

레이저흡광분석기(Laser Absorption Spectrometry)를 이용한 CO₂ 가스의 탄소안정동위원소비 보정식 산출

정태양¹, 우남철², 신우진³, 봉연식³, 최승현³, 김연태^{1,3*}

¹연세대학교 자연과학연구원, ²연세대학교 지구시스템학과, ³한국기초과학지원연구원

Calibration of $\delta^{13}\text{C}$ values of CO₂ gas with different concentrations in the analysis with Laser Absorption Spectrometry

Taeyang Jeong¹, Nam C. Woo², Woo-Jin Shin³, Yeon-Sik Bong³, Seunghyun Choi³ and Youn-Tae Kim^{1,3*}

¹Natural Science Research Institute, Yonsei University

²Department of Earth System Sciences, Yonsei University

³Korea Basic Science Institute

(Received: 1 November 2017 / Revised: 30 November 2017 / Accepted: 4 December 2017)

Stable carbon isotope ratio of carbon dioxide ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) is used as an important indicator in the researches for global climate change and carbon capture and sequestration technology. The $\delta^{13}\text{C}$ value has been usually analyzed with Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS). Recently, the use of Laser Absorption Spectrometry (LAS) is increasing because of the cost efficiency and field applicability. The purpose of this study was to suggest practical procedures to prepare laboratory reference gases for $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ analysis using LAS. CO₂ gas was adjusted to have the concentrations within the analytical range. Then, the concentration of CO₂ was assessed in a lab approved by the Korea Laboratory Accreditation Scheme and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ value was measured by IRMS. When the instrument ran over 12 hours, the $\delta^{13}\text{C}$ values were drifted up to $\pm 10\%$ if the concentration of CO₂ was shifted up to 1.0% of relative standard deviation. Therefore, periodical investigation of analytical suitability and correction should be conducted. Because $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ showed the dependency on CO₂ concentration, we suggested the equation for calibrating the concentration effect. After calibration, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ was well matched with the result of IRMS within $\pm 0.52\%$.

Key words : Stable carbon isotope, Carbon dioxide, Reference gas, Calibration method, OA-ICOS

기후변화 연구 및 이산화탄소(CO₂) 지중저장 분야 등에서 CO₂ 가스의 탄소안정동위원소비($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$)는 주요한 인자로서 인식되고 있다. $\delta^{13}\text{C}$ 는 주로 안정동위원소질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometry: IRMS)로 분석하지만, 최근 분석비용 및 현장적용성의 문제로 레이저흡광분석기(Laser Absorption Spectrometry: LAS)의 사용이 확대되고 있다. 본 연구는 LAS를 이용한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 분석 시 분석적합성을 판단하는데 필요한 표준가스의 실질적 확보 방안과 주의사항을 제시하는 것을 목표로 하였다. 실험실 표준가스는 분석할 농도범위로 CO₂ 가스를 조제한 후, 한국인정기구 인증시험기관에서 CO₂ 농도를 측정된 후에 IRMS로 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 측정하여 사용하였다. 장시간 측정 시, 농도가 상대표준편차 1.0% 이하로 변이하면 $\delta^{13}\text{C}$ 는 최대 $\pm 10\%$ 까지 변동할 수 있으므로, 표준가스를 주기적으로 측정하여 분석적합성을 판단하고 필요 시 보정을 하여야 한다. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 CO₂ 농도에 의존성을 나타내므로, 분석하고자 하는 영역

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 original work is properly cited.

*Corresponding author: yountae@yonsei.ac.kr

의 최소 및 최대 농도를 갖는 표준가스의 혼합실험을 통해 보정식을 산출하였으며, 보정 후 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 IRMS 측정값에서 $\pm 0.52\%$ 이내의 편차를 나타내었다.

주요어 : 탄소안정동위원소, 이산화탄소, 표준가스, 보정식, OA-ICOS

1. 서 론

산업혁명 이후로 급격하게 증가한 대기 중 이산화탄소(CO_2) 농도는 온실효과를 유발하여 지구 온도를 높이는 주요 원인으로 지목되고 있다(Sreekanth, 2016). 이에, 세계 각국에서는 온실가스 감축을 위한 다양한 연구 및 기술개발을 진행 중이다. 그 중 CO_2 지중저장(Carbon dioxide Capture and Sequestration: CCS) 기술은 Weyburn-Midale 프로젝트(WMP)와 같이 현장 실증실험을 실시하는 단계에 있다(Brown *et al.*, 2017; Global CCS Institute, 2014). 국내에서도 2014년에 관련 연구를 체계적으로 추진하기 위하여 “이산화탄소 지중저장 환경관리연구단”을 발족하였으며(Jun *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2016), 다양한 분야에서 연구가 이루어지고 있다(An *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2017).

