

논문

기상청 WMO/GAW 세계표준센터(WCC-SF₆) 비교실험 활동을 통한 육불화황 관측 정확도 향상 연구

Inter-comparison Activities of the WMO/GAW World Calibration Centre for SF₆: A Strategy for the High Precision Atmospheric Measurements

이해영*, 이정순¹⁾, Brad Hall²⁾, Ed Dlugokencky²⁾, 김수민, 김연희

기상청/국립기상과학원 미래기반연구부,

¹⁾한국표준과학연구원 안전측정연구소 온실가스표준팀,

²⁾미국해양대기청, 지구감시부

접수일 2021년 4월 1일
수정일 2021년 5월 13일
채택일 2021년 5월 26일

Received 1 April 2021
Revised 13 May 2021
Accepted 26 May 2021

*Corresponding author
Tel : +82-(0)64-780-6633
E-mail : leehy80@korea.kr

Haeyoung Lee*, Jeongsoon Lee¹⁾, Brad Hall²⁾, Ed Dlugokencky²⁾,
Sumin Kim, Yeon-Hee Kim

Innovative Meteorological Research Department, Korea Meteorological Administration/
National Institute of Meteorological Sciences, Jeju, Republic of Korea

¹⁾Korea Research Institute of Standard and Science, Daejeon, Republic of Korea

²⁾Global Monitoring Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, Colorado, USA

Abstract Under the World Meteorological Organization (WMO)/Global Atmosphere Watch (GAW) Programme, there are central facilities for quality control and quality assurance. Among them, World Calibration Centres organize inter-comparisons for scale traceability, a necessary step to meet the compatibility goal of ± 0.02 ppt (extended goal: ± 0.05 ppt) within the GAW network. Korea Meteorological Administration (KMA)/National Institute of Meteorological Sciences (NIMS) has been the World Calibration Centre for SF₆ (WCC-SF₆) from 2012 and has organized inter-comparison experiments using WCC's travelling cylinders (with measurement uncertainty of 0.01~0.02 ppt). Here we present our system and analysis methods for those cylinders. The 1st SF₆ inter-comparison experiment (SICE) was conducted from 2016 to 2017 with 11 labs from 7 countries. Laboratories that calibrated the circulated cylinders on the same scale with WCC-SF₆ (WMO-X2014) meet the extended compatibility goal for the high or low levels cylinders, and 75% of laboratories among them meet the compatibility goal for both levels. When laboratories calibrated the cylinders with their own standard scales, differences between WCC-SF₆ and laboratories increased to 2.3% depending on their scales. This suggested the importance all labs adopting a single standard scale for long-term measurements and in the same network. Through inter-comparison experiments conducted with the Central Calibration Laboratory (CCL) on the same scale, drift and non-linear instrument characteristic affected the analysis results. When instrument drift corrections were applied, the differences from the CCL decreased from [(-0.25) to 0.43 ppt] to [(-0.07) to 0.02 ppt]. Non-linear analyzers underestimate high level SF₆, e.g., by 8% at 20 ppt (even after instrument drift correction), so that a calibration strategy with a minimum of two standards (bracketing the expected range of observations) is necessary for accurate measurements.

Key words: SF₆, Greenhouse Gas, Measurement, Calibration, WMO/GAW

1. 서론

육불화황(SF₆, Sulfur Hexafluoride)은 주로 전기절연체 등(Niemeyer and Chu, 1992)에서 배출되며 적은 양이지만 마그네슘과 알루미늄 산업, 반도체 산업에서도 배출되어 대부분 산업에서 기원한다(Maiss and Brenninkmeijer, 1998). 한번 대기 중으로 배출되면 대류권에는 소멸기작이 거의 없고 중간권에서 처음으로 분해가 시작되기 때문에 대류권에서의 SF₆ 체류시간(lifetime)은 약 850년으로(580년~1400년의 불확도) 대기 중 SF₆ 농도는 누적되어 증가한다(Ray *et al.*, 2017). 대기 중 긴 체류시간으로 인해 100년을 기준으로 온난화지수(Global Warming Potential, GWP)를 고려할 때 이산화탄소(CO₂) 대비 약 22,500배 강력한 온실효과를 갖는다(Myhre *et al.*, 2013). 또한 반응성이 적고 물에 녹지 않기 때문에 공기궤의 추적자(tracer)로 활용이 가능하다. 따라서 SF₆를 정확히 관측한다면, 온실효과에 대한 기여도를 파악할 수 있고 국외 장거리 이동된 공기궤를 파악하는 등 연구에 활용이 가능하다.

대기 중 N₂O와 SF₆는 주로 가스크로마토그래프-전

자포획검출기(GC-μECD)를 이용하여 측정이 가능하나, 전자포획검출기의 경우 비선형성이 강하다고 알려져 있고, SF₆가 대기 중 극미량으로 존재하고 있기 때문에 정확한 정량 측정이 쉽지 않다(Lee *et al.*, 2020a; Lee *et al.*, 2020b).

세계기상기구(WMO, World Meteorological Organization)의 지구대기감시 프로그램(GAW, Global Atmosphere Watch Programme) 내에는 전 세계 약 54개의 관측소에서 SF₆을 관측하고 있다(gawosis.meteoswiss.ch/GAWSIS; last access: March, 2021). 이 관측소들이 생산하는 관측값들로 전 지구 온실가스 연평균 농도를 산정하기 때문에, 고품질 자료가 생산되어야 한다. 따라서 WMO/GAW 프로그램은 관측소들이 생산하는 자료들의 품질보증체계를 위한 중앙기구를 두고 각 관측소의 기술적 지원을 하고 있다(그림 1).

