

Determination of trace impurities of HFC-134a by gas chromatograph with atomic emission detector (GC/AED)

Myeongja Kim^{1,2}, Yera Kim^{1,2}, DooHyun Yoon^{1,2}, Jeongsik Lim^{1,2}, Jinbok Lee², and Jeongsoo Lee^{1,2,★}

¹School of Science of Measurement, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

²Center for Gas Analysis, KRISS, Daejeon 34113, Korea

(Received May 30, 2017; Revised June 3, 2017; Accepted June 24, 2017)

GC/AED를 이용한 HFC-134a의 미량 불순물 분석

김명자^{1,2} · 김예라^{1,2} · 윤두현^{1,2} · 임정식^{1,2} · 이진복² · 이정순^{1,2,★}

¹과학기술연합대학원대학교 측정과학과

²한국표준과학연구원 대기환경센터

(2017. 5. 30. 접수, 2017. 6. 3. 수정, 2017. 6. 24. 승인)

Abstract: 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), which is used as refrigerant in air conditioners, has been recently regulated as a greenhouse gas and is recommended for reuse by refining. It is very important to quantitatively analyze trace impurities present in the refrigerant to evaluate the criteria for reuse. In this study, trace impurities including C, H, Cl, and F, which are difficult to quantify because there are no reference materials, were quantitatively analyzed by a gas chromatograph-atomic emission detector (GC/AED); for this analysis, this was preceded by a qualitative analysis with a GC-mass selective detector (GC/MSD). In addition, the AED response was investigated using a hydrocarbon mixed reference material, which was proportional to the number of atoms in the component. Fifteen refrigerant components were detected as trace impurities in HFC-134a by qualitative analysis of trace impurities including C, H, Cl, and F in the samples. Based on the results of the qualitative analysis, quantitative analysis of trace impurities using AED showed that the highest mole fractions were for the CHClF₂ component (45438.38 μmol/mol) in one sample and for the C₂H₂ClF₃ component (1311.47 μmol/mol) in another sample. From this study, it has been shown that it is possible for this analytical method to be applied to the qualitative and quantitative analysis of trace compounds in refrigerants, which are difficult to quantify because of the absence of reference materials.

요약: 1,1,1,2-수소불화탄소(HFC-134a)는 에어컨에 주로 사용되는 냉매로, 최근 온실가스로 규제되어 정제를 통한 재사용 방법이 권장되고 있다. 폐냉매의 재사용 기준 평가를 위해서는 폐냉매에 존재하는 미량 성분의 정량분석이 매우 중요하다. 본 연구에서는 표준 물질이 없어서 정량화하기 어려웠던 C, H, Cl, F가 포함된 미량 성분들을 GC/AED (gas chromatograph-atomic emission detector)를 이용하여 정량분석하였다. 이를 위하여 GC/MSD (mass selective detector)를 통한 정성분석을 선행하였다. 또한 성분의 원

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5766 Fax : +82-(0)42-868-5042

E-mail : leejs@kriss.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

자 수와 비례하여 반응하는 AED의 특성을 조사하기 위하여, 탄화수소 혼합 표준물질을 이용하여 선형성을 확인하였다. 시료 중 C, H, Cl, F가 포함된 미량 성분의 정성 분석 결과, 주성분인 HFC-134a와 유사 냉매류들을 포함한 총 15 개의 성분이 검출되었다. MSD 결과를 토대로 AED를 이용한 미량 성분들을 정량 분석한 결과, 한 시료는 CHClF_2 성분($45438.38 \mu\text{mol/mol}$), 또 다른 시료는 $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}_3$ 성분($1311.47 \mu\text{mol/mol}$)이 가장 높은 몰분율을 나타냈다. 본 연구에서는 이 분석법을 기반으로 하여, 표준 물질이 존재하지 않아 정량화하기 어려운 복합 성분들의 정성 및 정량 분석의 확장 적용이 가능할 것으로 보인다.

Key words: gc/aed, trace impurity, linearity test, certified reference material, matrix effect

1. 서 론

산업혁명이 일어난 이래로 지구온난화와 오존층 파괴 물질인 냉매의 생산량과 사용량이 꾸준히 증가해왔다.^{1,2}

특히, 1930년대부터 개발되어 사용되었던 CFC계열의 냉매는 오존층 파괴의 주범으로 판명되어³ 1990년 개정된 몬트리올 의정서에 의하여 규제되었다.⁴

이로 인하여 1990년 이후부터 CFC 냉매를 대체할 수 있는 HFC-134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethane)가 개발되어 그 사용량 또한 크게 증가하고 있는 추세이다.^{5,9}

HFC-134a는 수소(H)가 결합되어 있어 오존층 파괴 지수(Ozone Depletion Potential, ODP)가 거의 0이다.¹⁰

오존층 파괴에는 더 이상 영향을 끼치지 않지만, 지구 온난화 지수(Global Warming Potential; GWP)가 CO_2 의 1000배 이상으로 밝혀져, 유엔기후변화협약과 교토 의정서(Kyoto protocol)에 의해 온실가스로 규정되었다.¹¹⁻¹³

HFC-134a는 주로 자동차 에어컨 및 냉장고의 냉매로 사용되는 물질로서, 한국냉동공조산업협회에서 추정된 소비량이 연간 6,700톤(2013년 기준)에 이른다. 또한, 이 물질은 IPCC/TEAP (Intergovernmental Panel on Climate Change/Technology and Economics Assessment Panel) (2005)에 따라 산업공정부분에서 냉동 및 냉방 분야의 온실가스 배출량 산정대상에 속해 있다.⁹

냉매의 배출량 산정은 활동계수 결정으로 이루어지며 생산, 사용, 폐기, 재사용의 방법으로 이루어지고 있다. 폐냉매를 재사용 할 경우에는 정제된 폐냉매가 정해진 규격의 재사용 기준을 만족해야 하므로 정제 효율평가와 그에 따른 미량 불순물 성분의 정량분석이 매우 중요한 실정이지만, 현재까지 냉매의 불순물 정량분석에 대한 연구는 발표된 바가 없다. 이에 따라, 본 연구는 기 사용한 폐냉매의 재사용을 지원할 수 있도록 냉매의 정량분석기술을 제시하고자 한다.

냉매의 순도 산정방법 및 불순물 분석방법은 이미 여러 규격들을 통해 발표되어있지만, 이는 냉매 내 모든 불순물들의 정확한 정량분석이 아닌 한정된 성분들의 분석방법만을 제시하고 있다. 우리나라의 KS 규격(KS I 3004:2015) 같은 경우, 가스크로마토그래프(gas chromatograph; GC)/TCD (thermal conductivity detector)를 이용한 무기 불순물 성분의 분석 조건과 방법을 제시하고 있다. 국제 표준화기구인 ISO (ISO/FDIS 12810)와 공기 조화 냉각 학회의 ARI (Appendix C AHRI to standard 700-2006) 규격 역시 무기 불순물 성분과 산도, 수분 분석에 대해서만 명시가 되어 있다. 그러므로 본 연구에서는 냉매에 포함되어 있는 불순물 중, 규격에 언급되어 있지 않은 C, H, Cl, F가 포함된 복합 화합물들을 정량 분석하고자 하였다.

