

논문

다양한 내면 처리 알루미늄 실린더를 활용한 디메틸설파이드 1차 표준 가스의 장기안정도 평가(nmol mol^{-1} 수준)

Long-term Stability Assessment of Dimethyl Sulfide Primary Reference Gas Mixtures in Varying Aluminum Cylinder Treatments (at nmol mol^{-1} Levels)

강지환^{1),2)}, 김용두¹⁾, 이진홍²⁾, 이상일^{3),4),*}

¹⁾한국표준과학연구원 가스분석표준그룹, ²⁾충남대학교 환경공학과

³⁾한국표준과학연구원 화학바이오표준본부

⁴⁾과학기술연합대학원대학교 (UST) 측정과학과

Ji Hwan Kang^{1),2)}, Young Doo Kim¹⁾, Jinhong Lee²⁾, Sangil Lee^{3),4),*}

¹⁾Gas Metrology Group, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS),
267, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Republic of Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Chungnam National University,
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

³⁾Division of Chemical and Biological Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS),
267, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Republic of Korea

⁴⁾Science of Measurement, University of Science and Technology, 217, Gajeong-ro, Yuseong-gu,
Daejeon 34113, Republic of Korea

접수일 2021년 1월 26일
수정일 2021년 3월 11일
채택일 2021년 4월 1일

Received 26 January 2021
Revised 11 March 2021
Accepted 1 April 2021

*Corresponding author
Tel : +82-(0)42-868-5020
E-mail : sleee@kriss.re.kr

Abstract Dimethyl sulfide (DMS) plays an important role in atmospheric chemistry and climate change ranging from several hundred pmol mol^{-1} to several nmol mol^{-1} levels in the atmosphere. DMS is one of the essential reactive gases that are monitored to track its long-term trend in the World Meteorological Organization Global Atmospheric Watch program for better understanding of its role in the atmospheric processes. It is thus required to use accurate and stable standard gas mixtures for precise atmospheric DMS measurement. It is crucial to evaluate the long-term stability of DMS at nmol mol^{-1} levels in aluminum cylinders for developing its standard gas mixtures. In this study, DMS primary reference gas mixtures (PRMs) at both 2 nmol mol^{-1} and 7 nmol mol^{-1} levels were prepared in aluminum cylinders with different inner surface treatments. The stabilities of DMS PRMs were evaluated by tracking DMS-to-benzene ratio since benzene was known as stable in aluminum cylinders at nmol mol^{-1} levels. Results from linear regression analysis show that stabilities are different depending on cylinder inner surface treatment and mole fractions. For 2 nmol mol^{-1} , DMS PRM in aluminum cylinder with Performax (inner surface treatment) is projected to be stable at least for 10 years with a target uncertainty of 3% whereas, with Aculife and Experis surface treatment, DMS PRM is predicted to be stable for about 4 years and 3 years, respectively. For 7 nmol mol^{-1} , DMS PRMs are projected to be stable for 9~12 years in aluminum cylinders with all three special surface treatments (Performax, Aculife, and Experis) while, without the special surface treatments, the stability varies from 1.5 years to 3.5 years.

Key words: DMS, Dimethyl sulfide, Calibration standard, Primary reference gas mixture, Long-term stability

1. 서 론

휘발성 황화합물의 일종인 디메틸설파이드(DMS, dimethyl sulfide)는 해양 식물성 플랑크톤의 대사 활동을 통해 대기 중으로 배출된다(Ciglenečki and Čosović, 1996; Charlson *et al.*, 1987). 대기 중 DMS는 화학반응을 통해 황산염이 되고 이는 에어로졸을 생성하여 대기화학 및 기후변화에 중대한 역할을 한다(Shaw, 1983). 배경지역 해양에서 관측되는 DMS 농도는 수백 pmol mol^{-1} 에서 수 nmol mol^{-1} 수준으로 보고되었고(Kettle and Andreae, 2000; Gregory *et al.*, 1993), DMS는 기온과 강수량 변화로 인해 기후변화에 영향을 미칠 수 있다(Bopp *et al.*, 2003). 세계기상기구(WMO, World Meteorological Organization) 지구대기감시(GAW, Global Atmosphere Watch) 프로그램은 기후변화 및 대기물리화학 과정의 과학적 이해 증진을 위해 DMS를 포함한 ethane, propane, acetylene, isoprene, formaldehyde, monoterpenes, acetonitrile, methanol, ethanol, acetone, benzene, toluene, iso-/n-butane, iso-/n-pentane 등을 선정하여 장기간 모니터링하고 있다(WMO/GAW, 2007). 주요 반응성 가스 중 하나인 DMS의 장기변화량 모니터링을 위한 WMO GAW 관측자료 품질목표는 수 nmol mol^{-1} 수준에서 정확도 20%와 정밀도 15%로 설정했지만, 이러한 품질목표를 달성하기 위해서는 불확도 5% 미만인 DMS 1차 표준가스(PRM, primary reference gas mixture)가 요구된다.

세계기상기구는 다양한 주요 반응성 가스의 PRM 개발 및 보급을 물질량 자문위원회(CCQM, Consultative Committee on Quantity of Material) 산하 가스분석 워킹그룹(GAWG, Gas Analysis Working Group)에 요청하였다. CCQM GAWG의 정식 회원인 한국표준과학연구원 가스분석표준그룹은 WMO GAW 주요 반응성 가스 중 DMS, acetonitrile, formaldehyde의 PRM을 개발하고 있다. 한국표준과학연구원은 일반 대기 환경 수준인 $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ DMS PRM을 개발하여 CCQM 국제비교를 주관하였고(Lee *et al.*, 2016)

DMS ($\mu\text{mol mol}^{-1}$ 수준) 측정능력에 대한 국제적 동등성을 확보하여 측정표준을 보급하고 있다. 이를 바탕으로 WMO GAW가 요구하는 배경대기 수준(수 nmol mol^{-1}) DMS PRM 개발을 위한 연구를 수행했다(Kim *et al.*, 2018a, b, 2016). 배경대기 수준의 DMS PRM은 흡착 특성으로 인해 실린더 내부 표면에 흡착되거나 다른 성분과 반응할 수도 있으며 이러한 성분 특성은 실린더 내 안정도 확보에 문제가 될 수 있다(Leuenberger *et al.*, 2015; Bell *et al.*, 2012). 따라서 DMS PRM의 안정도 문제를 극복할 대안으로 실린더를 사용하지 않는 동적희석법(Kim *et al.*, 2016)과 특수 내면 처리된 실린더를 활용한 중량법(Kim *et al.*, 2018b)을 개발하였다. 이에 2017년 12월 세계기상기구와 한국표준과학연구원은 한국표준과학연구원을 DMS에 대한 WMO GAW 중앙검정연구실(Central Calibration Laboratory)로 지정하는 업무협약서를 체결하였다. 한국표준과학연구원은 전 세계 WMO GAW 측정소에 DMS에 대한 측정표준을 보급하는 역할을 수행하고 있다(WMO/GAW, 2020). WMO GAW 프로그램 측정 자료의 품질을 확보하기 위해 측정기 교정에 사용되는 DMS 1차 표준가스(PRM)의 장기안정도 확보는 매우 중요하다.