이 중앙기구들 중 중앙교정실험실(CCL)은 1차 표준 척도(primary standard scale)를 유지관리 하는 기관이다. 여기서 척도란, 공식적 합의를 통해 정해진 기준값(JCGM, 2012)으로 WMO/GAW는 현재 WMO-X2014 척도를 사용한다. CCL은 이 척도를 유지하고 전 세계 관측소에 전파(propagation)하기 위해 3차 표

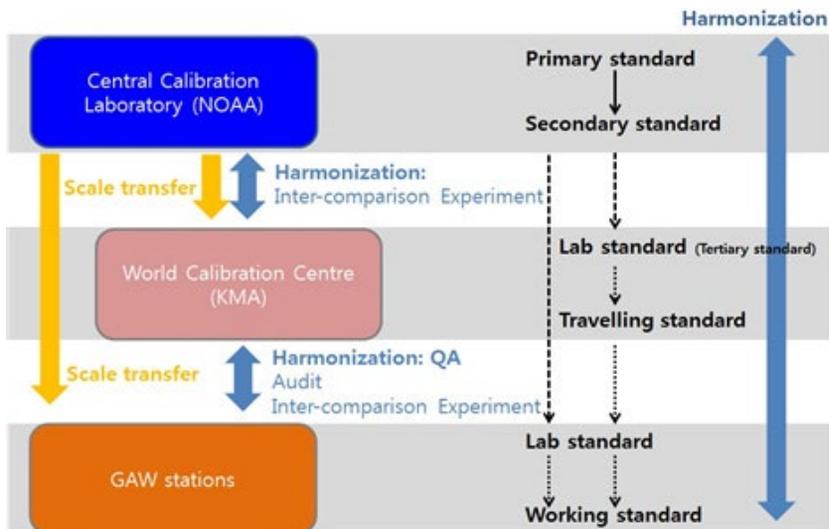


Fig. 1. SF₆ traceability chain in WMO/GAW Programme (reference: WMO/GAW, 2018).

준(tertiary standard)까지 생산한다. 이 3차 표준은 각 관측소에서 직접 사용하거나 혹은 세계표준센터(WCC, World Calibration Centre)를 통해 사용이 가능하다(그림 1). WCC는 CCL과 척도를 동일하게 유지하고, 전 세계 관측소들의 가교 역할을 이행한다. 주로 각 관측소들이 1) CCL과 이어지는 척도를 사용하여 값을 산정하도록 하고, 2) 만일 CCL의 척도를 사용하지 않을 경우 그 차이값을 보고할 수 있도록 돕는다. 3) 또한 각 관측소에서 SF₆를 잘 관측할 수 있도록 관측소에 따른 적합한 검교정 방법을 교육하는 등 기술적 지원을 한다(WMO/GAW, 2020; WMO/GAW, 2017).

현재 SF₆의 CCL은 미국해양대기청(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서, WCC는 한국 기상청에서 운영 중이다.

WCC의 역할 중 하나인 비교실험(Inter-comparison experiment)은 전 세계의 관측소의 자료의 품질을 관리할 수 있도록 지원하는 활동으로, 관측정확도를 검증하기 위한 가장 대표적인 방법이다. 그간 WMO에서는 비교실험을 주기적으로 또한 항목별로 꾸준히 진행하여 왔으며, 실시간 관측자료와 플라스크 관측자료의 비교 또한 자료의 품질관리를 위한 필요성 중 하나로 논의된 바 있다(WMO/GAW, 2020; Masarie, 2001).

비교실험 시 차이를 판단하는 기준을 호환성 범위(Compatibility goal)라고 정의하며, 자료 간의 유사성을 판단하는 데 사용된다. 호환성이란, 분석 결과 차이값을 수용할 수 있는 허용범위를 말하며, 표준분석 불확도의 2배보다 낮은 값으로 정의한다(JCGM, 2012). SF₆의 경우 WMO/GAW에서 권장하는 호환성 범위는 ± 0.02 ppt, 확장 호환성 범위는 ± 0.05 ppt이다(WMO, 2020).

기상청 WCC-SF₆는 2013년부터 두 가지 형태의 비교실험을 이행해 왔다. 첫 번째, 국제순차순환비교실험으로 전 세계 육불화황 분석 실험실(관측소)를 대상으로 진행한다. 다른 하나는 CCL과의 비교실험으로 2년에 한 번씩 비교하여 검교정 기법을 검증한다. 본 논문에서는 비교실험의 방법 및 내용 소개를 통해 SF₆뿐만 아니라 다른 온실가스에도 적용될 수 있는 정

확한 측정을 위한 기본 항목을 제시함으로써 국내 연구진의 실시간 온실가스 관측기법에 도움을 주고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 운용표준가스의 준비

2.1.1 WCC-SF₆ 공기포집 시스템

WCC가 비교실험을 주관 하기 위해서는 운용표준가스(Traveling Standard)가 필요하다. 이들은 CCL에서 배포한 3차 표준가스를 기준하여 생산되기 때문에 4차 표준가스에 해당한다(그림 1). WCC의 표준가스는 일반 대기를 실린더에 포집 및 압축하고, CCL에서 배포한 3차 표준가스로 인증하여 생산된다. 인증하는 방법은 WMO/GAW 보고서(WMO/GAW, 2018)에 상세히 기술하였다.

공기포집시스템은 안면도 기후변화감시소(126.32°E, 36.53°N)에 위치하고 있으며, 40 m 타워에서 공기를 흡입하여 Mg(ClO₄)₂로 채워진 2단계의 제습 트랩을 거친 건조공기를 29.5 L의 알루미늄 실린더에 1470 psi 까지 고압으로 압축하였다(그림 2). 알루미늄 가스 실린더(Luxfer, UK)는 스테인레스 스틸 밸브(YRC-2820 K26, Youngdo IND. CO., Ltd)를 사용하였으며, 이 실린더들은 5년에 한 번씩 안전성 테스트를 통해 안전성을 확보·유지하고 있다. 가스포집장치에 사용되는 컴프레서는 RIX사의 SA-3E 모델을 사용하였고, 실린더의 내부 압력이 1500 psi 이상이면, 자동으로 밸브의 방향이 전환되어 공기가 배출(vent)되도록 하였다.

