

# SOP 4

## 해수의 이산화탄소 분압( $p(\text{CO}_2)$ ) 측정 - 개별 시료

### 1. 대상 및 적용 분야

이 절차는 개별적으로 채취된 해수와 평형을 이룬 공기에서 이산화탄소의 분압 측정법을 다루고 있다. 이산화탄소 분압은 microatmospheres로 표현한다. 이 측정법은 해양 시료 (20°C에서 250-2000  $\mu\text{atm}$ )와 평형을 이룬 공기의 건조 물분율(mole fraction)을 측정한다.

### 2. 정의

해수와 평형에 있는 공기에서 이산화탄소 분압은 기체상태에서  $\text{CO}_2$ 의 물분율(mole fraction)과 평형상태의 총 압력과 곱으로 정의된다.

$$p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p \quad (1)$$

이것은 해수의 온도에 따라 변화하는 특성이다. 따라서 평형상태의 온도를 기록하는 것이 중요하다.

### 3. 원리

아는 양의 해수를 알려진 작은 부피의 공기(초기 이산화탄소 양을 알고 있는)를 가진 닫힌 시스템 안에 격리시켜 알려진 온도와 압력으로 일정하게 유지시킨다. 일단 물과 공기가 평형을 이루게 된 다음에<sup>1</sup> 공기 시료의 이산화탄소 양을 일정 부피의

<sup>1</sup> 일반적으로 기체와 액체상은 이 과정이 빠르게 일어나게 하기 위해 철저히 혼합된다. 보통 사용되는 방법은 해수 시료에 잠긴 frit(다공성 소결 유리)을 통해 공기를 재순환시키는 것이다. 해수 속으로 작은 기포를 순환하는 것은 물을 평형에 이르게 할뿐만 아니라 젖는 역할도 한다. Frit은 수면 가까이에 두어야 한다.

$\text{CO}_2$  를 누계 할 수 있는 기체크로마토그래프 또는 적외선  $\text{CO}_2$  측정기를 이용하여 분석한다<sup>2</sup>.  $p(\text{CO}_2)$ 는 식(1)로부터 계산된다.

## 4. 기구<sup>3</sup>

### 4.1 가스 분석 시스템

평형을 이룬 상부(headspace) 기체를 측정하는 데 몇 가지 방법이 있다. 이 절차는 시료와 상부 기체가 평형을 이루게 한 다음에 일정량을  $\text{CO}_2$ 가 없는 기체로 이동시켜 (불꽃 이온화 검출기(flame ionization detection)의 경우는 운반기체(carrier gas)로 탄화수소(hydrocarbon)가 제거된  $\text{N}_2$ 가 필요할 것임) 측정하는 방법에 초점을 맞추었다.

#### 4.1.1 시료 루프 내 $\text{CO}_2$ 총량을 정확하게 산정할 수 있는 기체 분석기

기체크로마토그래프법으로 최상의 결과를 얻기 위해 다음 장비들을 추천한다.

- chromatographic column 2.0 m와 다공성 polystyrene (60–80 mesh)으로 채워진 precolumn 0.2 m (Chromosorb 102 또는 Porapak Q)
- 이산화탄소를 메탄으로 전환하는 촉매시스템 (Ruthenium on Chromosorb W support);
- 메탄 정량용 불꽃 이온화 검출기

#### 4.1.2 시료주입과 컬럼 전환을 위한 두 개의 $1\text{cm}^3$ 시료 루프를 가진 컴퓨터 제어 10-port 2-position 밸브

이 10-port, 2-position 밸브는 반드시 온도 조절상자 안에 두어서 알려진 부피의 루프(loop)에 대해 세심한 온도 조절과 감시가 이루어져야 한다. 이 구성에서 한 루프는 항상 운반 기체가 흐르게 되는 한편 다른 루프는 선택된 시료 평형기에

