

SOP 5

해수 이산화탄소 분압 ($p(\text{CO}_2)$) 측정 – 연속 흐름 시료

1. 대상 및 적용 분야

이 절차는 항해 중 연속 관측을 위해 선수에서 표층해수를 펌프로 끌어올린 흐르는 해수와 평형을 이룬 공기에서의 이산화탄소 분압 측정법을 다루고 있다. 이산화탄소 분압은 microatmospheres로 표시한다. 이 측정법은 해수(250-550 μatm)와 평형을 이룬 공기 분석에 적합하다.

2. 정의

해수와 평형에 있는 공기에서 이산화탄소 분압은 기체 상태에서 CO_2 의 몰분율(mole fraction; $x(\text{CO}_2)$)과 평형상태의 총 압력(p)과의 곱으로 정의된다.

$$p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p \quad (1)$$

이것은 해수의 온도에 따라 변화하는 특성이다. 따라서 측정시 평형기 내부 수온과 더불어 현장 수온을 기록하는 것이 중요하다.

3. 원리

일정한 부피의 공기가 평형기¹로 흐르는 해수와 평형을 이룬다. 평형기로 흐르는 해수의 부피는 공기 부피에 비해 이론상 무한정 크므로, 공기의 CO_2 함량은 해수의

¹ 이 같은 평형기에 대해 효율적인 디자인이 다수 있다. 가장 일반적인 것이 Scripps Institution of Oceanography의 Dr. Ray Weiss가 고안한 것으로 Butler et al. (1988)에 상세히 기재되어 있다. 이 SOP에 설명된 장치 또한 샤워형 평형기를 사용하지만 당초 Weiss 디자인의 약 1/10 부피($\sim 1.3 \text{ dm}^3$)이다.

CO_2 함량을 그다지 바꾸지 않으면서 해수와 평형을 이룬다. 공기를 비분산적외선 분석기로 순환시켜² 이의 CO_2 함량을 측정한다. 분석기는 CO_2 농도(물분율)를 알고있는 가스로 검정한다.³

이산화탄소 분압($p(\text{CO}_2)$)은 식(1)로 계산한다. 이 측정값을 해수 이산화탄소 시스템의 다른 변수들과 함께 사용하려면 CO_2 가 이상기체에 적용되는 헨리의 법칙을 엄격히 따르지 않는다는 사실 때문에 물분율을 fugacity($f(\text{CO}_2)$)로 전환하는 것이 필요하다.

$$f(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \frac{P}{RT} \exp \left(\int_0^p V(\text{CO}_2) - RT/p' dp' \right) \quad (2)$$

(2장 참조). 필요한 연산 방법은 SOP24에 서술되어 있다.

4. 기구

여기에 기재된 기구들은 일반적으로 사용되는 시스템의 한 예로서 보이고자 한 것이다. 이것은 현재 이 지침서를 쓰고 있는 시간에도 수 십 척이 넘는 배에서 사용되는 표준화된 디자인에 기초한다³. 유속과 시간에 관한 세부사항들은 이 시스템에 맞게 “조율”된 것으로 다른 부품을 가진 시스템에서는 조절되어야 한다.

4.1 외부공기 유입

일반적으로 Synflex[®](이전에는 Dekoron[®]) “1300”형 튜브를 측정시스템부터 오염되지 않은 외부 공기가 채취되는 지점까지 설치한다. 측정시스템이 배에 설치된다면 이 라인은 대개 뱃머리에 설치될 것이다⁴. 공기는 일정한 흐름을 유지하기 위해 2-3 $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$ 속도로 연속 펌핑된다. 시료를 취하는 동안 공기흐름 중 일부($60-80 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$)가 분기되어 건조기를 통과해 분석기로 들어간다.

² 가스 크로마토그래피 시스템이 이 측정에 적절하다(참조 예: Weiss, 1981; Weiss *et al.*, 1982; Robertson *et al.*, 1993; Weiss *et al.*, 1992). 가스 크로마토그래피 방식은 시료와 표준가스의 양이 적어도 되고 가스의 O_2/N_2 비에 민감하지 않다는 장점들이 있지만, 여기서는 다루기에 좀 더 튼튼하고 간단한 적외선 방식을 추천한다.

³ 여기에서 서술된 설계 개념도는 이 절차의 별첨에 있다.

⁴ 채취된 공기가 오염되지 않은 해양 공기를 대표하고 배의 어떤 정체된 기체를 포함하지 않음을 확인하기 위해 상대 풍속과 풍향을 기록하는 것이 중요하다. 일부 관측자는 이 공기 유입라인이 시간이 지나면 해염(sea salt)과 에어로졸에 오염될 수 있고 따라서 CO_2 가 기체흐름 속으로 천천히 누출될 수 있다고 보고하였다.

