

SOP 2

해수의 총용존무기탄소 측정

1. 대상 및 적용 분야

이 SOP는 해수 1 kg에 들어있는 총용존무기탄소를 몰 수로 나타내는 분석 절차를 다루고 있다. 이 방법은 해양의 총무기탄소 범위 ($1800\text{-}2300\ \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)와 흑해의 경우처럼 이 보다 높은 농도 ($3800\text{-}4300\ \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)를 분석하는 데에도 적절하다.

2. 정의

해수의 총용존무기탄소는 아래와 같이 정의된다.

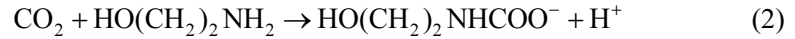
$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

식에서 꺾음 괄호는 해당 화학종이 용액에 들어있는 총농도 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)이고 $[\text{CO}_2^*]$ 는 이온화되지 않은 H_2CO_3 또는 CO_2 로 표시되는 이산화탄소의 총농도이다.

3. 원리

해수 일정량을 스트립 용기 (stripping chamber)로 옮기고 용액을 산성화시킨 다음 비활성 기체로 불어낸다. 탄산칼슘(CaCO_3)과 같은 고체 탄산염이 있으면 분석에 방해가 된다. 불어 낸 기체 속에 들어 있는 CO_2 는 에탄올아민(ethanolamine) 흡착제로 붙들어내고 이 과정에서 만들어진 hydroxyethylcarbamic acid를 전기량 측정법 (coulometry) 으로 측정한다. 용액의 pH는 thymolphthalein 염료의 610 nm 투광도로써 감시한다. 전기량계의 회로에서는 계속해서 수산 이온 (hydroxide ion)을

만들어 주어서 용액의 투광도를 일정한 값으로 유지시킨다. 측정과 관련해서 용액에서 일어나는 화학반응은 다음과 같다.



그리고



수산 이온은 물을 전기분해해서 음극에서 제조된다.



이때 은이 양극에서 녹아 나오게 된다.



전기량계의 총체적인 효율은 일정량의 CO_2 가스나 Na_2CO_3 용액으로 보정한다.

4. 기구

1980년대 후반에 전기량계에 붙여서 C_T 를 정밀하게 측정토록 해주는 SOMMA (Single Operator Multi-parameter Metabolic Analyzer)라는 장비가 개발되었다 (Johnson et al., 1985; 1987; 1993). 이 시스템은 1990년대 초반에 판매용으로 생산되었고 곧 바로 C_T 자동 분석의 표준으로 자리잡았다. 원 제작사는 문을 닫았지만 아직도 이 방법이 C_T 측정에 가장 널리 사용되고 있다.

4.1 해수 분주 시스템

이 기구는 시료 병에서 정확한 부피의 해수를 공기와 CO_2 교환이 거의 없게끔 추출기로 따라 주는데 쓰인다¹. 미리 정한 부피의 해수를 분주할 때 수온은 $\pm 0.4^\circ\text{C}$ 이내로 알고 있어야 한다.

¹ 여기에는 두 가지 방식이 있다: (가) 원하는 부피를 격막 주입구(septum port)를 통해 추출관으로 옮기도록 변형시킨 주사기 (육상에서는 시료를 분주하기 전후의 무게를 재서 해수의 양을 알아낸다); (나) 양 끝에 밸브를 달아 막은 피펫- SOMMA에선 이 방식을 썼음.

4.2 추출 시스템

재고 난 용액을 따라 버릴 폐수구가 달린 붕규산 유리제 스트립 용기 안에서 해수를 인산으로 반응시킨다. CO₂는 산성화 시킨 용액에 잠긴 고운 소결 유리(frit)를 통해 불어내는 운반기체에 의해 씻겨 나온다. 밀실에서 나온 운반 기체는 산 방울이 전기량계에 들어가지 못 하도록 처리를 거친다.

4.3 전기량계

가장 널리 쓰이는 것은 UIC 5011이나 5012 모델이다 (UIC Inc., P.O. Box 863, Joliet, IL 60434, U.S.A.). 이 장비는 나선형 백금 음극과 막대형 은 양극을 쓰고 있다 (모두 UIC에서 구입 가능함). 측정 셀의 온도를 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 로 유지시켜 주는 것이 바람직하다. 용액의 pH를 감시하는 데 쓰이는 지시 염료의 pK는 온도에 민감하다; 측정 시작과 종료 사이에 온도 차가 크다면 분석에 오류가 난다. 이 오차는 음극 용액 100 cm³에 대해 섭씨 1도마다 200 count 정도 이다. 이 정도는 해수 시료에서는 미미한 것이지만 바탕값을 적정해 낼 경우에는 문제가 된다.