기기 보정용 표준가스는 대부분 고농도를 포집하여 고순도 에어(Pure air, O₂, N₂, Ar 혼합가스)로 희석시키거나 혹은 낮은 농도를 포집하여 고농도의 SF₆를 주입하여 농도를 생산하는 부피환산방법(volumetric method)을 이용한다. 그러나 WCC-SF₆에서는 매질(matrix)이 대기조성과 비슷하도록 낮은 농도(7~9 ppt)와 높은 농도(9~11 ppt)의 공기를 포집하여 SF₆ 농도를 측정 후, 이를 비교실험용 인증 표준가스로 이

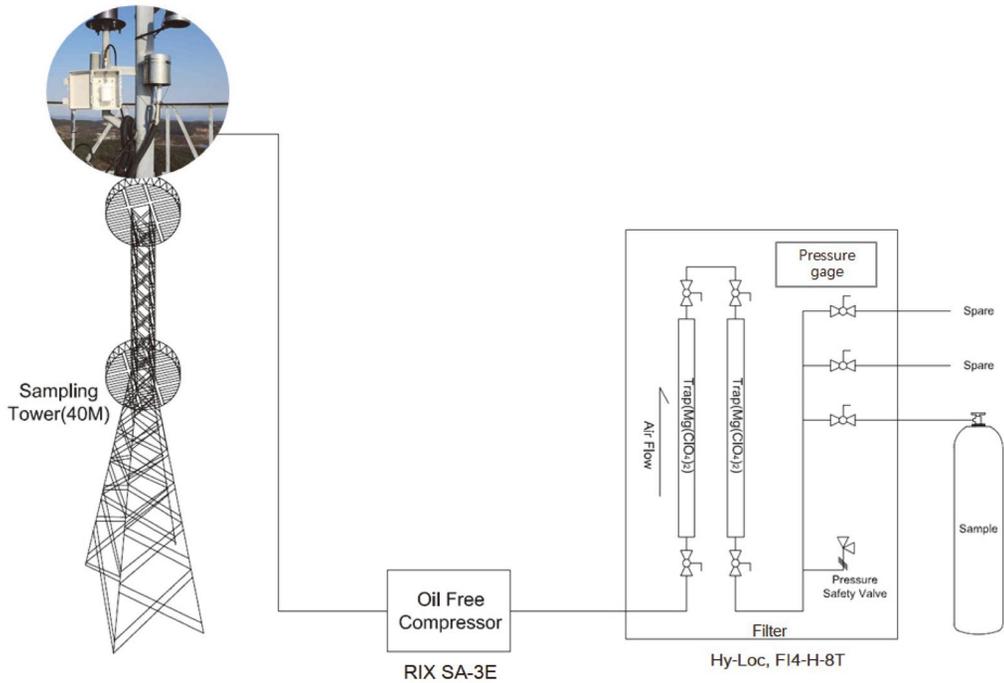


Fig. 2. The air sampling system installed at Anmyeondo GAW station. The intake included a stainless steel filter and was linked from the top of the tower to the laboratory with decarbon tubing (Nitta Moore 1300-10). The compressor is a RIX SA-3E, and the drying trap is filled with Mg(ClO₄)₂.

용하였다. 포집된 공기는 CCL에서 유지하고 배포한 3차 표준가스(현재 WMO-X2014 척도)를 이용하여 2.2에서 서술한 시스템으로 값을 재산정하였다.

2. 1. 2 WCC-SF₆ 분석 시스템

기상청에서 운영하는 WCC의 SF₆ 분석 시스템은 전처리 장치(Pre-concentrator)와 GC-μECD (Agilent 7890A)를 사용하여 WMO 척도의 표준가스로 그 값을 산정하였다.

전처리 장치는 흡착제의 종류에 따라 흡착온도가 다르지만, O₂, N₂, CO₂, Kr 등 매질성분 피크의 꼬리끼기(tailing) 현상으로 인해 SF₆의 피크 분리를 방해할 수 있는 물질을 흡착하기 때문에 전처리 장치의 사용 시 SF₆ 분석 정밀도가 0.5%에 이른다(Miller *et al.*, 2008; Maiss *et al.*, 1996; O’Doherty *et al.*, 1993). 기상청 WCC-SF₆에서 사용하는 흡착제는 Carboxen-1000으로 -50°C 이하에서 운용되며, O₂ 피크의 늘어짐은 확인

되지 않았다(Lim *et al.*, 2017).

또한 GC-μECD의 샘플링 밸브를 총 6방 이상으로 사용하여 Back Flushing method (BF)를 적용하였다(그림 3). 보통 전통적인 분석법은 원하는 피크(타겟물질, e.g. SF₆)가 검출되고 난 뒤 GC 내부의 오븐 온도를 증가시켜 이후 검출되는 가스 종을 증발시킨다. 그러나 이를 위해 오븐 온도를 올리는 시간과 다음 시료를 얻기 위해 다시 분석온도를 낮추는 시간이 전체 분석 시간의 50% 이상을 차지하게 되어(Lee *et al.*, 2020a) 일반적으로 SF₆ 시료 하나당 40~60분이 소요된다. 이 경우 GC의 표류오차가 또한 발생하므로 같은 시료를 분석하더라도 재현성이 낮아지고 정밀도가 1~2%로 나타난다(Hall *et al.*, 2011). 이에 반해 BF 기법은 CCL에서도 사용하는 방법으로, 주 컬럼(main-column)에서 타겟물질을 얻은 뒤 남은 가스 종들은 밸브의 포지션을 변경하여 후단 컬럼(post-column)으로 보내 분석시스템 밖으로 내보낸다. BF 기법으로 사용 시 정밀

