

SOP 11

물 무게를 이용한 가스 루프의 부피 보정

1. 대상 및 적용 분야

이 절차는 Wilke et al. (1993)에 기초하여 루프 모양으로 감은 스테인레스 관의 부피를 보정하는 방법을 다루고 있다. 일반적으로 해수의 총용존무기탄소 측정(SOP 2)에 사용된 전기량계(coulometer)를 검정하기 위해 8-주입구 크로마토그래프 밸브 (8-port chromatography valve) 에 2개의 루프가 설치된다. 이 절차는 약 0.01% (1 상대표준편차)의 재현성을 확보할 수 있다. 또한 보정온도와 다른 온도에서 루프의 부피 계산에 대해서도 자세히 다루고 있다.

2. 원리

루프는 보정온도에서 빈 상태와 물로 채워진 상태의 무게를 재고 이것의 부피는 채워진 물의 질량으로부터 계산된다. 다른 온도에서의 부피는 관의 열 팽창을 고려해서 계산할 수 있다.

3. 기구

- 적절한 길이의 1/8 inch (~0.3 cm) 외경의 내부는 전해 연마된 루프로 말려진 316 스테인레스 튜브·관의 끝은 반드시 완벽하게 직각¹으로 잘려져야 한다. 일반적으로 2개의 검정용 루프는 해수시료에서 예상되는 CO₂ 함량을 포괄하는 순수한 CO₂의 부피를 전달하게 고안된 길이를 가져야 한다. 만일 해수 시료 크기가 약 29 ml 이면 전형적인 탄소 함량 ($S = 35$, $C_T = 2000 \mu\text{mol kg}^{-1}$)은 약 700 $\mu\text{g C}$ 이다. 그러면 이상적인 명목상 루프 부피는 약 500과 800 $\mu\text{g C}$ 을 각각 내주는 1.25와 1.75 ml 가 되어야 할 것이다.
- 8-주입구 크로마토그래프 밸브 (예, 8UWP, Valco Instruments Co. Inc. (VICI[®]))
- 용량 300 g, 민감도 0.1mg인 분석용 저울
- $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 를 유지할 수 있는 항온 수조

¹ 직각 끝은 관을 밸브 꼭지에 바로 꽂는데 필요하다.

- 100 ml 주사기와 주사기와 루프/밸브 뭉치에 연결할 깨끗한 Teflon[®] 관
- 헬륨 누출 감지기 (예, Gow-Mac Instrument Co., Bethlehem, PA, U.S.A.) 또는 루프와 크로마토그래피 밸브 사이가 확실히 막아진 것을 확인할 수 있는 대체 방법

4. 시약

- 헬륨 공급기
- 30분 동안 $>200 \text{ ml min}^{-1}$ 의 헬륨으로 불어내어 가스를 제거한 초순수 (증류되고 탈이온화된) 물
- 건조한 압축 질소 가스
- 분석 등급의 메탄올

5. 분석 절차

- 5.1 무게를 측정하기 전에 루프와 밸브 뭉치를 깨끗이 한다. 측정하기 전에 철저히 청결해야 하며 그 상태를 유지하는 것은 필수적이다. 루프의 외부를 세척하고 탈이온화된 물을 반복적으로 루프의 안을 씻어내고 나서 메탄올로 반복한다. N₂ 기체를 흘러 보내주면서 루프를 밤새 건조시킨다. 루프를 조작할 때 장갑이나 집게를 사용하여 항상 깨끗하게 유지한다.
- 5.2 Hastalloy (ZF2HC, VICI[®]) 또는 금 도장 페룰(ferrule) (ZF2GP, VICI[®])을 사용하여 루프를 크로마토그래피 밸브의 연결부위에 조심스럽게 연결한다.
- 5.3 헬륨으로 ~250 kPa 압력을 시스템에 가하고 헬륨 누출 측정기를 사용하여 루프/밸브 뭉치가 새는지 점검한다.
- 5.4 밸브는 열어놓은 비닐 봉지 (Ziploc freezer bag) 속에 loose port plugs (ZC2, VICI)와 함께 두고 무게가 일정하게 측정될 때까지 실온의 <95 kPa 상태의 진공 오븐에서 건조한다. 봉지를 오븐에서 꺼낼 때 수분 오염을 최소화하기 위해 봉지를 다시 봉한다.
- 5.5 비닐 봉지에서 밸브를 재빨리 꺼내어 저울에서 건조 무게를 측정한다. 뭉치의 “건조무게”는 5번 측정해서 평균을 취한다.
- 5.6 건조무게를 측정하고는 연결부 마개를 꽂아주어서 두번째 루프의 연결부위를 막고 나머지 두 꼭지에 주사기와 관을 부착한다.
- 5.7 초순수 물과 이중 비닐 봉지에 담은 밸브 뭉치 (밸브 부품은 반드시 철저히 건조상태로 유지되어야 함)를 담은 보관함을 열 평형에 이를 때까지 항온조에 1시간 동안 둔다.