배경대기 수준 DMS 1차 표준가스(PRM)을 제조하기 위해서는 동적희석법과 중량법이 활용된다. 동적희석법은 희석 장치와 희석 가스(질소)를 이용하여 안정한 $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ DMS PRM을 희석하여 $0.3\sim 12 \text{ nmol mol}^{-1}$ 수준의 DMS PRM(상대확장불확도 2% 이하, 신뢰수준 약 95%, $k=2$)을 제조할 수 있다. 중량법의 경우 $0.5\sim 7 \text{ nmol mol}^{-1}$ 수준으로 DMS PRM(상대확장불확도 3% 이하, 신뢰수준 약 95%, $k=2$)을 실린더에 제조할 수 있다. 동적희석법의 경우 DMS PRM을 발생하여 측정기를 교정하기 때문에 PRM의 안정도는 문제되지 않는다. 하지만 중량법의 경우 실린더 내 DMS의 흡착성과 반응성 때문에 안정도를 반드시 확인하여야 한다. 중량법으로 제조된 배경대기 수준 DMS PRM과 동적희석법으로 발생된 DMS PRM을 비교하여 안정도를 평가하였을 때 상대확장

불확도 3% ($k=2$) 수준에서 2~7 nmol mol⁻¹ DMS PRM은 10개월 동안 안정하였으나, 0.5 nmol mol⁻¹ DMS PRM은 안정하지 않았다(Kim *et al.*, 2018a).

본 연구의 목적은 DMS PRM의 장기 관측을 수행하고 있는 WMO GAW 측정소에 정확하고 고품질의 DMS 측정표준 보급을 위하여 다양한 내면 처리 알루미늄 실린더에 제조된 DMS PRM의 장기안정도를 평가하는 것이다. 이를 위해 4종류의 내면 처리된 실린더(일반 알루미늄 실린더 및 3종류의 특수 내면 처리 알루미늄 실린더)에 DMS와 장기간 안정한 것으로 알려진 물질(내부 기준물질)을 함께 혼합하여(Kim *et al.*, 2018; Rhoderick *et al.*, 2013; Rhoderick, 2005) 2 nmol mol⁻¹과 7 nmol mol⁻¹의 DMS PRM을 제조하였다. 제조된 1차 표준가스별 DMS와 내부 기준물질의 피크 면적비를 약 30개월간 측정하여 장기안정도를 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시약 및 재료

2.1.1 실린더

평가에 사용된 모든 실린더는 알루미늄 재질이며 실린더 내부 표면 처리 방법(4종류)과 농도(2종류)에 따라 표 1과 같이 9종류로 분류하였다.

첫 번째 실린더 [AC]는 특수 내면(Aculife IV + III) 처리된 실린더(Air Liquide, USA)로 내부 부피 5L이다.

두 번째 실린더 [EX]는 특수 내면(Experis) 처리된 실린더(Air Products, Belgium)로 내부 부피 10L이다.

세 번째 실린더 [PF]는 특수 내면(Performax) 처리된 실린더(EffecTech, United Kingdom)로 내부 부피 10L이다.

네 번째 실린더는 내부 표면 처리되지 않은(untreated) 일반 알루미늄 실린더(Luxfer, United Kingdom)로 내부 부피 10L이며, [AL]과 [AL-PS], [AL-PL] 등으로 분류하였다.

AL 실린더는 감소한 것으로 보고된 바 흡착성으로

Table 1. Cylinder types with inner surface treatments.

Mole fraction	Abbreviation	Cylinder number	Surface treatment
2 nmol mol ⁻¹	AC	D249131	Aculife (IV + III)
	EX	D517493	Experis
	PF	D591013	Performax
7 nmol mol ⁻¹	AC	D249236	Aculife (IV + III)
	EX	D517560	Experis
	PF	D591003	Performax
	AL	D581147	Untreated
	AL-PS	D249236	Passivation
	AL-PL	D581110	Passivation

인해 제조 후 7일 내에 DMS 농도가 27% 감소했다(Kim *et al.*, 2018b). 이에 따라 흡착 손실을 줄이기 위한 방법으로 AL 실린더 내부 표면에 비슷한 농도 수준의 DMS를 활용하여 자체 내면 처리(passivation)하였다. 자체 내면 처리를 위해 AL 실린더에 DMS(7 nmol mol⁻¹)을 주입하여 일정 시간 동안 실린더 내면에 DMS가 흡착 처리되는 방법으로 AL-PS 실린더는 약 7일 동안 처리하였으며, AL-PL 실린더는 약 1년 동안 처리하였다. 내면 처리 후 실린더에 주입된 가스를 비워 진공 배기 후 다시 DMS PRM(7 nmol mol⁻¹)을 제조하였다.

특수 내면 처리된 EX, AC, PF 실린더들의 밸브(Rotarex, Luxembourg) 재질은 스테인리스스틸이며, AL 실린더의 밸브(Hamai, Japan)는 니켈 크롬으로 도금된 스테인리스스틸이다.

2.1.2 원료 시약

DMS 시약(Sigma-Aldrich, USA)의 순도 분석은 GC-FID(6890N, Agilent, USA)와 수분분석기(831 KF Coulometer, Metrohm, Swiss)와 GC-SCD(Antek 7090, PAC, USA)를 이용하였으며, 그 결과 99.9419 cmol mol⁻¹로 분석되었다. 바탕가스로는 초고순도질소 99.9999 cmol mol⁻¹(덕양, Korea)를 사용했으며, 바탕가스 주입 시에는 100 pmol mol⁻¹ 이하로 휘발성 유기물을 제거할 수 있는 정화장치(SP600-203FV, SAES Pure Gas, USA)를 통해 주입하였다.

2.1.3 분석 장비 및 기타 재료

제조된 nmol mol^{-1} 수준의 시료를 분석하기 위해 저온 농축 장비(7200, Entech Instruments Inc, USA)와 함께 불꽃이온화 검출기(GC-FID, 6890 Agilent, USA)를 사용하였다. 금속 내부 표면에 DMS 흡착 손실을 최소화하기 위해 실린더와 분석 장비의 연결은 silco-nert 처리된 압력조절기(Swagelok, USA)와 금속관(Swagelok, USA)을 사용하였다.