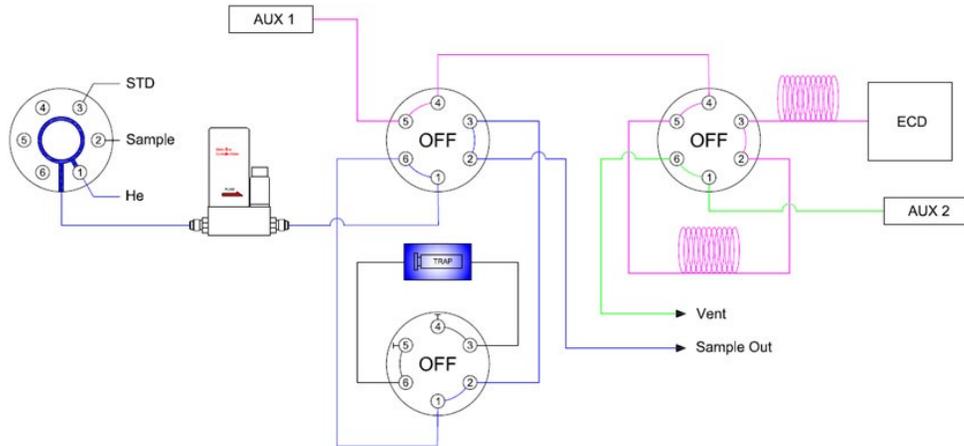


Fig. 3. Schematic diagram of analysis system of WCC-SF₆. The blue lines are related to the pre-concentrator and magenta lines for GC-μECD.

Table 1. The analysis method for SF₆ at WCC-SF₆.

Instrument	Analytical condition
Detector	μECD (Agilent 7890A)
Detector temp	375°C
Main carrier gas	P5, 70 psi, 45°C
BF carrier gas	P5, 70 psi, 45°C
Sample loop size	Pre-concentrator Trap size (~2 cc)
Sample flow	100 mL/min
Total runtime	34.5 min
Peak retention time	6.830 min

도가 0.5%까지 향상되며(Hall *et al.*, 2011) 이 경우 SF₆ 시료 하나당 소요되는 분석시간은 약 15~20분 내외이다.

기상청 WCC-SF₆ 시스템(그림 3)은 위에서 설명한 전처리 장치와 BF를 연결하여 시료를 분석하며, 총 분석시간은 30~40분 소요되고, 정밀도는 0.04~0.1%, 10 시간 동안 표류오차가 평균 ±1% 내에 있다. 보통은 샘플 루프(sample loop)에 시료를 채워 주입하나, WCC-SF₆ 시스템은 전처리 장치의 트랩이 이 역할을 대신하기 때문에, 전처리 장치 자체가 샘플 루프라고 봐도 무방하다. 따라서 GC의 멀티포지션 밸브(MPV, Multi Position Valve)부터 인젝션 밸브(Injection Valve)까지 전처리 장치 내에 포함되어 있다. 전처리 장치는 GC

와 프로그램으로 연결되어 있어, 전처리 장치의 트랩에 시료를 담고 인젝션 밸브를 통해 주입하는 순간부터 GC의 프로그램이 가동되어 시료를 분석한다. GC의 분석조건은 표 1에 제시하였다.

2.1.3 운용표준가스의 농도 인증과 분석불확도

2.1.1의 방법으로 포집한 실린더를 2.1.2의 시스템으로 농도를 인증하여, 운용표준가스를 준비하였다. 운용표준가스의 인증하기 위해서는 먼저 CCL에서 구입한 3차 표준가스(WMO-X2014 척도)를 2.1.2의 시스템에 주입하였을 때 기기 반응값의 상관관계를 통해 검정곡선을 작성하여 그 방정식을 구한다. 이후 운용표준가스를 주입하였을 때 나타나는 기기의 반응값을 검정곡선 방정식에 대입하여 운용표준가스의 값을 산정하는 방식이다. 자세한 사항은 WMO/GAW No. 239에 서술되어 있다. 검정곡선의 작성 시 반드시 최저농도는 운용표준가스의 농도보다 낮아야 하고, 최고농도는 운용표준가스의 농도보다 높아야 한다.

제1차 SICE 캠페인의 경우 2개의 표준가스를 사용하여 값을 산정하였으며, STD1-Sample(운용표준가스)-STD2-STD1의 순으로 최고 농도는 11~12 ppt, 최저 농도는 6~7 ppt를 기준하였다. STD1을 시퀀스의 시작과 끝에 주입한 것은, 분석시간 동안의 기기표류오차

를 보정하기 위함이었다. CCL과의 비교실험은 2013년부터 2019년까지 총 4회 이행되었으며, 2013년은 다점 교정(표준가스 4개 이상을 사용), 2015년은 1점 보정, 2017~2019년은 2점 보정(제1차 SICE 캠페인과 같은 방법)을 적용하여 비교하였다.

본 실험에서 사용한 운용표준가스 내의 SF₆의 농도는 7.5~9.5 ppt로 분석불확도는 고농도와 저농도 모두 0.01~0.02 ppt (0.11~0.23%) 수준이었다.

2.2 비교실험 방법

2.2.1 관측소와 WCC의 순차순환비교실험

제1차 SICE는 WCC-SF₆가 주최한 비교실험 캠페인으로 2016년 5월 1일부터 2017년 2월 10일까지 7개국 11개 기관이 참여하였다. 유럽의 8개 기관, 아시아태평양의 3개 기관이 참석하였으며, 한국에서는 안면도 기후변화감시소와 한국표준과학연구원원이 참여하였다.