GC를 이용하여 극미량 성분을 분석을 할 경우, 그 검출기로서는 TCD, PDD (pulsed discharge ionization detector), FID (flame ionization detector) 등을 주로 사용하고 있다. 이들의 검출 한계는 대개 수 nmol/mol 정도의 수준으로 알려져 있다.¹⁴

또한, ECD (electron capture detector) 같은 경우에는 수 pmol/mol 까지 미량 성분의 분석이 가능하고, 특히 할로겐 화합물에 대한 높은 감도를 보인다.^{15,16}

이들은 기기의 선형성이 우수하고, 검출 가능 물질이 다양하다는 장점 때문에 가스 분석에 많이 사용하고 있지만, 대상 성분에 따라 감도가 다르기 때문에 분석하고자 하는 대상물질과 유사한 농도의 표준물질의 준비가 필수적이다. 그러나 복합 화합물의 경우, 표준물질을 확보하기가 매우 어렵다.

한편, AED (atomic emission detector)는 측정 대상 성분에 포함된 원자의 수와 해당 원자 고유 방출 파장의 세기가 비례하여 감응하는 검출기로서, 해당물질의 정성분석이 미리 수행된다면 아무리 복잡한 화합물도 정량적으로 분석할 수 있다는 장점을 가지고 있다.¹⁷

이에 따라, 본 연구에서는 이러한 성분들을 GC/MSD (mass selective detector)를 이용하여 정성분석을 한 후, GC/AED를 이용하여 정량분석하였다. GC/AED의 크로마토그램에서 최대의 반응피크를 나타낼 수 있도록 최적의 감도로 시스템을 구성하였다. 그 결과, 미량성분들의 검출 한계는 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 로 얻을 수 있었다. 또한, 화합물을 구성하는 원자의 수에 따른 AED 측정감도의 선형성을 확인하기 위하여 탄화수소 혼합물로 이루어진 표준물질로 추가 실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 준비

본 연구를 위하여 폐차장에서 채취한 두 병의 HFC-134a (cylinder #: 014, 070) 원료 가스를 준비하였다. 시료는 카탈리나(Catalina) 사의 알루미늄 실린더에 포집하였다. 액체상과 기체상의 시료를 따로 추출할 수 있도록 기체관과 액체관이 각각 실린더 내부와 연결되어 있으며, 과압력에 의한 폭발을 막기 위한 안전밸브가 부착되어있는 전형적인 냉매전용 실린더이다. 주성분은 액체상의 시료로, 실린더 상부에 기체상의 시료가 함께 존재한다. 시료는 Table 1에 요약하였다.

GC/AED를 통한 불순물의 정량분석을 위하여 탄소, 수소, 불소로 이루어진 174.55 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 CHF₃ (cylinder #: EA0004252) 표준물질(certificated reference material; CRM)을 준비하였다. 이 혼합 가스는 중량법(ISO G6142)을 이용하여 자체 제조된 표준물질이다.¹⁸

중량법은 고농도의 성분물질을 더 낮은 농도로 희

석하여 제조하는 방법으로서, 원하는 농도의 물질을 만큼의 대상시료 질량을 빈 실린더에 주입한 후 미리 정해놓은 바탕가스를 채워 완성한다. 또한, 실험에 사용한 GC/AED 분석기에서의 원자 수와 반응감도간의 선형성을 조사하기 위하여 탄소 및 수소로 이루어진 탄화수소 혼합물의 표준 물질(cylinder #: L0551)을 준비하였다. 실험에 사용된 표준 물질들에 대한 상세 사항은 아래의 Table 2에 정리하였다.

2.2. 시료 주입 방법

냉매와 같은 끓는점이 낮은 액화혼합가스는 그 특성상 포화증기압이 각기 다른 물질들로 구성되어 있다. 이러한 혼합물은 실린더 내부에서 각기 다른 조성의 액체상과 기체상이 함께 존재하는데, 이들 중 기체상의 조성은 실린더 내부의 압력과 온도에 따라서 결정된다. 따라서 기체상의 시료를 주입하여 분석을 수행하는 경우, 그 측정 값의 정확성이 떨어진다고 보고 되어있다.¹⁹

이에 따라 본 연구에서는 냉매인 HFC-134a의 액체상 조성을 분석하기 위하여, 실린더 내부의 사이펀 튜브(siphon tube)를 통해 액체상의 물질을 추출하였다. 분석기에는 기체가 주입 되어야 하므로 자체 제작한 기화기(#KRIS_VAPOR1)를 이용하였다(Fig. 1). 자체 제작한 기화기는 온도조절장치가 연결된 니크롬 코일

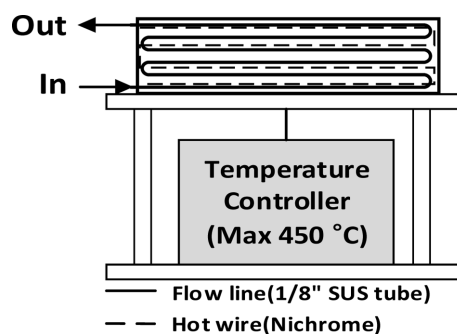


Fig. 1. Schematic of vaporizer (#KRIS_VAPOR1).

Table 1. Summary of the samples prepared for GC analysis

Cylinder #	Contents	Sampling date
014	HFC-134a	2015. 09
070	HFC-134a	2015. 09

Table 2. Summary of the certificated reference materials (CRMs) for GC analysis

Cylinder #	Component	Matrix	Concentration [$\mu\text{mol/mol}$]	Uncertainty [%] ($k=2$)	Analysis method
EA0004252	CHF ₃	N ₂	174.55	0.2	AED
L0551 ^{a)}	CH ₄ ; C ₂ H ₆ ; C ₃ H ₈ ; i- C ₄ H ₁₀ ; n-C ₄ H ₁₀	N ₂	10.07; 5.00; 2.06; 1.01; 1.05	0.1	AED ^{b)}

^{a)}Components' concentration unit of the cylinder L0551: [%mol/mol]

^{b)}Using for correlation test between equivalent and response of GC/AED

Table 3. Analysis results of CO cylinders with two different matrices

Cylinder #	Matrix	Concentration [μmol/mol]	Flow _m ^{a)} [mL/min]	Flow _c ^{b)} [mL/min]	Response area	Sensitivity
ES0003229	N ₂	355.72	70.00	85.00	267.8	0.7529
YA001817	He	575.71	70.00	60.00	433.7	0.7533

^{a)}Flow_m: measured by integrating flow meter (integrating flow meter, W-NK-0.5A, JP)

^{b)}Flow_c: measured by mass flow controller (MFC, Brooks 5850i, USA) calibrated against He

과 이를 둘러싸고 있는 단열재로 이루어져 있다. 분석하고자 하는 대상 물질이 충분히 기화될 수 있도록 온도는 90 °C로 설정하였고, 주입 라인은 1/8" 직경의 SUS tube를 30 m 길이로 하여 시료가 열선에 접촉하는 시간 및 면적을 최대로 하였다.