<sup>2</sup> 비분산적외선측정기도 또한  $\text{CO}_2$ 양을 정량하고 평형에 접근하는 속도를 측정하는데 사용될 수 있다 (Wanninkhof and Thoning, 1993 참조). 그러나 그런 측정기는 더 큰 공기/물 비를 요구한다—따라서  $\text{CO}_2$  교환에 대해 더 크며 신뢰성이 떨어지는 교정이 요구된다(8.2절 참조)—또한 적외선 측정기의 반응이 비선형이므로 넓은 범위의  $\text{CO}_2$  농도에 걸쳐 사용하려면 더욱 꼼꼼한 검정이 필요하다. 더욱이 기기의 적외선 검출 성능에 대해 수증기의 효과를 고려하는 것이 중요하다.

<sup>3</sup> 여기에서 서술된 시스템은 Lamont-Doherty Earth Observatory에서 사용되는 것을 기초로 하였다. 그 장치의 개략도는 이 절차의 별첨에 있다.

연결된다. 밸브 스위치가 전환되기 전에 시료가 온도조절부의 압력과 온도와 평형을 이루게 시료 상부 기체의 흐름을 멈춰주어야 한다.

#### 4.1.3 A/D 변환 적분기

분석기를 통과한  $\text{CO}_2$ 의 농도와 피크(peak) 높이 사이에 대해 예측 가능한 관계식을 확보하지 않은 한에는 피크의 퍼짐(broadening)과 운반 기체의 속도변화를 고려하기 위해 곡선 아래의 전체 면적을 적분하는 것이 중요하다.

## 4.2 $\text{CO}_2$ 평형 시스템

이상적인 평형시스템은 선택 밸브와 분석기 가까이에 하나의 수온조절 수조에 들어있는 것으로 이는 시료가 순환하는 튜빙의 길이를 최소화한다. 시료를 한 용기에서 다른 용기로 옮기는 것을 피하기 위해, 각 시료는 시료가 채집된 시료 용기에서 바로 분석될 것이다. 이는 소형 에어 펌프를 사용하여 상층 공기를 0.5 L 용량의 시료를 통과시키며 재순환시켜 수행된다.

### 4.2.1 항온조

$\text{CO}_2$  분압이 온도변화에 매우 민감하므로, 온도 조절과 시료 수온을 한 시간 간격으로 0.05 K 이하까지 측정하는 것이 필요하다. 시료의 온도가 수조 온도까지 도달하는데 한 시간 가량 걸릴 수도 있고 시료 용기를 통과하는 상층 공기 순환에 사용되는 에어 펌프가 열 공급 요인이므로 시료 온도를 직접 측정하고 기록하는데 주의를 기울여야 한다. 대안으로 시료 플라스크를 통과하는 전형적인 공기 유속에 대해 사용하는 시스템이 온도 평형에 걸리는 시간과 수조 온도와 시료 온도 사이의 (늘 있는 일정한) 차이를 잘 알고 있다면 보정이 이루어질 수 있다.

### 4.2.2 상부 공간 기체 순환용 펌프

에어 펌프는 최대 속도가  $1.0 \text{ L min}^{-1}$ 를 넘지 말아야 하며 펌프속도는 상층 배관을 통한 순환 과정에서 에어로졸과 열의 양을 줄이기 위해 조절 가능해야 한다.

### 4.2.3 온도계 ( $\pm 0.02^\circ\text{C}$ )

정확한 온도 측정이 필수적이며 측정하는 동안 연속적으로 기록되어야 한다.

#### 4.2.4 0.1 m 연장관 또는 긴 목을 갖는 0.5L 유리 플라스크 (borosilicate glass flask) (예, 부피 플라스크)

시료를 통해 위로 올라오는 기포와 거품에게 적당한 공간을 제공하기 위해 시료 병의 목이 길든지 연장관을 다는 것이 유용하다. 벽이 얇은 플라스크가 항온수조와 좀 더 빨리 평형을 이룬다는 것에 또한 주목해야 한다.