방법은 WCC-SF₆가 준비한 운용표준가스를 WCC → 참여기관 1 → 참여기관 2... → WCC의 순으로 순차적으로 분석한 후, 각 참여기관은 WCC-SF₆에 본인들의 결과값을 제출한다. 이때 제출 시 분석값 결과, 정밀도, 분석 시 사용한 표준가스의 척도와 농도 범위 등을 보고하며, 정밀도가 관측불확도로 정의된다. 이 보고서는 현재 WMO 홈페이지에서 다운받을 수 있다 (<https://community.wmo.int/other-gaw-related-publications>; last access March 2021). 비교 시 기준값은 주관기관인 WCC-SF₆가 되나, CCL 또한 참여기관 중 하나로 비교실험에 참여하여 WCC-SF₆와 CCL의 유사성을 동시에 검증하도록 하였다. WCC-SF₆는 순차순환비교실험의 시작과 끝 순서로 운용표준가스를 분석하였으며, 그 차이값을 관측 불확도의 요소 중 하나인 재현성 (reproducibility)으로 포함하여 분석불확도를 결정하였다. 그 값은 2.1.3에서 제시한 결과와 같이 0.01~0.02 ppt (0.11~0.23%) 수준을 나타내었다.

2.2.2 CCL과 WCC 비교실험 방법

CCL과 WCC는 2년마다 비교실험을 통하여 상호간의 관측기법을 확인한다. 기준(정답값)이 되는 것은

1차 표준을 유지하고 있는 CCL이며, 만일 호환성 범위가 벗어나면 실험방법을 검증하여 이를 보고한다.

값이 확정된 실린더 두 병은 WCC에서 CCL로 배송된다. CCL에서 다시 미지시료인 2병의 실린더를 분석하고, 분석이 끝나면 다시 WCC로 송부한다(WCC → CCL → WCC). 보통 이 기간은 5개월 정도 소요된다. 국제순차순환실험과 비슷하게 WCC에서는 처음에 분석했던 값과 CCL에서 분석 후 돌아온 실린더의 값을 재현성으로 보고한다. 최종값을 CCL에 제출하면, CCL의 값을 얻어 비교할 수 있다.

3. 결과 및 토의

3.1 척도가 다를 때의 비교실험 결과

동일한 시료로 WCC-SF₆와 총 11개의 실험실의 분석값의 차이를 그림 4에 제시하였다. 전체의 50% 실험실이 호환성 범위(±0.02 ppt) 이내에 있었으며, 확장호환성 범위(±0.05 ppt) 이내에 든 실험실은 전체 참가 실험실 중 고농도에서 88%, 저농도에서 75%를 차지하였다. 2014년부터 2015년까지 CCL이 주관하고 17개 실험실이 참석한 6차 국제순차순환비교실험 (esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/wmorr_results.php?rr=rr6¶m=sf6, last access: March 2021)에서는 SF₆의 경우 약 29%만이 호환성 범위 안에 있어, 이 결과와 비교하였을 때 향상된 결과를 보였다.

그림 4는 WCC-SF₆와 11개 실험실 간의 측정 차이값을 세 그룹으로 나누어 WMO-X2014 (붉은색), WMO-X2006 (녹색), 참가실험실 개별 척도(검정색) 결과를 비교한 것이다. 대부분 호환성 범위에 들어 온 것은 WMO-X2014 척도를 사용한 실험실로 2.1.3에서 서술한 바와 같이 WCC-SF₆의 운용가스 또한 WMO-X2014로 교정하여 분석되었기 때문이다. 반면, 검정색 세 점 중 2점은 가장 큰 차이값을 보이는데, 이는 각각의 기관이 각각의 척도를 보유하고 있기 때문이다. 한 곳은 Heidelberg University 척도, 다른 한 곳은 METAS-2016 척도로 분석하여 제출하였다. Heidel-

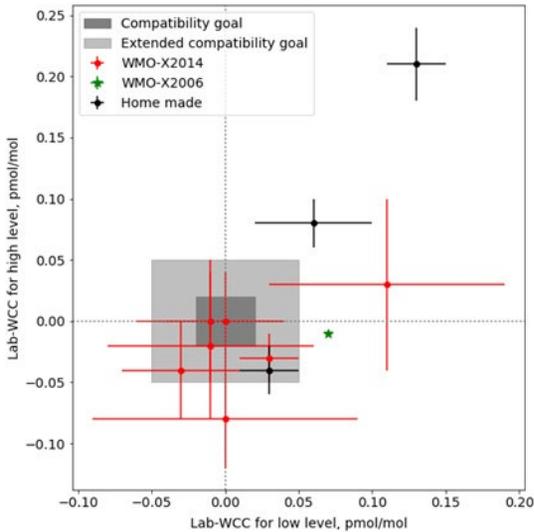


Fig. 4. A Youden plot (type of scatter plot) of the differences between WCC-SF₆ and 11 labs for the 1st SICE. The bar indicates analysis repeatability. X-axis shows differences between each lab and WCC-SF₆ for the low level cylinders and y-axis for high level. Red dots represent the lab which used WMO-X2014 scale for the calibrations, green dot WMO-X2006 scale while black dots its own home-made scale.

berg University 척도로 분석한 실험실의 경우 WCC-SF₆ (WMO-X2014 척도)와 0.13~0.21 ppt (1.6%~2.3%)의 차이를 보였으며, METAS-2016 척도의 실험실은 0.06~0.09 ppt (0.7%~0.9%)의 차이를 보였다. 반면, 한국표준과학연구원 의 경우 KRISS 척도로 참여하였으나, 그 차이값이 ±0.04 ppt 수준으로 호환성 범위 안에 있다. 이는 과거 KRISS 와 WMO-X2014 척도 비교결과와 유사한 수준이다 (0.49%, 0.03~0.04 ppt at 7~9 ppt) (Lim *et al.*, 2017).

동일한 WMO 척도를 사용했다 할지라도 척도의 업데이트가 이루어지지 않는다면, 여전히 차이값을 보일 수 있다 (녹색, WMO-X2006 척도). 따라서 본 실험은 척도의 통일이 관측값에 미치는 영향을 보인다.

