

환경대기 중 이산화탄소 -

2026

가스크로마토그래피

(Carbon Dioxide in Ambient Air - Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법은 환경대기 중 이산화탄소 시료를 분석기기로 직접 도입하여 분석하거나 또는 용기 채취법을 이용하여 채취하고 가스크로마토그래프와 검출기로 이산화탄소의 농도를 측정해 분석하는 방법의 정확성과 통일성을 갖추는 것을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 환경대기 중에서 채취한 일정량의 시료가스를 가스크로마토그래프에 도입하여 나오는 크로마토그램의 봉우리 면적과 머무름시간으로 이산화탄소 농도를 구하는 방법이다. 여기에는 열전도도검출기 또는 그와 동등 이상의 성능을 갖는 검출기가 부착된 가스크로마토그래프를 이용한다.

1.2.2 이산화탄소 농도가 300 $\mu\text{mol/mol}$ ~1 000 $\mu\text{mol/mol}$ 인 시료에 적용한다. 방법검출 한계는 100 $\mu\text{mol/mol}$ 이하이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 수분

환경대기는 대부분 수분을 포함한다. 이산화탄소의 농도를 정확히 측정하려면 시료를 건조하여 수분의 영향을 최소화하거나, 시료의 수분 물분율을 구해 건조 기준으로 보정해야 한다. 수분은 습윤 기준 물질량 분율을 희석시켜 정확한 물질량 분율 측정을 어렵게 할 수 있다. 예를 들어 대기압에서 시료를 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 건조하면 잔류 수분은 최대 127

$\mu\text{mol/mol}$ 수준이며, 이산화탄소 농도 $420 \mu\text{mol/mol}$ 에서 이에 따른 희석 영향이 $0.05 \mu\text{mol/mol}$ 로 매우 작아 검출한계 이하이다.

2.0 용어 정의

이 시험방법에서 사용되는 용어는 ES 13000 총칙 2.9 관련 용어와 ES 13201 가스크로마토그래피 2.0 용어 정의에 따른다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석장비

환경대기 중 이산화탄소 분석은 가스크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)로 하며, 검출기는 열전도도검출기 (TCD, thermal conductivity detector) 또는 그와 동등 이상의 성능을 갖는 검출기를 사용한다.

3.1.1 본체

가스크로마토그래프의 본체 (오븐)는 분리관이 연결되어 내부 온도 조절이 가능한 구조로 되어 있어야 한다. 온도 조절 범위는 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 가능해야 한다.

3.1.2 분리관 (column)

분리관 내벽에 비극성 고정상이 결합된 분리관을 사용하며, 분리관의 길이는 분리능을 높이기 위해 충분히 길어야 한다.

3.1.3 검출기

분석검출기는 열전도도검출기 또는 그와 동등 이상의 성능을 갖는 검출기를 사용한다.

3.1.3.1 열전도도검출기 (TCD, thermal conductivity detector)

금속 필라멘트 또는 전기저항체를 검출소자로 사용한다. 금속관 안에 들어 있는 본체와 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출전기회로, 신호감쇠부 등으로 구성된다. 열전도도 측정용 필라멘트에 전류를 흘려주면 필라멘트가 가열되며, 운반

가스에 노출될 때의 열전도도와 운반가스에 의해 이동하는 시료에 노출될 때의 열전도도의 차이를 측정함으로써 시료를 검출·분석한다.

3.1.4 운반가스

운반가스 (carrier gas)는 충전물이나 시료에 대하여 비활성이고 검출기의 작동에 적합한 것을 사용한다. 일반적으로 열전도도검출기에서 순도 99.999 % 이상의 수소나 헬륨 등을 사용한다.

3.1.5 제습기

수분의 간섭을 줄이기 위해 시료가스 등에서 습기를 제거하거나 수분량을 조절해야 하며, 이를 위해 투과막식이나 전자냉각 방식 등을 이용해 수분 농도를 최소 500 $\mu\text{mol/mol}$ 이하로 낮춰야 한다. 나피온 방식의 투과막식의 경우 500 $\mu\text{mol/mol}$ 수준으로 제습이 가능하지만, 교정 가스도 유사한 수준의 수분 농도를 포함해야 하며, 시간이 지남에 따라 효율이 감소할 수 있으므로 주의가 필요하다. 제습으로 인해 교정가스와 실제 시료의 이산화탄소 농도가 차이나지 않도록 교정가스 또한 같은 제습장치를 통과하도록 권장한다. 냉각제습 방식 중 화학 트랩방식은 이산화탄소를 흡착하므로 적절하지 않다. 모든 제습기는 유량과 압력이 일정한 조건에서 사용한다.