4.2 평형기

평형기의 가장 일반적인 형태는 해수를 주변 대기압⁵으로 유지되는 상부(headspace) 공기에 노출시키는 챔버를 포함한다. 상부 공기에 노출되는 물의 표면적을 증가시킴으로 CO_2 교환이 빠르게 일어나게 된다 (예를 들면, 해수 입자(방울)를 상부를 통과하여 평형기 바닥에 있는 해수 저장고로 비가 내리듯이 흘러 보낸다). 물의 유속은 $2\text{-}5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 이고 일반적인 정원용 분무기 꼭지를 이용해 분사된다. 저장고에 있는 해수는 실험실과 평형기 상부 간의 공기 교환을 줄이기 위해 일련의 물 덩(water trap)을 거쳐 중력으로 배출된다. 바깥 공기로 열린 환기관을 통해 주변 공기압이 상부에서 유지된다. 환기관의 부피는 적어도 상부부피의 10% 에 이르게 하여 크기는 작지만 잦은 빈도의 압력 변동이 상부 공기를 환기관 안과 바깥으로 이동하게는 하지만 바깥 공기가 안으로 들어오지는 못하게 한다. 이것은 환기구멍에 긴 튜브를 덧대서 배 바깥으로 연장함으로써 가능하다. 이것은 또한 상부에 이산화탄소농도가 높은 실험실 공기보다는 신선한 공기를 제공한다. 환기라인을 통해 유입된 공기가 상부 기체에 심각한 영향을 끼치지 않도록 확실하게 해두는 더 나은 방법은 환기라인에 사전-평형 챔버(pre-equilibration chamber)를 설치하는 것이다. 이것은 상부 부피가 적은($< 2 \text{ dm}^3$) 평형기에 특히 중요하다. 사전-평형 챔버는 해수가 분사(raining)되는 작은 챔버로서 상부로 들어오는 어떤 공기도 이미 해수와 거의 평형을 이루게 한다. 시료를 채취하는 동안에 상부공기는 건조기와 적외선 측정기로 $60\text{-}80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 의 속도로 펌핑된다. 측정기를 통과한 평형에 이른 공기는 배출로 인한 공기 재충전을 최소화 하기 위해 상부로 되돌려진다. 평형기 내의 온도와 압력을 항상 기록하는 것이 중요하다.

4.3 제습 시스템

측정기로 흘러가는 모든 공기는 건조하는 것이 바람직하다⁶. 제습시스템은 모든 펌프의 저압부에 위치해야 한다. 공기를 건조하는 것은 분석기로 들어가는 튜빙 내 이슬맺힘 가능성을 없애준다. 이것은 또한 수분이 있음으로 인해 발생하는 CO_2

⁵ 일부 평형기는 (예를 들어, 거품을 일으키거나 막을 쓰는 평형기) 주변 대기압과 다른 압력에서 평형을 이루는 형태이다. 이들 시스템은 주변 압력으로 유지되는 2 단계 평형기를 사용하거나 주변 조건에 대해 값을 보정하기 위해 압력 보정 항을 적용할 필요가 있다.

⁶ 일부 시스템은 기체흐름을 건조하지 않는다. 대신 이들은 물과 CO_2 함량 둘 다를 측정하는 2-채널 적외선 측정기(예를 들어, the LI-COR® Model 7000)을 사용하여 최종 계산에서 수증기압을 보정한다. 이들 시스템의 장점은 복잡하고 잠재적으로 손품이 많이 드는 가스 건조 과정이 생략된다는 것이다.

band의 확장에 따른 보정 압력을 없애 줌으로 적외선분석기의 민감도와 정확도를 향상시킨다. 또한 검정용 가스는 일반적으로 건조한 공기 이므로 분석할 시료를 같은 건조공기 상태에서 측정하는 것이 바람직하다.

공기를 건조하는 데에는 몇 가지 방법들이 이용될 수 있다.

- 냉각 장치(예, Peltier cooler)를 이용하여 특정 이슬점(dew point)까지 공기를 냉각함. 이것은 정기적으로 트랩에 고인 물 (또는 얼음)을 비워주어야 한다.
- 화학적인 흡습제 사용, 즉, Aquasorb[®] - 고체 바탕에 P_2O_5 가 박혀 있으며 색을 띤 지시자를 가지고 있음 (이슬점 -96°C). 이 흡습제는 정기적인 교체가 필요하다.
- 수분 투과성 튜빙(예, Nafion[®])에 수분을 함유한 시료 기체를 통과시킴, 이때 튜빙의 바깥에 건조 기체를 흘려보냄으로 수증기를 뽑아가서 튜빙의 안과 바깥의 습도 기울기가 유지되게 한다.