1) 만일 같은 네트워크 내에서 관측을 하여 평균값을 산출할 경우 네트워크 내의 모든 관측소는 척도의 통일을 통해 동일한 기준으로 값을 산출해야 하며, 그렇지 않을 경우 평균값은 왜곡될 수 있다. 따라서

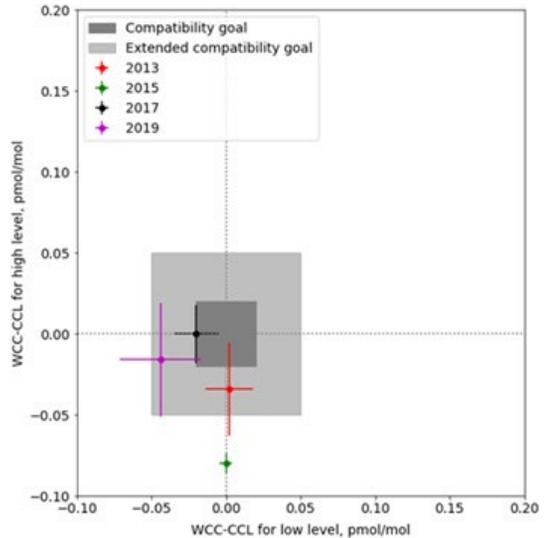


Fig. 5. A Youden plot of the differences between WCC-SF₆ and CCL in 2013 (red), 2015 (green), 2017 (black), and 2019 (magenta). The bar indicates analysis uncertainty of the WCC-SF₆. X-axis shows the differences between the two labs for low level cylinders and y-axis for high level.

WMO/GAW 프로그램에서는 매년 연보를 통해 전지구 연평균을 발표할 시 척도가 다른 관측소는 제외하고 있다 (WMO, 2008). 2) 또한 장기관측 시 동일한 척도를 지속적으로 유지하여야 한다. 만일 관측 중간에 척도의 통일성을 유지하지 않으면, 관측값이 증가 혹은 감소하게 되어 잘못된 농도를 산출할 수 있다 (Lee *et al.*, 2019). 3) 검교정 시 다점 교정을 이용하여 교정할 때, 저농도 표준가스의 척도와 고농도 표준가스의 척도가 다르다면 검정곡선은 왜곡될 수 있으며, 관측값은 잘못 계산될 수 있다. 따라서 척도의 통일성은 상당히 중요하며, 다른 척도의 사용 시 비교실험을 통해 차이값을 보정해야 한다.

3.2 척도가 같을 때의 비교실험 결과: CCL과의 비교실험

척도가 같다고 하더라도, 호환성 범위 안에 들어오지 않을 수 있다. WCC와 CCL 두 기관 모두 동일한 척도를 사용하여 비교실험한 결과를 그림 5에 보였다.

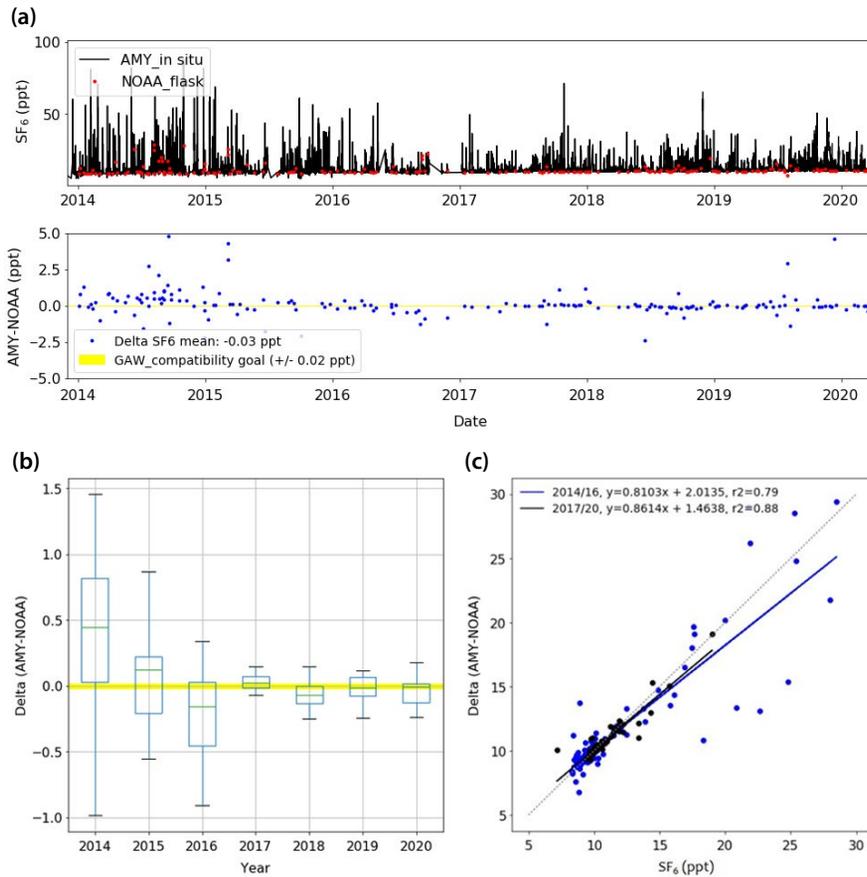


Fig. 6. (a) The time series of SF₆ from Quasi-continuous measurement and weekly flask-air samples, and the differences between the two measurement results (AMY-NOAA). (b) The boxplots of difference between the two measurements from 2014 to 2020. (c) Scatter plot between two different data sets from AMY station and NOAA (Carbon Cycle Group).

2015년을 제외하고는 모든 비교실험 결과가 호환성 범위 안에 있어, 두 기관이 유사한 값을 보인다.

반면, 2015년의 경우 2.3.1에서 서술하였듯이 1점 교정으로 진행하였고, 이때 고농도에서 차잇값이 호환성 범위를 넘었다(-0.08 ppt, 0.88%). 척도가 동일한 실험 조건에서 호환성 범위를 벗어나도록 하는 기기의 특성은 크게 두 가지로 1) 기기의 선형성과 2) 기기의 표류오차이다.

