.*, 2003), 5800(Drage *et al.*, 2006)이 있으며, HFC-134a는 1300(Orkin *et al.*, 2003), 1896(Naik *et al.*, 2000)이 있다.

흡수단면적을 측정하려면, 원료 물질을 일정 비율로 희석하거나 또는 낮은 압력에서 FTIR을 이용하는 데(Elrod, 1999), 이들의 방법은 가스 셀 안의 가스량 산출시 불확도를 야기할 수 있다. 따라서 본 연구는 흡수단면적 산출시 발생할 수 있는 불확도를 면밀히 구하였고, 또한 측정에 사용한 대상물질을 ISO 가이드(ISO 6142, 2001)가 정하는 국제표준방법을 이용한 인증표준물질을 제조하여 사용하였다. 이를 바탕으로 향후 미지의 온실가스의 온난화지수를 산출하고자 할 경우 그 방법적 기반을 확보하였으며, 앞으로의 법적인 규제 및 온실가스 관리를 위한 새로운 물질의 온난화지수 수요에 도움이 되고자 한다.

본 연구는 총 5장으로 기술되어 있으며 간단히 소개하면 다음과 같다. 먼저, 제2장은 이론적 배경으로 지구온난화지수의 정의와 산출을 위해 필요한 파라미터로 소개되는 복사강제력, 흡수단면적, 대기 중 수명에 관하여 서술하고 있다. 제3장은 실험의 방법을 제4장은 산출한 복사강제력 및 지구온난화지수를 기 발표된 값과 비교하였고, 마지막으로 결론은 제5장에 서술되었다.

2. 이론적 배경

2.1 지구온난화지수

지구온난화지수란 임의의 화학물질 1 kg이 지구의 대류권으로 방출되었을 때, 일정한 기간 동안 지구온난화에 미치는 영향에 대해 CO₂를 기준물질로 하여 환산한 수치이다(IPCC, 2007). 필연적으로 온난화지수는 해당 물질의 대기 중 수명인자를 포함하기 때문에 다른 화학종 간의 온실효과 영향을 상대적으로 평가할 수 있는 지표가 된다.

다음은 일반적으로 알려진 지구온난화지수의 산출식이다.

$$GWP(x) = \frac{RF_x \times \int_0^{TH} [x(t)]dt}{RF_{CO_2} \times \int_0^{TH} [x_{CO_2}(t)]dt} \quad (1)$$

식(1)에서 RF_x 는 단위 기준 당 화학물질 x 분자에 대하여 얻어진 복사강제력(Radiative forcing)이며, 이는 지구 적외선 복사에너지를 기체상 분자 단위기준 당 흡수하는 에너지로써 단위는 에너지/(면적)(Wm^{-2})이다. RF_x 는 화학물질 x 의 적외선 영역의 흡수스펙트럼으로부터 구할 수 있다. RF_{CO_2} 는 지구복사에너지에 중첩되는 영역에 대하여 CO₂의 단위기준 당(예: 1 ppb) 복사강제력으로서 문헌에 따르면 $1.1E-5 Wm^{-1} ppb^{-1}$ 을 사용할 수 있다(Elrod, 1999). TH(Time Horizon)는 시간한계로써 일반적으로 IPCC(2007)에서 지정한 20, 100, 500년을 사용한다.

식(1)은 임의의 가스의 지구온난화지수를 분자 1 개당 산출된 복사강제력으로 구한 식이기 때문에, 편의상 질량 1 kg을 기준으로 환산하기 위해 식(2)와 같이 변환하여 사용하기도 한다. 이때 임의의 화학종

x 의 시간함수 $x(t)$ 는 다음과 같이 지수감소 함수식으로 풀어쓴다. 여기서 RF_x 는 위의 식(1)과 같이 물질 x 의 복사강제력이며, MW 는 $gmol^{-1}$ 을 단위로 하는 물질량을 나타내며, MW_{CO_2} 는 기준 물질인 CO₂의 물질량을 표시한다. 따라서 MW_{CO_2} 는 $44 gmol^{-1}$, MW_x 는 본 연구의 대상 물질인 CF₃Br과 HFC-134a는 각각 148.91, 102 $gmol^{-1}$ 을 사용하였다. t 는 정의된 시간한계(TH)에 따라 적분되는 양으로써, 즉 GWP는 시간 영역의 시작과 끝의 RF의 기여를 의미한다. 마지막으로 τ 는 년을 단위로 하는 물질의 대기 중 수명을 의미한다.

$$GWP = \frac{RF_x \times \left(\frac{1000}{MW_x}\right) \int_0^{TH} e^{-t/\tau_x} dt}{RF_{CO_2} \times \left(\frac{1000}{MW_{CO_2}}\right) \int_0^{TH} e^{-t/\tau_{CO_2}} dt} \quad (2)$$

아래의 표 1은 시간한계 20년, 100년, 500년에 따른 CO₂ 외 6종의 온실가스에 대한 GWP를 나타내었다. 각 온실가스의 GWP값은 기준물질인 CO₂의 GWP값의 상대적인 수치로써 현재까지 알려진 온실가스 중 육불화황(SF₆)이 가장 높은 온난화지수($\tau=100$ 년, GWP=22,200)를 보이고 있다(IPCC, 2007).

2.2 복사강제력의 결정

지구시스템의 평균기온은 태양에서 들어오는 복사 에너지와 이로부터 지구표면 및 대기 간의 복사 에너지의 균형으로 결정이 되며, 지구와 대기는 에너지를 반사, 흡수, 방출하며 에너지를 상호 교환하고 있다. 다만, 이러한 작업은 대류권계면 아래 방향에서 대부분 일어나고 결정된다. 복사강제력의 단위는 1 m² 당 와트(W/m²)이며, 이 값을 자세히 고찰하면, 지구-대기 시스템 간 유입된 에너지 및 복사에너지 및 이들 간의 균형 및 변경 등 영향력을 알 수 있다

Table 1. Direct Global Warming Potentials (mass basis) relative to carbon dioxide.