여기에 기술한 시스템은 기체를 건조시키는데 Peltier cooler와 Nafion[®] tubing을 조합하였지만 분석은 남아있는 수증기를 완벽하게 고려할 수 있는 수분 채널을 포함하는 LI-COR 분석기로 이루어졌다.

4.4 검정 시스템

적외선 측정기가 CO_2 농도변화에 대해 비선형 반응을 보이므로 반응곡선을 가장 정확하게 규정하려면 표준 가스를 여러 개(3-6) 분석하는 것을 추천한다. 분석기가 절대모드 즉, 기준 셀이 CO_2 가 0인 공기가 폐쇄 고리로 순환되는지 아니면 차이(differential)모드 즉, 기준 셀이 농도를 아는 표준기체로 순환되고 있는 지에 맞추어 시료 셀(sample cell)을 “0”으로 조절하기 위한 기준 기체를 운용해야 한다. 고순도 2단계 가스 실린더 압력조절기가 각각의 표준기체에 필요하며 이때 서로 다른 기체 공급원 간의 선택을 위해 원격 작동 밸브도 필요하다.

4.5 검출 시스템

고성능 적외선 측정기는 상업적으로 구매할 수 있다. 배에서 운용하려면 움직임과 진동에 민감하지 않는 기기가 필수적이다⁷. 측정하는 순간의 적외선 흡수 셀 내

⁷ 적합한 장비는 LI-COR Environmental, 4647 Superior Street, P.O. Box 4425, Lincoln, NE 68504-0425, U.S.A. 에서 구입할 수 있다.

기체의 온도와 압력을 계속 기록하는 것이 중요하다. 만일 수증기를 보정해야 하면 반드시 water channel을 가진 측정기를 사용해야 한다.

4.6 시스템 제어

시스템이 “항해 중 연속관측(underway)” 방식으로 운영될 것이므로 밸브 변환 제어, 유속 모니터링과 필수자료 기록을 자동화한 프로그램이 있어야 한다. 이 프로그램은 밸브, 솔레노이드(solenoids), 그리고 필수 센서들을 제어하기 위해 디지털과 아날로그 인터페이스 보드(digital and analog interface board)를 갖춘 소형 컴퓨터가 필요하다.

5. 시약

5.1 압축 가스

표준기체는 자연 공기(즉, N_2 , O_2 , 미세 기체를 포함하는)에 CO_2 가 혼합된 것이어야 하며 가능한 시료의 예상 농도에 가까운 범위여야 한다 (일반적으로 대양 적용에 $250\text{--}550 \times 10^{-6}$). CO_2 농도는 알루미늄 실린더 안에서 가장 안정적인 것으로 알려졌다. 기체는 최종 측정에서 요구되는 정확도보다 더 높게 검정되어야 하며 (일반적으로 가스공급업자들이 제공하는 것보다 훨씬 높음) 세계기상기구(World Meteorological Organization) 규격에 따라 추적가능 해야 한다.

5.2 흡습제

화학적 흡습제가 시료 기체를 건조하는 가장 신뢰할만한 방법이다. 응축시스템 또는 건조관이 가스 건조에 주로 사용되더라도, 많은 경우에 시료기체를 화학적 흡습제에 통과시켜 시료 건조를 최종 확인한다. 일부 널리 쓰이는 흡습제는 Aquasorb[®], 과염소산 마그네슘(magnesium perchlorate) 또는 실리카 겔(silica gel)이다.

6. 시료 채취

이 과정은 항해 중 연속관측이므로 시료채취는 분석과정의 일부로 수행된다. 공기라인이 오염되지 않은 해양 공기를 채취하는 것(4.1절 참조)과 평형기로