#### 4.2.5 삼공마개, 나일론 튜브, 프리트

펌프에서 공기를 시료 플라스크의 수면 바로 아래로 나일론 튜브와 프리트(frit)을 통해 공기를 밀어 넣어 줌으로써 닫힌 루프 안에서 평형이 이루어진다. 공기는 마개에 꽂힌 두 번째 나일론 튜브를 통과하여 시료 셀을 통과하여 나온다. 세 번째 튜브는 시료가 주변 압력과 같아지도록 구멍이 나있다. 튜브가 길수록 상부가 실내 공기에 오염될 소지가 적다. 세 번째 열린 구멍으로 알짜로 공기가 들어가거나 나오는 것은 시스템이 새는 것을 알려주는 표시다.

#### 4.2.6 0.5 $\mu\text{m}$ 주사기 필터

평형기에서 나오는 관의 에어로졸과 물방울을 걸러내는데 필터를 사용한다.

### 4.3 검정 시스템

- 원격작동 밸브는 보정용 기체 3 개 가운데 선택하게 한다.
- 일반적으로 닫혀있는 솔레노이드 차단 (solenoid shut-off) 밸브는 보정용 기체의 흐름을 조절하는데 이용된다.
- 컴퓨터에 연결된  $\pm 50 \text{ Pa}$  (0.5 mbar)까지 정확하게 측정하는 기압계

### 4.3 시스템 제어

- 자료 기록용 컴퓨터
- 밸브 및 기타 장비를 제어하는 디지털 내장 보드

## 5. 시약

### 5.1 압축 가스

- 운반 기체: 탄화수소가 없는 질소

- FID 가스: 탄화수소가 없는 수소 (예를 들면, 수소 발생기로부터) 와 공기(예를 들면, 순수 공기 발생기로부터),
- 3개의 보정용 공기와  $\text{CO}_2$  가스 혼합물: 측정값 범위를 포괄하기 위해 선택된  $\text{CO}_2$  농도가 잘 알려진 것:  $x(\text{CO}_2) = 250\text{--}2000 \times 10^{-6}$

## 6. 시료 채취

시료는 SOP 1에 설명된 절차에 따라 채집되고, 독을 주입하고 보관되어야 한다. 다만 이 분석에 사용되는 시료 병은  $500 \text{ cm}^3$  부피 플라스크이다. 시료는 옮기는 절차를 1회 줄이기 위해 시료 병에서 평형에 이르도록 한다.

## 7. 분석 절차

### 7.1 머리말

이 절차는 시스템의 드리프트(drifts)를 고려하고 각 시료의  $\text{CO}_2$  와 온도가 상부와 평형을 이루게 하면서 시료분석 수를 최대화하도록 고안되었다. 정상적인 시료분석 절차는 시료 4개를 분석하기 전과 후에 표준물질 (일반적으로 3개)을 분석함으로써 시간에 따른 측정기의 반응 변화를 고려한다. 해수 부피가 0.5 L이고 유속이 약  $0.2 \text{ L min}^{-1}$ 로 약 0.04 L의 상부에서 공기-물의 평형을 확보하기 위해서는 8분간 공기를 순환시키는 것이 필요하다. 극단 조건에서 시료 온도와 수조 온도가 평형을 이루는데 한 시간이 걸릴 수도 있다. 온도 평형을 확보하기 위해서는 시료를 측정 온도와 비슷한 곳에 보관해야 하며, 이전 시료가 분석되자마자 항온수조 안의 시료를 새 것으로 바꾸어 주어야 한다.

### 7.2 시스템 시작

시료 분석을 시작하려면 시스템이 안정적인 것을 확인하는 것이 중요하다. 표준물질을 절약하려면 실험실 공기 시료로 다음 절차를 실행하면 된다.