Gas		Time horizon		
		20 year	100 year	500 year
Carbon dioxide	CO ₂	1	1	1
Methane	CH ₄	62	23	7
Nitrous oxide	N ₂ O	275	296	156
CFC-11	CCl ₃ F	6300	4600	1600
HFC-23	CHF ₃	9400	12000	10000
Sulfur Hexafluoride	SF ₆	15100	22200	32400
Tetrafluoromethane	CF ₄	3900	5700	8900

(IPCC, 2007). 복사강제력의 증감을 통하여 지구온난화가 구체적으로 수치화되며, 각각 양의 값은 온난화를, 음의 값은 냉각화를 한눈에 알 수 있게 해준다. Ramaswamy *et al.* (2001)은 복사강제력에 대해서 좀더 복잡하고 섬세한 정의를 내리고 있기도 하다.

대기 중의 온실가스의 흡수 혹은 방출은 지구후체 복사가 일어나는 영역과 중첩되므로 지구의 복사강제력에 직접적인 영향을 미치고 있다. 따라서 이와 같은 온실가스와 지구후체 복사가 적외선 영역에서 중첩되어 일어나게 되는데, 이때의 값을 온실가스의 복사강제력이라고 부르며, 그 영향력의 정도를 지표화하여 관리하고 있다. Pinnock *et al.* (1995)과 Elrod (1999)는 임의의 가스의 온난화 지수를 구하기 위하여 즉각적인 복사강제력(RF, 단위: $Wm^{-2}ppb^{-1}$)을 산출해내는 방법을 도입하였으며, 이 값은 미리 정의된 지구 대기 조성에서 어느 한 성분의 농도가 1 ppbv의 변화가 있을 때, 그 성분으로 인한 지구복사 에너지의 단위면적당 값으로서 정의되었다.

Pinnock *et al.* (1995)은 전 지구 연평균 구름 낀 지구 하늘(GAM: Global and Annual Mean (GAM) earth sky)의 모델을 도입하고 이에 대한 온실가스의 흡수 단면적당 복사강제력을 제시하는 좁은영역모델(narrow band model)을 제시하였다. 즉, 대상 물질의 즉각적인 복사강제력(RF) 산출을 위하여 대상 스펙트럼의 파수 축을 10 cm^{-1} 간격으로 잘게 쪼개는 방식을 적용한 식(3)을 제시하였다. 식(3)에서 복사강제력은 해당 스펙트럼 영역($0\sim 2500\text{ cm}^{-1}$)을 10 cm^{-1} 간격으로 250 등분하여 σ_i 와 $F(v_i)$ 의 값의 곱의 적분 값으로서 표시하고자 하였으며, σ_i 는 해당 가스 i의 흡수단면적(단위: $\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1}$), $F(v_i)$ 는 지구의 평균적인 환경(GAM)에서 태양의 복사강제력(단위: $W\text{ m}^{-2}(\text{cm}^{-1})^{-1}(\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1})^{-1}$)이다.

$$RF = \sum_{i=1}^{250} 10\sigma_i F(v_i) \quad (3)$$

식(3)에서 해당물질의 흡수 스펙트럼(σ_i)은 측정이나 모델을 통하여 얻을 수 있다. 그리고 식(3)의 $F(v_i)$ 는 10 cm^{-1} 의 파수 간격으로 임의의 온실가스의 1 ppbv의 변화를 기준으로 단위 단면적당 복사강제력으로서, 이 스펙트럼은 900 cm^{-1} 부근에서 가장 높은 피크를 보이고 있으며, 대기 중 CO_2 , H_2O , O_3 의 흡수에 의하여 몇 개의 골짜기도 보여주고 있다(그림 1).

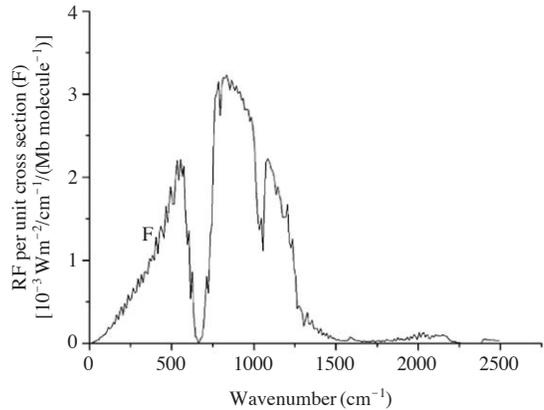


Fig. 1. Radiative forcing per unit cross section for the GAM atmosphere including clouds, for a 0-1 ppbv increase in mixing ratio (Pinnock *et al.*, 1995).

일반적으로 대기 중의 화합물에 대한 복사강제력 값은 IPCC와 세계기상기구(World Meteorological Organization, WMO)를 비롯한 많은 연구그룹에서 꾸준히 연구발표하고 있다.

2.3 흡수단면적 계산

대기 중 온실가스에 에너지가 입사되면, 온실가스는 광자를 흡수하게 되고 이때 흡수되는 값은 마치 해당 온실가스의 고유한 지문처럼 고유한 값, 즉 흡수단면적으로 특징지어진다. 흡수단면적은 램버트-비어 법칙(Lambert-Beer's law)에 기초하여 결정할 수 있다. 흡광도(A)는 물질 내 빛이 투과하는 길이(l)와 시료 중 빛을 흡수하는 분자의 농도(c)에 비례한다는 법칙으로 식(4)과 같이 나타낸다.

$$A = \epsilon lc \quad (4)$$

보통 시료 농도의 단위를 단위부피당 몰농도(mol/L)로, 빛의 투과 길이의 단위는 센티미터(cm)로 나타낸다. 여기서 ϵ 는 몰 계수(molar absorptivity)인 비례상수이며, 흡광도(A)는 모든 인자의 곱으로 이루어진 무차원수(dimensionless)이기 때문에 ϵ 의 단위는 $M^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 이다. 이때 농도의 단위를 단위 부피(cm^3) 당 화합물의 개수의 수밀도(N)로 나타내면 비례상수는 l과 c의 단위를 상쇄하는 단위 [$\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1}\text{ cm}^{-1}$]를 가지며 이때 이를 흡수단면적(σ)이라고 정의한다.