오염되지 않은 표층해수를 주입하는 것이 요점이다. $p(\text{CO}_2)$ 는 수온에 매우 의존적이므로 평형기내 수온이 표층수온과 가능하면 가장 가까운 것이 중요하다. 평형기에서 관측된 수온과 주변 해수에서 관측된 온도 차이가 0.5°C 보다 적게 시스템을 조절하기 위해 최선을 다해야 한다. 이를 위해 해수를 빠르게 흘러줌으로써 취수구에서 평형기에 이르는 동안에 일어나는 피할 수 없는 가열 또는 냉각을 줄여주면 된다. 평형기 온도와 함께 취수구 수온과 염분을 예를 들어, thermosalinograph 시스템을 이용하여 기록해야 한다. 해수 온도는 평형기 내의 센서와 배의 취수구에 (펌프 바깥이나 또는 흐름제어기에 달린) 있는 센서로 모니터하여 온도 차가 자료 연산에 반영되게(8.3절 참조) 해야 한다. $p(\text{CO}_2)$ 는 온도에 매우 민감하기 때문에, National Institute of Standards ITS-90 traceable temperature sensor(전 구간에 걸쳐 보증된 보정 ± 0.0001)⁸와 비교된 확실한 정확도를 가지는 고성능 센서를 사용되는 것이 중요하다. 평형기와 해수표층 수온 센서 측정값의 비교는 선상이나 실험실에서 잘 혼합되고 단열된 수조에서 하면 되는데 이상적으로 모든 센서를 동시에 측정 온도범위에 걸쳐 수행할 수 있다. 만일 센서가 추적 가능한 표준으로부터 벗어난다면 어긋남(offset)을 계산하도록 한다.

7. 분석 절차

7.1 머리말

아래에 열거한 분석 순서는 검정가스와 함께 해양공기와 평형기를 순환하는 공기를 측정하게 되어 있다. 순서는 엄정하게 지킬 필요는 없으며 장소 특성과 연구 목적에 맞춰 최적화할 수 있다. 일반적으로 측정빈도는 관측되는 현상의 길이 규모(배 속도에 비교하여)와 검정가스를 절약하려는 요구에 맞게 결정된다.

7.2 시스템 검정

7.3 모든 표준가스는 2.5-3시간 마다 측정되어야 한다. 각 표준가스는 분석하는데 약 4.5분 걸린다. 가스 선택 밸브가 새 표준가스로 전환된 후, 시스템은 시료 유속($60-80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)과 비슷한 속도로 약 4분간 검출기를 통해 흐르게 한다.

⁸ 온도 추적가능성을 입증하려면 검정측정의 연속 단계가 기준 온도계의 고정점까지 역“추적”되어야 한다. 이 단계는 온도 표시가 온도의 ITS-90 정의를 정확히 반영함을 입증하기 위해 “대체 표준” 사이의 비교 측정으로 이루어진다(3 장 참조).

라인이 충분히 씻겨진 후 흐름은 검출기 전 어떤 포인트에서 멈춘다(즉, 검출기는 여전히 대기로 열려있다). 검출기 내 압력 평형을 위해 6초 동안 기다린 다음에 1초 동안 평균값을 읽어 들인다. 그리고 나서 가스선택밸브는 다음 표준가스로 전환된다.

7.4 분석 주기

일단 시스템이 검정되면 시스템은 해양 공기와 평형된 공기 값을 교대로 읽는다. 대양에서 해수 $p(\text{CO}_2)$ 는 일반적으로 해양공기에 비해 더 크게 변하므로 시스템은 보통 해양 공기보다 평형기 측정을 5-10배 더 많이 한다. 가스 선택 밸브가 새 가스로 전환될 때마다 공기라인으로 새 시료가 철저히 씻겨져야 한다. 해양공기로 가스 선택밸브가 전환된 후 측정기는 4분간 씻겨진다. 씻고나서 흐름은 6초간 정지되고 1초 평균 값이 취해진다. 흐름이 다시 시작되고 시스템은 또 다른 측정을 위해 흐름이 정지되기 전에 30초간 씻겨진다. 해양공기 값을 10번 읽은 후 가스 선택밸브는 평형기 공기로 전환되고 4분간 흘려준다. 씻고난 후에 흐름은 6초간 정지되고 값을 읽는다. 흐름이 다시 시작되고 시스템은 또 다른 측정값을 위해 흐름이 정지되기 전에 1분간 흐르게 된다. 평형기 값을 60번 읽은 후 시스템은 해양공기로 다시 전환된다. 이 일련의 과정은 시스템을 다시 검정할 때까지 계속된다.

8. 결과의 계산과 제시

8.1 적외선 검출기 응답 신호의 계산

비분산 적외선 흡수 측정기의 반응은 여기에 적용되는 CO_2 농도의 제한된 범위에서도 상당히 비선형이다. 게다가 측정기 신호는 셀 내의 CO_2 물분을 보다는 물수에 부분적으로 의존한다. 이것은 다음의 가스법칙으로 주어진다.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{x(\text{CO}_2) \cdot p \cdot V(\text{cell})}{RT} \cdot \phi \quad (3)$$

여기서 ϕ 는 가스의 비이상성을 나타내는 상수에 가까운 항⁹이고 p 와 T 는 부피 V

⁹ 온도와 압력이 주어지면 성분은 거의 일정하게 유지된다. 이 절차가 전형적인 사례에 해당한다.