4.0 시약 및 표준물질

4.1 표준가스 (reference gas)

분석할 때 표준이 되는 가스로서 농도와 불확도가 확인되어야 한다. 농도에 대한 인증값의 소급성을 국가표준기관이 SI 단위로 표시한 가스를 뜻한다. 표준가스는 소급성이 명시된 농도($\mu\text{mol/mol}$ 수준)의 개별 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취와 관리는 ES 13102 환경대기 시료채취방법을 따른다. 채취한 시료는 24시간 이내에 분석을 실시한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 검정곡선의 작성 및 검증

6.1.1 소급성이 명시된 농도($\mu\text{mol/mol}$ 수준)의 개별 인증표준물질을 구입해 사용한다. 정량범위 내에서 3개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성해서 얻은 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.99 이상이어야 하며 결정계수가 허용범위를 벗어나면 다시 작성한다.

6.1.2 시료분석 과정에서 검정곡선의 직선성을 검증하려면 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 환경대기 중 평균 농도(예 : $450 \mu\text{mol/mol}$) 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준가스에 대한 측정값이 검정곡선을 작성할 때의 값과 20 % 이내에서 일치해야 한다. 만약 이 범위를 넘으면 검정곡선을 다시 작성해야 한다.

6.2 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계는 시료의 전처리를 포함한 모든 시험절차를 독립적으로 거친 여러 시험바탕시료를 측정하여 구하므로 전체 시험절차에 대한 정도관리 상태를 나타낸다. 또한 방법검출한계는 방법바탕시료를 이용하여 예측된 방법검출한계 농도의 3배~5배 농도를 포함하도록 제조된 매질첨가시료를 7개 준비해 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차 (S.D.)에 3.14를 곱한 값이다.

$$\text{방법검출한계} = 3.14 \times S.D. \quad (\text{식 1})$$

정량한계는 시험항목을 측정 분석할 때 측정 가능한 검정 농도 (calibration point)와 측정 신호를 완전히 확인할 수 있는 분석 시스템의 최소 수준이다.

방법검출한계와 동일한 수행 절차로 산출되며 정량할 수 있는 최소 수준으로 정한다. 또한 정량한계는 예측된 방법검출한계 농도의 3배~5배 농도를 포함하도록 제조된 매질첨가시료를 7개 준비해 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차 (S.D.)를 10배 한 값이다.

$$\text{정량한계} = 10 \times S.D. \quad (\text{식 2})$$

6.3 정밀도

동일한 시간 동안 동일한 조건에서 n 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리의 머무름시간 (RT, retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정에서 측정 분석의 정밀도는 n 회 반복 분석의 상대표준편차 (RSD, relative standard deviation)로 구하며, 이 값은 400 $\mu\text{mol/mol}$ 의 농도 수준에서 $\pm 20\%$ 이내로 한다.

$$\text{상대표준편차 (RSD\%)} = \frac{S.D.}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, S.D. : 표준편차(standard deviation)($\mu\text{mol/mol}$)

X_m : 평균 측정값(average)($\mu\text{mol/mol}$)

6.4 정확도

측정값의 표준가스 인증값에 대한 근접도를 나타낸다. 분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는 400 $\mu\text{mol/mol}$ 에 해당하는 표준가스로 n 회 이상 반복 분석해서 표준가스 인증값에 대한 접근도를 계산한다. 정확도를 판정하는 기준은 n 회 이상 반복 측정하여 얻은 값과 표준가스 인증값의 상대오차가 $\pm 20\%$ 이내여야 한다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

$$\text{상대오차 (\%)} = \left(\frac{X_m}{X_i} - 1 \right) \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, X_i : 표준가스 인증값($\mu\text{mol/mol}$)

X_m : 평균 측정값(average)($\mu\text{mol/mol}$)

6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 방법바탕시료를 1개 측정한다. 방법바탕시료는 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하여야 한다.

6.6 내부정도관리 주기

내부정도관리를 위하여 방법검출한계, 정밀도와 정확도는 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하되, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생하면 수

시로 실시한다. 이러한 실험실에서 하는 정확도 관리 이외에 시료군이나 시료마다 매질 첨가시료 또는 내부표준물질을 이용하여 실험 과정에서 정확도를 확인할 수 있다.

7.0 분석 절차

7.1 가스크로마토그래프

7.1.1 분리관 (column)에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 분석되게 한다. 대상물질의 분리에 용이한 분리관으로 성분별로 분리하고, TCD 또는 그와 동등 이상의 성능을 갖는 검출기로 정량분석한다.