탄소안정동위원소비($\delta^{13}\text{C}$)는 탄소의 기원에 따라 다른 값을 갖는다. 토양 및 원유 내 유기 탄소는 $-26 \pm 8\%$ (Vogel *et al.*, 1970), 대기기원은 약 -8% (NOAA, 2017), 탄산염암은 $-2 \pm 4\%$ (Veizer *et al.*, 1999)의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서, $\delta^{13}\text{C}$ 는 기후변화 연구에서 전 지구적 탄소순환을 이해하는 데 중요하게 사용되고 있으며, 최근 CCS 분야에도 CO_2 누출의 조기 감시 인자로서 고려되고 있다(Mayer *et al.*, 2015; Humez *et al.*, 2014). CO_2 가스의 탄소안정동위원소비($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) 분석에는 안정동위원소질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometer: IRMS)가 일반적으로 사용되고 있지만, 최근에는 가격과 현장 적용성 때문에 레이저를 이용한 분광기(Laser Absorption Spectrometry: LAS) 사용이 확산되고 있다(Griffis, 2013).

LAS란 진공관 내 가스상 시료를 주입한 후 레이저를 조사하여 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 가 선택적으로 흡수하는 특성파장이 상쇄되는 시간(ring-down time)을 측정하여 분석물질의 농도를 산출하는 분석법이다(Tans *et al.*, 2017; Jost *et al.*, 2006; Wahl *et al.*, 2006). $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 측정된 $^{12}\text{CO}_2$ 와 $^{13}\text{CO}_2$ 의 농도를 이용해 계산된다. Los Gatos Research(LGR)사의 Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy(OA-ICOS)와 Picarro사의 Cavity Ring Down Spectroscopy(CRDS)

등이 상업적으로 판매되고 있다. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 검량(calibration)을 위해서는 전단부(front-end) 없이 운용되는 CRDS에서는 2점 이상(Picarro Inc., 2017), OA-ICOS에서는 1점 검량(LGR, 2017)을 요구한다. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 검량을 위해서는 자연상에서 관측될 것으로 예상되는 탄소동위원소 조성을 갖는 표준가스(reference gas)를 이용하는데, 각 제조사마다 방법에 약간의 차이가 있다. CRDS는 -3 , -15 , -35% 의 공인값을 갖는 CO_2 가스를 약 10분 동안 측정하여 그 평균값과 공인값의 관계식이 기울기 1, y절편 0을 만족하도록 한다. 기기 출고 후에는 매년 분석적합성을 판단하도록 하고 있다. OA-ICOS는 한가지 CO_2 표준가스로 검정을 하며, 매 분석 시 분석적합성을 판단하여 보정하도록 권장하고 있다.

LAS로 측정하는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 CO_2 농도와 수분 함량에 의존성이 있다(Griffis, 2013). 수분 의존성의 문제는 기기에 주입되는 시료의 수분을 제거하는 필터를 부착하여 기기적으로 보정하고 있으나, CO_2 농도 의존성을 보정하기 위해서는 기기 외적인 보정이 필요하다(Guillon *et al.*, 2012). LAS의 $\delta^{13}\text{C}$ 보정을 위한 표준물질은 두 가지 방법으로 준비할 수 있다. 첫 번째는 IRMS 분석 시 사용되는 방법으로, calcite 등의 고체상 인증표준물질을 이용하여 CO_2 기체를 생성하는 방법이다. 구매 가능한 표준물질이 여러 가지이며 다량의 CO_2 기체 생성이 가능하다는 장점이 있으나, 기화과정에서 동위원소 분별(fractionation)이 일어나 $\delta^{13}\text{C}_{\text{solid}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ 가 달라질 수 있다는 문제점이 있다(Assayag *et al.*, 2006; Myrntinen *et al.*, 2012). 다른 방법으로는 CO_2 농도와 $\delta^{13}\text{C}$ 를 알고 있는 가스상의 인증표준물질을 직접 사용하는 것이다. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 표준가스는 국제원자력기구(International Atomic Energy Agency: IAEA, 2017) 또는 미국국립표준기술연구소(National Institute of Standards and Technology: NIST, 2017)에서 다음 세가지 종류를 판매하고 있다(Table 1). 그러나 용량이 작고 구매횟수에 제한이 있어 LAS용으로는 적합하지 않다. 미국해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration: NOAA, 2017)은 전 지구적 온실가스 모니터링 프로그램의 일환으로 표준물질을 공급하고 있다(Global

Table 1. Commercially available reference materials for $\delta^{13}\text{C}$ of inorganic carbon

Phase	Title	Description	Unit size	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Solid	NBS 18	Calcite	0.4 g	-5.01
	NBS 19	Limestone	0.4 g	+1.95
	LSVEC	Lithium Carbonate	0.4 g	-46.6
Gas	RM8562	CO ₂ _Heavy, paleomarine origin	2×400 μmol	-3.72
	RM8563	CO ₂ _Light, petrochemical origin	2×400 μmol	-41.59
	RM8564	CO ₂ _Biogenic, modern biomass origin	2×400 μmol	-10.45
Gas	-	Customized CO ₂ by NOAA ESRL GMD	≤ 3000 $\mu\text{mol/mol}$ as compressed cylinder	*

*Informational values for the stable isotopes of CO₂ can be given.