2.2 DMS 1차 표준가스 제조 방법

모든 시료를 ISO 6142-1 (ISO 6142-1, 2015)의 중량법을 활용하여 제조했으며 자세한 절차는 다음과 같다. 제조 전 실린더를 약 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ torr}$)까지 진공 배기하였다. 이후 에탄올과 압축공기를 이용하여 외부 표면을 깨끗하게 정리하고 온도 평형을 위해 클린룸에 하루 이상 보관하였다. 중량법을 이용한 표준가스 제조 방법은 그림 1에 나타냈으며 그 순

서는 다음과 같다. ① 진공 배기된 실린더의 질량을 측정한다. ② 제조 시스템을 이용하여 고농도 실린더의 가스 성분을 진공 배기된 실린더에 주입한다. ③ 시료가 주입된 실린더 질량을 측정한다. ④ 제조 시스템을 통하여 바탕가스를 마지막으로 주입한다. ⑤ 바탕가스가 주입된 실린더의 질량을 측정한다.

중량법 제조 시 최대용량이 26.1 kg인 전자저울(XP-26003L, Mettler-Toledo, Switzerland)을 사용하여 측정하였다. 실린더 질량 측정 시에는 환경 변화에 따른 변화량 보정을 위해 시료 실린더와 보정 실린더(시료 실린더의 부피와 재질이 동일)를 함께 측정하였으며, 실린더들의 최종 압력은 약 11 MPa 수준으로 제조되었다.

배경대기 수준의 0.5, 2, 5, 7 nmol mol^{-1} DMS를 EX 실린더에서 10개월 동안 안정도를 평가했을 때 농도가 낮아질수록 안정도는 감소했다고 보고되었다(Kim *et al.*, 2018b). 본 연구에서는 네 가지 농도 DMS

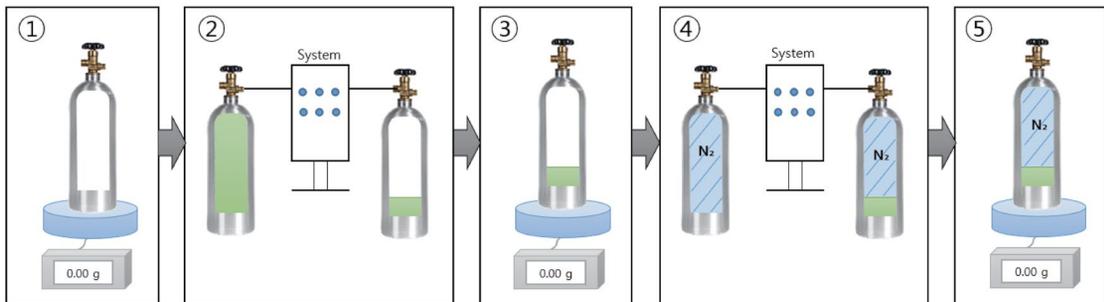


Fig. 1. Gravimetric method for preparing primary reference gas mixtures (PRMs).

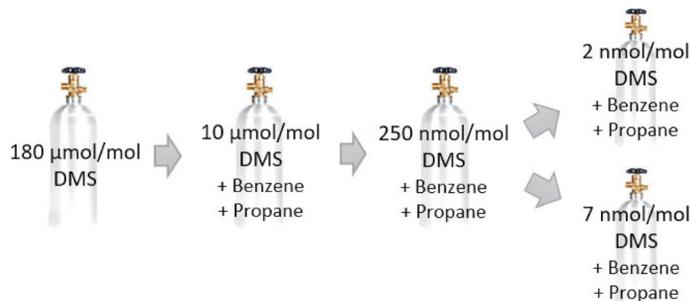


Fig. 2. Preparation of DMS PRMs (2 and 7 nmol mol^{-1}) for estimating long-term stability.

PRM 중 10개월 동안 안정하지 않은 것으로 판정된 0.5 nmol mol⁻¹ 농도를 제외한 두 가지 농도 (2 nmol mol⁻¹과 7 nmol mol⁻¹)를 선정하여 장기안정도를 평가하였다. 알루미늄 실린더 내에서 장기간 안정한 것으로 알려진 물질인 propane 또는 benzene을 내부 기준물질로 활용하여 (Rhoderick, 2005) 장기안정도가 알려지지 않은 물질(목표 물질)의 안정도를 평가할 수 있다. 이를 위해 그림 2와 같이 propane과 benzene (내부 기준물질)을 함께 실린더에 주입하여 DMS (목표 물질) 1차 표준가스를 제조하였다. 먼저 DMS 180 μmol mol⁻¹ 단일 성분을 제조하였고 중간 경우 농도 10 μmol mol⁻¹에서 내부 기준물질인 benzene과 propane을 함께 혼합하여 질소로 희석하였다. 최종 목표 농도인 2 nmol mol⁻¹과 7 nmol mol⁻¹ 제조를 위하여 250 nmol mol⁻¹을 경유하였다. EX, PE, AC 실린더는 각각 2 nmol mol⁻¹과 7 nmol mol⁻¹을 제조했으며, AL, AL-PS, AL-PL 실린더는 7 nmol mol⁻¹을 제조하였다.

2.3 장기안정도 평가를 위한 DMS

(2, 7 nmol mol⁻¹) 1차 표준가스 분석 방법

저온 농축 장비가 장착된 GC-FID를 활용하여 DMS 1차 표준가스를 분석하였다(그림 3). 분석 중 분석기(GC-FID)의 드리프트(drift)를 보정하기 위한 작업용 표준가스(R)를 시료(A, B, C)와 함께 분석하였

다(시료 분석순서: R-A-R-B-R-C-R···). 여기서 시료는 서로 다른 내면 처리된 실린더에 제조된 DMS 1차 표준가스이다(표 1). 시료 분석 조건은 표 2와 같으며 1회 분석할 때 한 시료를 6회 반복하여 약 900일 동안 분석하였다. 실린더 제조 날짜 기준으로 초기에는 약 7일 간격으로 분석했으며, 약 100일 후부터는 분석 일자를 점점 늘려 분석하였다.