- 7.2.1 평형기로 들어가고 나오는 라인을 분리하여 펌프가 평형을 이룬 공기가 아니라 주변 공기로 시료 루프를 채우게 한다.
- 7.2.2 검정용 가스를 사용하지 않고 분석을 실행하여 검정용 가스를 절약한다 (이것은 실행프로그램 중 별도의 서브루틴을 사용하여 수행할 수 있다).

시료에 대한  $p(\text{CO}_2)$ 계산을 위해 평형이 시작되기 전 상부 기체의  $\text{CO}_2$ 농도를 알아야 한다. 이는 부분적으로 이전 시료의  $p(\text{CO}_2)$ 로부터 추정된다. 따라서, 라인을 평형기에 다시 연결한 후(위를 참조), 주요한 분석을 하기 전에 2개의 가짜(또는 연습용) 시료를 분석한다. 분석 일정의 최종 시료는 다음 분석 일정이 시작될 때까지 그대로 연결된 채로 둔다(7.5절 참조).

### 7.3 시료 주입

각 시료 분석이 끝나면(7.4절 참조), 이전 시료 플라스크를 아래에 설명한 대로 새로운 시료로 교체한다. 직전에 분석된 시료를 즉시 교체하는 것은 평형이 개시되는 시점의 상부  $\text{CO}_2$  농도를 알게 해준다.

**7.3.1** 분석 이전에 다음 시료를 평형 온도로 옮긴다(예를 들어 분석 온도로 맞춘 항온조에 넣어 둠). 위에서 설명한 바와 같이 시료 온도를 사전-평형에 맞추는 것은 상부 기체 분석 시에 시료가 항온조 온도에 도달해 있도록 확실하게 해 두는데 중요하다.

**7.3.2** 평형기의 재순환 펌프를 끈다. 이는 현재 펌프와 튜빙에 있는 공기와 실험실 공기와의 맞교환을 최소화하며 시료가 분석기로 가는 순환라인으로 들어가게 되는 것을 막아준다.

**7.3.3** 평형기의 배수밸브를 열고 다음 시료 플라스크에 기체 분사기(gas disperser), 하행 라인(return line), 배출라인(drain line)이 달린 마개를 끼운다(모식도 참조).

**7.3.4** 하행 라인을 통해 아는  $\text{CO}_2$ 농도를 가진 공기를 넣어주어서 배출라인으로 시료가 플라스크에서 나오게 한다.

**7.3.5** 수위가 배출튜브의 바닥에 닿으면 공기 주입을 멈추고 배출밸브를 닫는다.

**7.3.6** 재순환 공기 펌프를 다시 켜다.

### 7.4 시료의 평형

상부와 완전한 평형에 도달하는 데에는 전체 상부와 루프의 크기에 따라 길게는 8분이 걸린다. 따라서 공기는 적절한 시간 동안 순환된 다음에 시료 루프에 가두고 나서 다음 시료로 넘어가야 한다.

## 7.5 허용 기준

각 시료는 연이어 반복 분석한다. 두 번 분석에서  $\text{CO}_2$ 의 적분한 측정 피크 면적을 비교한다; 만일 두 면적 차가 두 면적의 평균의 0.25%보다 적으면, 그 결과를 수용하고 7.3절에 설명한 대로 시료 플라스크를 새 시료로 교환한다.

만일 두 분석의 차이가 이 기준치를 넘으면, 플라스크를 교체하지 않고 다음 시료인 듯 재분석한다. 시료를 서너 번 분석한 다음에는 수용 여부와 상관없이 시료를 교체한다.

특정 평형기에서 이 범위를 얻는 것에 계속 실패하는 것은 시스템을 청소할 필요가 있는 것으로 소금이나 물의 에어로졸 입자가 공기 흐름을 제약하거나 재순환 펌프의 작동을 방해 하기 때문이다.