Greenhouse Gas Reference Network). 이 프로그램을 통해 250~3000 $\mu\text{mol/mol}$ CO₂ 표준가스 구매가 가능한데, 대기 중 농도보다 높은 농도로 조제하는 경우에는 가벼운 동위원소조성을 갖는 CO₂ 가스가 첨가된다. 이때, 표준가스의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 참고치(informational value)를 제공받을 수 있다. 대안으로서, 소급성(traceability)을 갖는 실험실 내 표준물질의 사용이 가능하다.

CO₂ 농도에 대해서는 국내에서 인증표준물질을 생산하는 기관이 있다. 한국인정기구(Korea Laboratory Accreditation Scheme: KOLAS)로부터 화학조성-가스 분야에서 인증표준물질 제조기관으로 인정받은 곳은 2017년 현재 두 군데이며, CO₂ 가스는 5~20% mol/mol의 농도 범위로 신뢰도 95% 수준에서 불확도 2.0% 수준 이내로 생산한다(KOLAS, 2017). 환경시료의 분석을 목적으로 하는 LAS의 보정을 위해서는 시료와 비슷한 수준의 표준물질이 필요한데, 인증표준물질 제조기관에서 제공하는 CO₂ 가스는 농도가 높아 바로 사용하기에 부적절하다. 따라서, 본 연구에서는 구매한 CO₂ 가스의 농도와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 측정하여 값을 얻은 후 실험실 표준물질로서 사용하였다.

본 연구는 실험실 표준물질의 준비부터 이를 사용한 LAS의 보정까지 전 과정에 대한 실질적인 방법과 더불어 검량 시 실험자가 주의해야 하는 사항을 제시하는 것을 목표로 한다. 이를 통해 기후변화 연구, 이산화탄소저장장사업 등 점점 더 수요가 많아지는 LAS의 사용 시 실험자의 시행착오를 최소화 하는 데 기여하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 표준가스 및 이동가스

분석기기의 보정 및 세척을 위해 CO₂ 농도 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 알고 있는 표준가스와 CO₂ 함량이 0인 이

동가스(carrier gas)가 필요한데, 가스 함량에 대한 공인 성적서 발급이 가능한 국내 가스 조제업체로부터 특정 농도로 조제된 CO₂ 가스와 Zero-Air를 구매하여 사용하였다. 제조사에 따르면(RIGAS, 2017), 본 연구를 위하여 주문한 가스는 ISO 6142-1(ISO, 2005)에 따라 증량법으로 조제되었으며, ISO 6143(ISO, 2001)에 따라 검증하였다. CO₂ 가스 조제 시 순도 99.9999% 이상의 N₂ 가스를 balance로 사용하였으며, Zero-Air는 순도 99.9999% 이상의 O₂ 가스와 순도 99.9999% 이상의 N₂ 가스를 공기 중 함량과 유사하게 혼합하여 조제하였다. 각 조제가스에 대해 제조사에서 제시하는 불순물 함량은 Table 2와 같다. 구매한 CO₂ 가스는 한국기초과학지원연구원에 의뢰하여 IRMS로 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 측정 후 실험실 표준가스로서 본 실험에 사용하였다. 모든 조제가스의 유효기간은 1년이며, 다년간 동

Table 2. Impurities in reference gases

Impurities	Balance gas of CO ₂ reference gas	Zero-Air
T.H.C	≤ 0.5 ppm	≤ 0.15 ppm
H ₂ O	≤ 5.00 ppm	≤ 3.00 ppm
O ₂	≤ 1.00 ppm	-
CO	-	≤ 1.45 ppm
CO ₂	-	≤ 0.20 ppm

Table 3. The certified CO₂ concentration of CO₂ reference gases used for several years, and their $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values measured by IRMS

Name	[CO ₂] ($\mu\text{mol/mol}$)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
300-CO ₂	302	-20.06
1000-CO ₂	1017	-28.65
	1002	-28.28
	1005	-28.19
	1015	-27.96
2000-CO ₂	1860	-29.08
3000-CO ₂	3024	-27.96

일한 방법으로 구매, 검정한 CO₂ 표준가스의 농도 및 $\delta^{13}\text{C}$ 는 Table 3과 같다.