4.4 기체 루프(loop) 부피 보정 시스템

전기량계를 잘 준비된 탄산나트륨 용액으로 보정할 수 있으므로 이 보정은 필수적이지 아니기는 하다. 하지만 가장 빈번하게 쓰이는 보정법이므로 강력하게 추천한다. 온도 조절 목적으로 밀폐된 8-주입구 크로마토그래프 밸브²에는 통상 두 개의 부피가 기재된 ($\pm 0.02\%$)³ 스테인레스 강 루프가 장착되어 있다. 보정 할 때 루프에 들어 있는 기체의 몰 수를 계측하려면 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 이내로 정확한 온도계와 ± 20 Pa (0.2 mbar) 이내 오차를 지닌 압력계가 필요하다.

4.5 컴퓨터 제어

컴퓨터로 제어하는 것이 필수는 아니지만, 이를 통해 장비의 조작을 간단하게 하고 실험 결과에 대해 즉각적인 정도 평가를 하도록 해 준다. 컴퓨터를 사용하는 경우에는 반드시 전기량계에서 자료를 전송 받도록 연결시켜 주어야 한다. 또한

² 이 과정은 별첨의 Valco 8-port valve (W type) 연결도를 보시오

³ 이 루프는 장착할 때 물을 가지고 보정 할 수 있다 (SOP 11 참조)

시료를 분주하고 씻어내는 시스템은 물론 기체 루프보정 (장착된 경우)과 이에 연관된 온도와 압력 정보를 얻는 것도 자동 제어가 가능하다.

5. 시약

5.1 압축 기체

CO₂를 스트리퍼(stripper)에서 전기량계의 측정 셀로 옮기는데 CO₂가 들어있지 않은 기체 흐름이 필요하다. 이 기체는 즉석에서 순수 기체 발생기를 쓰거나 압축 기체 실린더 (이를 떼면 순도 99.995% 이상인 질소)에서 꺼내 쓴다. A-크기 실린더(직경 9 inch x 높이 56 inch의 43.8 리터들이 용기^{역자주}) 표준 운반기체는 정상적인 작동 조건에서 SOMMA를 계속 사용하면 3 주 정도 쓴다. 보정을 위해 기체 루프를 쓴다면 순도 99.99% 이상인 CO₂ 소형 실린더 (예, Scotty 48 cylinder)가 필요하다.

5.2 운반 기체에서 CO₂ 제거

운반 기체는 CO₂ 흡착제 (예, Ascarite II[®] 또는 Malcosorb[®])를 거쳐 공기 흐름에서 CO₂가 없게 해서 셀 바탕값이 영향을 받지 않도록 한다. 만약 운반 기체에 원래 CO₂가 전혀 들어있지 않다면 흡착제를 자주 교환할 필요가 없다.

5.3 시료 산성화

스트립 용기에서 시료를 산성화 시키는 데에는 시약 급 인산이 필요하다. 통상 85% 짜리를 탈이온수로 10배 희석 (~8.5%)해서 쓴다. 시료당 약 1.5 cm³의 묽은 산 용액을 쓴다.

5.4 시료 기체 흐름 정제

시료에서 CO₂를 스트리퍼한 후에 불필요한 수증기와 CO₂ 이외의 기체들은 반드시 제거해야 한다 (4.2 절 참조). 이 과정은 SOMMA에서 차가운 응축실과 그 뒤에 달린

Dehydrite® (magnesium perchlorate) 컬럼이 수증기를 제거하고, 다음엔 활성 실리카 젤, Supelco, Inc 사 제품 ORBO-53®이 CO₂ 이외의 기체들은 제거한다⁴.

황화수소를 지닌 시료들은 별도의 세정장치를 필요로 한다. 질산은 염(silver nitrate) 3 g을 100 cm³ 탈이온수에 녹인다. 이 용액에 70% 황산 용액을 몇 방울 떨어뜨려 pH 3 정도인 산성 용액으로 만들어 준다. 사용 시에는 매일 15 cm³ 세정액에 30% 과산화수소수를 약 1 cm³ 씩 첨가해 준다. 황화수소나 이산화황을 흡수해서 만들어진 침전물은 검은 빛을 띤다. 이 세정액은 할로겐 화합물도 제거한다. 할로겐 침전물의 색은 칙칙한 회색이나 노란 색을 띤다.