(cell)인 흡광 셀에서 기체의 압력과 온도이다¹⁰.

물분율이 알려진 표준물질로 모르는 시료의 물분율을 알아내는데 두 방법이 널리 쓰인다. 첫번째 방법은 기기의 공장출고시 검정 반응(factory-calibrated response)에 기초한 것이다. LI-COR[®] 기기는 내장 반응함수(built-in response function)를 가지고 출하된다. 이 반응 함수는 표준가스를 사용하여 “zero”와 “span” 함수의 인자를 결정해서 특정 환경조건에 맞춰진다(세부 사항은 LI-COR, 1992 참조). 이 방법이 꽤 넓은 범위의 조건에서 적절한 값을 부여하는데 반해 좀 더 정확한 값은 대양에서 관측된 한정된 조건 범위에서 찾아진다.

여기 설명된 방법은 첫번째 방법에서 설명된 것처럼 LI-COR[®] 기기 내장 함수로 산출된 물분율에서 출발하여 시료 측정과정의 일부로서 분석된 일련의 검정표준에 근거하여 출력을 수정한다. 이 방법은 LI-COR[®] 기기 사용자들에게 다음과 같은 이유로 추천된다.

- 1) RS-232로부터 오는 $x(\text{CO}_2)$ 신호는 평균을 취하는 것이 더 좋다 (즉, 새 LI-COR[®] 기기의 mV 신호는 걸러지거나 평균되지 않고 디지털 신호로 전환된다).
- 2) $x(\text{CO}_2)$ 신호는 내부적으로 띠 퍼짐에 대해 교정된다.
- 3) $x(\text{CO}_2)$ 신호는 셀 압력과 온도 변화를 자동적으로 고려한다¹¹.

이상적으로는 기기는 현장조사 시작 전에 적어도 한번 내재된 zero 와 span 함수를 이용해서 검정되어야 한다. 현장 관측 동안 추가 검정은 명목상(nominal) $x(\text{CO}_2)$ 출력의 변화를 기록해두기 위해 모든 표준가스 분석을 통해 뒷받침되어야 한다.

7 절에 약속한 분석 순서대로 하면 알려진 정해진 시간마다 표준물질 분석에 의해 뒷받침된 모르는 시료에 대한 명목상의 $x(\text{CO}_2)$ 값이 제공된다. 제한된 측정 cycle 은 각 검정 가스 그리고 각 시료에 대한 측정을 필요에 따라 다른 횟수만큼 실행한다. 최상의 측정 질을 보장하기 위해, 시료공기(대기 또는 평형기로부터) 측정의 정확한 시간에 적당한 검정함수를 적용하기 위해 검정 가스 측정의 내삽(interpolate)이 필요하다. 이것은 구분선형보간법 (piecewise linear interpolation)을 이용해서 수행된다. 특정한 시간 t 에 근접한 측정된 명목상의 $x(\text{CO}_2)$ 는 시간 t 를 포괄하는 시간 t_0 와 t_1 에 측정된 각 표준가스 값으로부터 추정된다.

¹⁰ CO_2 몰당 흡광은 압력에 따라 또한 증가하고 일정한 온도에서 압력이 선형적으로 신호 전압에 영향을 끼친다는 것이 경험적으로 발견되었다 (LI-COR, 1992).

¹¹ 이것은 몇 LI-COR[®] 모델이 가지고 있지 않은 내부 압력변환기가 필요하다. 이 경우 압력은 사전에 설정된 값이다.

$$C_0 + (C_1 - C_0) \frac{(t - t_0)}{(t_1 - t_0)} \quad (4)$$

C_0 는 시간 t_0 에 측정된 특정 표준가스의 명목상 농도이고, C_1 은 시간 t_1 에 측정된 것이다. 이 쌍의 값들은 표준가스들의 주어진 $x(\text{CO}_2)$ 값들과 함께 시간 t 에 맞는 선형 검정함수의 계수를 매기는데 사용된다. 이제 이 정보는 시간 t 에 측정된 공기시료의 명목상 $x(\text{CO}_2)$ 값을 계산하는데 사용된다.

$$y_s = A + Bx_s \quad (5)$$

x_s 와 y_s 는 각각 공기시료의 명목상 $x(\text{CO}_2)$ 값과 검정선으로부터 계산된 “참” 값이며, A 와 B 는 표준가스의 선형 최소제곱 피팅으로 결정된 회귀 계수들이다.

만일 건조공기에서 CO_2 의 분압이 필요하다면, 평형기 압력 P_{eq} (평형순간의 압력)으로 교정된 시료의 $x(\text{CO}_2)$ 를 곱해주는 것이 필요하다.

$$p(\text{CO}_2)_{T_E, \text{dry}} = x(\text{CO}_2) \cdot P_{\text{eq}} \quad (6)$$

T_E 는 평형기내에서 측정된 온도이다.