2.2. 측정장비

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 분석을 위해서 OA-ICOS (CCIA-36-EP, LGR, USA)를 이용하여 실험하였다. 실험을 위한 장치는 기기모식도(Fig. 1)에 나타내었다. 장비는 매 분석 시 충분히 안정화한 후 CO₂ 농도 1000 ppm 수준으로 조제된 실험실 표준가스(1000-CO₂)를 이용해 보정하였다. 연속흐름방식(flow mode) 측정은 초당 1회 실시하였으며, 100회 측정값의 산술평균을 분석결과로 취하였다. 시료주입방식(injection mode) 측정에서는 가스 150 mL를 기밀주사기로 채취하여 시료 주입부에 주입하였으며, 측정장비의 운용프로그램을 이용해 60회 이상의 분석을 시행한 후 도출된 결과값을 취하였고, 2~3회 반복 측정하여 그 산술평균을 분석결과로 취하였다.

실험실 표준가스의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 검증에 사용된 한국기초과학지원연구원의 IRMS 측정에서는 이중주입(dual-inlet) 방식과 연속주입(continuous-flow) 방식을 모두 적용하여 신뢰성을 높였다(Bong and Lee, 2007). 이중주입 방식으로 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 측정하기 위해서는 다음과 같은 전처리가 요구된다. 약 10 mtorr의 압력에서 운용되는 진공관에서 CO₂의 어는점을 이용하여 시료 중 순수한 CO₂만을 분리한다. IRMS (Isoprime, Isoprime Ltd., UK)를 이용하며, 시료에서 분리, 농축된 CO₂와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 알고 있는 인증표준물질을 교차로 분석하여 시료의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 측정한다. 연속주입 방식의 경우에는 Gasbench (Gasbench-II, Thermo Scientific, Germany)를 온라인으로 연결한 IRMS (Delta V Plus, Thermo Scientific, Germany)를 이용하였으며, 헬륨(He)을 이동가스로 사용하였다. 시료자동주입장치(auto-sampler)에서 일정한 속도로 빨아들인 시료는 온라인으로 연결된 Gasbench의 8-port valco 밸브를 거쳐 이동가스와

함께 IRMS로 주입되어 동위원소조성이 분석된다.

2.3. 가스 혼합 실험

OA-ICOS의 CO₂ 농도 의존성에 대한 보정식을 산출하기 위해 가스혼합실험을 실시하였다. 두 종류의 가스는 미세유량조절기(micro-flow controller)를 이용해 일정 유속으로 테플러백에 주입하였으며, 포집 시간을 달리하여 희석배율을 조정하였다. 혼합된 가스는 2분 이상 안정시킨 후 분석에 사용하였다. Zero-air, 1000-CO₂ 표준가스, 3000-CO₂ 표준가스를 이용하여 500~3000 ppm 범위 내로 희석하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기기안정도

OA-ICOS를 이용하여 표준가스의 CO₂ 농도([CO₂])와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 연속흐름방식으로 측정할 때, 분석정밀도가 높은 측정시간을 결정하기 위하여 Allan 분산을 평가하였다(Fig. 2). [CO₂]와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 모두 100초 이상에서 최소 분산을 나타내었다($\tau=114$, $\sigma=0.0836$ for [CO₂], $\tau=488$, $\sigma=0.0592$ for $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$). 이에, 본 분석에서는 분석 효율성을 고려하여 100초 간 측정값의 평균을 분석결과로 취하였다.

장시간(>12 h) 연속분석에서는 검량에 사용한 1000-CO₂ 표준가스를 주기적으로 분석하여 안정성을 평가하였다. 그 결과, 정도에 차이는 있으나 [CO₂]는 -18~+8 ppm, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 +2.61~+15.67‰ 수준의 변이(drift)가 발생하였다. 하루 이상 기기를 안정시킨 후 14시간 연속 분석한 사례(Fig. 3)에 대하여 각 성분 별 농도를 살펴본 결과, [¹³C¹⁶O₂]는 11.0220±0.0280 ppm, [¹²C¹⁶O₂]이 1009.49±2.71 ppm, [¹²C¹⁸O¹⁶O]는 4.09±0.01 ppm으로 나타났다. 즉, ¹²C와 ¹³C 모두 네 번째 유효숫자에서 측정값의 오차가 발생하고 있다. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 식(1)에 의해 계산되는데(Tans *et al.*, 2017), [¹³CO₂]를 11.0220 ppm으로 고정하고 [¹²CO₂]를 1010.00 ppm에서 1000.00 ppm으로 -10 ppm 변이시키면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 +9.71‰이 변이한다. 반대로 [¹²CO₂]를 1010.00 ppm으로 고정하고 [¹³CO₂]를 11.0220 ppm에서 10.9220 ppm으로 -0.10 ppm 변이시키면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 -8.81‰이 변이한다. 즉, 장시간 가동 시 각 성분의 농도가 상대표준편차(Relative Standard Deviation: RSD) <1.0% 수준으로 안정적인 수치를 나타낸다 하더라도 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 에는 <±10‰ 수준의 극심한 변동을 초래할 수 있다. 따라서 기기를 장시간

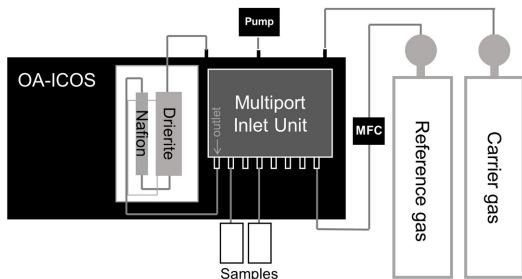


Fig. 1. Schematic of OA-ICOS.