따라서 식(4)는 식(5)와 같이 정리되며, 이 식을

통하여 흡수단면적을 계산한다.

이때의 흡광도 값이 상용로그함수(밑이 10)로 산출된 경우, 상용계수(2.303)를 곱해서 자연로그 값이 되도록 보상한다. 이때 A_0 은 바탕 스펙트럼의 흡광도 값이며, A 는 시료의 흡광도 값으로써 본 연구에서는 $A=0.2$ 를 초과하지 않도록 셀 압력을 조정하여 측정하였다.

$$\sigma = \frac{2.303}{lN} (A - A_0) \quad (5)$$

2. 4 대기 중 수명 (Atmosphere Lifetime) 데이터 확보

전 지구적 대기 수명 (τ)은 전지구의 대기 중 총량이 교체되는데 걸리는 시간을 나타낸다. 총량이 변하지 않는 정상상태의 기체들의 총량(T_g)을 평균 제거량 (T_g/yr)으로 나눈 값으로 정의한다 (IPCC, 2001; Bolin and Rodge, 1973).

대부분의 물질에 대한 대기 중 수명은 WMO 및 미국의 국립표준기술연구소 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 등에서 데이터를 제공받을 수 있다. 그 외, 값이 보고되지 않은 물질에 대해서는 식(6)의 방식으로 산출할 수 있다.

$$\tau_{lifetime, R} = \tau_{lifetime, CH_3Ca_3} \times \frac{k_{OH+CH_3Ca_3(277K)}}{k_{OH+R(277K)}} \quad (6)$$

CO_2 와 H_2O 를 제외한 수소(H)원자를 지니는 온실가스들은 일차적으로 수산화(OH)라디칼반응을 통해 분해가 일어나며, 이 제거능력은 대기 관측과 실험실 데이터, 모델을 통해 얻어지며, 지난 2세기 동안 관측된 대기화학의 결과로부터 대기모델들이 보정되었다. 어떤 기체에 대한 수명은 기체들의 총량과 대기 중 수명이 알려진 메틸클로로폼(CH_3CCl_3)을 참조물질로 하여 식(6)의 방식을 통해 계산할 수 있다 (IPCC, 2001). 이때 $\tau_{lifetime, R}$, $\tau_{lifetime, CH_3CCl_3}$ 은 산출하고자 하는 물질 R과 참조물질인 CH_3CCl_3 의 대기 중 수명이며, $k_{OH+R(277K)}$, $k_{OH+CH_3CCl_3(277K)}$ 은 277 K에서의 각 물질의 OH라디칼 반응 상수이다. 일반적으로 수명계산에 사용되는 온도는 277 K이나 (Prather and Spivakovsky, 1990), 새로운 기준온도로 272 K (Spivakovsky *et al.*, 2000)이 제시되었고, 현재는 이 같은 접근 방법으로

연구된 CH_3CCl_3 의 대기 중 수명인 5.7년을 적용하여 사용하고 있다 (WMO, 1999; Prinn, 1995).

본 연구에서 지구온난화지수를 산출하기 위해 인 용한 CO_2 의 대기 중 수명은 150년, CF_3Br , HFC-134a는 각각 65년, 14년이다 (IPCC, 2007).

다만, 대기 중 수명을 직접 산출하는 식(6)에 CH_3CCl_3 , CF_3Br 과 HFC-134a의 OH 라디칼 상수(272 K)인 $5.99 \cdot 10^{-15}$, $1.2 \cdot 10^{-16}$, $2.41 \cdot 10^{-15}$ [$cm^3 molecule^{-1} sec^{-1}$] (Demore, 1994)을 대입하여 CF_3Br 과 HFC-134a의 대기 중 수명을 직접 계산한 결과, 각각 285년과 14년으로 계산되었다. HFC-134a의 경우는 IPCC 4차 평가보고서 (IPCC, 2007)에서 발표된 값인 14년과 동일한 값을 얻을 수 있었으나 (IPCC, 2001) CF_3Br 은 IPCC 4차 평가보고서 (IPCC, 2007)가 발표한 65년과 상이한 값인 285년이 얻어졌다. 기준물질인 CH_3CCl_3 의 OH라디칼 및 대기 중 수명은 이미 알려진 값이기 때문에, 전체적인 수명에 관계되는 파라미터는 CF_3Br 의 OH라디칼 상수인데, 위에서 언급한 참고문헌 (Demore, 1994)에서 제공하는 정보를 사용할 경우 CF_3Br 의 대기 중 수명은 285년이었다.

대기 중 수명은 온난화지수를 결정하기 위한 중요한 입력지수로서 역할하기 때문에 두 값으로부터 얻어진 온난화지수를 결과에서 논의하였다.

3. 실험 방법

온실가스의 지구온난화지수의 계산은 해당 온실가스의 복사강제력 (RF, Radiative forcing)의 산출이 필요하며 이 값은 해당 온실가스의 흡수단면적 (σ_i)과 전 지구적 연평균 복사강제력 ($F(u_i)$)과의 곱으로써 얻어진다. 이때 주요한 값은 각 해당가스의 고유의 흡수단면적 (σ) 값이다. CF_3Br 및 HFC-134a의 온난화지수 (GWP)를 구하기 위하여, Pinnock *et al.* (1995)로부터 지구복사 값 (F)을 얻어내고, 각 물질 고유의 흡수단면적 (σ)은 측정을 통하여 얻어내었다.