한편, 시료와 표준 물질은 바탕가스(matrix)가 각각 HFC-134a와 N₂ (Table 1, 2)로서 각각 다르다. 대개 분석하고자 하는 대상물질과 표준물질 간의 바탕가스가 동일할 경우에는 질량유량조절기(mass flow controller; MFC)를 이용하여 유량을 조절하지만, 바탕가스가 서로 다른 경우에는 MFC를 이용하더라도 실제 주입된 시료의 양은 서로 다르다고 보고되었다.²⁰

따라서 본 실험에서는 동량의 시료가 샘플 루프(sample loop)에 주입될 수 있도록 적산 유량계(integrating flow meter, W-NK-0.5A, JP)를 이용하였다. GC 분석 기기의 배출구(outlet)에 적산유량계를 연결하여 분석 기기 내에서 동일한 유량이 흐르도록 MFC를 조절하였다. 적산유량계와 MFC를 이용한 유량조절방법의 유효성을 확인하기 위하여 바탕 가스가 각각 N₂와 He인 두 CO (cylinder #: ES0003229, YA001817) 시료가 동량이 흐르도록 유량을 조절한

후, GC/TCD에 주입하여 측정 감도(sensitivity)를 관찰하였다(Table 3). 측정 감도란, GC 분석기의 피크 면적에 대한 시료의 농도 값으로서, ‘측정 감도(sensitivity) = 반응 피크 면적(area)/농도(concentration)’로 계산할 수 있다. 측정감도가 같다는 것은 정해진 시료의 양과 반응신호가 비례한다는 의미로, 이를 근거로 정량분석이 가능하다.

적산유량계로 측정된 유량이 각각 70 mL/min이 되도록 MFC의 값을 조절해주게 되면, 각각의 시료에 대하여 0.7529와 0.7533의 측정 감도 값을 얻을 수 있었다(Table 3). 즉, 바탕 가스가 달라도 유량을 동일하게 맞추주면 측정 감도가 0.1% 이내로 일치한다는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구를 진행하는 동안 표준물질과 시료의 유량을 적산유량계로 확인하여 동일하게 흘려주었다.

2.3. 분석 장치 구성

GC 분석기를 이용하여 고농도 가스에 존재하는 C, H, Cl, F가 포함된 미량의 불순물 성분들을 양을 정확하게 분리하여 검출하기 위해서는 최적의 분리조건을 확보하는 일이 매우 중요하다. GC 분석 조건을 구성

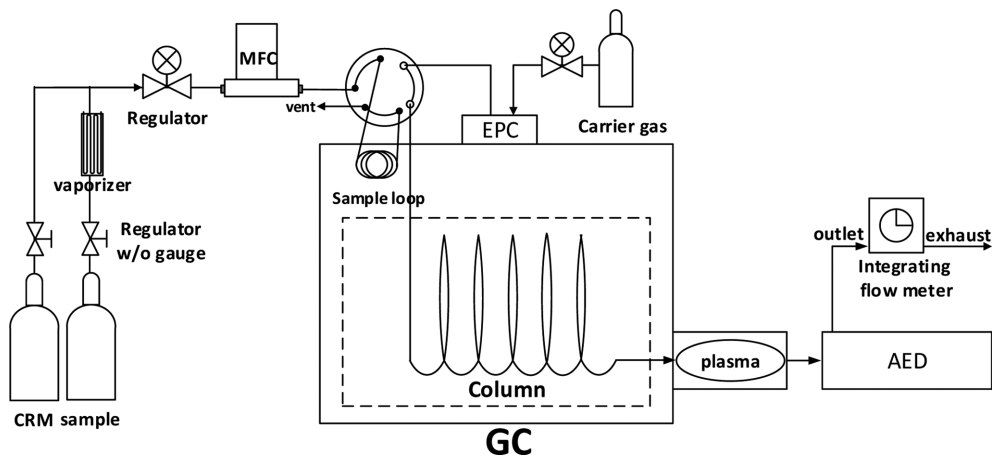


Fig. 2. Schematic of gas chromatography system-atomic emission detector.

하는 요인으로는 샘플루프, 유량, 희석비(split ratio), 컬럼(column) 선택, 오븐 내부의 온도 프로그램 등이 대표적이며, 이들로부터 측정감도 및 분리도 등이 결정된다. GC/AED를 통한 정량 분석을 위하여 GC/MSD를 이용한 정성분석이 우선 수행되었다. GC/MSD를 이용하여 결정한 분석조건들은 추후 GC/AED 분석 시에 거의 동일하게 하여 분석을 수행하였다.

GC/AED의 분석시스템은 Fig. 2과 같이 구축하였다. 고압 실린더로부터 배출된 시료는 레귤레이터(regulator)를 지나 기화기를 통해 기화된 후, 동량이 샘플루프로 주입되게 하였다. 이를 위하여 배출구(outlet)에 연결되어 있는 적산유량계의 수치를 확인하여 MFC에서 유량을 조절하였다. 주입된 시료는 컬럼을 통해 분리되고 검출기(detector)에 의해 검출되었다. 분석이 끝난 후에는 240 °C까지 오븐 온도를 올려 시스템 베이크아웃(bakeout)을 진행하여 샘플루프와 컬럼에 남아 있는 잔여 시료를 제거하였다.

2.4. GC/AED 분석기를 이용한 원자방출기와 측정 감도간의 선형성 연구

GC/AED는 컬럼을 통하여 분리된 분자가 헬륨 플라즈마 안에서 원자로 깨지게 된다. 이 원자의 방출선(emission line)을 분광기로 감지하여 그 값에 따라 감응하는 원리로, 분자를 구성하고 있는 원자의 종류와 그 수에 따라 반응하는 검출기이다. 따라서, 선택한 특정 성분의 당량(equivalent)에 비례하여 측정되는 감도로 성분을 정량분석 할 수 있다.^{17,21-23}

분자 내 존재하는 원자의 수와 측정 감도 간의 선형성 확인을 위하여 탄소(carbon)와 수소(hydrogen)로 구성되어있는 탄화수소 표준 물질(cylinder #: L0551, Table 1)을 분석하였다. 3개의 탄소 방출 라인(193 nm, 179 nm, 486 nm)과 1개의 수소 방출 라인(486 nm)을 지정하여, Table 4와 같은 분석 조건으로 실험을 수행하였다.

2.5. GC/MSD와 GC/AED를 이용한 C, H, F로 이루어진 화합물의 분석 조건

먼저, 복합 화합물들의 정성분석을 위하여 GC/MSD를 이용하였다. C, H, Cl, F 등으로 이루어진 화합물들을 GC/MSD를 사용하여 정성 분석하였다.^{14,21,22}

시료의 주성분으로부터 극미량 불순물 성분들의 정확한 분리와 충분한 감도의 검출을 위해 오븐 온도와 샘플 루프 크기, 그리고 희석비 등을 조절하여 최적의 분석 조건을 얻어냈다. 시료는 2 mL의 sample loop를 통과하였고, 희석비는 10:1로 하여 주입하였다. GC 컬럼은 Agilent사의 CP7552 CP ParaPLOT Q capillary, 50.0 m × 320 μm (ID) × 0.50 mm (OD)를 사용하였다. 온도 프로그램을 사용하였는데, 50 °C에서 35 분 유지한 후, 5 °C/min으로 120 °C까지 상승시켜 10 분간 유지하고, 10 °C/min으로 220 °C까지 상승시켜 총 분석 시간은 69 분이였다. 운반 기체는 헬륨을 사용하여 1.5 mL/min으로 일정하게 유지하였다(Table 4).