2.4 DMS 장기안정도 평가방법

1차 표준가스(PRM)의 장기안정도 평가는 시료를 주기적으로 분석한 후 분석 결과에 대한 선형회귀분석을 통해 이루어진다(ISO 6142-1, 2015). 내부 기준물질(propane 또는 benzene)과 DMS의 GC-FID 피크 면적비(peak area ratio; Y축)와 시간(X축)에 대한 선형회귀분석(XLGENLINE v1_1, National Physical Laboratory, UK)을 통해 DMS PRM의 장기안정도를 평가하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

실린더별 DMS/benzene과 propane/benzene의 피크 면적비에 대한 선형회귀분석 결과는 표 3과 그림 4, 5, 6과 같다. 선형회귀분석을 통해 기울기와 절편을 각각

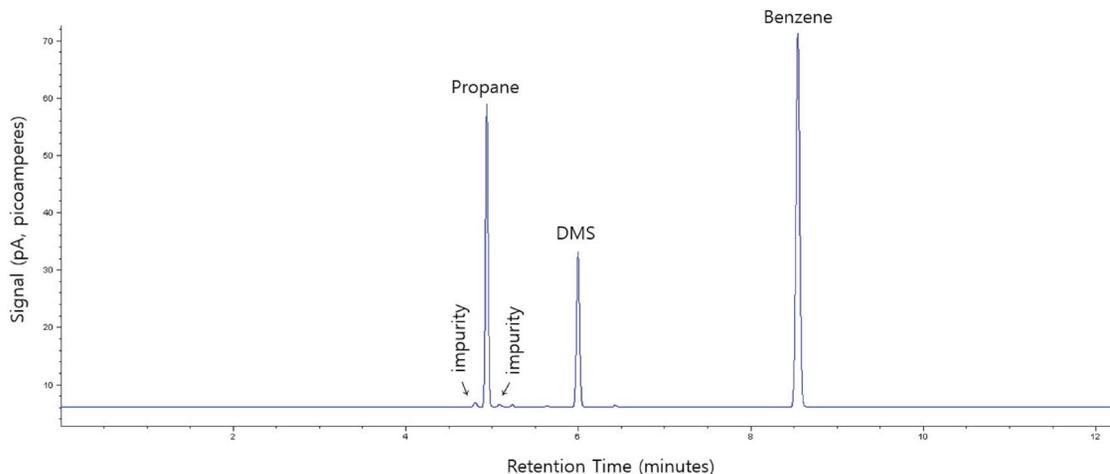


Fig. 3. A chromatogram of 7 nmol mol⁻¹ DMS PRM analyzed by GC-FID with pre-concentrator.

Table 2. Analytical conditions of GC-FID with pre-concentrator for DMS PRMs at nmol mol⁻¹.

Analytical conditions of cryogenic pre-concentrator (ENTECH 7200)										Analytical condition of GC-FID	
Trap Temp.	M1	M1 → M2	M3	M2	M2 → M3	Inject	Bake	Detector	Detector	Analytical condition of GC-FID	
Mod1	40°C	40°C					40°C	Inlet	GC-FID (Agilent, 6890)		
Mod1Bulk	40°C	40°C					40°C	Column	200°C, Split ratio (10 : 1)		
Mod2	-110°C	-110°C		-110°C	230°C	120°C	200°C	Carrier gas	DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1 μm)		
Mod2Bulk	70°C			100°C				Oven temp.	He, 2 mL/min		
Mod3			-160°C		-160°C		120°C	Detector temp.			

Flow: 90 cc/min, Sample Vol.: 700 cc

계산했으며 표 3의 변화율 (changing rate) 계산식은 식 1과 같다 (Rhoderick and Lin, 2013).

$$\text{Changing rate} = ((365 \times MF_{DMS}) \times s) / i \quad (1)$$

여기서,

Changing rate: 연간 농도 변화율 (nmol mol⁻¹ yr⁻¹)
365: (day yr⁻¹)

MF_{DMS}: 1차 표준가스의 중량법 제조 농도 (nmol mol⁻¹)

s: 선형회귀분석 결과의 기울기 (day⁻¹)

i: 선형회귀분석 결과의 절편

신뢰성 있는 측정표준 (1차 표준가스; PRM) 보급을 위한 목표 상대확장불확도를 3%로 설정하여 예상 유효기간을 산출하고 결과를 고찰했다. 내부 기준물질인 propane과 benzene의 피크 면적비에 대한 선형회귀분석 결과 (표 3) 모든 실린더 내에서 propane과 benzene PRM의 예상 유효기간 (projected shelf-life)은 최소 약 16년에서 최대 약 62년으로 매우 안정한 것으로 판단된다. 그에 비해 DMS와 benzene의 면적비에 대한 선형회귀분석 결과 DMS PRM의 예상 유효기간은 최소 약 1.5년에서 최대 약 12년으로 상대적으로 짧은 것을 알 수 있다.

실린더별 예상 유효기간 결과를 보면 EX와 AC 실린더는 2 nmol mol⁻¹ (각각 4.2년과 3.4년) DMS에 비해 7 nmol mol⁻¹ (각각 12.4년과 11.7년) DMS가 예상 유효기간이 약 3배 정도 길었다. 따라서 EX와 AC 실린더에서 DMS는 높은 농도에서 더 안정한 것으로 해석할 수 있다. 반면 PF 실린더에서는 DMS 2 nmol mol⁻¹ (51.6년)과 7 nmol mol⁻¹ (11.7년) 모두 안정한 것으로 판단된다. 일반적으로 농도가 높을수록 안정하여 예상 유효기간이 길지만, PF 실린더는 DMS의 예상 유효기간이 낮은 농도에서 약 4배 정도 더 길었다. 이는 예상하지 못했던 결과로 검증을 위한 추가적인 연구가 필요해 보인다. 한편 높은 농도인 7 nmol mol⁻¹에서 특수 내면 처리된 실린더 (EX, PE, AC) 내 DMS의 예상 유효기간 (각각 12.4년, 11.7년, 9.3년)이 일반 알루미늄 실린더 내 (AL, AL-PS, AL-PL) DMS 예상 유효기간 (각

Table 3. Summary of linear regression results.