특히 물질 고유의 흡수단면적은 셀 길이, 그 물질의 단위 부피당 혼합비, 그리고 광 흡수도에 대한 함수이다. 각각의 흡광도 측정에는 국제적인 규격 (Milton, 2001)에 따른 방법으로 제조된 불확도 0.2%의 인증표준물질을 사용하였다.

3.1 시료준비

측정에 사용된 온실가스 CF_3Br 및 HFC-134a는 한국표준과학연구원 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)에서 생산한 인증 표준물질 (Certificated Reference Material, CRM)로서 2단계 회석을 통한 중량법 (ISO G6142)으로 제조되었다. 본 실험에 사용한 CRM의 상세 내용은 다음과 같다. CF_3Br 과 HFC-134a 인증 표준물질은 질소 바탕으로 제조되었으며, 농도와 값은 각각 $500 \mu\text{mol/mol}$ 과 $180 \mu\text{mol/mol}$ 그리고 불확도는 $1.0 \mu\text{mol/mol}$ 과 $0.2 \mu\text{mol/mol}$ ($k=2$)이었다. 본 실험에 사용한 인증표준물질의 상세 사항은 표 2와 같다.

3.2 흡광도 측정

CF_3Br 과 HFC-134a의 흡광도를 측정하기 위하여 푸리에변환 분광기 (Fourier Transform Infra Red spectroscopy, FTIR; Model IG-2000, Otsuka)를 이용하였

으며, 프로그램은 Bruker사에서 제공한 OPUS를 사용하였다. 본 연구의 측정에 사용한 FTIR은 중적외선 측정분석에 적합하도록 DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate) 검출기 및 KBr 광분할기 (beam splitter), 중적외선 (Mid-IR) 글로바 광원을 장착하였다. 시료를 측정하기 위한 가스 셀은 내부 벽과 가스의 반응, 흡착, 흡수 등에 의한 영향을 최소화할 수 있는 스테인리스 스틸 재질로 제작되었다. 가스 셀은 적외선 투과 및 오염을 최소화할 수 있는 ZnSe 재질의 윈도우를 가지고 있다. 흡수 스펙트럼 측정을 위한 조건으로 분해능 (resolution)은 2.0 cm^{-1} , 스캔 (scan) 횟수는 32회, 측정범위는 지구의 복사영역과 동일한 영역의 $500 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 로 설정하였다. 실험을 진행하는 동안 측정실의 내부는 항온 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$)과 항습 ($50 \pm 5\%$)이 유지되었다.

사용한 가스 셀의 길이는 0.097 m ($\pm 0.0005 \text{ m}$)이었다. 셀 내부의 온도는 실온 (25°C 내외)으로 유지하

Table 2. Summary of the certificated reference mixtures for CF_3Br and HFC-134a.

Cyl. No	Component	Concentration ($\mu\text{mol/mol}$)	Uncertainty ($\mu\text{mol/mol}$) ($k=2$)	Manufacturing date
ME2251	CF_3Br	499.8	1.0	2011. 1.
EA0003863	HFC-134a	181.8	0.2	2009. 7.

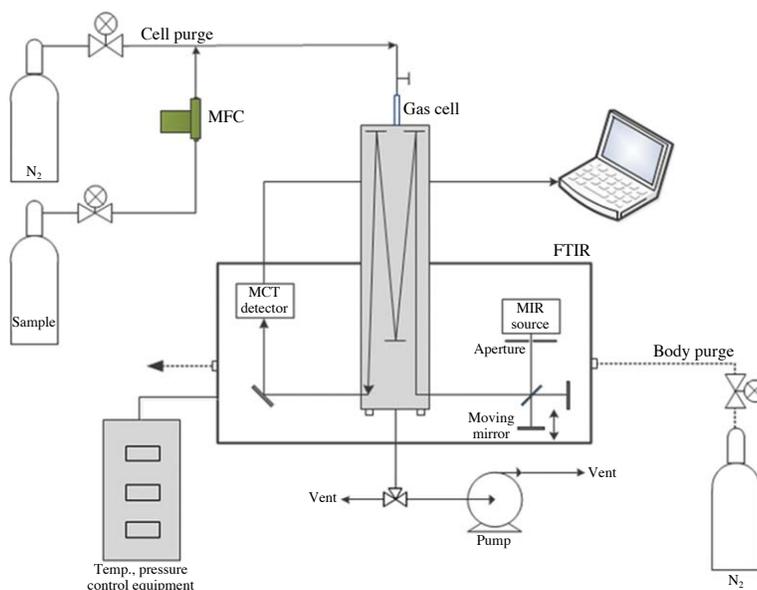


Fig. 2. FTIR system.

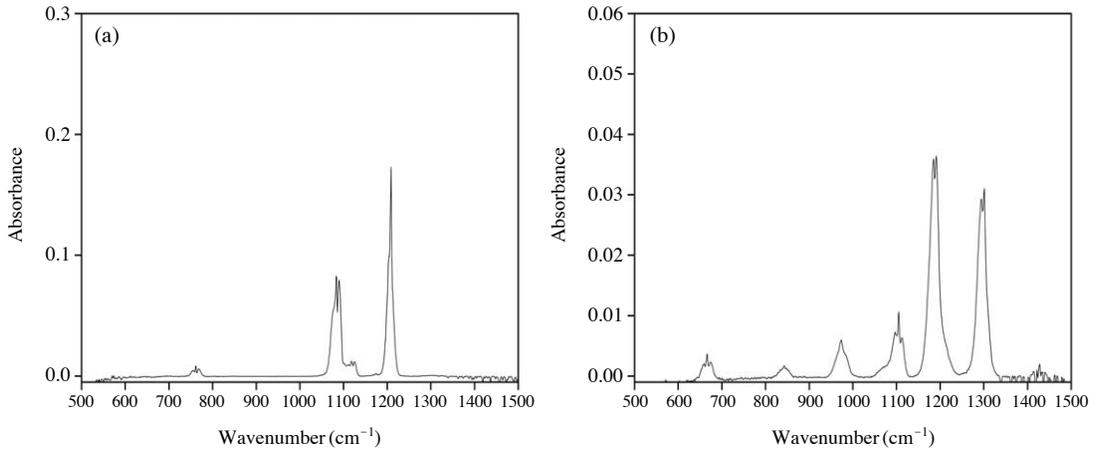


Fig. 3. Absorbance of (a) CF₃Br and (b) HFC-134a.