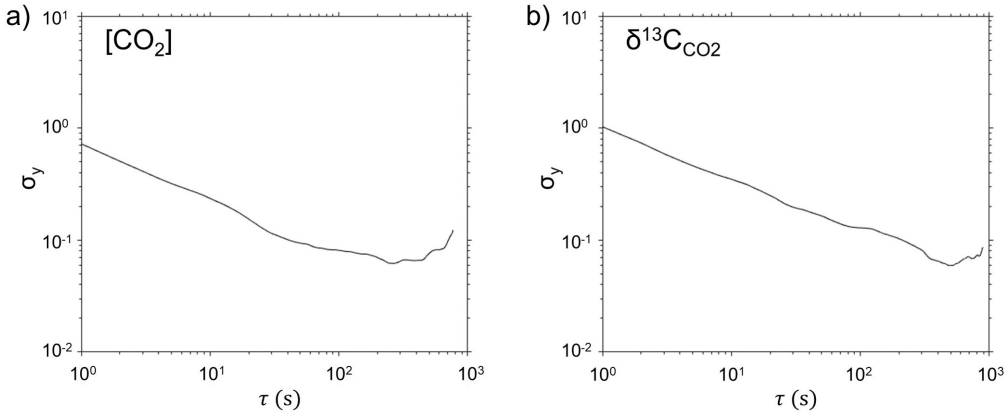


Fig. 2. Allan variance plots for CO₂ concentration (a) and $\delta^{13}C$ (b).

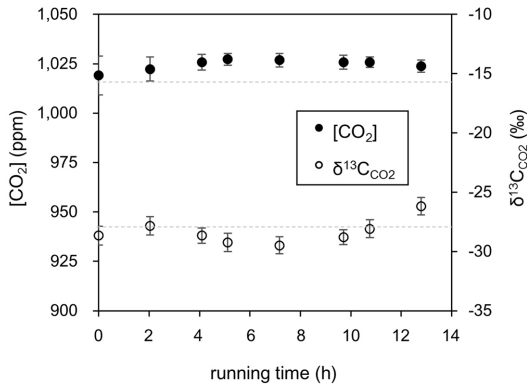


Fig. 3. Stability during 14-h measurements.

사용할 시 주기적으로 표준가스를 측정하여 변이 발생 여부를 확인하고, 필요 시 재검량을 하거나 보정을 실시하여야 한다.

$$\delta^{13}C_{sample} = \left(\frac{(^{13}C/^{12}C)_{sample}}{(^{13}C/^{12}C)_{PDB}} - 1 \right) \times 1000(‰) \quad (1)$$

여기서, $(^{13}C/^{12}C)_{PDB}$ 는 0.0112372 이다.

3.2. $\delta^{13}C$ 농도의존성 및 영향인자

$\delta^{13}C_{CO_2}$ 의 CO₂ 농도 의존도를 파악하기 위하여 여러 가지 농도의 CO₂ 표준가스에 대한 OA-ICOS 분석 결과와 IRMS 측정값의 차이를 Fig. 4에 도시하였다. 기기보정농도(1000 ppm 수준)에서는 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 가 적절하게 측정되었으나, 시료의 CO₂ 가스 농도가 보정농도보다 낮을 경우에는 $\delta^{13}C$ 가 더 크게, 농도가 클 경우에는 $\delta^{13}C$ 가 더 작게 나타났다. 가장 낮은 농도인

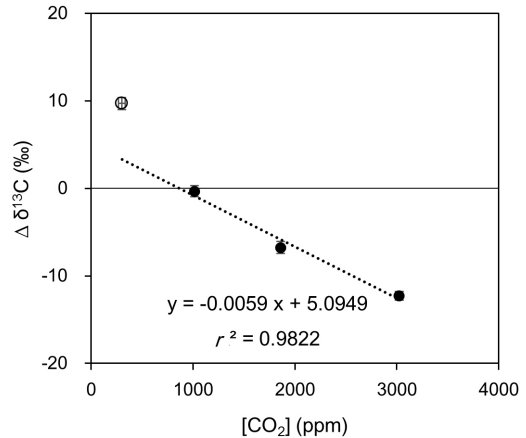


Fig. 4. Differences in measured $\delta^{13}C$ of four reference gases between by IRMS and by OA-ICOS.