## 7.6 분석의 종료

한 차례 분석 일정중의 마지막 시료의 분석을 마친 다음에 (최종 검정분석 포함) 두 플라스크는 두 평형기에 연결된 채로 둔다. 이는 가스 분사기가 건조되는 것을 방지하며 새로운 시료 분석 전에 펌프와 가스 라인에  $\text{CO}_2$  농도를 올려 주는 시동용 시료의 역할을 한다. 더욱이 이미  $p(\text{CO}_2)$  농도를 아는 그런 시료를 사용하는 것은 새로운 시료 분석 전에 시스템을 점검할 수 있게 한다.

## 8. 결과의 계산과 제시

### 8.1 기체크로마토그래피 응답 신호의 계산

불꽃 이온화 검출기의 반응은 넓은 범위에 걸쳐 거의 선형적이다. 그러나 그 반응은 주위 온도 변화와 불꽃에 도달하는 수소와 산소 유속에 따라 변한다. 2차 곡선이 실제 반응에 가장 적합할 것이다. 덜 선형적인 적외선 분석기의 경우에는 표준물질이 없는 구간의 농도에 대한 잠재적인 오차를 줄이기 위해 적어도 3개의 표준물질을 분석하는 것이 필요하다.

검출 피크 면적( $A_x$ )은 각 3개 검정용 가스의  $\text{CO}_2$  건조 함량— $x(\text{CO}_2)$ —에 상응한다. 측정 시간( $t$ )에서의 미지의 각 시료에 대한 시스템 반응을 추정하려면 한 쌍의 측정( $t_1$  과  $t_2$ 에 행해진)으로 잰 피크 면적을 선형 내삽한다.

$$A_x(t) = A_x(t_1) + \frac{t-t_1}{t_2-t_1} [A_x(t_2) - A_x(t_1)] \quad (2)$$

다음에는 각 미지시료를 측정한 시간( $t$ )에 대해 각각의 피크면적 대 농도의 반응 곡선을 계산한다.

$$x(\text{CO}_2) \cdot p = a_0 + a_1 \cdot A_x(t) + a_2 \cdot [A_x(t)]^2 \quad (3)$$

식에서  $p$  는 측정된 대기압이다<sup>4</sup>.

## 8.2 평형시 일어나는 시료 교란 보정

일부  $\text{CO}_2$ 는 평형과정 동안 해수시료와 상부 공기 사이에서 교환된다. 이 과정에서 총알칼리도( $A_T$ )는 그대로인 반면 총용존무기탄소( $C_T$ )는 변하게 한다. 측정된 분압은 이 변화된 시료와 평형에 있을 것이다. 질량 수지를 고려해서 원래 바뀌기 전 시료와 평형을 이룬 공기에서 이산화탄소 분압을 추정한다.  $C_T$  측정값이 있으면 좋지만 이런 대략적 추정도 이 계산에는 충분하다.

### 8.2.1 $\Delta C_T$ 계산

평형기 상부에서  $\text{CO}_2$ 몰수의 변화,  $\Delta n(\text{CO}_2)$ 는 이상기체 행동을 가정하고 다음과 같이 계산된다,

$$\Delta n(\text{CO}_2) = \frac{[p(\text{CO}_2)_1 - p(\text{CO}_2)_2]V_H}{RT} \quad (4)$$

$V_H$ 는 상부 내 공기의 부피이며 아래첨자 1과 2는 평형 전과 후에 측정된 값을 각각 나타낸다. 시스템 온도와 상부 부피는 계속 일정하게 유지된다고 가정하고 있음에 유의한다.  $C_T$ 의 변화는 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta C_T = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\rho \cdot V_S} \quad (5)$$

$V_S$ 는 상부 기체와 평형을 이루는 밀도가  $\rho$ 인 해수 부피이다.

### 8.2.2 보정된 $p(\text{CO}_2)$ 계산

만일 교란되지 않은 시료의  $C_T$ 를 알고 있다면,

<sup>4</sup> 루프 내 압력은 주입 시 측정된 대기압으로 조절된다. 검정용 가스는 이를 위해 대기로 바로 배출된다; 시료와 평형을 이룬 공기는 유연한 고무막판(diaphragm)을 통해 공기와 압력이 평형에 놓이게 된다. 따라서 측정된 반응 곡선은  $\text{CO}_2$ 분압(농도보다는)을 피크 면적으로 나타낸다.