		EX D517493	PF D591013	AC D249131	EX D517560	PF D591003	AC D249236	AL D581147	AL-PS D581110	AL-PL D417621
Propane	Mole fraction, (nmol mol ⁻¹)	2.52	2.52	2.48	7.78	7.59	7.50	7.72	7.83	7.83
	*Uncertainty (<i>k</i> = 2) (nmol mol ⁻¹)	0.08	0.08	0.07	0.23	0.23	0.22	0.23	0.23	0.24
	<i>s</i> (day ⁻¹)	2.6 × 10 ⁻⁶	-0.7 × 10 ⁻⁶	2.4 × 10 ⁻⁶	-1.0 × 10 ⁻⁶	-3.0 × 10 ⁻⁶	-1.8 × 10 ⁻⁶	-2.4 × 10 ⁻⁶	-2.0 × 10 ⁻⁶	-2.3 × 10 ⁻⁶
	Uncertainty (<i>k</i> = 2) (day ⁻¹)	9.8 × 10 ⁻⁷	5.7 × 10 ⁻⁷	4.1 × 10 ⁻⁷	4.4 × 10 ⁻⁷	5.2 × 10 ⁻⁷	3.8 × 10 ⁻⁷	2.9 × 10 ⁻⁷	2.4 × 10 ⁻⁷	1.8 × 10 ⁻⁷
	<i>i</i>	0.5624	0.5630	0.5527	0.5594	0.5606	0.5584	0.5599	0.5816	0.5820
	Uncertainty (<i>k</i> = 2)	2.0 × 10 ⁻⁴	2.3 × 10 ⁻⁴	1.7 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴	0.8 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻⁴	0.7 × 10 ⁻⁴
	Decay rate (nmol mol ⁻¹ yr ⁻¹)	0.004	-0.001	0.004	-0.005	-0.015	-0.009	-0.012	-0.010	-0.011
Projected shelf-life (yr)	17.6	62.2	18.9	45.9	15.6	25.3	19.4	23.8	20.7	
DMS	Mole fraction, (nmol mol ⁻¹)	2.31	2.32	2.28	7.15	6.97	6.89	7.09	7.19	7.19
	*Uncertainty (<i>k</i> = 2) (nmol mol ⁻¹)	0.07	0.07	0.07	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22
	<i>s</i> (day ⁻¹)	-6.7 × 10 ⁻⁶	-0.5 × 10 ⁻⁶	-8.1 × 10 ⁻⁶	1.9 × 10 ⁻⁶	-2.4 × 10 ⁻⁶	-3.0 × 10 ⁻⁶	-8.0 × 10 ⁻⁶	-8.9 × 10 ⁻⁶	-19.2 × 10 ⁻⁶
	Uncertainty (<i>k</i> = 2) (day ⁻¹)	10.3 × 10 ⁻⁷	9.5 × 10 ⁻⁷	10.9 × 10 ⁻⁷	5.1 × 10 ⁻⁷	2.7 × 10 ⁻⁷	5.2 × 10 ⁻⁷	5.0 × 10 ⁻⁷	7.3 × 10 ⁻⁷	7.9 × 10 ⁻⁷
	<i>i</i>	0.3417	0.3345	0.3355	0.3410	0.3456	0.3394	0.3403	0.3457	0.3454
	Uncertainty (<i>k</i> = 2),	3.5 × 10 ⁻⁴	2.6 × 10 ⁻⁴	4.3 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻⁴	7.4 × 10 ⁻⁴	1.9 × 10 ⁻⁴	1.9 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻⁴
	Decay rate (nmol mol ⁻¹ yr ⁻¹)	-0.016	-0.001	-0.020	0.014	-0.018	-0.022	-0.061	-0.067	-0.146
Projected shelf-life (yr)	4.2	51.6	3.4	12.4	11.7	9.3	3.5	3.2	1.5	

*Uncertainties are the final target uncertainties of PRMs for their dissemination, which are 3% as of relative uncertainties.

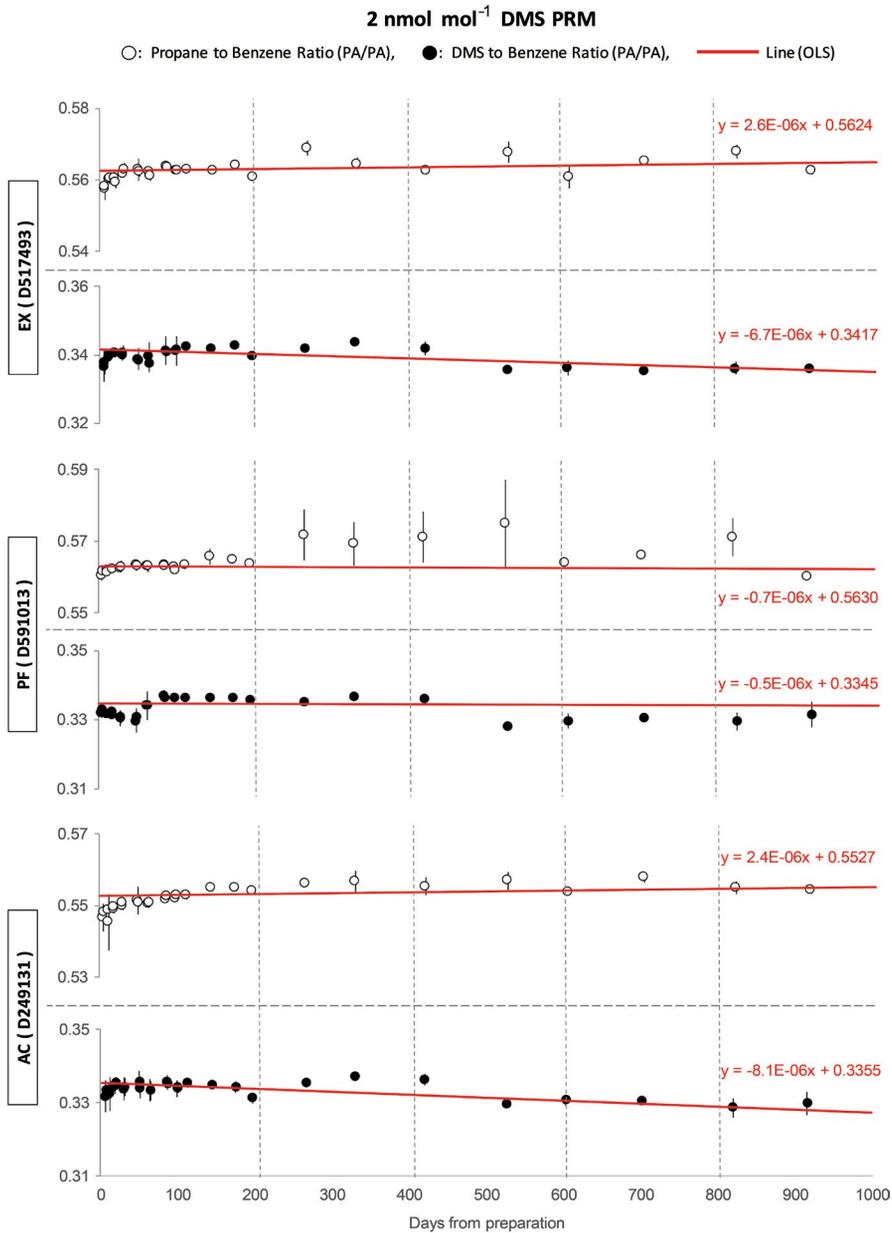


Fig. 4. Long-term stability of 2 nmol mol⁻¹ DMS PRM. Error bars represent expanded uncertainty ($k=2$) of DMS-to-Benzene ratios.