7.1.2 분리된 화합물의 머무름시간은 동일한 조건에서 해당 화합물의 표준가스의 머무름시간과 비교 분석하여 확인한다. 미리 시료 중 대상물질의 농도와 성분을 대략 확인한 후 시료와 동일한 조건에서 가스크로마토그래프를 교정하도록 소급성이 확보된 표준가스를 준비한다.

7.1.3 검출기의 포화를 방지하는 시료희석, 미세입자를 제거하는 필터, 수분응축방지의 필요성 여부를 확인해야 한다.

7.2 분석조건의 설정

7.2.1 크로마토그래프를 사용할 때는 목적성분의 봉우리가 다른 성분의 봉우리와 겹쳐서 방해받지 않는지 확인한 후 분석을 수행한다. 가스크로마토그래프의 분석조건 예를 표 1에 나타냈으며, 이는 분리관 종류나 기기조건에 따라 변경하여 사용할 수 있다.

표 1. GC/TCD를 이용한 이산화탄소 분석조건의 예

GC/TCD	
분리관	Porapak Q 80/100(2 m × 1/8" SS)
분리관 유속	20 mL/min
주입부 온도	off
오븐 온도	60 °C(1 min) → 10 °C/min(100 °C, 3 min hold)
검출기 온도	150 °C
주입 용량	0.5 mL

7.3 바탕시험

분석하기 전에 고순도 질소(99.999 % 이상) 또는 건조공기(제조 공기 또는 정제 공기) 등으로 시료분석과 동일한 조건에서 2회~3회 분석하여 가스크로마토그래프의 오염을 확인한다. 단, 건조공기를 사용할 경우 공기 주 성분별(질소 77.849%~78.317%, 산소 20.776%~21.111%, 아르곤 0.8865%~0.9799%) 농도 범위 이내의 공기를 사용한다.

7.4 검정곡선의 작성

실제 시료의 농도범위(예 : 400 $\mu\text{mol/mol}$ ~1 000 $\mu\text{mol/mol}$)에 맞게 농도별 표준가스를 구매하여 실제 시료와 동일한 조건에서 분석한다. 정량범위 내에서 환경대기 중 평균 농도(예 : 450 $\mu\text{mol/mol}$)를 포함한 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성해서 얻은 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.99 이상이어야 하며 결정계수가 허용범위를 벗어나면 다시 작성한다.

7.5 정량

이산화탄소의 검정곡선에서 실제 시료의 이산화탄소 양을 정량한다. 검정곡선의 작성과 시료의 측정은 모두 같은 분석조건에서 수행한다.

8.0 결과 보고

8.1 농도의 계산

가스크로마토그래프에서 다음의 검정곡선을 구한다.

$$y = ax + b \quad (\text{식 } 6)$$

여기서, x : 표준가스의 농도($\mu\text{mol/mol}$)

y : 표준가스의 크로마토그래프 봉우리 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 y 절편

검정곡선식에서 이산화탄소의 농도 $x_i(\mu\text{mol/mol})$ 를 다음과 같이 산출한다.

$$x_i = \frac{(y_i - b)}{a} \quad (\text{식 } 7)$$

여기서, x_i = 이산화탄소의 농도($\mu\text{mol/mol}$)

y_i = 검정곡선식에서 구한 농도 x_i 에서 크로마토그래프의 봉우리 면적

8.2 결과 표시

측정량은 수분을 제외한 건조공기 중 목적 성분 가스의 물질량 분율이며, 측정 단위는 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) 또는 nmol/mol (ppb)을 사용한다. 측정결과는 $\mu\text{mol/mol}$ 단위의 유효숫자 다섯째 자리까지 구하고 결과는 유효숫자 넷째 자리로 표시한다.

9.0 참고 자료

9.1 KS I ISO 6974-6, “천연가스 - 가스 크로마토그래피법에 의한 불확도를 포함한 조성의 정량 - 제6부: 세 개의 모세관 컬럼을 사용한 수소, 헬륨, 산소, 질소, 이산화탄소 및 C1에서 C8까지의 탄화수소들의 정량”, 한국표준협회(2024).

9.2 KS M 0127, “분석 화학 용어(크로마토그래피 부문)”, 한국표준협회(2022).

9.3 “대기환경측정망 설치·운영지침”, 환경부(2025).

9.4 국립환경과학원고시 제2025-6호 “온실가스공정시험기준 ES 13401.2 환경대기 중 이산화탄소 자동측정법-레이저흡수분광법”, 국립환경과학원(2025).

10.0 부록 “내용 없음”