GC/AED 분석을 위한 조건은 GC/MSD의 분석 조건과 유사하게 설정하였다. 다만 AED 장치는 MSD와

Table 4. Analysis conditions of correlation test between equivalent and response of GC/AED

	Analytical condition		
Detector	GC/AED ^{a)}	GC/MSD ^{b)}	GC/AED ^{c)}
Detector temperature	250 °C	250 °C	250 °C
Column	Agilent CP7552 CP ParaPLOT Q capillary, 50.0 m × 320 μm(ID) × 0.50 mm(OD)	Agilent CP7552 CP ParaPLOT Q capillary, 50.0 m × 320 μm(ID) × 0.50 mm(OD)	Agilent CP7552 CP ParaPLOT Q capillary, 50.0 m × 320 μm(ID) × 0.50 mm(OD)
Oven temperature	110 °C	50 °C 35 min, 5 °C/min 120 °C 10 min, 10 °C/min 220 °C	50 °C 35 min, 5 °C/min 125 °C 10 min, 10 °C/min 220 °C
Split ratio	10:1	10:1	3:1
Carrier flow	He, 7 mL/min	He, 1.5 mL/min	He, 1.5 mL/min
Sample flow	50 mL		50.5 mL
Sample loop	0.005 mL	2 mL	0.5 mL
Valve time	0.1-1.1 min	0.1-1.1 min	0.1-1.1 min
Run time	21 min	69 min	69.5 min

^{a)}Analysis conditions of correlation test between equivalent and response of GC/AED

^{b)}Quantitative analysis conditions of GC/MSD

^{c)}Quantitative analysis conditions of GC/AED

다르게 지정된 시간 동안 시료를 자동으로 배출시켜 줄 수 있기 때문에, 주성분인 HFC-134a가 루프 및 칼럼을 통과한 후에 바로 배출시켜주어 극미량 불순물을 분석하는 동안 발생할 수 있는 간섭을 제거하였다. 이러한 특성으로 인해 오븐 온도 프로그램, 희석비, 샘플루프의 조건은 GC/MSD와 다르게 설정하였고, 최대의 분리 효과 및 감도를 얻을 수 있는 조건을 적용하여 극미량 불순물들의 정량 분석 값의 신뢰성을 확보할 수 있었다. 시료는 0.5 mL의 sample loop를 통과하도록 하였고, 희석비는 3:1로 주입하였다. GC 컬럼은 Agilent사의 CP7552 CP ParaPLOT Q capillary, 50.0 m × 320 μm (ID) × 0.50 mm (OD)를 사용하였다. AED에서도 역시 온도 프로그램을 사용하였는데, 50 °C에서 35 분 유지한 후, 5 °C/min으로 125 °C까지 상승시켜 10 분간 유지하고, 10 °C/min으로 220 °C까지 상승시켜 총 분석 시간은 69.5 분이였다. 운반 기체는 헬륨을 사용하여 1.5 mL/min으로 일정하게 유지하였다 (Table 4). 표준물질은 바탕가스가 N₂인 CHF₃ (cylinder #: EA0004252)를 GC/AED에서 같은 조건으로 분석하였고, 이에 대한 분석은 총 10분이 소요되었다.

GC 분석기를 이용한 정량분석 값을 얻어내기 위하여 표준물질의 피크 면적과 농도 값, 시료의 피크면적을 측정하였다. 장비의 특성상 시간에 따른 drift를 이상적으로 제거할 수 없으므로, 이를 보정해주기 위하여 시료 측정 전후에 표준 물질을 측정하여 측정 감도의 변화를 시료의 측정 감도 값에 반영하였다. 이를 위하여 매 측정은 표준 물질(CRM)-시료(sample)-표준

물질'(CRM')의 순서로 진행하였다. 아래의 식 (1)은 시료 중의 극미량 불순물들을 표준 물질에 대해 정량하는 계산식으로서, 시료 전후의 표준 물질 분석 값으로부터 기기의 drift ($S_{sample} = [(S_{CRM}) + (R_{CRM})]/2$)를 반영하고 있다. 미지 시료의 분석값(C_{sample})은 GC에서 구한 크로마토그램의 피크면적(A_{sample})을 표준물질의 분석 값으로부터 얻어지는 측정감도(S_{sample})로 나누면 얻을 수 있다.

$$C_{sample} = \frac{A_{sample}}{[(S_{CRM}) + (S_{CRM'})]/2}, \text{ where } S = \frac{A}{C} \quad (1)$$

극미량 불순물의 피크의 면적은 매우 작기 때문에 머무름 시간(retention time)을 지정하여 일일이 수동으로 적분하여 구하였다(Hewlett-Packard 3365 Chemstation software). 분석 값의 정밀도(precision)는 3회 반복 분석한 값의 상대표준편차(relative standard deviation; RSD)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GC/AED 분석기를 이용한 원자 수와 측정 감도 간의 선형성 연구 결과

탄소와 수소로 이루어진 탄화수소 표준물질 (cylinder #: L0551)을 이용하여 GC/AED를 이용하여 분석한 결과, Fig. 3과 같은 크로마토그램을 얻을 수 있었다. Fig. 3을 보면 탄소 193 nm 방출선의 측정 감도가 가장 뛰어난 것을 한눈에 알 수 있다. 그 다음으

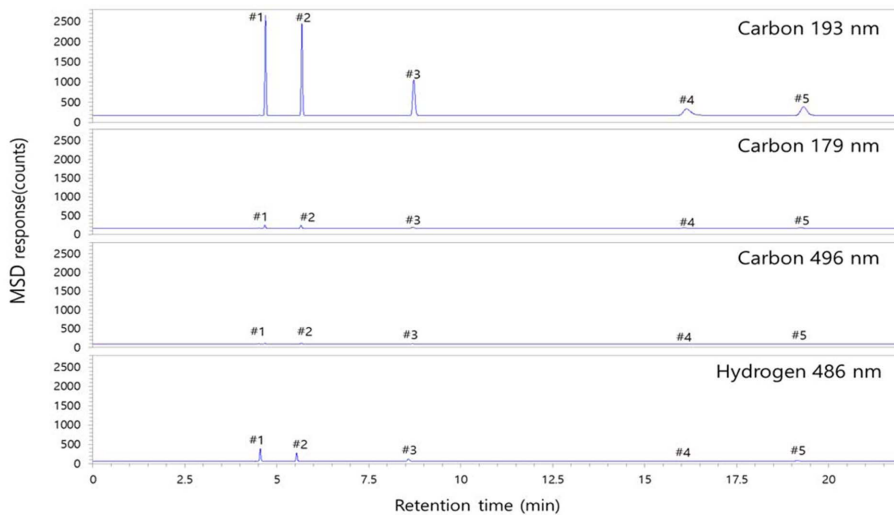


Fig. 3. Chromatograms at lines of 193 nm, 179 nm, 496 nm, and 486 nm obtained from GC/AED (cylinder #: L0551 in Table 2).