5.5 전기량계 측정 셀 용액

전기량계의 주 셀은 약 100 cm³ 가량 음극 용액 (UIC에서 판매함)으로 채워져 있는데 이 용액은 물, ethanoalamine, tetra-ethyl-ammonium bromide 그리고 dimethyl sulfoxide (DMSO) 용액에 녹인 thymophthalein⁵ 혼합물(UIC에서 판매함)로서 특허를 받은 용액이다. 셀의 곁가지는 양극 용액 (UIC에서 판매함)으로 채워져 있으며 음극 용액 수위보다 약 1 cm 아래에 있다. 양극 용액은 물과 DMSO에 요드화칼륨 (potassium iodide)가 포화되어 있다. 양극 용액의 포화 상태를 유지시키려면 셀 곁가지에 시약 등급인 요드화칼륨 결정을 넣어준다.

6. 시료 채취

SOP 1에 따라 시료를 채집하고, 독을 주입하고 보관하는 것이 필수적이다. 시료 채취 때와 이후 조작에서 대기와 CO₂를 교환하지 못하도록 주의를 기울여야 한다. 36병용 로젯 채수기를 사용할 경우에는 최소한 3 쌍을 중복해서 시료를 받도록 하라. 각 쌍은 저층, 중층 (산소 최소층 부근), 상층 해수에 대해 채수하도록 한다. 중복 시료의 분석은 순서를 분산시켜서 측정 셀의 안정성을 확인하는데 쓰도록 한다.

⁴ 이 목적으로 몇 가지 방법이 쓰이고 있다. SOMMA는 water-jacketed 응축기, 건조제로 채운 관, 활성 실리카 젤을 순서대로 달고 있으며, 다른 연구자는 에어로졸을 화학적 제거보다는 Pyrex® wool이나 Teflon® 필터로 제거하는 것을 선호한다.

⁵ DMSO 나 ethanoalamine 은 잠재적으로 위험한 화학물질이므로 취급과 폐기에 절차를 따라야 한다. 전기량계 셀에서 나오는 증기에는 상당량의 이들 화합물 증기가 들어있는데 활성 숯 포착기를 사용해서 걸러낼 수 있다. 하지만 흐름을 방해해서 셀에 압력을 높여서 양극과 음극을 갈라놓은 frit 사이로 흐름이 생기지 않도록 주의해야 한다.

7. 분석 절차

7.1 머리말

시료 분석은 전기량계⁶에 새 용액을 채워주며 시작 되는데 분석 단계는 표 4-1에 열거한 작업들로 이루어져 있다. 각 분석 단계마다 사전에 명시된 것에 맞게 수행되고 있는지 여부를 확인하기 위해 결과를 장비의 과거 측정값과 비교하도록 한다 (9절 참조). 일단 초기 테스트를 마친 다음에 해수 시료를 분석하도록 한다. 보정 인자는 분석 도중에 그리고 분석을 끝내고 용액을 버리기 전에 재차 검증한다⁷.

표 4-1 시료 분석 작업의 권장 순서

작업	절
피펫으로 옮겨진 부피 기록 (관측 시작)	SOP 12
새로운 음극용액과 양극용액으로 셀 채우기	5.5
의미없는 해수 시료 2개 분석 (시스템 활성화를 위해)	7.5
바탕값 수준 측정	7.3
전체 보정	7.4
해수 기준물질 분석	7.5
시료 분석	7.5
루프, 기준물질 또는 시료 중복 분석에 의한 보정의 확인	7.4. 7.5
여분의 시료 분석	7.5
루프, 기준물질 또는 시료 중복 분석에 의한 보정의 확인	7.4. 7.5
셀 용액의 폐기	각주 5
셀과 전극의 세척	7.6

⁶ 이상적으로는 전기량계는 전자 부품의 드리프트(drift)나 온도 안정성과 같은 문제를 피하기 위해 항상 켜두어야 한다. 최적의 안정성을 위해, 시스템의 최대 전류는 50mA로 맞춘다 (전기량계 사용설명서를 참조하십시오).

⁷ 셀 용액은 12 시간을 사용했거나, 누적 CO₂ 적정량이 2 mmol에 이르거나, 보정 계수의 변화가 심각하거나 하면 갈아 주어야 한다 (9 절 참조). 셀 용액은 안전 수칙에 맞추어 폐기해야 한다 (각주 5 참조).