- 5.8 주사기로 가스제거-초순수 물을 루프로 흘려 보내고 채운다, 그런 후 유체 흐름을 차단시키기 위해 가능한 빨리 부드럽게 밸브를 수동으로 돌린다. 물의 온도는 제어되어야 한다.
- 5.9 밸브를 항온조에서 제거하고, 관을 분리하고 N₂를 차폐되지 않은 통로로 흘려 보내 씻고, 50 ml 메탄올로 흘려 보내 두 번 씻고, 그리고 N₂ 로 30-45분 동안 200 ml min⁻¹으로 씻어낸다. 모든 노출된 부분은 건조 상태라야 한다.
- 5.10 “총무게”를 측정하기 위해 밸브 무게를 5회 측정한다.
- 5.11 연결 꼭지의 마개를 제거하고 메탄올로 세척하고 N₂로 건조하고 나서 원래 위치로 밸브를 돌리고 밸브와 마개를 다시 진공오븐에 넣어둔다.
- 5.12 건조된 밸브 무게를 무게가 일정해질 때까지 1/2 시간 간격으로 무게를 측정한다. 만일 건조무게와 최종 무게 사이의 차이가 < 0.0007 g 이면 검정결과는 유효하다고 본다.

6. 결과의 계산과 제시

- 6.1 총무게와 건조 무게 사이의 차이로 결정된 물의 질량(M_w)을 진공상태에서의 무게로 (부력)보정하고 25°C에서 물의 밀도(d)²로 나누어서 물의 부피 (V ml)를 계산한다.

$$V = [M_w \cdot (0.0012/d - 0.0012/8.000) + M_a] / d \quad (1)$$

식에서 0.0012 g cm⁻³ 는 표준 온도와 압력에서 수분을 함유한 공기의 밀도이고 8.000 g cm⁻³ 은 공기 중에서 무게를 잰 스테인레스의 밀도이다.

- 6.2 사용된 관의 열팽창은 어느 온도 (t_1)에서 측정된 부피를 다른 온도 (t_2)의 값으로 환산하는데 반드시 고려되어야 한다. 316 스테인레스의 경우 선형 팽창 계수(α_v)는 약 $1.73 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Weast, 1975)이다. 부피 팽창 계수가

$$\alpha_v = (1 + \alpha_l)^3 - 1 \approx 3 \cdot \alpha_l \quad (2)$$

다른 온도에서 부피를 계산하는데 사용된다.

$$V(t_2) = V(t_1)[1 + \alpha_v(t_2 - t_1)] \quad (3)$$

7. 정도 보증

다음 사항들에 주의하여야 한다.

² 5장에서 보인 물 밀도에 대한 식은 공기-포화된 물에 대한 것이다. 그러나 이 공식을 헬륨-불어낸 물에 씌우므로써 생기는 오차는 무시할 만하다.

- 각 측정에서 얻어진 스테인레스 관의 무게 (건조)는 서로 ± 1 mg 이내에서 일치되어야 한다. 이것은 관이 각 무게 측정 전에 충분히 닦이고 건조되었다는 확증이다.
- 다른 날에 측정한 스테인레스 관의 부피 는 표준 온도에 보정하면 서로 일치 되어야 한다.
- 한 쌍의 루프에서 측정된 루프 부피 비는 전기량계(coulometer) 로 잰 CO₂ 기체 전달량의 비와 일치해야 한다.

8. 참고 문헌

Weast, R.F. 1975. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 56th edition, Chemical Rubber Company.

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.