였으며, 또한 가스 셀 내 시료의 유량의 제어를 위하여 질량 유량 조절기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여 셀 내부의 시료의 압력이 일정하도록 하였다. 자세히 설명하면 다음과 같다. 즉, 유량 조절기를 사용하여 연속적으로 시료를 셀의 내부로 흘려보내 주고, 진공펌프에 연결된 미세조정나사를 조정하여 결국은 일정한 양이 셀 내부로 유입되고 방출되도록 함으로써, 일정한 압력이 유지되도록 하는 방법이다. 셀 내부 벽에로의 흡착이나 기타 반응에 의하여 흡수선에 끼치는 영향을 최소화하기 위해 비교적 큰 유량(800 mL/min)으로 과량의 시료를 셀 내부로 통과하도록 장치를 설정하였다(Lee et al., 2006)(그림 2).

셀 내부로 유입된 시료가 일정 압력을 유지하도록 하거나 또는 셀 내의 시료가 제거되도록 하기 위하여 진공펌프(Model IG-920, Otsuka)를 사용하였다. 또한 기체 상태의 시료 측정에서 중요하게 다루어져야 할 셀 내의 온도, 압력을 조절하기 위하여 온도·압력 조절기(Model IG-301, Otsuka)를 사용하였다.

흡수단면적의 측정은 다음과 같은 순서로 진행하였다.

첫째, 해당 시료의 측정을 수행하기 전, FTIR 본체 및 가스 셀과 연결관 내부의 불순물 및 수분을 제거하기 위해 4시간 이상 고 순도의 N₂가스를 흘려주었다.

둘째, 배경스펙트럼이 요구되므로 N₂가스를 가스 셀 내부로 800 mL/min의 일정 유량으로 흘려 보내

주며 파장에 따른 스펙트럼을 측정하였다. 그 후, N₂ 가스로 채워진 셀의 내부는 진공 상태(10⁻³ atm 이하)로 만들었다.

셋째, 시료의 흡수스펙트럼의 측정을 위하여 배경 스펙트럼을 측정할 때와 같은 조건으로 시료를 흘려주면서 파장에 따른 흡수스펙트럼을 측정하였다.

이때 CF₃Br 및 HFC-134a는 최대흡광도 값이 0.2 이하가 되도록 셀 압력을 조절하여 실험하였다(그림 3).

넷째, 해당 시료의 측정 후 진공을 만든 뒤, FTIR 본체 및 가스 셀과 연결관 내부의 시료를 제거하기 위해 고 순도의 N₂가스를 흘려주었다.

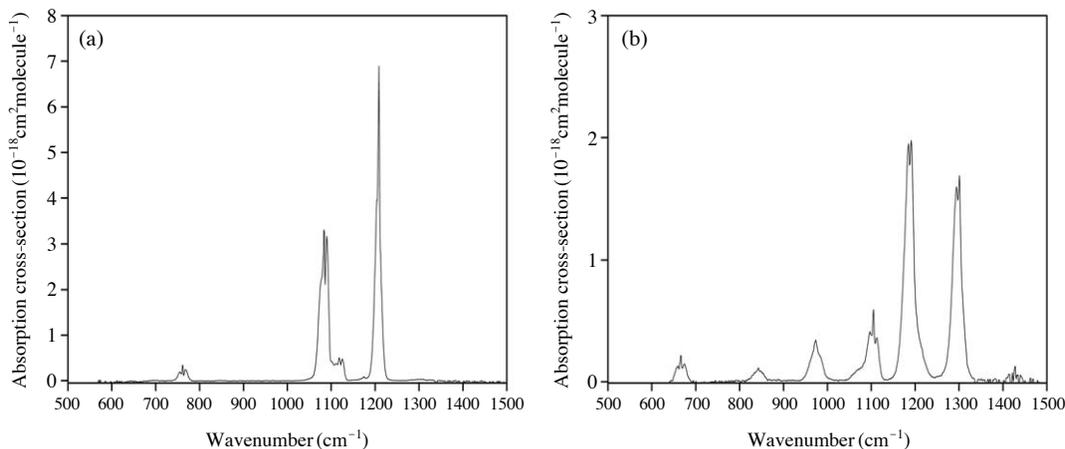
4. 연구 결과 및 논의

4.1 CF₃Br과 HFC-134a의 흡수단면적 측정

본 연구에서 사용한 OPUS 5.5 프로그램에서 얻어진 투과도 스펙트럼으로부터 흡광도를 구하였다. 식(5)의 A₀ 값은 시료 없이 질소만 셀에 충전하였을 때 나타나는 배경스펙트럼으로서 시료의 흡수를 보이는 구간의 평균을 사용하였다. 이에 CF₃Br은 800~1000 cm⁻¹, HFC-134a는 710~800 cm⁻¹의 구간을 선택하였다. 사용한 CF₃Br과 HFC-134a의 농도와 이상기체상태방정식인 PV=nRT를 이용하여, 농도, 압력, 온도를 보정할 수밀도(N, n/V)를 계산하고, 마지막으로 셀 길

Table 3. Condition for calculating absorption cross-section.