7.2 해수 분주 시스템 보정 확인

장비 설치가 끝난 항차 전과 장비를 떼어내 꾸리기 전 항차 종료 시에 분주 시스템에서 시료를 여러 차례 내려 받아 가지고 와서 실험실에서 무게를 달아 분주 시스템을 검증한다. 미리 무게를 달아 둔 고무마개를 한 혈청병에 탈이온수를 분취량(aliquot)만큼 넣어 준다. 병마개를 닫고 다음에 무게를 달게 (육상 실험실로 운반하게) 보관한다. 다른 분주기를 써서 분석한 중복 시료를 비교 함으로써 선상에서도 검사를 할 수 있다. 문제가 지속되는 경우에는 표준 물질을 분석함으로써 찾아 낼 수 있다.

7.3 바탕값 수준 측정

CO₂가 없는 운반 기체의 측정을 수행하여 추출 시스템과 전기량계 측정 셀로 보내준다. 바탕값 적정 값이 안정해진 다음에 10분간 전기량계가 계수한 값을 모두 더해 주어 바탕값을 결정한다. 만일 바탕값이 명시된 허용 한계 안에 있다면 (9절 참조) 값을 적어 놓고 분석을 시작한다. 만일 바탕값이 너무 높다면 바탕값 측정을 재시도 하든지 아니면 장비의 문제 해결을 시도한다.

7.4 전기량계의 보정 계수 결정

전기량계에 대한 전자적 보정은 완벽하지 않으며 (SOP 14 참조) 계측 셀에서 일어나는 과정들의 현재 효율은 100% 근방에서 변화 하므로 시료 한 조마다 (즉, 새 셀 용액들로 갈아 줄 때 마다) 전기량계를 보정하는 것이 좋으며 시료 10개나 12개 마다 또는 4시간 마다 정기적으로 보정한 것을 확인토록 한다. 이렇게 하는 데에는 두 가지 주된 수단이 있다: 알고 있는 온도와 압력하에서 보정된 기체 루프를 통해 순수한 CO₂를 알고 있는 양만큼 사용하거나, 탄산나트륨 수용액을 마치 시료처럼 분석하는 방법이다. 두 방법 모두 이 지침서에서 다루도록 하겠다⁸.

⁸ 어느 방법이 나은 지에 대해서는 아직도 논의 중이다. 기체 루프를 사용하는 것은 처음에 보정하기 어렵고 (Wilke *et al.*, 1993과 SOP 11 참조) 이 방법을 쓰려면 온도와 압력을 정확히 알아야 한다 (4.4 절 참조), 하지만 일단 장착하고 나면 전기량계의 반응만을 보정하는 목적으로는 (즉, 부피나 추출 효율이 필요 없으므로) 아주 편리하다. 탄산나트륨 용액은 자주 만들어야 하며 매번 보정할 때 마다 농도가 다른 일련의 용액을 쓸 것을 권장한다. 필요한 기구는 저렴하며 전체 시스템의 반응 (전달 부피, 추출 효율, 전기량계 반응)을 보정할 수 있다.

기체 루프를 사용한 보정 – 컴퓨터로 제어되는 크로마토그래프 밸브에 부피를 알고 있는 스테인레스 강 기체 루프를 장착한다. 루프에 순수한 CO₂ 가스를 채우고 온도와 압력이 평형에 이르도록 해 준다. 온도와 압력을 측정된 다음에 밸브를 열어 주어 운반 기체에 실어 전기량계 셀로 보내 준다. 전기량계 적정 속도가 바탕값으로 되돌아왔을 때 최종 전기량계 계수값을 기록지에 적는다.

시료에 들어 있는 CO₂ 범위를 포괄하는 범위에 대해 기체 루프 쌍에서 얻은 값들로 8.2 절 절차에 따라 계산된 평균 보정 계수를 사용한다. 보정 용이니 값은 루프 한 개를 사용해서 확인 할 수 있다. 결과를 이 전 값과 비교해서 장비 전체가 허용 한계 안에 있는 지를 확인한다(9절 참조).

탄산나트륨 용액을 사용한 보정 – 탄산나트륨 용액(시약 준비는 SOP 14 참조)을 시료와 마찬가지로 처리한다(7.5 절 참조). 측정 중에 이 보정 계수를 확인하는데에는 한 가지 용액만 사용하면 되지만 보정을 위해서는 한 세트의 용액을 사용하는 것을 권장한다⁹. 8.2 절에 따라 계산하고 결과를 예전 값과 비교해서 허용 한계 안에 있는 지를 확인한다(9절 참조).