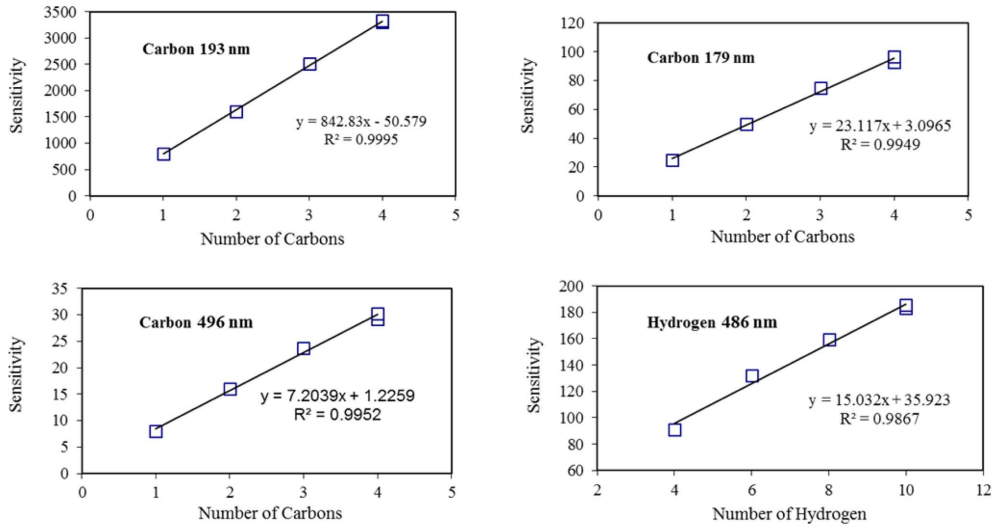


Fig. 4. Relationship between number of atoms and sensitivity.

로 수소 486 nm 라인의 측정 감도가 좋았다. 이와 같은 분석을 토대로, 측정된 화합물의 탄소 혹은 수소 원자 수와 측정 감도 간 반응 특성을 알아보았다. 그 결과는 Fig. 4에 나타내었으며, 각 방출선의 감도 대비 원소 수 간의 관계는 기울기와 절편은 각각 다르지만 일차식으로 표현할 수 있었다.

측정한 4개의 방출선들 중에서 탄소 193 nm 라인의 선형성이 가장 우수하였다($R^2 = 0.9995$). 탄소 179 nm, 496 nm 그리고 수소 486 nm 라인은 상대적으로 낮은 선형성을 나타내고 있다(각각, $R^2 = 0.9949$; $R^2 = 0.9952$; $R^2 = 0.9867$). 특히 방출선 별 선형성을 자세히 살펴보았을 때, 주어진 선형식과 측정 값 간의 차이로써 일치도(불확도)를 계산할 수 있다. 이들 값의 차이는 탄소 방출선 193 nm: -1~1%, 179 nm: -3~5%,

496 nm: -3~6%, 수소 방출선 486 nm: -4~5%을 얻을 수 있었다. 이에 따라 AED를 이용한 시료분석이 진행되는 동안 선형성이 가장 우수한 탄소 193 nm 라인을 측정하여 C, H, Cl 그리고 F로 이루어진 냉매 내 미량의 불순물들을 정량분석하였다. AED 검출 불확도는 탄소 193 nm의 불확도의 최대 값($Rel.u_{AED}$)인 1%로 하였다. AED의 감도 평가를 통해 가장 뛰어난 감도를 가진 방출선에서의 분석을 수행하였고, 1%라는 최소의 불확도 값을 얻을 수 있었다.

3.2. GC/MSD를 이용한 분석 결과

GC/MSD를 통하여 검출된 성분들의 분리 순서 및 피크의 크기는 Fig. 5의 크로마토그램으로 확인 할 수 있다. Fig. 5의 x축은 머무름 시간[min], y축은 신호

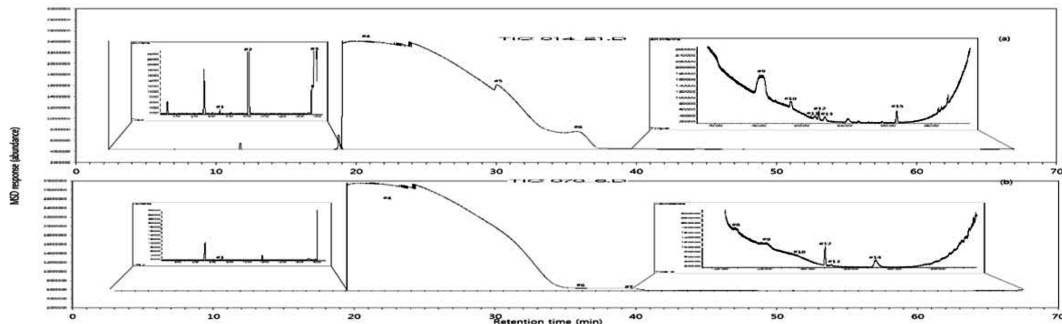


Fig. 5. Chromatogram of (a) 014, (b) 070 by GC/MSD. (from left #1: CO_2 ; #2: CH_2F_2 ; #3: C_2HF_5 ; #4: $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$; #5: CHClF_2 ; #6: $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}_3$; #7: $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$; #8: $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$; #9: CCl_2F_2 ; #10: C_2HClF_2 ; #11: $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClF}_2$; #12: $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$; #13: C_2HClF_4 ; #14: $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$; #15: CHCl_2F).

세기(abundance, [arb.])이다. 측정 한 두 개의 고순도 HFC-134a 시료 중, 014 시료는 CO₂를 포함하여 11종, 070 시료는 9종의 미량 성분을 분석하였다. 특히 014 시료에서는 CH₂F₂ (R-32), C₂HF₅ (R-125), CHClF₂ (R-22), C₂H₃ClF₂ (R-142b), CHCl₂F (R-21)이 단독으로 검출되었고, 070 시료에서는 C₃H₃F₃, C₂H₃F₃ (R-143a), C₂Cl₂F₄ (R-114)가 추가로 검출되었다. Fig. 5를 살펴보면 시간대 별 0-17.6, 17.6-39, 39-68 분의 세 개의 구간에서 총 15개의 피크를 확인할 수 있는데, 초기 3종: CO₂, CH₂F₂(R-32), C₂HF₅(R-125), 중기 4종: 바탕가스인 C₂H₂F₄(HFC-134a), CHClF₂(R-22), C₂H₂ClF₃ (R-133a), C₃H₃F₃, 말기 8종: C₂H₃F₃(R-143a), CCl₂F₂(R-12), C₂HClF₂(R-1122), C₂H₃ClF₂(R-142b), C₂H₂ClF, C₂HClF₄ (R-124), C₂Cl₂F₄(R-114), CHCl₂F(R-21)의 순으로 검출되었다. Table 5는 GC/MSD의 scan-mode 분석을 통하여 확인된 성분들의 결과를 나열하였다.

시료의 주성분인 HFC-134a의 큰 피크로 인하여 불순물들이 완벽하게 분리되는지 확인하기 위해 분리도를 평가하였다. 아래의 식 (2)는 분리도를 결정하는데 사용한 식이다.²⁴

일반적으로 최소분리능력(R) 값이 1.5 보다 클 때, 크로마토그램은 잘 분리되어 있다고 판단한다.²⁴

W_{1/2}^{av}는 peak의 반높이에서 평균 너비를 나타내고, Δt_r는 두 피크 사이의 머무름 시간의 차를 나타낸다.

$$R = \frac{0.589\Delta t_r}{W_{1/2}^{av}} \quad (2)$$

식 (2)을 이용하여 크로마토그램 중 상대적으로 작은 피크들(#5, #6, #7, #13)에 대하여 R값을 계산한 결과, 분리도는 각각 2.32, 3.49, 4.20, 16.1이었으며, 크로마토그램이 효과적으로 분리되고 있음을 확인하였다. 그러므로 GC/MSD 분석결과, 피크가 매우 작았으나 배경스펙트럼과의 뚜렷한 구별이 가능하였고, 두 시료 모두 같은 머무름 시간 대에서 동일한 mass abundance를 보여주었기 때문에 미량물질들의 각각 피크의 정성이 가능하였다.