302 ppm 표준가스는 분석장비 자체가 보증하는 최저 분석농도 수준의 값으로서, OA-ICOS로 분석할 때 RSD가 10% 이상으로 정밀도가 낮게 나타났다. 따라서 유효한 분석영역 하에 있다고 볼 수 없다. 이를 제외한 나머지 유효한 측정값의 [CO₂]와 $\Delta \delta^{13}C$ 는 선형의 상관관계($r^2=0.9822$)를 나타내었다(CO₂ 100 ppm 당 -0.59‰이 변이).

Guillon 등(2012)의 연구결과에 의하면, 표준가스를 CO₂-free air로 희석하면서 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 를 측정하였을 때 200~20000 ppm 범위에서 비선형성을 나타내었으며, 따라서 200~2000 ppm 범위에서 5차식의 추세선을 만들어 보정한 바 있다. 이와 같이 농도구간을 조밀하게 살펴보면 다른 추세가 나타날 수 있으므로, 이 경향을 파악하기 위하여 3000-CO₂를 zero-air로 희석하여

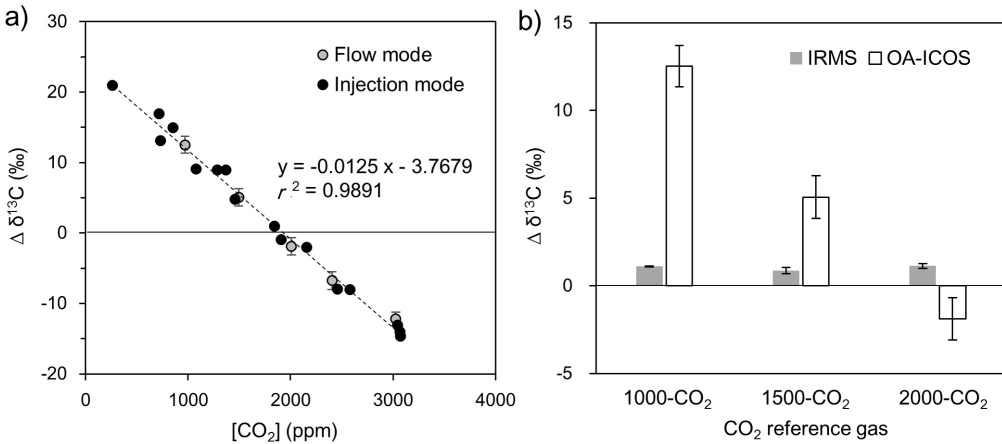


Fig. 5. Differences in $\delta^{13}\text{C}$ of diluted gas from 3000- CO_2 using zero-air: (a) measurement by OA-ICOS, (b) comparison with IRMS results.

$\delta^{13}\text{C}$ 는 같지만 농도가 다양한 CO_2 가스 시료를 조제, 분석하였다. OA-ICOS 분석 시에는 연속흐름방식 또는 시료주입방식의 적용이 가능하다. 두 방식은 필요로 하는 기체시료의 양이 다르므로 희석방식에 약간의 차이가 있었는데, 연속흐름방식에서는 각 목표농도마다 테들러백을 한 개씩 조제하였고, 시료주입방식에서는 하나의 테들러백에서 시료를 연속적으로 희석하며 조제, 분석하였다. Fig. 5a에 나타낸 바와 같이, 각 방식에 대한 분석결과의 차이는 없었으며, 전체 결과에 대한 추세선은 $\Delta\delta^{13}\text{C} = -0.0125[\text{CO}_2] - 3.7679$ ($r^2 = 0.9891$)로 좋은 선형성을 나타내었다.

그러나, $[\text{CO}_2]$ 에 대한 의존도(즉, 분석오차)가 Fig. 4에 비해 훨씬 크게 나타났으므로, 시료 조제 과정에서 발생할 수 있는 오차에 대해 실험을 실시하였다. 희석 과정에서 동위원소 분별이 일어나 CO_2 가스의 동위원소비가 달라지는지 확인하기 위하여, 3000- CO_2 를 zero-air로 희석한 가스를 IRMS와 OA-ICOS로 모두 분석하여 비교하였다. 그 결과(Fig. 5b), OA-ICOS로 분석할 경우에는 $[\text{CO}_2]$ 에 따라 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 크게 영향을 받지만, IRMS로 분석할 경우에는 $\delta^{13}\text{C}$ 가 $+0.88 \sim +1.14\text{‰}$ 변이되었으나 결과값은 서로 유사하게 나타났다. 즉, 시료 희석과정에서 동위원소 분별이 일어날 가능성은 있지만, 그 영향이 CO_2 농도에는 의존적이지 않았다. 다음으로, Zero-air 내 CO_2 불순물의 영향이 있는지 확인하기 위하여, CO_2 제거필터를 장착하여 실험하였다. Zero-air 내 CO_2 불순물 농도는 0.20 ppm 미만으로 LAS로는 측정이 불가능하지만, 동위원소 조성에 큰 차이가 있다면 낮은 농도에서는 영향이 커질

수 있다. 3000- CO_2 를 CO_2 제거필터를 장착한 zero-air와 필터를 장착하지 않은 zero-air로 희석하여 IRMS로 분석한 결과를 대응표본 t-테스트로 분석한 결과, $p = 0.197$ 로서 두 집단이 서로 유의하게 다르지 않았다. 따라서, $\delta^{13}\text{C}$ 변이에 zero-air 내 CO_2 불순물의 영향은 크지 않은 것으로 판단된다.