8.2 수증기압 보정

평형기 내의 공기는 해수면에서의 공기처럼 100% 습도상태라고 가정한다. 건조된 평형기 공기에서 측정된 CO_2 분압은 따라서 수증기 제거에 의해 발생하는 CO_2 농도 증가를 고려하는 요인으로 감소되어야 한다. 따라서,

$$p(\text{CO}_2)_{T_E, \text{wet}} = x(\text{CO}_2) [P_{\text{eq}} - VP(\text{H}_2\text{O})] \quad (7)$$

$VP(\text{H}_2\text{O})$ 는 평형 온도에서 주어진 염분을 가진 해수 시료의 수증기압이다¹². — 5절 참조

8.3 $p(\text{CO}_2)$ 로부터 $f(\text{CO}_2)$ 의 계산

해수 $p(\text{CO}_2)$ 가 이산화탄소계의 다른 인자의 계산 또는 비교에 이용되려면 $f(\text{CO}_2)$ 계산이 필요하다—SOP 24 참조.

$$f(\text{CO}_2)_{T_E} = p(\text{CO}_2)_{T_E, \text{wet}} \cdot \exp \left[\frac{(B(\text{CO}_2)_{T_E} + 2 \cdot \delta(\text{CO}_2)_{T_E}) p_{\text{atm}}}{R \cdot T_E} \right] \quad (8)$$

p_{atm} 는 대기압이며 B 와 δ 는 SOP24에 정의되어 있다. $(x_C)^2$ 항은 1에 가까운 값이다.

¹² 식(7)은 수증기가 이상적으로 행동한다는 가정 하고 있다.

8.4 $f(\text{CO}_2)$ 수온 보정

평형기에서 측정된 $f(\text{CO}_2)$ 는 평형기 내 수온에 해당하는 값이다. 해수면에서 가스 교환에 관한 정보로서 이것을 이용하려면 측정된 해수 표층 수온에 대한 값으로 보정해야 한다.

$$f(\text{CO}_2)_{T_{S,\text{wet}}} = f(\text{CO}_2)_{T_{E,\text{wet}}} \cdot \exp[0.0423(T_S - T_E)] \quad (9)$$

T_S 는 표층수온으로 일반적으로 혼합층의 bulk 온도¹³이며, T_E 는 평형기에서 측정된 온도이다¹⁴.

8.5 계산 예시

8.5.1 검정 자료

4개의 표준기체에 대한 검정된 $x(\text{CO}_2)$ 값:

$$305.00, 370.00, 405.00, 500.00 \times 10^{-6}$$

시간 t_0 에 측정된 $x(\text{CO}_2)$ 값:

$$\begin{aligned} 12:05 &= 305.06 \times 10^{-6}, \\ 12:10 &= 370.10 \times 10^{-6}, \\ 12:15 &= 405.21 \times 10^{-6}, \\ 12:20 &= 500.33 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

시간 t_1 에 측정된 $x(\text{CO}_2)$ 값:

$$\begin{aligned} 15:05 &= 305.56 \times 10^{-6}, \\ 15:10 &= 370.60 \times 10^{-6}, \\ 15:15 &= 405.71 \times 10^{-6}, \\ 15:20 &= 500.83 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

13:00에 내삽된 $x(\text{CO}_2)$ 값:

$$305.06 + (305.56 - 305.06) \cdot \left(\frac{55}{180} \right) = 305.21 \times 10^{-6}$$

¹³ 대기-해양 교환연구에 사용될 표층 수온의 적절한 선택이 배의 연속관측 시스템(일반적으로 혼합층 bulk 온도)에서 측정된 것일지 또는 “표면온도(skin temperature)를 측정하고 사용되어야 할지(Robertson and Watson, 1992 참조)에 관해서 여전히 논란이 되고 있다.

¹⁴ 계수 0.0423은 실험적으로 결정된 것이다(Takahashi *et al.*, 1993). 더 정교한 보정이 가능하다(예, Copin-Montegut, 1988; Goyet *et al.*, 1993 참조); 그러나 대부분 측정시스템의 경우인, $|T_S - T_E| < 1 \text{ K}$ 라면 꼭 필요한 것은 아니다.

$$370.10 + (370.60 - 370.10) \cdot \left(\frac{50}{180} \right) = 370.24 \times 10^{-6}$$

$$405.21 + (405.71 - 405.21) \cdot \left(\frac{45}{180} \right) = 405.34 \times 10^{-6}$$

$$500.33 + (500.83 - 500.33) \cdot \left(\frac{40}{180} \right) = 500.44 \times 10^{-6}$$

8.5.2 명시된 값의 보정

13:00 시에 명목상 평형기 공기 $x(\text{CO}_2)$ 가 378.45×10^{-6} 였다면,

$A = 0.1813$, $B = 0.99876$ 선형 피팅에서,

$$y_s = 0.99876 \cdot 378.45 + 0.1813 = 378.16 \times 10^{-6}$$

최종 검증된 $x(\text{CO}_2)$ 값은 378.16×10^{-6} 이다.