3.3. GC/AED를 이용한 분석 결과

GC/AED 크로마토그램은 Fig. 6과 같다. 여기서, x축은 머무름 시간[min], y축은 신호세기(abundance [arb.])를 나타낸다. AED에서는 주성분인 HFC-134a를 칼럼에서 분리한 후 헬륨 플라즈마의 전단에서 우회하여 배출시켜 주성분의 피크를 최소화하여 결국은 미량성분들 분석의 신뢰성을 높이고자 하였다. Fig. 6과 같이 MSD의 크로마토그램(Fig. 5)에 비하여 미량성분들의 피크의 분리가 확연히 이루어진 크로마토그램을 얻을 수 있었다. 이로써 두 기기에서 주성분인 HFC-134a의 간섭 정도가 다르기 때문에, MSD의 피크의 머무름 시간과 비교하였을 때 AED 크로마토그램 중기의 피크들 (#3~#8, Table 6)이 3-6분 뒤쳐져 나옴을 볼 수 있었다.

GC/MSD를 통하여 얻어진 물질들의 몰분율 값을 결정하기 위하여 AED분석은 CHF₃ 표준물질(cylinder #: EA0004252)을 사용하였다. 불확도 1%로서 가장

Table 5. Analysis Results of GC/MSD

No.	Cylinder #		014		070	
	Retention time[min]	Compound	Abundance	Compound	Abundance	
#1	6.9	CO ₂	38000	CO ₂	24000	
#2	10.2	CH₂F₂ (R-32)	2000000	-	-	
#3	17.8	C₂HF₅ (R-125)	4400000	-	-	
#4	18.2	C ₂ H ₂ F ₄ (R-134a)	30000000	C ₂ H ₂ F ₄ (R-134a)	30000000	
#5	30.0	CHClF₂ (R-22)	18400000	-	-	
#6	36.0	C ₂ H ₂ ClF ₃ (R-133a)	5200000	C ₂ H ₂ ClF ₃ (R-133a)	800000	
#7	39.6	-	-	C₃H₃F₃	800000	
#8	41.7	-	-	C₂H₃F₃ (R-143a)	180000	
#9	45.4	CCl ₂ F ₂ (R-12)	170000	CCl ₂ F ₂ (R-12)	116000	
#10	48.8	C ₂ HClF ₂ (R-1122)	90000	C ₂ HClF ₂ (R-1122)	70000	
#11	51.5	C₂H₃ClF₂ (R-142b)	40000	-	-	
#12	52.0	C ₂ H ₂ ClF	56000	C ₂ H ₂ ClF	104000	
#13	52.7	C ₂ HClF ₄ (R-124)	36000	C₂HClF₄ (R-124)	24000	
#14	57.8	-	-	C ₂ Cl ₂ F ₄ (R-114)	48000	
#15	61.0	CHCl₂F (R-21)	60000	-	-	

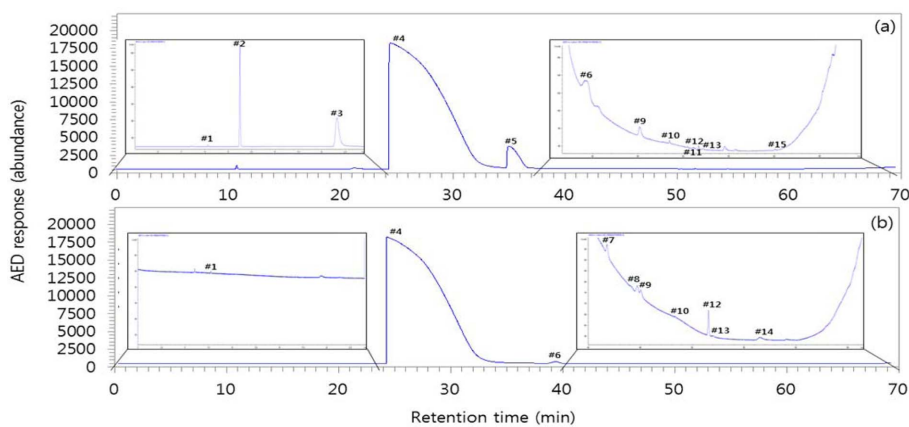


Fig. 6. Chromatogram of (a) 014, (b) 070 by GC/MSD. (from left #1: CO₂; #2: CH₂F₂; #3: C₂HF₃; #4: C₂H₂F₄; #5: CHClF₂; #6: C₂H₂ClF₃; #7: C₃H₃F₃; #8: C₂H₃F₃; #9: CCl₂F₂; #10: C₂HClF₂; #11: C₂H₃ClF₂; #12: C₂H₂ClF; #13: C₂HClF₄; #14: C₂Cl₂F₄; #15: CHCl₂F).

Table 6. Analysis results of GC/AED

No. Retention time[min]	Cylinder #		014		070	
	Compound	Abundance[arb.]	Compound	Abundance[arb.]		
#1	8.0	CO ₂	58	CO ₂	61	
#2	11.0	CH₂F₂ (R-32)	550	-	-	
#3	21.0	C₂HF₃ (R-125)	200	-	-	
#4	24.5	C ₂ H ₂ F ₄ (R-134a)	2500	C ₂ H ₂ F ₄ (R-134a)	4200	
#5	36.0	CHClF₂ (R-22)	4200	-	-	
#6	39.0	C ₂ H ₂ ClF ₃ (R-133a)	140	C ₂ H ₂ ClF ₃ (R-133a)	600	
#7	42.0	-	-	C₃H₃F₃	123	
#8	44.5	-	-	C₂H₃F₃ (R-143a)	95	
#9	45.0	CCl ₂ F ₂ (R-12)	83	CCl ₂ F ₂ (R-12)	93	
#10	48.5	C ₂ HClF ₂ (R-1122)	68	C ₂ HClF ₂ (R-1122)	76	
#11	51.0	C₂H₃ClF₂ (R-142b)	60	-	-	
#12	51.5	C ₂ H ₂ ClF	65	C ₂ H ₂ ClF	80	
#13	52.0	C ₂ HClF ₄ (R-124)	57	C ₂ HClF ₄ (R-124)	70	
#14	56.0	-	-	C₂Cl₂F₄ (R-114)	65	
#15	60.0	CHCl₂F (R-21)	55	-	-	

선형성이 우수한 탄소 193 nm 방출선의 측정 감도 값을 측정하여 식 (1)에 의하여 각 성분의 몰분율을 결정하였다. Table 7, 8은 두 시료 AED 측정값 즉, 사용한 표준물질의 측정 감도 (C1~C4), 측정 대상 물질의 피크면적, 이들로부터 결정한 몰분율을 나타낸다. 두 시료 모두 동일한 표준물질과 비교하여 몰분율을 결정하였다. 070 시료의 C₂H₂ClF₃(R-133a) 성분으로 몰분율 결정 방법의 예를 들면, carbon 193 nm 라인에서 표준 물질로 사용한 CHF₃(R-23) (cylinder #: EA0004252)가 가지는 감도 5.247 (C1), C의 개수에

따라 C₂H₂ClF₃(R-133a)의 감도는 10.494 (C2)이기 때문에, 식 (1)에 의하여 몰분율은 피크면적을 측정 감도로 나눈 값이므로, 몰분율은 1311.47 μmol/mol로 계산할 수 있다. 동일한 방법으로 다른 미량시료들의 값을 결정하였다. 분석 불확도는 두 시료 모두 0.1~0.9%의 범위였으며, 표준물질은 0.1~0.5%였다.