각 3.5년, 3.2년, 1.5년)보다 약 3배 이상 길었다. 이것은 일반 알루미늄 실린더보다 특수 내면 처리된 실린더에서 DMS의 장기안정도가 더 뛰어나다고 해석할 수 있다.

3.1 DMS (2 nmol mol⁻¹) EX, PF, AC 실린더 장기안정도 평가 결과

2 nmol mol⁻¹ 농도 수준 시료들은 915일 동안 28회 분석되었으며 잔여 압력은 약 5.2~7.9 MPa이다. 그림

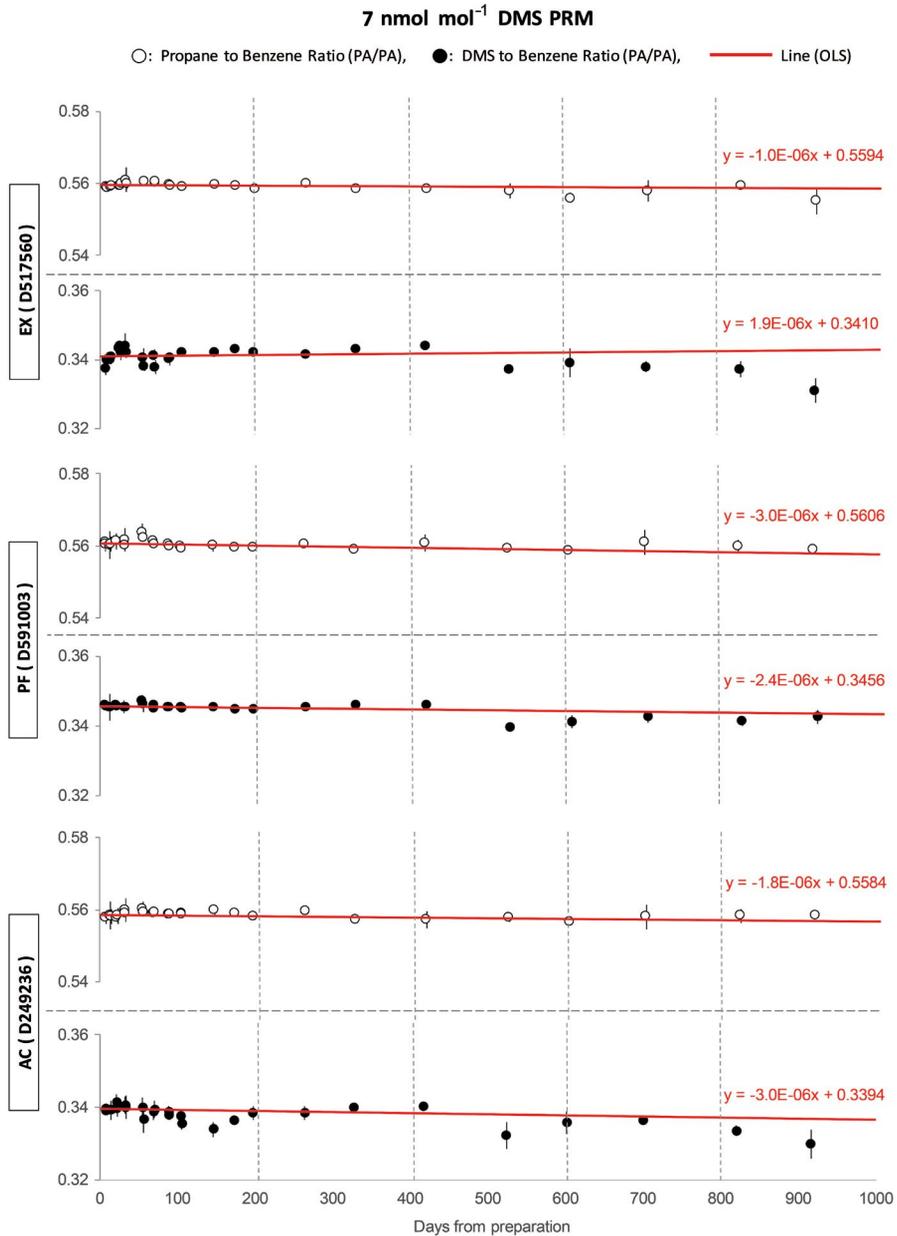


Fig. 5. Long-term stability of the 7 nmol mol⁻¹ DMS PRM. Error bars represent expanded uncertainty ($k=2$) of DMS-to-Benzene ratios.

에서 [Line (OLS)]는 선형회귀분석 결과로부터 기울기와 절편을 이용하여 추세선으로 나타냈다. DMS/benzene 분석 결과의 불확도는 측정학 지침합동위원

회의 지침 (JCGM, Joint Committee for Guides in Metrology) (JCGM 100, 2008)에 따라서 식 2와 같이 계산하였다.