- 교란된 시료의  $C_T$ 를 계산하고 이를  $p(\text{CO}_2)$ 와 함께 해수 시료의  $A_T$ 를 계산하는데 이용한다(2장의 별첨 참조)<sup>5</sup>. 사용된 평형 상수들은 평형을 이룬 시료의 평형 온도와 밀도에 적절한 값이어야 한다<sup>6</sup>.
- $A_T$ 와  $C_T$ 로부터 교란되지 않은 해수의  $p(\text{CO}_2)$  ( $\approx f(\text{CO}_2)$ )를 계산한다(2장 별첨 참조).

만일 원 시료의  $A_T$ 를 안다면,

- $A_T$ 와 함께  $p(\text{CO}_2)$ 를 교란된 시료의  $C_T$ 를 계산하는데 이용한다(2장 별첨 참조)<sup>5</sup>. 사용된 평형 상수들은 평형을 이룬 시료의 평형 온도와 밀도에 적절한 값이어야 한다<sup>6</sup>.
- 교란되지 않은 시료의  $C_T$ 를 계산하기 위해 식(5)를 사용한다.
- 알고 있는  $A_T$ 와  $C_T$ 로부터 교란되지 않은 해수의  $p(\text{CO}_2)$  ( $\approx f(\text{CO}_2)$ )를 계산한다(2장 별첨 참조).

### 8.3 수증기압 보정

만일 평형을 이룬 공기가 수증기를 제거를 하지 않고 기체 크로마토그래프에 주입된다면, 8.2절에 제시한 계산은 평형압력에서의 최종  $p(\text{CO}_2)$  값을 내줄 것이다. 만일 기체 크로마토그래피에 주입되기 전에 평형된 공기로부터 수증기를 제거했다면 이를 보정하는 것이 필요하다. 건조 공기의  $\text{CO}_2$  분압은 수증기를 제거함으로써 초래되는 공기 내  $\text{CO}_2$  농도의 증가만큼을 반드시 줄여주어야 한다.

$$p(\text{CO}_2) = p(\text{CO}_2 \text{ in dry air}) \times [1 - p_\sigma(\text{H}_2\text{O})] \quad (6)$$

$p_\sigma(\text{H}_2\text{O})$ 는 어느 염분의 해수 시료가 평형 온도일 때 가지는 수증기압<sup>7</sup>이다 — 5장 3절 참조.

### 8.4 보정된 $p(\text{CO}_2)$ 로부터 $f(\text{CO}_2)$ 계산

SOP 24 참조.

<sup>5</sup> 만일 필요하다면, 이 계산에서  $f(\text{CO}_2) \approx p(\text{CO}_2)$ 를 가정할 수 있다.  $\text{CO}_2$ 가 이상적으로 행동한다는 가정은 똑 같은 가정이 계산 전과 후 양쪽에 적용되는 한 최종 결과에 심각한 차를 주지 않을 것이다.

<sup>6</sup> 같은 평형 상수(5장 참조)가 계산 전과 후에 사용되면, 이의 불확실성으로 인한 오차는 작을 것이다.

<sup>7</sup> 식(6)은 수증기가 이상적으로 행동한다는 가정 하고 있다.