3.4. HFC-134a 시료의 미량 불순물 분석 및 불확도 계산 결과

시료 중의 극미량 불순물들의 모든 정량분석 결과

Table 7. Analysis data of GC/AED (cylinder #: 014)

	CHF ₃	CO ₂	CH ₂ F ₂ (R-32)	C ₂ HF ₅ (R-125)	CHClF ₂ (R-22)	C ₂ H ₂ ClF ₃ (R-133a)	CCl ₂ F ₂ (R-12)	C ₂ HClF ₂ (R-1122)	C ₂ H ₃ ClF ₂ (R-142b)	C ₂ H ₂ ClF	C ₂ HClF ₄ (R-124)	CHCl ₂ F (R-21)	CHF ₃ '
Average	893.17	18.47	3053.14	4259.53	231583.00	709.82	171.00	26.84	19.73	29.81	15.40	14.83	886.06
RSD [%]	0.13	0.24	0.87	0.84	0.85	0.38	0.53	0.39	0.48	0.44	0.60	0.46	0.36
S	5.12 (S _{CRM})												5.08 (S _{CRM})
Ssample													
(C1)		5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	5.10	
(C2)		10.19	10.19	10.19	10.19	10.19	10.19	10.19	10.19	10.19	10.19	10.19	
Concentration [μmol/mol]	174.55	3.62	599.05	417.88	45438.38	69.64	33.55	2.63	1.94	2.92	1.51	2.91	174.55
Cylinder #	EA0004252	014	014	014	014	014	014	014	014	014	014	014	EA0004252

Table 8. Analysis data of GC/AED (cylinder #: 070)

	CHF ₃	CO ₂	C ₂ H ₂ ClF ₃ (R-133a)	C ₃ H ₃ F ₃	C ₂ H ₃ F ₃ (R-143a)	CCl ₂ F ₂ (R-12)	C ₂ HClF ₂ (R-1122)	C ₂ H ₂ ClF	C ₂ HClF ₄ (R-124)	C ₂ Cl ₂ F ₄ (R-114)	CHF ₃ '
Average	919.01	3.06	13762.33	48.17	50.22	42.06	2.80	81.62	4.67	39.74	912.69
%RSD	0.33	0.50	0.67	0.05	0.84	0.33	0.90	0.27	0.45	0.19	0.55
Sensitivity	5.27 (S _{CRM})										5.23 (S _{CRM})
Corrective sensitivity											
(C1)		5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	
(C2)		10.49	10.49	10.49	10.49	10.49	10.49	10.49	10.49	10.49	
(C3)		15.74	15.74	15.74	15.74	15.74	15.74	15.74	15.74	15.74	
Concentration [μmol/mol]	174.55	0.58	1311.47	3.06	4.79	8.02	0.27	7.78	0.44	3.79	174.55
Cylinder #	EA0004252	070	070	070	070	070	070	070	070	070	EA0004252

를 Table 9에 요약 정리하였다. Table 9는 각 불순물 성분의 몰분율을 나타냈고, 이에 대한 총 불확도를 괄호 안에 나타내었다. 총 불확도는 불확도 전파법칙 (uncertainty propagation rule)²⁵ 따라 구할 수 있으며, 이는 아래의 식 (3)과 같이 표현될 수 있다. 각각의 불확도 값은 표준물질 불확도(Table 2), GC/AED 분석 정밀도(RSD, Table 7, 8), 그리고 AED의 탄소 193 nm의 감도 불확도(Rel.u_{AED})로 계산하였다.

$$u(C_{\text{sample}}) = \left(\frac{A_{\text{sample}}}{A_{\text{CRM}}} \right) \cdot (C_{\text{CRM}}) \cdot \sqrt{\left(\frac{u(A_{\text{sample}})}{A_{\text{sample}}} \right)^2 + \left(\frac{u(S_{\text{CRM}})}{S_{\text{CRM}}} \right)^2 + \left(\frac{u(S_{\text{CRM}'})}{S_{\text{CRM}'}} \right)^2 + \left(\frac{u(R_{\text{AED}})}{R_{\text{AED}}} \right)^2} \quad (3)$$

아래의 Table 9를 보면, 014 시료는 CHClF₂(R-22), CH₂F₂(R-32), C₂HF₅(R-125) 등이 두드러지게 많은 량이 존재하고 있음을 알 수 있었고, 특히 CHClF₂(R-22) 성분은 전체 미량물질의 95% 이상을 차지하고 있다. 총 분석 불확도는 모든 성분이 1.5% 이내임을 확인

하였다. 070 시료의 미량물질을 살펴보면, C₂H₂ClF₃(R-133a)가 전체 불순물들의 98%를 차지함으로써 미량성분의 대부분임을 알 수 있었고, 모든 성분의 총 분석 불확도는 1.6% 이내였다. 두 시료 모두 AED 방출선의 선형성에 의한 불확도가 대부분을 차지하였다. 규격에서는 이러한 복합화합물들을 전혀 고려하지 않았지만, 불순물 중의 대부분(95%, 98% 이상)을 차지하는 성분으로써 측정이 반드시 요구된다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 GC/AED를 사용하여 HFC-134a에 존재하는 극미량 불순물의 정량 분석방법을 개발하였다. 현장에서 채취한 HFC-134a 시료 두 병의 시료를 준비하였고, 자체 보유한 인증표준물질을 이용하여 정량분석하였다.

고농도 가스에 존재하는 불순물 성분 중, C, H, Cl, F 등이 포함되어 있는 복합 화합물 성분을 GC/MSD를 통하여 정성분석 한 후, GC/AED의 특성을 이용하

Table 9. Summary of impurities in HFC-134a

Component	Mole fraction [$\mu\text{mol/mol}$]	
	014	070
CO ₂	3.62 (\pm 0.04, 1.13 %) ^{a)}	0.58 (\pm 0.01, 1.32 %)
CH ₂ F ₂ (R-32)	599.05 (\pm 8.46, 1.41 %)	-
C ₂ HF ₃ (R-125)	417.88 (\pm 5.80, 1.39 %)	-
CHClF ₂ (R-22)	45438.38 (\pm 633.89, 1.40 %)	-
C ₂ H ₂ ClF ₃ (R-133a)	69.64 (\pm 0.82, 1.17 %)	1311.47 (\pm 18.24, 1.39 %)
C ₃ H ₃ F ₃	-	3.06 (\pm 0.04, 1.22 %)
C ₂ H ₃ F ₃ (R-143a)	-	4.79 (\pm 0.07, 1.48 %)
CCl ₂ F ₂ (R-12)	33.55 (\pm 0.41, 1.23 %)	8.02 (\pm 0.10, 1.26 %)
C ₂ HClF ₂ (R-1122)	2.63 (\pm 0.03, 1.18 %)	0.27 (\pm 0.01, 1.51 %)
C ₂ H ₃ ClF ₂ (R-142b)	1.94 (\pm 0.02, 1.21 %)	-
C ₂ H ₂ ClF	2.92 (\pm 0.03, 1.19)	7.78 (\pm 0.10, 1.25 %)
C ₂ HClF ₄ (R-124)	1.51 (\pm 0.02, 1.26 %)	0.44 (\pm 0.01, 1.30 %)
C ₂ Cl ₂ F ₄ (R-114)	-	3.79 (\pm 0.05, 1.23 %)
CHCl ₂ F (R-21)	2.91 (\pm 0.03, 1.20%)	-

^{a)}Uncertainties of CRM, linearity of AED response, and precision during analysis was considered as the uncertainties in the parentheses.