Absorbance (A)	Concentration ($10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$)	Pressure (atm)	Temperature (K)	Length (cm)
0.172999	499.396	0.49	303.15	9.7

**Fig. 4. Absorption cross-sections of (a) CF_3Br and (b) HFC-134a measured at a temperature 303 K.****Table 4. A comparison of our results of IACS of CF_3Br at 303 K with other works.**

Spectral range (cm^{-1})	Integrated absorption cross section ($10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		
	This work	Drage <i>et al.</i> (2006)	Orkin <i>et al.</i> (2003)
720 ~ 790	0.55 (4%)	0.55 (5%)	0.54 (4%)
1040 ~ 1150	8.46 (2%)	7.4 (7%)	7.97 (2%)
1150 ~ 1250	8.44 (2%)	7.4 (7%)	7.83 (2%)

이 (l)를 적용하여 흡수단면적 (σ)을 산출하였다. 예를 들어, CF_3Br 의 1208.613 cm^{-1} 에서의 최대흡광 지점의 흡광도 값에 대한 흡수단면적 산출과정을 표 3에 나타내었다. 표 3의 조건과 아보가드로수인 6.02×10^{23} 개, 기체상수인 $0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 의 값을 대입하여, 수밀도(N) $5.98 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ 을 산출한 뒤, 셀 길이 9.7 cm를 식 (5)에 대입하여 흡수단면적 $6.88 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 을 구하였다. 이때 A_0 의 값으로는 $800 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 의 구간의 평균값 -0.00031 을 사용하였다.

다음은 실온에서 측정된 CF_3Br 및 HFC-134a 의 흡수스펙트럼으로부터 흡수단면적을 계산하여 그림 4와 같이 나타내었다. 또한 흡수도가 강한 영역을 중심으로 적분하여 그 결과를 표 4와 5에 나타내었고,

단위는 $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 로써 표에서는 생략하여 지수만 간단 표기하였다. 괄호안의 숫자는 각 문헌에서 보고한 불확도 값이다. 표 4의 결과값에 대한 실험내용을 살펴보면 다음과 같다. Drage *et al.* (2006)은 FT-IR (Bruker IFS 120HR) 분광기를 사용하여 0.03 cm^{-1} 의 분해능, 298 K, 12 mbar의 가스 셀 조건으로 측정하였다. Orkin *et al.* (2003)은 셀 길이 $20.15 \pm 0.05 \text{ cm}$ 의 셀을 장착한 FT-IR (Bruker IFS-66v)를 사용하여 $400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 에서, 0.5 cm^{-1} 의 분해능, 셀 온도 $295 \pm 1 \text{ K}$ 에서 측정하였다. 표 5의 Highwood and Shine (2000)은 순수한 HFC-134a 의 증기로 사용하여 253 K에서 $0 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 범위로 흡수단면적을 측정하여 적분한 결과로써 $13.62 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 을 보고하고 있다.

Table 5. A comparison of our results of IACS of HFC-134a at 303 K with other works.

Integration limits (cm ⁻¹)	Integrated absorption cross section (10 ⁻¹⁷ cm ² molecule ⁻¹ cm ⁻¹)		
	This work	Orkin <i>et al.</i> (2003)	Highwood and Shine (2000)
600 ~ 700	0.513 (8%)	0.512 (1%)	} 13.62
800 ~ 920	0.303 (12%)	0.272 (1.5%)	
920 ~ 1030	0.99 (4%)	0.916 (1%)	
1030 ~ 1140	1.7 (4%)	1.492 (1.2%)	
1140 ~ 1250	6.0 (2%)	5.469 (0.6%)	
1250 ~ 1350	4.5 (2%)	4.171 (0.5%)	

Table 6. Uncertainty budget.

Cell length	Cell temperature	Cell pressure	MFC	CRM	Absorption	U _{sys} (k=2)
0.5%	1%	0.5%	1.0%	0.2%	2.0%	2.6%

측정한 흡수단면적의 총 불확도는 셀 길이, 압력, 온도, MFC과 사용한 시료실린더의 제조불확도 등을 포함한 시스템 불확도 1.6%와 흡수 스펙트럼 측정 반복성 불확도 0.5%를 합성한 약 2.6%이었다(표 6).

4. 2 CF₃Br과 HFC-134a의 복사강제력 산출

흡수 스펙트럼의 측정으로부터 얻은 흡광계수를 10 cm⁻¹의 간격으로 적분 후 Pinnock *et al.* (1995)에서 제안한 지구복사 강제력 값을 이용하여 복사강제력을 자동 산출하였고, 이 결과를 기 발표된 값과 비교하여 표 7과 8에 각각 나타내었다. 특히 표 7의 Drage *et al.* (2006)과 표 8의 Highwood and Shine (2000)의 연구결과는 본 연구와 동일한 Pinnock *et al.* (1995)의 지구복사 스펙트럼을 사용하였으므로 유사한 결과를 기대할 수 있었다. 자세히 살펴보면, 표 7의 Drage *et al.* (2006) 결과는 본 결과와 3% 차이가 있으나 상호 불확도를 고려하면 일치한다고 할 수 있다. 그러나, 표 8의 Highwood and Shine (2000)의 결과는 약 10%의 차이를 보이고 있으나 이는 흡광계수 값을 측정하는 방법과 시스템이 본 연구와 다르므로 흡광도 값의 차이가 많았기 때문으로 보인다. 표 7의 IPCC의 결과와는 정확히 일치함을 알 수 있다. 결과적으로 본 실험에서 측정된 흡수단면적으로부터 얻어낸 복사강제력 값은 기 발표된 값들과 최대 10%의 이내에서 일치하고 있음을 알 수 있었다.