7.5 해수 시료 분석

바탕값과 보정 계수가 만족스럽게 결정되었으면 해수 시료 분석에 들어간다. 물 시료와 빈 공간 사이에 CO₂ 교환이 최소화 되게끔 시료를 취급한다.

시료 약 30 cm³를 스트립 용기에 채우고 약 1.5 cm³ 인산으로 산성화 시킨다. 시료 운반 장치들이 새 시료로 충분히 씻어내도록 한다. 인산은 CO₂가 전혀 들어있지 않거나¹⁰ 아니면 바탕값 보정을 거쳐야 한다. 전기량계 적정 속도가 바탕값으로 되돌아왔을 때 최종 전기량계 계수값을 기록지에 적는다.

채워줄 때 시료의 온도 ($\pm 0.4^{\circ}\text{C}$)와 염분 (± 0.1)이 시료의 밀도를 계산하는데 필요하다.

⁹ 소량의 Na₂CO₃ 결정의 무게를 재고 옮기는 과정에서 발생할 수 있는 내재적인 문제와, 탈이온수에 들어있기 마련인 CO₂ 때문에 한 가지 용액을 농도 불확실성 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 이내로 제조하기란 불가능하다. 농도가 다른 여러 개의 용액을 사용함으로써, 보정 계수에 잔류하는 오류를 최소화시킨다.

¹⁰ 만일 해수 시료보다 산을 먼저 스트립 용기에 주입하는 경우엔 즉석에서 CO₂를 씻어낼 수 있다.

7.6 기구 세척

해수 분주 장치와 스트립 용기 시스템을 탈이온수로 철저히 세척한다. 전기량계의 셀은 먼저 아세톤으로 그 다음엔 탈이온수로 씻되 조심스럽게 압력을 가해 소결 유리 사이로 용제가 스며들도록 한다. 만일 소결 유리가 특히 더러워졌을 경우에는 왕수(*aqua regia*)로 세척하고 나서 탈이온수로 닦아낸다. 셀 마개와 전극들은 닦아서 말린다. 셀과 마개는 사용 전에 50°C 오븐에 12 시간 넣어 둔다.

백금 음극은 가끔씩 질산으로 세척해서 들러붙은 은을 제거해 주어야 하며 은 양극은 유리 섬유로 문질러 닦아 들러붙은 요오드화 은(*silver iodide*)을 제거해 주어야 한다.

8. 결과의 계산과 제시

8.1 바탕값 적정 속도 계산

바탕값 적정 속도를 계산해서 분당 계수 (counts min^{-1})로 표시한다¹¹.

$$b = \frac{N_b}{10} \quad (6)$$

식에서 $N_b = 10$ 분 동안 전기량계가 읽은 값이다.

8.2 보정 계수 계산

8.2.1 단일 루프에 기초하는 방법

알고 있는 온도와 압력 하에서 부피가 알려진 기체 루프로 주입된 $n(\text{CO}_2)$ 몰 시료를 분석해서 읽은 전기량계 계수를 가지고 보정 계수(c)를 $\text{counts}\cdot\text{mol}^{-1}$ 단위로 계산한다.

$$c = \frac{N_c - bt}{n(\text{CO}_2)} \quad (7)$$

식에서

¹¹ 수를 세도록 설정하는 것 (mode 0)이 전기량계의 가장 민감한 설정이다. 다른 설정으로 얻어 낸 결과들 예를 들어 $\mu\text{g C}$ (예: mode 2)도 식에 쓰기 위해 임의의 단위로 바꾸어 줄 수 있다.

N_c = 기체 시료에 대한 전기량계의 계수 (counts)

b = 시스템의 바탕값 (count min⁻¹)

t = 시료를 측정하는 데 걸린 시간 (min)

$n(\text{CO}_2)$ = 루프에서 주입시킨 CO₂의 몰 수 (mol)

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(T)}{V(\text{CO}_2)} \quad (8)$$

$V(T)$ 는 보정 온도 T (SOP 11, 4.4 절 참조)에서 루프의 부피; $V(\text{CO}_2)$ 는 보정 시의 온도(T), 압력 (p)에서 순수한 CO₂의 몰 부피로 아래 식을 반복 연산해서 계산한다.

$$V(\text{CO}_2) = \frac{RT}{p} \left(1 + \frac{B(\text{CO}_2, T)}{V(\text{CO}_2)} \right) \quad (9)$$

비리얼 계수 $B(\text{CO}_2, T)$ 의 값은 다음 식으로 구한다.

$$\begin{aligned} \frac{B(\text{CO}_2, T)}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = & -1636.75 + 12.0408 \left(\frac{T}{\text{K}} \right) \\ & - 3.27957 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + 3.16528 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 \end{aligned} \quad (10)$$

식에서 $265 < T/K < 320$ (값을 검사하려면 5장을 참조).