8.5.3 $p(\text{CO}_2)$ 로의 전환

보정된 $x(\text{CO}_2)$ 값은 $P_{\text{eq}} = 101.802 \text{ kPa}$ (1.0047 atm)에서 378.16×10^{-6} 이다.

따라서

$$\begin{aligned} p(\text{CO}_2)_{\text{TE, dry}} &= (378.16 \times 10^{-6})(101802) = 38.498 \text{ Pa} \\ &= 379.94 \mu\text{atm} \end{aligned}$$

8.5.4 습도 보정

평형기내 물의 $S=35$, $T_E=298.15 \text{ K}$ (25.00°C)이다.

따라서

$$\begin{aligned} p_\sigma(\text{H}_2\text{O}) &= 3.1106 \text{ kPa (Chapter 5)} \\ &= 0.0307 \text{ atm} \end{aligned}$$

그리고 식(7)로부터

$$\begin{aligned} p(\text{CO}_2)_{\text{TE, wet}} &= 378.16 \cdot (1.0047 - 0.0307) \\ &= 368.33 \mu\text{atm} \end{aligned}$$

8.5.5 $f(\text{CO}_2)$ 계산

평형기 압력이 $P_{\text{eq}} = 101.802 \text{ kPa}$, $T_E = 298.15 \text{ K}$ (25.0°C) 이면

$$\begin{aligned} B(\text{CO}_2)_{\text{TE}} &= -123.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \\ \delta(\text{CO}_2)_{\text{TE}} &= 22.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

따라서, 식(8)로부터,

$$f(\text{CO}_2)_{T_{E,\text{wet}}} = 368.33 \cdot \exp \left[\frac{(-123.20 \times 10^{-6} + 2(22.52 \times 10^{-6})) \times 101802}{8.314472 \times 298.15} \right]$$

$$= 367.15 \mu\text{atm}$$

8.5.6 수온 보정

표층수온이 $T_s = 297.85 \text{ K}$ (24.70°C)이다. 따라서 식(9)로부터,

$$f(\text{CO}_2)_{T_{s,\text{wet}}} = 367.15 \cdot \exp[0.0423 \cdot (297.85 - 298.15)]$$

$$= 362.52 \mu\text{atm}$$

9. 정도 보증

9.1 정도 관리에 대한 일반 원리는 3장 참조.

9.2 분석 정도 관리를 위한 특별 적용

9.2.1 적외선 분석기 신호의 안정성

적외선 분석기의 성능은 CO_2 에 대한 기기 반응의 어떠한 중요한 변화라도 시각적으로 보여주는 관리도(SOP 22)로 감시할 수 있다. 셀들 사이의 offset은 거의 0으로 유지되어야 한다. 표준기체들의 명목상 $x(\text{CO}_2)$ 값은 아주 안정적으로 유지되어야 한다.

9.2.2 평형 시료의 재현성

기기의 재현성에 대한 추정치는 변화율이 느린 지역에서 얻어진다. 해양공기는 넓은 지역에 걸쳐져 있다; 물의 경우는 환류 중심에서 가장 뚜렷하다. 측정의 표준편차는 주변 공기 또는 평형기에서 나온 공기가 측정되는 동안에 계산할 수 있다. 표준편차는 주의 깊게 모니터링되어야 한다. 주변 공기에 대해서는 $0.3 \mu\text{atm}$ 보다, 평형기에서 나온 공기에 대해서는 $1 \mu\text{atm}$ 보다 적어야 한다.

10. 참고문헌

Butler, J.H., Elkins, J.W., Brunson, C.M., Egan, K.B., Thompson, T.M., Conway, T.J. and Hall, B.D. 1988. Trace gases in and over the West Pacific and East Indian Oceans during the El Niño–Southern Oscillation event of 1987. NOAA Data Report, ERL-ARL-16, 104 pp. Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Copin-Montegut, C. 1988. A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO_2 in seawater. *Mar. Chem.* **25**: 29–37.