서론에서 서술하였듯이 GC-μECD의 비선형성은 잘 알려져 있다. 이런 경우 표준가스를 1점만 사용하게 되면 호환성 범위를 쉽게 벗어난다(WMO, 2018). 보통 우리가 검교정에서 사용하는 표준가스와 기기의

반응이 $y = ax$ (단, x는 표준가스의 농도, y는 기기의 반응값)일 경우 1점으로만 교정하여도 값의 산정이 가능하나, 대부분의 기기들이 표준가스에 대해 $y = ax + b$ 혹은 $y = ax^2 + bx + c$ 로 반응하는 검량선을 보여, 관측하는 농도의 범위가 다양할 경우 일부 값이 과대 혹은 과소평가될 수 있다. 따라서 검교정 이전에 기기의 반응이 선형인지를 확인하는 것은 선행되어야 한다.

만일 1점 교정을 하더라도 표류오차의 보정은 반드시 이행되어야 하는데 실시간 관측자료에 1점 교정을 적용하였을 때 표류오차의 보정만으로도 자료의 품질이 향상될 수 있음을 나타냈다(그림 6).

예를 들어, 안면도 기후변화감시소의 경우 2014년

부터 CCL과의 비교실험을 진행하고 있으며, 플라스크를 주 1회 포집하여 CCL로 보내고 CCL에서 분석한 값과 그때의 실시간 시간자료값을 비교하였다(그림 6의 (a)). 안면도 기후변화감시소는 분석 시퀀스는 대기 시료를 5번을 주입한 후 매 6번째에서 1점의 표준가스를 주입하여 관측하며 (ex. STD-Sample 1-Sample 2-...-Sample 5-STD), 이때 표준가스의 농도는 배경농도와 비슷한 수준을 사용한다. 2014년부터 2016년까지는 단순히 대기시료를 분석하기 전 주입한 표준가스와의 농도비(Eq. 1)를 사용하여 관측 농도값을 확정하였다. 반면 2017년부터는 시료 앞 뒤에 주입하는 표준가스의 반응값이 서로 다르기 때문에 기기가 선형으로 변한다고 가정하여, 기기 표류오차를 보정(Eq. 3)하고 농도값을 산출(Eq. 2)하였다. 이때 수식은 아래와 같다.

$$C_{\text{sample}}(i) = C_{\text{standard}}(n-1)/R_{\text{standard}}(n-1) \times R_{\text{sample}}(i) \quad (1)$$

$$C_{\text{sample}}(i) = C_{\text{standard}}(n-1)/R_{\text{standard}}(n-1) \times R_{\text{sample}}(i) \times f_{\text{drift}}(i) \quad (2)$$

$$f_{\text{drift}}(i) = \{(5R_{\text{standard}}(n-1))/(5R_{\text{standard}}(n-1) + (R_{\text{standard}}(n) - R_{\text{standard}}(n-1))(i))\} \quad (3)$$

여기서 C는 농도, R은 기기의 반응값을 나타내며 (n-1)과 (n)은 5번의 시료를 주입하기 직전(n-1)과 직후(n)의 표준가스를 뜻한다. 즉, (n-1)과 n 사이엔 시료 i가 5개가 있다. 따라서 숫자 5는 총 시료의 개수를 나타낸다.

표류오차를 보정하지 않은 기간(2014년~2016년), SF₆의 실시간 농도와 CCL과의 차잇값은 호환성 범위 밖에 존재(-0.25~0.43 ppt)하였으나, 표류오차 보정식을 적용한 이후부터(2017년 이후) 중간값이 호환성 범위와 유사해짐을 알 수 있다(-0.07~0.02 ppt)(그림 6의 (b)). 그럼에도 불구하고 차잇값은 여전히 존재하며, 그 이유는 앞서 설명한 대로 GC-μECD의 비선형성으로 인한 2점 이상의 교정이 이루어지지 않았기 때문으로 판단한다. 그림 6의 (c)에서와 같이 고농도가

관측될수록 두 기관의 차잇값이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 그림 5에서 설명한 1점 교정 시 고농도에서 차잇값을 보인 결과와 유사하다. 이는 표류오차의 보정 여부와 상관없이 지속적으로 과소평가되어 2014~2016년에는 고농도 구간인 20 ppt 이상에서 1.8~2.2 ppt (9~11%)의 차이를 보이며, 표류오차를 보정했던 기간(2017년~2020년)에서도 차잇값이 작아진 했으나 여전히 동일 농도대에서 1.3~1.6 ppt (6.5~8%)의 차이를 보여 호환성 범위에서 벗어났다.

4. 요약 및 결론

기상청 국립기상과학원에서는 2012년부터 WMO/GAW WCC-SF₆를 운영하였고, 전 세계 SF₆ 관측 실험실과 CCL 간의 비교실험을 통해 척도의 중요성과 검교정 시 고려해야 할 주요 항목을 확인하였다.

2016년부터 2017년까지 총 7개국 11개 실험실이 참가한 제1차 SICE를 통해 척도의 통일은 관측에서 가장 중요한 항목으로 확인되었다. WCC와 동일 척도를 사용한 실험실의 경우 차잇값이 대부분 호환성 범위 안에 있었다. 이를 통해 특히 같은 네트워크 내에서 실험 시, 장기관측 시, 그리고 검교정을 위한 검량선 산출 시 척도의 통일이 반드시 필요하며, 다른 척도를 혼용할 경우 비교실험을 통해 반드시 보정하여 통일성을 유지하여야 한다.

2013년부터 2019년까지 CCL과 WCC-SF₆의 총 4번의 비교실험을 통해 같은 척도를 사용하더라도, 기기의 비선형성과 표류오차의 보정이 없다면 호환성 범위 안에 들 수 없음을 확인했다. 특히 SF₆를 측정하는 GC-μECD의 경우 비선형적 특성이 잘 알려져 있어 고농도에서 차잇값이 9~11%까지 증가함을 보였다. 따라서 2점 이상의 검교정이 필요하며, 실시간 관측 시 표준가스를 자주 주입하여 표류오차를 보정하는 방법이 제시되었다.