만일 두 루프에서 구한 보정 인자가 잘 일치하면 (9절 참조) 평균 보정 계수를 구하고 이하 식에서 사용한다.

8.2.2 탄산나트륨 용액 시리즈에 근거한 보정 (SOP14)

탄산나트륨 용액 시리즈를 분석해서 읽은 전기량계 계수를 가지고 보정 계수 c 를 counts·mol⁻¹ 단위로 계산한다.

$$\frac{N_s - b \cdot t - a}{V_s} = c \cdot dw + c \cdot M \quad (11)$$

식에서

N_s = Na₂CO₃ 시료에 대한 전기량계의 계수 (counts)

a = 산의 바탕값 (counts)¹²

b = 시스템의 바탕값 (count·min⁻¹)

¹² SOMMA의 경우에는 추출 셀에 산이 가해지고 측정을 시작하기 전에 CO₂를 스트립해내므로, 즉 $a = 0$ 이다.

t = Na₂CO₃ 시료를 측정하는 데 걸린 시간 (min)

V_S = Na₂CO₃ 시료의 부피¹³ (dm³)

d_w = 시료를 준비하는 데 사용한 탈이온수의 CO₂ 바탕값 (mol·dm⁻³)

M = 사용한 Na₂CO₃의 질량으로 계산한 Na₂CO₃ 시료의 명목 상의 농도 (mol·dm⁻³) (SOP 14 참조)

보정 계수 c 는 직선 식 (11)의 기울기로서 계산된다: 이에 결부된 불확실성은 기울기의 표준오차(standard error)로 주어진다 (SOP 23 참조). 절편은 탈이온수의 바탕값 d_w 를 나타낸다. 따라서 사전에 알려진 값은 보정 계수를 결정함에 별반 도움이 되지 않는다; 이의 불확실도는 표준 용액 전체를 평균해서 제시한다 ($M = 0$ mol·dm⁻³인 용액도 포함시킴).

8.3 해수 시료 측정 결과 계산

해수 시료의 총용존무기탄소는 다음 식으로 계산된다.

$$C_T' = \frac{N_S - b \cdot t - a}{c} \cdot \frac{1}{V_S \cdot \rho} \quad (12)$$

식의 여러 항들은:

C_T' = 시료의 총용존무기탄소 (mol·kg⁻¹)

N_S = 해수 시료에 대한 전기량계의 계수 (counts)

a = 산의 바탕값 (counts)

b = 시스템의 바탕값 (count·min⁻¹)

t = 해수 시료를 측정하는 데 걸린 시간 (min)

V_S = 분석 시 온도에서 해수 시료의 부피 (dm³) (SOP 12 참조). (만일 보정에 Na₂CO₃ 용액을 사용했다면 각주 18을 참조).

ρ = 해수 시료의 밀도 (g cm⁻³) (5장 참조)

원 해수 시료에 대해 가장 정확한 C_T 를 구하고자 한다면 계산에 두 가지 부차적인 보정을 해야 한다. 시료 채취 시¹⁴ 염화 수은에 의한 희석과 시료 병에서 빈 공간과의 CO₂ 교환¹⁵이다.

¹³ 식 (11)과 (12)를 비교하면 피펫 부피에서 비롯된 오류가 상쇄되어 V_S 가 두 식에서 같다고 가정하고 있다. 이는 Na₂CO₃ 용액과 해수 시료가 같은 온도로 주입됨을 가정한 것에 유의할 것.

$$C_T = 1.0002(C'_T - \Delta C_T) \quad (13)$$

식에서 ΔC_T 는 병의 빈 공간과의 교환에서 비롯된 C_T 의 변화량이다. r 이 1% 미만이면 보정값은 늘 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 보다 작다.