특히, 표 7의 Orkin *et al.* (2003)의 경우, 본 연구와 다른 복사강제력을 이용하였다. 사용한 복사강제력은 위성 NIMBUS-4가 15°N의 위도에서 관측한 지구복

Table 7. Results of RF for CF₃Br and comparison with others.

Radiative forcing (Wm ⁻² ppb ⁻¹)			
This work	IPCC (2007)	Drage <i>et al.</i> (2006)	Orkin <i>et al.</i> (2003)
0.3235	0.32	0.31	0.285

Table 8. Results of RF for HFC-134a and comparison with others.

Radiative forcing (Wm ⁻² ppb ⁻¹)			
This work	IPCC (2007)	Orkin <i>et al.</i> (2003)	Highwood and Shine (2000)
0.1705	0.16	0.185	0.15

사 스펙트럼으로, 관측한 적외선 영역은 450 ~ 1600 cm⁻¹의 구간이었으며, 이 범위를 설정하여 복사강제력을 계산하였다(Kunde *et al.*, 1974). 또한 CFC-11 (CFCl₃)을 기준으로 복사강제력을 산출하였으므로, 결과 값들의 상호비교를 위하여 이 성분의 복사강제력인 0.25 Wm⁻²ppb⁻¹ (WMO, 1999)을 CO₂ 기준의 값으로 변환하였다.

4. 3 CF₃Br과 HFC-134a의 온난화지수 산출 및 비교

CF₃Br과 HFC-134a의 온난화지수 산출을 위하여 CO₂의 대기 중 수명인 150년과 복사강제력 1.1 × 10⁻⁵ Wm⁻²ppb⁻¹을 이용하여 (IPCC, 2001), 두 물질에 대한 지구온난화지수를 산출한 결과를 문헌의 값과 비교

Table 9. Comparison of our result of GWP CF₃Br and HFC-134a with other works.

Time horizon		20	100	500	
GWP of CF ₃ Br	$\tau_{CF_3Br}=285$ yr	This work	8953	10030	14143
	$\tau_{CF_3Br}=65$ yr	This work	7989	6076	3903
		IPCC (2007)	8480	7140	2760
		Drage <i>et al.</i> (2006)	7700	5800	3700
		Orkin <i>et al.</i> (2003)	5500	5000	1900
GWP of HFC-134a	This work	3855	1300	656	
	IPCC (2007)	3830	1430	435	
	Orkin <i>et al.</i> (2003)	3200	1300	390	

하였다(표 9). 본 연구에서는 CF₃Br에 대하여 참고문헌을 토대로 산출한 대기 중 수명인 285년과 IPCC에서 보고한 65년을 사용하여 GWP를 각각 산출하여 표 9에 나타내었다. 식(2)에 의하여 각 물질의 흡광계수 혹은 대기 중 수명이 다를 경우나, 지구복사 스펙트럼이 변화하게 되면 온난화지수도 그에 맞추어 바뀐다는 것을 확인할 수 있다. CF₃Br 대기 중 수명이 285년인 경우 시간 축을 20년이나 100년 기준으로 GWP를 산출하였을 경우, 타 산출값과 큰 차이를 보이지 않았으나, 500년 기준으로 볼 경우 4배 이상의 많은 차이가 발생하였다. 따라서 향후 CF₃Br의 대기 중 수명에 대한 명확한 추가 연구가 필요하다.

Drage *et al.* (2006)은 기준 물질인 CO₂의 대기 중 수명 및 복사강제력 값으로 본 연구와 같은 150년과 $1.1 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-2}\text{ppb}^{-1}$ 을 사용하였고(IPCC, 2001), CF₃Br의 대기 중 수명으로 65년(WMO, 2002)을 사용하였기 때문에 본 결과값 중 대기수명이 65년으로 표기한 온난화지수와 상당히 유사한 값을 얻을 수 있었다. Orkin *et al.* (2003)은 CF₃Br과 HFC-134a의 대기 중 수명으로 IPCC가 보고한 값과 동일한 각각 65년, 14년을 사용하였으나 이미 표 7과 8에서 나타낸 바와 같이 본 연구와 다른 지구복사 스펙트럼을 이용하였으므로 복사강제력 값에서 이미 10%의 차이를 보이고 있기 때문에 본 연구와 상당한 차이를 보이고 있다.

CF₃Br의 경우 대기 중 수명이 동일한 경우를 비교해 본다면, 동일한 지구복사 스펙트럼의 데이터를 인용한 Drage *et al.* (2006)의 GWP의 산출값이 비슷하였고, 다른 대기 모델을 쓴 Orkin *et al.* (2003)의 결과는 상대적으로 20% 이상의 차이를 보였다.

5. 요약 및 결론

본 연구는 FTIR을 사용하여 CF₃Br 및 HFC-134a의 흡수단면적 측정을 통한 복사강제력 및 지구온난화지수의 산출에 관한 것이다.

FTIR의 분해능 2 cm^{-1} , $500 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 의 파장 범위로 설정한 뒤, 실온에서 해당시료의 흡수단면적 측정 및 Pinnock *et al.* (1995) 및 Elrod (1999)의 방법을 이용하여 각각 복사강제력(RF) $0.32 \text{ Wm}^{-2}\text{ppb}^{-1}$, $0.17 \text{ Wm}^{-2}\text{ppb}^{-1}$ 로서 산출하였으며 이 값은 현재 발표된 문헌들에서 주어진 값 $0.32 \text{ Wm}^{-2}\text{ppb}^{-1}$ (IPCC, 2007), $0.31 \text{ Wm}^{-2}\text{ppb}^{-1}$ (E.A. Drage *et al.*, 2006) 및 $0.16 \text{ Wm}^{-2}\text{ppb}^{-1}$ (IPCC, 2007), $0.167 \text{ Wm}^{-2}\text{ppb}^{-1}$ (Pinnock *et al.*, 1995)과 근사하였다.