3.3. $\delta^{13}\text{C}$ 보정식

Zero-air의 영향을 제거하기 위하여, 동일한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}} = -27.96\text{‰}$)를 갖는 1000- CO_2 와 3000- CO_2 를 혼합하면서 다양한 농도의 CO_2 가스를 조제하여 OA-ICOS로 분석하였다. CO_2 농도에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 변이는 Fig. 6과 같이 나타났으며, 추세선을 통해 아래와 같이

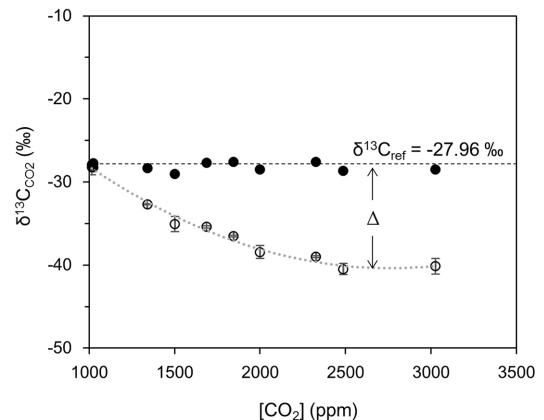


Fig. 6. Calibrated $\delta^{13}\text{C}$ (black) in the range 1000~3000 ppm. The fitting curve (gray dash) was used for calibration.

2차식의 보정식($r^2=0.9875$, Δ =보정치)을 산출하였다. 보정 한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 검정색 표식으로 나타내었으며, IRMS 측정값과 $\pm 0.52\%$ 이내로 잘 일치하였다.

$$\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{ref}} - (-4 \times 10^{-6} [\text{CO}_2]^2 - 0.0218 [\text{CO}_2] - 10.3) \quad (2)$$

4. 결론 및 제언

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 분석에 있어 적용이 확대되고 있는 LAS는 기기 출고 당시 제조사에 의해 검량이 이루어진 후 사용자에 의한 주기적 보정이 요구된다. 그러나 $\delta^{13}\text{C}$ 보정에 사용할 수 있는 표준가스의 공급에 어려움이 있어 사용자들이 분석신뢰성에 의구심을 떨치지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 LAS의 검정에 사용할 수 있는 표준가스의 준비과정 및 보정식의 산출을 위한 실질적인 방안을 제시하였다.

CO₂ 농도는 KOLAS 인정기관으로부터, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 인증표준물질과 교차분석하는 IRMS 분석을 통해 소급성을 확보할 수 있다. 소급성이 확보된 실험실표준가스를 이용하여 실험실에서 분석하고자 하는 영역에 대한 보정식을 산출하면 되는데, 이때 zero-air보다는 $\delta^{13}\text{C}$ 를 알고 있는 표준물질을 end-member로 하여 혼합가스를 만드는 것을 권장한다. 본 연구에서는 1000~3000 ppm 범위에서 2차식의 보정식을 산출하였으며, 보정하였을 경우 편차는 $\pm 0.52\%$ 이내로 나타났다. 보정식은 외삽이 불가능한 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2017년도 정부재원(미래창조과학부 여성과학기술인 R&D경력복귀지원사업)으로 한국연구재단과 한국여성과학기술인지원센터의 지원을 받아 수행하였습니다. 이에 감사 드립니다.

References

An, J., Lee, M. and Wang, S. (2017) Evaluation of the Sealing Capacity of the Supercritical CO₂ by the Measurement of Its Injection Pressure into the Tuff and the Mudstone in the Janggi Basin. *Econ. Environ. Geol.* v.50, p.303-311.

Assayag, N., Rivé, K., Ader, M., Jézéquel, D. and Agrinier, P. (2006) Improved method for isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* v.20, p.2243-2251.

Bong, Y.-S. and Lee, K.-S. (2007) A fast, simple

calibration method for organic carbon isotope analysis using continuous-flow elemental analyzer interfaced with an isotope ratio mass spectrometer. *Anal. Sci.* v.23, p.1447-1449.