8.4 계산의 예¹⁶

8.4.1 바탕값 계산

$N_b = 10$ 분간 100 번 계수

$$b = 100/10$$

$$= 10 \text{ counts}\cdot\text{min}^{-1}$$

8.4.2 단일 루프에 기초한 보정 계수 계산

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$p = 101.325 \text{ kPa}$$

$$V(298.15 \text{ K}) = 1.5000 \text{ cm}^3$$

$$B(\text{CO}_2, 298.15 \text{ K}) = -123.2 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$N_c = 294033 \text{ counts /15 minutes}$$

따라서

$$V(\text{CO}_2) = 24341.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

식 (9)를 반복 연산해서 다음이 구해지고

$$n(\text{CO}_2) = 1.5/24341.6 \text{ mol}$$

$$= 61.6229 \mu\text{mol}$$

그러므로

$$c = \frac{294033 - 10 \times 15}{61.6229 \times 10^{-6}} \\ = 4.7691 \times 10^9 \text{ counts mol}^{-1}$$

¹⁴ 1.0002 란 값은 부피로 0.02%만큼 포화 염화수는 용액이 첨가되었다고 본 것임; 만약 50% 용액이 시료를 보존하기 위해 쓰였다면 최소 부피는 0.04%이다 (SOP 1 참조).

¹⁵ SOP 1 별첨의 식 (2) 참조.

¹⁶ 유효 숫자보다 저리수가 많게 값을 써 놓은 이유는 이들 계산의 컴퓨터 연산 결과를 검토하기 위함임.

8.4.3 Na_2CO_3 용액 6개로 보정 계수를 계산한 예

$b = 10 \text{ counts min}^{-1}$; $a = 40 \text{ counts}$; $V_S = 27.0000 \text{ cm}^3$;

$$M_1 = 0.0 \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_S = 1892 \text{ counts in 15 min}$$

$$M_2 = 498.8 \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_S = 66537 \text{ counts in 15 min}$$

$$M_3 = 1001.9 \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_S = 130818 \text{ counts in 15 min}$$

$$M_4 = 1500.8 \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_S = 195216 \text{ counts in 15 min}$$

$$M_5 = 2002.5 \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_S = 260068 \text{ counts in 15 min}$$

$$M_6 = 2497.1 \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_S = 323456 \text{ counts in 15 min}$$

직선회귀법을 적용해서 구해보면 (SOP 23 참조)

$$\text{기울기} = 4.76908 \times 10^9 \text{ counts} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{절편} = 67695.1 \text{ counts} \cdot \text{dm}^3$$

따라서 식 (11)에서

$$c = 4.76908 \times 10^9 \text{ counts} \cdot \text{mol}^{-1}$$

그리고

$$dw = 14.195 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

8.4.4 해수 시료 결과 계산

$S = 35.00$; $t = 25.0^\circ\text{C}$; $\rho(S, t) = 1.02334 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$;

$$V_S = 27.0000 \text{ cm}^3$$

$$a = 40 \text{ counts}; \quad b = 10 \text{ counts} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$N_S = 289874 \text{ counts in 15 minutes}$$

식 (12)에서

$$\begin{aligned} C'_T &= \frac{289874 - 10 \cdot 15 - 40}{4.76908 \times 10^9} \cdot \frac{1}{27 \cdot 1.02334} \\ &= 2197.64 \mu\text{mol kg}^{-1} \end{aligned}$$

염화 수은 첨가를 보정하면 (0.02% 포화 용액)

$$C_T = 2198.07 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

9. 정도 보증

9.1 분석의 정도 관리에 대한 일반 사항은 3장 참조

9.2 분석 정도 관리를 위한 특별 적용

아래에 서술한 여러 가지 관리 한계값들은 자료의 정확도와 정밀도를 확보하는데 필요한 것들이다. 첫번째 전 대양 CO₂ 조사에서 내걸었던 목표는: 같은 항차 안에서 정밀도 (1 SD)는 1.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이고 항차 간 (그리고 연구실 간)의 총 치우침(bias)은 4 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 였다. 이 방법에 대한 공동 연구 결과 이 목표는 달성 가능한 것으로 드러났다.

예비 결과를 즉시 계산하고 아래에 제시한 관리도를 가능한 빨리 갱신하도록 한다. 수행한 분석 절차를 꼼꼼하게 적어 넣은 기록 노트를 잘 간수하고 분석 시스템을 조정한 것에 대해서도 적어 넣도록 한다.

다음 목표들은 다양한 인자들에 대해 추천된다.

9.2.1 바탕값의 안정도와 크기

바탕값은 반드시 분당 25 계수 ($0.05 \mu\text{g C min}^{-1}$)를 넘지 않아야 하고 분당 ± 10 계수 이내로 안정해야 한다. 바탕값을 읽은 것을 속성 관리도(property control chart)로 그려본다 (SOP 22).

9.2.2 크기가 다른 두 기체 루프 결과의 일치

기체 루프로 주입시키는 CO₂의 양은 시료가 보여 줄 것으로 예상되는 범위를 포괄해야 한다. 두 루프는 0.05% 안에서 일치되는 보정 계수를 내놓아야 한다.