- Goyet C., Millero, F.J., Poisson, A. and Schafer, D. 1993. Temperature dependence of CO_2 fugacity in seawater. *Mar. Chem.* **44**: 205–219.
- LI-COR. 1992. LI-6251 CO_2 analyzer operating and service manual. LI-COR, Inc. Publication No. 8712-56, Revision 1.
- Robertson, J.E. and Watson, A.J. 1992. Surface thermal skin effect and the uptake of atmospheric CO_2 by the ocean. *Nature* **358**: 738–740.
- Robertson, J.E., Watson, A.J., Langdon, C., Ling, R.D. and Wood, J. 1993. Diurnal variation in surface $p\text{CO}_2$ and O_2 at 60°N and 20°W in the North Atlantic. *Deep-Sea Res.* **40**: 409–423.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W. and Sutherland, S.C. 1993. Seasonal variation of CO_2 and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochem. Cycles* **7**: 843–878.
- Weiss, R.F. 1981. Determinations of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionization chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* **19**: 611–616.
- Weiss, R.F., Jahnke, R.A. and Keeling, C.D. 1982. Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of carbon dioxide in seawater. *Nature* **300**: 511–513.
- Weiss, R.F., Van Woy, F.A. and Salameh, P.K. 1992. Surface water and atmospheric carbon dioxide and nitrous oxide observations by shipboard automated gas chromatography: Results from expeditions between 1977 and 1990. Scripps Institution of Oceanography Reference 92-11. ORNL/CDIAC-59 NDP-044. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 144 pp.

별첨

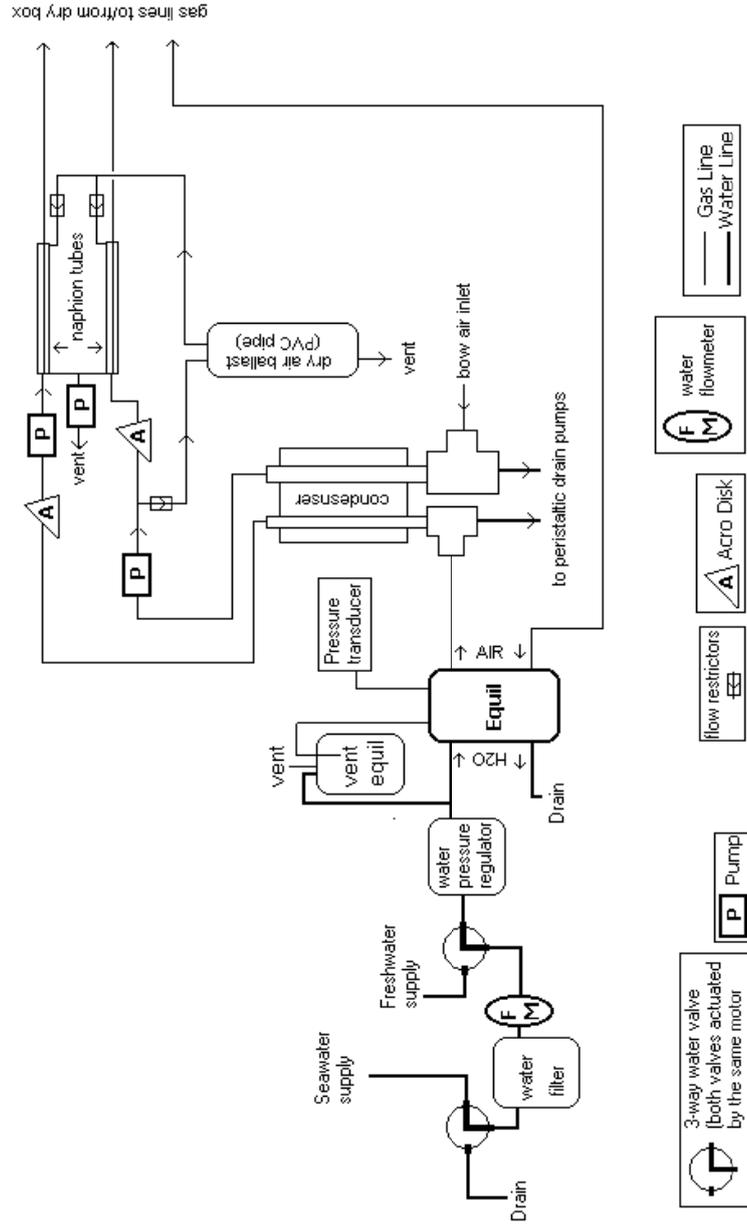


그림 4-8 이 장에서 설명한 분석 시스템의 개요도 (Craig Neill, Bjerknes Center for Climate Research, Norway 에 의해 고안된 시스템에 기초함)