GWP의 산출에 필요한 파라미터 중 CF₃Br의 대기 중 수명을 기존 문헌과 다른 값을 얻어내어, 상이한 GWP를 얻어냈다. 기존에 발표된 문헌들과 비교를 위해 동일한 대기 중 수명을 가정한 경우, 본 연구에서 측정을 통해 산출한 GWP는 기 발표된 값과 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있었다. 결론적으로 두 물질 CF₃Br 및 HFC-134a의 지구온난화지수의 값은 시간한계 20, 100, 500년에 대하여 각각 7989, 6076, 3903과 3855, 1300, 656을 산출할 수 있었으며, 이때 사용한 흡수단면적의 불확도는 2.6%(신뢰도수준 92%)을 얻을 수 있었다. 본 연구결과로부터 얻어진 온난화지수와 타 연구결과와 비교를 해 볼 때, 본 연구로부터 얻어진 결과값이 비교할 만한 수준이며 유효함을 알 수 있었다. 그리고 흡수단면적의 측정을 통하여 측정불확도를 알 수 있으므로 향후, 지구대기 복사스펙트럼과 대기 중 수명의 두 인자의 불확도의 정보를 확보하게 되면, 온실가스들의 지구온난화지수

에 대한 총 불확도를 알 수 있게 되어 상수로서 입력되는 각 온실가스의 온난화지수 대신 유효범위를 포함한 지수 정보를 삽입 처리하여 기후예측 및 기후저감에 대한 좀 더 현실적인 결과값을 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 추가로 본 연구에서 산출한 방법을 이용하면, 아직 산출되지 않은 물질에 대한 간단한 흡수단면적의 적외선 영역 흡수도측정을 통해 GWP를 산출할 수 있으리라 생각된다.

References

- Bolin, B. and H. Rhode (1973) A note on the concepts of age distribution and residence time in natural reservoirs, *Tellus*, 25, 58-62.
- DeMore, W.B. (1994) Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. JPL Publication, NASA/JPL, Pasadena, California.
- Drage, E.A., D. Jaksch, K.M. Smith, R.A. Mcpheat, E. Vasekova, and N.J. Mason (2006) FTIR spectroscopy and estimation of the global warming potential of CF₃Br and C₂F₄, *JQSRT*, 98, 44-56.
- Elrod, M.J. (1999) Greenhouse warming potentials from the infrared spectroscopy of atmospheric gases, *J. Chem. Educ.*, 76(12), 1702-1705.
- Highwood, E.J. and K.P. Shine (2000) Radiative forcing and global warming potentials of 11 halogenated compounds, *JQSRT*, 66, 169-183.
- IPCC (2001) Intergovernmental panel on climate change: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental panel on Climate Change.
- IPCC (2007) Intergovernmental panel on climate change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental panel on Climate Change.
- ISO 6142 (2001) International Organization for Standard : Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-Gravimetric methods, 2nd edition.
- Keeling, C.D. (2004) Carbon Dioxide Research Group, Scripps Institution of Oceanography (SIO), University of California, La Jolla, CA.
- Kunde, V.G., B.J. Conrath, R.A. Hanel, W.C. Maguire, C. Prabhakara, and V.V. Salomonson (1974) The Nimbus 4 Infrared Spectroscopy Experiment 2. Comparison of observed and theoretical radiances from 425-1450 cm⁻¹, *J. Geophys. Res.*, 79, 777-784.
- Lee, J.S., S.Y. Ryu, H.H. Kim, J.C. Woo, and K.B. Kim (2006) Measurements of the Benzene Absorption Cross Section in the Range of Ultra Violet (UV), *J. KOSAE*, 22(6), 922-928.
- Milton, M.J.T., G.M. Vargha, and A.S. Brown (2001) Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures, *Metrologia* 48: doi:10.1088/0026-1394/48/5/R01.
- Naik, V., A.K. Jain, K.O. Patten, and D.J. Wuebbles (2000) Consistent sets of atmospheric lifetimes and radiative forcings on climate for CFC replacements: HCFCs and HFCs, *J. Geophys. Res.*, 105, 6903-6914.
- Orkin, V.L., A.G. Guschin, I.K. Larin, R.E. Huie, and M.J. Kurylo (2003) Measurements of the infrared absorption cross-sections of haloalkanes and their use in a simplified calculational approach for estimating direct global warming potentials, *J. Photochem. Photobiol A: Chem*, 157, 211-222.
- Pinnock, S., M.D. Hurley, K.P. Shine, T.J. Wallington, and T.J. Smyth (1995) Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100 (D11), 23227-23238.
- Prather, M. and C.M. Spivakovsky (1990) Tropospheric OH and the lifetimes of hydrochlorofluorocarbons, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 95(D11), 18723-18729.
- PRINN, R. (1995) Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃CCl₃ and Global OH Concentrations.
- Ramaswamy, V., M.-L. Chanin, J. Angell, J. Barnett, D. Gaffen, M. Gelman, P. Keckhut, Y. Koshelkov, K. Labitzke, J.-J. R. Lin, A. O'Neill, J. Nash, W. Randel, R. Rood, K. Shine, M. Shiotani, and R. Swinbank (2001) Stratospheric Temperature Trends : Observations And Model Simulations, *Reviews of Geophysics*, 39(1), 71-122.
- Spivakovsky, C.M., J.A. Logan, S.A. Montzka, Y.J. Balkansky, M. Foreman-Fowler, D.B.A. Jones, L.W. Horowitz, A.C. Fusco, C.A.M. Brenninkmeijer, M.J. Prather, S.C Wofsy, and M.B. McElroy (2000) Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D7), 8931-8980.
- WMO (1999) World Meteorological Organization: The scientific assessment of ozone depletion. Geneva. Switzerland.
- WMO (2002) World Meteorological Organization: The scientific assessment of ozone depletion.