9.2.3 탄산나트륨 보정의 질

기울기에 대해 계산한 상대적인 표준오차는 0.05%이거나 그 이하여야 한다.

9.2.4 보정 계수의 안정도

한 쌍의 고리에서 구한 평균값 또는 Na₂CO₃ 사용시 선의 기울기는 0.1% 이내에 머무르는 안정성을 가져야 한다. 결과를 속성 관리도에 그리도록 한다 (SOP 22).

9.2.5 해수 기준물질 분석

정기적으로 (최소한 전기량계 용액을 채울 때마다 한번씩) 안정한 기준 물질¹⁷을 분석해야 한다. 결과를 속성 관리도에 그리도록 한다 (SOP 22).

9.2.6 중복 분석

시료 10개 마다 한 번 꼴로 중복 분석을 실시한다. 각 쌍에 대한 분석 결과의 차이를 범위 관리도로 그린다 (SOP 22).

10. Bibliography

- Dickson, A.G. 1992. The determination of total dissolved inorganic carbon in sea water. The first stage of a collaborative study. U.S. Department of Energy No. DOE/RL/01830T-H14.
- Huffman, Jr., E.W.D. 1977. Performance of a new automatic carbon dioxide coulometer. *Microchem. J.* **22**: 567–573.
- Johnson, K.M., King, A.E. and Sieburth, J.M. 1985. Coulometric TCO₂ analyses for marine studies; an introduction. *Mar. Chem.* **16**: 61–82.
- Johnson, K.M., Williams, P.J. leB., Brändström, L. and Sieburth, J.M. 1987. Coulometric TCO₂ analysis for marine studies: automation and calibration. *Mar.Chem.* **21**: 117–133.
- Johnson, K.M., Wills, K.D., Butler, D.B., Johnson, W.K. and Wong, C.S. 1993. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated continuous gas extraction system and coulometric detector. *Mar. Chem.* **44**: 167–187.
- UIC Inc. 1985. Instruction manual; model 5011 CO₂ coulometer.
- Wilke, R.J., Wallace, D.W.R. and Johnson, K.M. 1993. Water-based, gravimetric method for the determination of gas sample loop volume. *Anal. Chem.* **65**: 2403–2406.

¹⁷ 기준 물질은 다음 주소로 요청하면 된다: Dr. Andrw G. Dickson, Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0244, U.S.A. (fax: 1-858-822-2919; e-mail: co2crm@usc.edu).

별첨

그림 4-2는 두 개의 가스 루프를 위한 8-주입구 밸브(예, W type valves from Valco Instruments Co. Inc., P.O. Box 55803, Houston, TX 77255, U.S.A.) 연결의 올바른 방법을 그린 것이다. 여기서 밸브 로터 채널의 부피는 루프의 부피에 포함되지 않는다. 이 그림은 Valco Instruments Co. Inc. Product Bulletin 101 “GC Applications for in-line rotary valves” (1992)에서 발췌되었다.

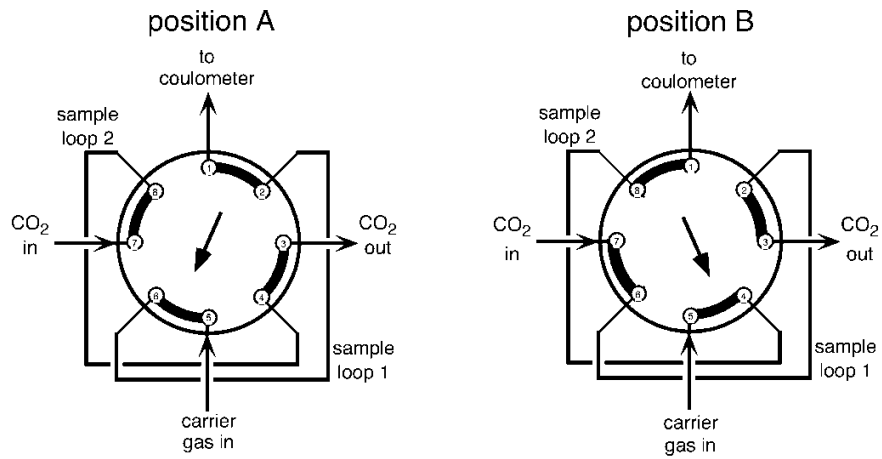


그림 4-2 가스 루프 밸브의 연결