## 8.5 계산 예시

플라스크 부피 =  $525 \text{ cm}^3$

플라스크 상부 부피 =  $45 \text{ cm}^3$

라인과 펌프에 남아있는 부피 =  $13 \text{ cm}^3$

채워준 기체(상부 기체 교체용)의  $x(\text{CO}_2) = 750 \times 10^{-6}$

라인과 펌프에 남아있는 기체의  $x(\text{CO}_2) = 535 \times 10^{-6}$

상부 기체 온도 =  $25^\circ\text{C}$

시료의 염분 = 35

시료의  $C_T$  (평형전) =  $2050 \mu\text{mol kg-soln}^{-1}$

평형 압력 = 995 mbar (99.5 kPa)

평형 온도 =  $20^\circ\text{C}$

시료의 측정된  $x(\text{CO}_2) = 350 \times 10^{-6}$

식(4)에서, 상부에 대해,

$$\begin{aligned}\Delta n(\text{CO}_2) &= \frac{(750 \times 10^{-6} - 350 \times 10^{-6}) \times 45 \times 10^{-6} \times 99500}{8.31447 \times 298.15} \\ &= 7.225 \times 10^{-7} \text{ mol}\end{aligned}$$

그리고 라인과 펌프에 남아있는 기체에 대해,

$$\begin{aligned}\Delta n(\text{CO}_2) &= \frac{(535 \times 10^{-6} - 350 \times 10^{-6}) \times 13 \times 10^{-6} \times 99500}{8.31447 \times 298.15} \\ &= 9.653 \times 10^{-8} \text{ mol}\end{aligned}$$

그러면,  $S = 35$  and  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{\text{sw}} = 1024.76 \text{ kg m}^{-3}$  인 조건과 식(5)로부터

$$\Delta C_T = \frac{7.225 \times 10^{-7} + 9.653 \times 10^{-8}}{1024.76 \times (525 - 45) \times 10^{-6}} = 1.665 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$$

따라서

$$C_T \text{ (after equilibration)} = 2050 + 1.665 = 2051.67 \mu\text{mol kg}^{-1}$$

시료의 총알칼리도( $A_T$ )는  $p(\text{CO}_2)$ 의 후-평형값 (각주5 참조)과 함께 이 값에서 계산된다.

$p(\text{CO}_2) = (350 \times 10^{-6}) \times (99.5/101.325) = 343.7 \mu\text{atm}$  그리고  $C_T = 2051.67 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 이므로, 2장 별첨에 있는 식과 5장에 있는 열역학 자료를 함께 사용하면<sup>8</sup>,

$$A_T = 2348.21 \mu\text{mol kg}^{-1}$$

<sup>8</sup> 만일  $f(\text{CO}_2) \approx p(\text{CO}_2)$ 라고 가정한다면  $A_T = 2347.35 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 이다.

평형을 이루기 전 시료의  $p(\text{CO}_2)$ 는 이  $A_T$  값과  $C_T = 2050 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 로부터 계산된다 (다시 2장 별첨의 식과 5장의 열역학자료를 함께 사용하여).

$$p(\text{CO}_2) = 341.0 \mu\text{atm}$$

## 9. 정도 보증

분석에 대한 일반적인 정도관리 원칙에 대해서는 3장 참조.

### 9.1 기체 크로마토그래피 응답신호의 안정성

기체 크로마토그래프의 작동은 거의 일정한 양의  $\text{CO}_2$  검정 가스 주입에 대한 기기 반응의 중요한 변화를 빠짐없이 시각적으로 보여주는 관리도(SOP 22)로 감시할 수 있다.

반드시 세 검정 가스에 대한 절대적인 피크 면적 (일정 압력과 온도에 대해 정규화한)을 시간에 대해 그려보고 2% 편차를 벗어나면 조사해 보아야 한다. 장비의 기능에 대한 빠른 점검으로 각 분석에서 반응 기능 계수  $a_0, a_1, a_2$  를 계산된  $p(\text{CO}_2)$  값과 함께 출력해 볼 수 있다.

### 9.2 평형시료의 재현성

반복 분석 시료는 0.25% 이내에서 일치하여야 한다 (7.5절 참조). 이 검사는 평형시스템의 성능이 나빠지는 것을 신속히 알려 줄 것이다. 각 분석에서 범위에 벗어나는 일부 분석은 관리도에 기입하고, 이들의 비중이 눈에 띄게 늘면 반드시 원인을 조사해야 한다. 두 평형 시스템의 기능을 더 꼼꼼하게 점검하려면 가끔 동일한 시료 채취기에서 반복 시료를 받아서 두 평형기에서 쌍으로 분석해 보아야 한다. 교정된 값들이 0.5% 이상 차이를 보이면 문제가 생긴 것으로 보아야 한다.