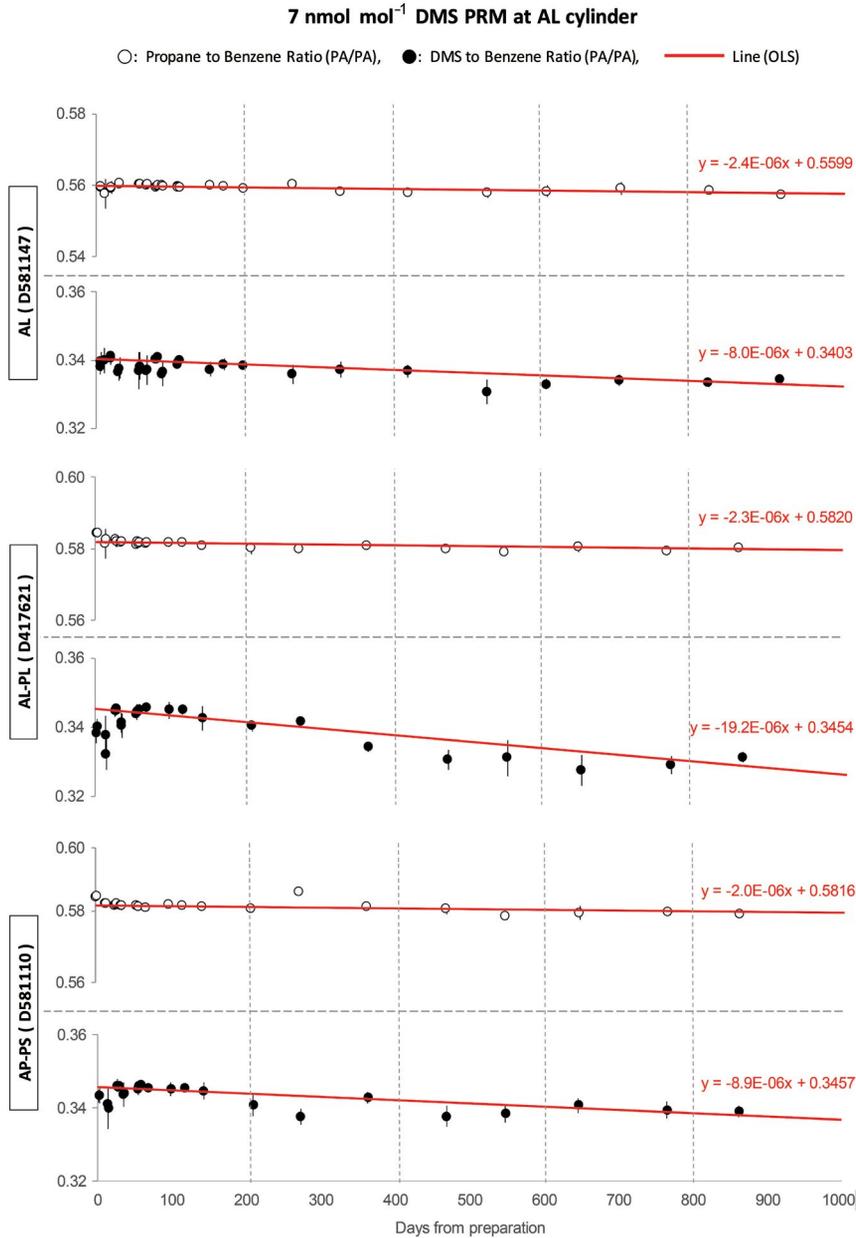


Fig. 6. Long-term stability of the 7 nmol mol⁻¹ DMS PRM at AL cylinder. Error bars represent expanded uncertainty ($k=2$) of DMS-to-Benzene ratios.

$$u(x_{anal.}) = \sqrt{u^2(x_{anal. \text{ repeatability}}) + u^2(x_{anal. \text{ drift}})} \quad (2)$$

여기서 반복성 표준불확도 ($u(x_{anal. \text{ repeatability}})$)와 분석

기 드리프트 표준불확도 ($u(x_{anal. \text{ drift}})$)를 합성하여 분석 표준불확도 ($u(x_{anal.})$)를 계산했다. 분석 반복성 표준불확도는 반복 분석한 6회 결과 중 첫 번째 결과를 제외한 나머지 5회 분석 결과를 평가에 사용하였다. 5

회 분석 결과에서 각 DMS/Benzene 면적비의 표준편차를 \sqrt{n} (n =분석 횟수)으로 나누어 표준불확도를 계산했다. 분석기 드리프트 표준불확도는 R_1 -A- R_2 분석 형태에서 작업용 표준가스(R)를 이용하여 R_1 과 R_2 의 피크 면적 변화량을 $\sqrt{3}$ 으로 나누어 직사각형 분포로 가정하고 계산했다.

선형회귀분석의 추세선으로부터 Benzene 대비 DMS의 안정도를 평가한 결과 실린더마다 다른 변화량을 보였다(4년 뒤: EX -2.8% 감소, PF -0.2% 감소, AC -3.5% 감소). DMS의 목표 상대확장불확도가 3%일 때 4년 동안 EX와 PF 실린더 내 DMS의 변화량은 3% 이하로 목표 불확도 이내에서 안정도를 확인할 수 있다. 하지만 AC 실린더는 목표 상대확장불확도인 3%를 초과하여 감소하였기에 DMS 측정표준 보급을 위해서는 유효기간 3년 이내로 보급이 가능할 것으로 판단된다.

3.2 DMS (7 nmol mol^{-1}) EX, PF, AC 실린더 장기안정도 평가 결과

7 nmol mol^{-1} 실린더들은 916일 동안 28회 분석됐으며, 잔여 압력은 5.5~7.6 MPa이다. EX, AC, PF 실린더들의 선형회귀분석 결과 7 nmol mol^{-1} DMS의 목표 상대확장불확도가 3%일 때 9~12년 동안 안정도가 유지되는 것으로 나타났다. 2 nmol mol^{-1} EX, PF, AC 실린더들(4년 뒤: EX -2.8% 감소, PF -0.2% 감소, AC -3.5% 감소)의 4년 결과와 비교해 볼 때 DMS는 7 nmol mol^{-1} (4년 뒤: EX 0.8% 증가, PF -1.0% 감소, AC -1.3% 감소)에서 더 안정도가 있었다. 이러한 결과는 DMS는 7 nmol mol^{-1} 이상의 농도에서 안정도가 더 있다는 것으로 이보다 낮은 2 nmol mol^{-1} 농도에서는 실린더의 유효기간을 3~4년 미만으로 짧게 설정해야 할 것으로 생각된다.

3.3 DMS (7 nmol mol^{-1}) AL 실린더들의 장기안정도 평가 결과

7 nmol mol^{-1} AL 실린더들은 915일 동안 31회 분석되었고 잔여 압력은 6.3~7 MPa이다. 분석 결과 4년 뒤

모든 AL 실린더들은 목표 상대확장불확도 3% 범위를 벗어났다(4년 뒤: AL -3.4% 감소, AL-PS -3.7% 감소, AL-PL -8.1% 감소).

실린더 표면에 DMS를 7일 동안 흡착시킨 AL-PS 결과와 1년간 길게 흡착시킨 AL-PL의 결과를 비교해 볼 때 일반 알루미늄 실린더 DMS의 흡착 효과는 보기 힘들다는 결론을 내릴 수 있다. 특히 실린더마다 감소율이 크게 달랐으며 이는 일반 알루미늄 실린더들의 생산 날짜에 따라 흡착되는 양이 다르기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. AL (D581147)과 AL-PS (D581110)는 같은 시기에 구입했지만, AL-PL (D417621)은 그렇지 않기 때문이다. 종합적으로 DMS 7 nmol mol^{-1} 일반 알루미늄 실린더는 측정표준 보급을 위한 목표 상대확장불확도가 3%일 때 약 1.5년에서 3.5년 동안 안정하였다. 따라서 AL 실린더는 DMS 내면 처리 효과(passivation)가 없었으며, 실린더마다 흡착되는 양이 다르기 때문에 전 세계 WMO GAW 측정소에 DMS 측정표준을 보급하기 위한 용도에는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 다양한 내면 처리 알루미늄 실린더를 활용한 DMS 1차 표준 가스(PRM)의 장기안정도 평가를 30개월 동안 진행하였다. DMS PRM의 안정도를 확인하기 위해 장기간 안정한 것으로 알려진 propane과 benzene을 내부 기준물질을 활용하여 평가하였다. 안정한 Benzene을 Propane과 비교(목표 상대확장불확도 3%)하였을 때 모든 알루미늄 실린더에서 15년에서 62년 동안 안정될 것으로 예상된다. 반면 DMS의 안정도는 실린더 내면 처리 방법과 농도 수준별로 차이를 보였다. 선형회귀분석 결과에 의하면 특수 내면 처리 실린더(EX, PF, AC)의 경우 2 nmol mol^{-1} DMS는 PF, EX 실린더에서 4년, AC 실린더에서 3년 동안 상대확장불확도 3% 수준에서 안정될 것으로 예상된다. 특수 내면 처리된 실린더(EX, PF, AC)의 7 nmol mol^{-1}