향후 WCC-SF₆ 활동을 통해 실시간 관측 시 표준가스의 주입 주기와 갯수의 전략적 선택(관측할 수 있

는 시료 수와 표준가스의 경제적 측면 등을 고려)에 대한 연구가 추가로 필요하다.

감사의 글

제1차 육불화황 국제순차순환비교실험(SICE)에 참가한 모든 참여 실험실에 감사드립니다. 이 연구는 기상청 국립기상과학원 「기상정보 활용 및 가치창출 지원연구」(KMA2018-00522)의 지원으로 수행되었습니다. We appreciate all participants who attended the 1st SF₆ Inter-Comparison Experiment (SICE) from 2016 to 2017.

References

- Hall, B.D., Dutton, G.S., Elkins, J.W. (2011) Improving measurements of SF₆ for the study of atmospheric transport and emissions, *Atmospheric Measurement and Techniques*, 4, 2441-2451. <https://doi.org/10.5194/amt-4-2441-2011>
- JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology) (2012) International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM, 3rd edition, 2008 version with minor corrections) available at: https://www.bipm.org/utlis/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf (last access: 1 December 2020).
- Lee, H., Han, S.-O., Ryoo, S.-B., Lee, J.-S., Lee, G.-W. (2019) The measurement of atmospheric CO₂ at KMA GAW regional stations, its characteristics, and comparisons with other East Asian sites, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 2149-2163.
- Lee, J., Kim, G., Lee, H., Moon, D., Lee, J.-B., Lim, J.S. (2020a) Comparative Study of Various Methods for Trace SF₆ Measurement Using GC-μECD: Demonstration of Lab-Pressure-Based Drift Correction by Preconcentrator, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 37(5), 901-910. <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-19-0044.1>
- Lee, H., Ko, M., Kim, S., Seo, W., Park, Y.-S. (2020b) Comparison of GC-μECD and OA-ICOS Methods for High-Precision Measurements of Atmospheric Nitrous Oxide (N₂O) at a Korean GAW Station, *Atmosphere*, 11, 948. <https://doi.org/10.3390/atmos111090948>
- Lim, J.S., Lee, J.-B., Moon, D.M., Kim, J.S., Lee, J.-S., Hall, B.D. (2017) Gravimetric standard gas mixtures for global monitoring of atmospheric SF₆, *Analytical Chemistry*, 89, 12068-12075. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02545>
- Maiss, M., Steele, L.P., Francey, R.J., Fraser, P.J., Langenfelds, R.L., Trivett, N.B.A., Levin, I. (1996) Sulfur hexafluoride - A powerful new atmospheric tracer. *Atmospheric Environment*, 30, 1621-1629. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00425-4](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00425-4)
- Maiss, M., Brenninkmeijer, C.M. (1998) Atmospheric SF₆: Trends, Sources, and Prospects, *Environmental Science and Technology*, 32, 3077-3086.
- Masarie, K.A., Langenfelds, R.L., Allison, C.E., Conway, T.J., Dlugokencky, E.J., Francey, R.J., Novelli, P.C., Steele, L.P., Tans, P.P., Vaughn, B., White, J.W.C. (2001) NOAA/CSIRO Flask Air Intercomparison Experiment: A Strategy for Directly Assessing Consistency among Atmospheric Measurements Made by Independent Laboratories, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20445-20464.
- Miller, B.R., Weiss, R.F., Salameh, P.K., Tanhua, T., Grealley, B.R., Mühle, J., Simmonds, P.G. (2008) Medusa: A sample pre-concentration and GC/MS detector system for in situ measurements of atmospheric trace halocarbons, hydrocarbons, and sulfur compounds, *Analytical Chemistry*, 80, 1536-1545. <https://doi.org/10.1021/ac702084k>
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H. (2013) Anthropogenic and natural radiative forcing, in *Climate Change, The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Edited by Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., Cambridge, UK, and New York, NY, USA, 2013.
- Niemeyer, L., Chu, F. (1992) SF₆ and the Atmosphere, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 27(1), 184-187.
- O'Doherty, S.J., Simmonds, P.G., Nickless, G. (1993) Analysis of replacement chlorofluorocarbons using Carboxen microtraps for isolation and preconcentration in gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 657, 123-129. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)83043-R](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)83043-R)
- Ray, E.A., Moore, F.L., Elkins, J.W., Rosenlof, K.H., Laube, J.C., Röckmann, T., Marsh, D.R., Andrews, A.E. (2017) Quantifica-

tion of the SF₆ lifetime based on mesospheric loss measured in the stratospheric polar vortex, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(8), 4626-4638. <https://doi.org/10.1002/2016JD026198>

World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2008) World Data Centre for Greenhouse Gases Data Submission and Dissemination Guide, WMO/TD-No. 1416; GAW report-No. 174.

World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2017) WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Implementation plan: 2016-2023, No. 228.

World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2018) Calibration Methods of GC-μECD for Atmospheric SF₆ Measurements. No. 239.

World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) (2020) 20th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques (GGMT-2019) No. 255.

Authors Information

이해영 (기상청/국립기상과학원 미래기반연구부 기상연구사)

이정순 (한국표준과학연구원 안전측정연구소 온실가스표준팀 책임연구원)

Brad Hall (National Oceanic and Atmospheric Administration, Global Monitoring Laboratory, Halocarbons and other Atmospheric Trace Species Division, Physical Scientist)

Ed Dlugokencky (National Oceanic and Atmospheric Administration, Global Monitoring Laboratory, Carbon Cycle Greenhouse Gases Division, Research Chemist)

김수민 (기상청/국립기상과학원 미래기반연구부 기상연구사)

김연희 (기상청/국립기상과학원 미래기반연구부 부장)