## 10. 참고문헌

- Chipman, D.W., Takahashi, T., Breger, D. and Sutherland, S.C. 1992. Investigation of carbon dioxide in the South Atlantic and Northern Weddell Sea areas (WOCE sections A-12 and A-21) during the Meteor Expedition 11/5, January–March, 1990. Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University. Final technical report for Grant No. DE-FG02-90ER60943.
- Wanninkhof, R. and Thoning, K. 1993. Measurement of fugacity of  $\text{CO}_2$  in surface water using continuous and discrete methods. *Mar. Chem.* **44**: 189–204.
- Weiss, R.F. 1981. Determinations of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionization chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* **19**: 611–616.

# 별첨

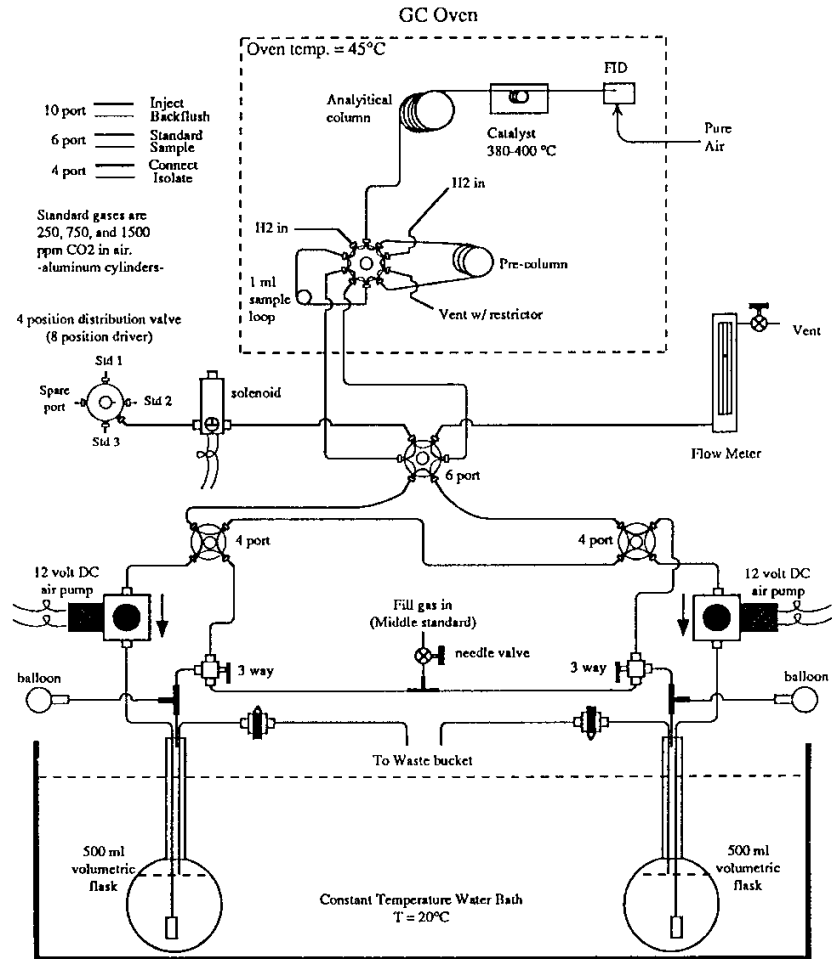


그림 4-7 개별 채수된 시료의  $p(\text{CO}_2)$  측정용 해수-기체 평형기와 가스 크로마토그래피 시스템의 개요도 (Chipman *et al.*, 1992).