DMS는 최소 9년 동안 상대확장불확도 3% 수준에서 안정될 것으로 예상된다. 하지만 AL, AL-PS, AL-PS 실린더들 내 7 nmol mol⁻¹ DMS의 변화량이 실린더마다 다르게 평가되었으며 1.5년 내에서 목표 상대확장불확도 3%를 벗어났기 때문에 측정표준을 보급하기 위한 실린더로는 부적합하다.

본 연구 결과는 다양한 내면 처리된 알루미늄 실린더들에 대한 배경대기 수준(10 nmol mol⁻¹ 미만) DMS PRM의 예상 유효기간 결정에 활용될 수 있다. 또한 WMO GAW 프로그램의 품질 요구 사항을 충족하는 DMS 측정표준 확립 연구 및 보급에 유용한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 한국표준과학연구원의 화학·방사선 측정표준 확립(2020-GP2020-0003) 재원으로 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- Bell, T.G., Malin, G., Lee, G.A., Stefels, J., Archer, S., Steinke, M., Matrai, P. (2012) Global oceanic DMS data inter-comparability, *Biogeochemistry*, 110, 147-161. <https://doi.org/10.1007/s10533-011-9662-3>
- Bopp, L., Aumont, O., Belviso, S., Monfray, P. (2003) Potential impact of climate change on marine dimethyl sulfide emissions, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 55(1), 11-22. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v55i1.16359>
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., Warren, S.G. (1987) Oceanic Phytoplankton, Atmospheric Sulfur, Cloud Albedo and Climate, *Nature*, 326, 655-661. <https://doi.org/10.1038/326655a0>
- Ciglonečki, I., Čosović, B. (1996) Electrochemical study of sulfur species in seawater and marine phytoplankton cultures, *Marine Chemistry*, 52(1), 87-97. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00080-1](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00080-1)
- Gregory, G.L., Warren, L.S., Davis, D.D., Andreae, M.O., Bandy, A.R., Ferek, R.J., Johnson, J.E., Saltzman, E.S., Cooper, D.J. (1993) An intercomparison of instrumentation for tropospheric measurements of dimethyl sulfide: Aircraft results for concentrations at the parts-per-trillion level, *Journal of Geophysical Research*, 98(D12), 23373-23388. <https://doi.org/10.1029/93JD00688>
- International Organization for Standardization (ISO 6142-1) (2015) Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures. http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=59631 (accessed on Nov. 25, 2020).
- Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM 100) (2008) JCGM 100:2008-Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement. https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (accessed on Nov. 25, 2020).
- Kettle, A.J., Andreae, M.O. (2000) Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data sets and flux models, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D22), 26793-26808. <https://doi.org/10.1029/2000JD900252>
- Kim, M.E., Kim, Y.D., Kang, J.H., Heo, G.S., Lee, D.S., Lee, S. (2016) Development of traceable precision dynamic dilution method to generate dimethyl sulphide gas mixtures at sub-nanomole per mole levels for ambient measurement, *Talanta*, 150, 516-524. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.063>
- Kim, M.E., Kang, J.H., Kim, Y.D., Lee, D.S., Lee, S. (2018a) Long-Term Stability Evaluation of 0.5-7.0 nmol/mol Dimethyl Sulfide Primary Standard Gas Mixtures by Comparison with Traceable Dynamically Diluted Gas Mixtures, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 39(3), 305-312. <https://doi.org/10.1002/bkcs.11385>
- Kim, M.E., Kang, J.H., Kim, Y.D., Lee, D.S., Lee, S. (2018b) Development of accurate dimethyl sulphide primary standard gas mixtures at low nanomole per mole levels in high-pressure aluminium cylinders for ambient measurements, *Metrologia*, 55(2), 158-166. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa583>
- Lee, S., Heo, G.S., Kim, Y.D., Oh, S.H., Han, Q., Wu, H., Konopelko, L.A., Kustikov, Y.A., Kolobova, A.V., Efremova, O.V., Pankratov, V.V., Pavlov, M.V., Culleton, L.P., Brown, A., Brookes, C., Li, J., Ziel, P.R., Veen, A.M.H. (2016) International key comparison CCQM-K94 (10 μmol/mol Dimethyl sulfide in nitrogen), *Metrologia*, 53(1A). <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1A/08002>
- Leuenerberger, M.C., Schibig, M.F., Nyfeler, P. (2015) Gas adsorption and desorption effects on cylinders and their

- importance for long-term gas records, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(12), 5289-5299. <https://doi.org/10.5194/amt-8-5289-2015>
- Rhoderick, G.C. (2005) Long-term stability of hydrocarbons in NIST gas standard reference material, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 98-106. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3381-3>
- Rhoderick, G.C., Lin, J. (2013) Stability assessment of gas mixtures containing monoterpenes in varying cylinder materials and treatments, *Analytical Chemistry*, 85(9), 4675-4685. <https://doi.org/10.1021/ac400324v>
- Shaw, G.E. (1983) Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle, *Climatic Change*, 5(3), 297-303. <https://doi.org/10.1007/BF02423524>
- World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2007) A WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-Term Measurements of Volatile Organic Compounds, GAW Report No. 171, Geneva, Switzerland. https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=9346 (accessed on Nov. 25, 2020).
- World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2020) WMO/GAW Central Facilities. <https://community.wmo.int/activity-areas/gaw/research-infrastructure/qaqc/central-facilities> (accessed on Dec. 17, 2020).

Authors Information

- 강지환 (한국표준과학연구원 화학바이오표준본부 가스분석표준 그룹 기술원)
- 김용두 (한국표준과학연구원 화학바이오표준본부 가스분석표준 그룹 책임기술원)
- 이진홍 (충남대학교 환경공학과 교수)
- 이상일 (한국표준과학연구원 화학바이오표준본부 본부장)