Brown, K., Whittaker, S., Wilson, M., Srisang, W., Smithson, H. and Tontiwachwuthikul, P. (2017) The history and development of the IEA GHG Weyburn-Midale CO₂ Monitoring and Storage Project in Saskatchewan, Canada (the world largest CO₂ for EOR and CCS program). *Petroleum* v.3, p.3-9.

Global CCS Institute (2014) What Happens When CO₂ is Stored Underground? Q&A from the IEAGHG Weyburn-Midale CO₂ Monitoring and Storage Project. Global CCS Institute, Melbourne, ISBN Number 978-0-9871873-3-1

Griffis, T.J. (2013) Tracing the flow of carbon dioxide and water vapor between the biosphere and atmosphere: A review of optical isotope techniques and their application. *Agric. For. Meteorol.* v.174-175, p.85-109.

Guillon, S., Pili, E. and Agrinier, P. (2012) Using a laser-based CO₂ carbon isotope analyser to investigate gas transfer in geological media. *Appl. Phys. B* v.107, p.449-457.

Humez, P., Lions, J., Négrel, P. and Lagneau, V. (2014) CO₂ intrusion in freshwater aquifers: Review of geochemical tracers and monitoring tools, classical uses and innovative approaches. *Appl. Geochem.* v.46, p.95-108.

International Atomic Energy Agency (accessed in Oct. 2017) (<https://nucleus.iaea.org/>)

ISO (2015) ISO 6142-1: 2015 Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures -- Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures.

ISO (2001) ISO 6143:2001 Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures.

Jost, H.-J., Castrillo, A. and Wilson, H.W. (2006) Simultaneous ¹³C/¹²C and ¹⁸O/¹⁶O isotope ratio measurements on CO₂ based on off-axis integrated cavity output spectroscopy. *Isotopes Environ. Health Stud.* v.42, p.37-45.

Jun, S.-C., Cheon, J.-Y., Yi, J.-H. and Yun, S.-T. (2017) Controlled release test facility to develop environmental monitoring techniques for geologically stored CO₂ in Korea. *Energy Procedia* v.114, p.3040-3051.

Korea Laboratory Accreditation Scheme (accessed in Oct. 2017) (<https://www.kolas.go.kr/>)

Lee, K.-K., Lee, S.H., Yun, S.-T. and Jeon, S.-W. (2016) Shallow groundwater system monitoring on controlled CO₂ release sites: a review on field experimental methods and efforts for CO₂ leakage detection. *Geosci. J.* v.20, p.569-583.

Lee, S.-Y., Lee, J.-U., Lee, I.-B. and Han, J. (2017) Design under uncertainty of carbon capture and storage infrastructure considering cost, environmental impact, and preference on risk. *Appl. Energy* v.189, p.725-738.

Los Gatos Research, Inc. (2013) Carbon Dioxide Carbon Isotope Analyzer User Manual. Document No. 912-U021 Version 1.A p.34.

Mayer, B., Humex, P., Becker, V., Dalkhaa, C.k Rock, L., Myrtilinen, A. and Barth, J.A.C. (2015) Assessing the usefulness of the isotopic composition of CO₂ for

- leakage monitoring at CO₂ storage sites: A review. *Int. J. Greenh. Gas Con.* v.37, p.46-60.
- Myrntinen, A., Becker, V. and Barth, J.A.C. (2012) A review of methods used for equilibrium isotope fractionation investigations between dissolved inorganic carbon and CO₂. *Earth-Sci. Rev.* v.115, p.192-199.
- National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce (accessed in Oct. 2017) (<https://www.nist.gov/>)
- National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce (accessed in Oct. 2017) (<https://www.noaa.gov/>)
- Picarro, Inc. (2017) Calibration Guide for Picarro Analyzers (Revision 1). p.18.
- RIGAS (2017) Certificate of reference material
- Sreekanth, K.J. (2016) Review on integrated strategies for energy policy planning and evaluation of GHG mitigation alternatives. *Renew. Sust. Energ. Rev.* v.64, p.837-850.
- Tans, P.P., Croswell, A.M. and Thoning, K.W. (2017) Abundances of isotopologues and calibration of CO₂ greenhouse gas measurements. *Atmos. Meas. Tech.* v.10, p.2669-2685.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Garden, G.A.F., Diener, A.I., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. and Strauss, H. (1999) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δ^{13} C and δ^{18} O evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* v.161, p.59-88.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M. and Mook, W. (1970) Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Angew. Phys.* V.230, p.225-238.
- Wahl, E.H., Fidric, B., Rella, C.W., Koulikov, S., Kharlamov, B., Tan, S., Kachanov, A.A., Richman, B.A., Crosson, E.R., Paldus, B.A., Kalaskar, S. and Bowling, D.R. (2006) Applications of cavity ring-down spectroscopy to high precision isotope ratio measurement of ¹³C/¹²C in carbon dioxide. *Isotopes Environ. Health Stud.* v.42, p.21-35.