여 정량분석하였다. GC 분석기를 이용하여 바탕 가스가 서로 다른 표준 물질과 시료를 분석하는 동안 적산유량계를 사용하여 동일한 유량이 분석기 내부에 흐르도록 조절할 수 있었다. 바탕가스 차이(matrix effect)가 나타내는 이상 값을 보정하기 위하여, 서로 다른 표준물질의 유량을 동일하게 하여 샘플 루프에 주입 되도록 유지 하였다. 다른 검출기와 달리 선택적으로 검출이 가능한 AED는 화합물에 존재하는 원소의 고유 방출 파장에 비례하여 감응하는 특성을 가지므로, 이를 이용하여 하나의 CHF₃ 표준 가스로 다양한 불순물을 정량분석하였다. 이에 앞서, AED 검출기의 당량에 따른 감도를 알아보기 위하여 탄화수소 혼합물 표준 물질을 이용하여 실험한 결과, 탄소 방출선 193 nm: -1~1%, 179 nm: -3~5%, 496 nm: -3~6%, 수소 방출선 486 nm: -4~5%을 얻을 수 있었다. 이에 따라 AED를 이용한 시료분석이 진행되는 동안 선행성이 가장 우수한 탄소 193 nm 라인을 측정하여 C, H, Cl 그리고 F로 이루어진 냉매 내 미량의 불순물들을 정량분석하였고, AED 검출 불확도는 탄소 193 nm의 불확도의 최대 값($Rel.u_{AED}$)인 1%로 하였다. HFC-134a 시료 014에 포함된 미량 성분은 최대 45438.38 $\mu\text{mol/mol}$ (CHClF₂ (R-22)), 최소 1.51 $\mu\text{mol/mol}$ (C₂HClF₄ (R-124)) 존재하였으며, 총 분석 불확도는 1.5% 이내였다. 시료 070에 존재하는 미량 성분은 최대 1311.47

$\mu\text{mol/mol}$ (C₂H₂ClF₃ (R-133a)), 최소 0.27 $\mu\text{mol/mol}$ (C₂HClF₂ (R-1122))의 농도를 나타냈고, 총 분석 불확도는 1.6% 이내였다. 본 실험 결과, AED를 통한 미량 성분 분석 값의 불확도는 AED 방출선의 선형성에 의한 불확도가 대부분을 차지함을 알 수 있었다.

냉매의 재이용을 위한 기준을 제시하는 규격은 국내외로 잘 알려져 있지만, 실제 이를 활용하기에는 어려움이 있다. 본 연구를 통하여 미량의 복합 화합물을 GC 분석기를 이용하여 각각의 표준 물질이 없어도 정량 분석 할 수 있는 방법론을 제시하고, 향후 냉매의 재이용을 위한 순도 분석을 수행하는 데 활용할 수 있기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 환경부 대기환경정책 대응기술 사업의 지원을 받아 이루어졌습니다.

References

1. J. E. Lovelock, R. J. Maggs and R. J. Wade, Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature* **241**, 194-196 (1973).
2. C.-W. Su and E. D. Goldberg, Chlorofluorocarbons in

- the Atmosphere. *Nature*, **245**, 27-27 (1973).
3. M. J. Molina and F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812 (1974).
 4. United Nations Environment Programme and Ozone Secretariat. *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer as either adjusted and/or amended in London 1990, Copenhagen 1992, Vienna 1995, Montreal 1997, Beijing 1999*. (Ozone Secretariat, United Nations Environment Programme, 2000).
 5. X. Fang, *et al.* Ambient mixing ratios of chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons in 46 Chinese cities. *Atmos. Environ.*, **54**, 387-392 (2012).
 6. W. O. Siegl, *et al.* R-134a emissions from vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 561-566 (2002).
 7. J. Wu, *et al.* Estimated emissions of chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons, and hydrofluorocarbons based on an interspecies correlation method in the Pearl River Delta region, China. *Sci. Total Environ.* **470-471**, 829-834 (2014).
 8. B. Xiang, *et al.* Global emissions of refrigerants HCFC-22 and HFC-134a: Unforeseen seasonal contributions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **111**, 17379-17384 (2014).
 9. IPCC/TEAP. IPCC/TEAP Special Report on Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues Related to Hydrohalocarbons and Perhalocarbons. Cambridge University Press (2005).
 10. J. Sehested, Danmarks Tekniske Universitet & Risø DTU. Risø-R. Atmospheric chemistry of hydrofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons 804 (EN) 804 (EN). (1995).
 11. *Climate change 2007: the physical science basis: contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (Cambridge University Press, 2007).
 12. K. Stemmler, S. O'Doherty, B. Buchmann and S. Reimann, Emissions of the refrigerants HFC-134a, HCFC-22, and CFC-12 from road traffic: results from a tunnel study (Gubrist Tunnel, Switzerland). *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1998-2004 (2004).
 13. *Scientific assessment of ozone depletion: 2010: pursuant to Article 6 of the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*. (World Meteorological Organization, 2011).
 14. H. M. McNair and J. M. Miller, *Basic gas chromatography* (John Wiley & Sons, 2009).
 15. J. S. Lim, D. M. Moon, J. S. Kim, W.-T. Yun and J. Lee, High-precision analysis of SF₆ at ambient level. *Atmospheric Meas. Tech.*, **6**, 2293-2299 (2013).
 16. G. Rhoderick, *et al.* CCQM-K83 Final Report International Comparison CCQM-K83 Halocarbons in Dry Whole Air. (2014).
 17. B. D. Quimby and J. J. Sullivan, Evaluation of a microwave cavity, discharge tube, and gas flow system for combined gas chromatography-atomic emission detection. *Anal. Chem.*, **62**, 1027-1034 (1990).
 18. ISO 6142. *International Organization for Standardization: Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-Gravimetric methods, 2nd edition* (2001).
 19. H. Kim, D. Kim, A. Lim, T.-H. Lee and J. S. Kim, Determination of the mole fractions of ethylene oxide and freons in medical liquefied gas mixture by GC/AED. *Anal. Sci. Technol.*, **25**, 382-387 (2012).
 20. D. Min, *et al.* Effect of variation in argon content of calibration gases on determination of atmospheric carbon dioxide. *Talanta*, **80**, 422-427 (2009).
 21. *Detectors for capillary chromatography* (Wiley, 1992).
 22. *Selective detectors: environmental, industrial, and biomedical applications* (Wiley, 1995).
 23. *Modern Practice of Gas Chromatography* (John Wiley & Sons, Inc., 2004).
 24. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis* (W. H. Freeman, 2007).
 25. ISO/IEC GUIDE 98-3:2008, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM: 1995). (2008).