

저온농축 열탈착방식에 의한 저농도 불소계 온실가스의 정량분석

홍길환^{1,2} · 박진수^{2,†}

¹한국산업기술시험원 환경평가센터, ²상명대학교 대학원 건설·환경·의생명공학과

Quantitation of Low Concentration Fluorinated Greenhouse Gases by Cryogenic Trapping-thermal Desorption Method

Kil-Hwan Hong^{1,2} and Jin-Soo Park^{2,†}

¹Environmental Evaluation Center, Korea Testing Laboratory, Seoul, Korea

²Department of Civil, Environmental and Biomedical Engineering, Graduate School, Sangmyung University, Cheonan, Korea

Received November 16, 2016/Revised December 8, 2016/Accepted December 12, 2016

Fluorinated greenhouse gases have a significant impact on the environment. We propose a new analytical method for the quantitation of fluorinated gases in low concentration, such as perfluorocarbons, NF_3 , and SF_6 , in air samples. This method uses a cryogenic trapping-thermal desorption system, utilizing a gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) system in combination with a cryogenic trapping system operated at temperatures from -30 to 300°C . The linearity, precision, method detection limits (MDLs), and limits of quantification (LOQs) of this system were verified using the chromatogram peak areas of the fluorinated greenhouse gases in the samples. The MDLs and LOQs for the gases tested were less than 1 nmol/mol and 3.1 nmol/mol , respectively. In addition, the precision of the analysis was less than 2%. Our results indicate that the proposed method is able to quantitatively analyze low concentrations of fluorinated greenhouse gases.

Key words: Fluorinated greenhouse gases, Cryogenic, Thermal desorption, Quantitation, Gas chromatography, Mass spectrometry

1. 서 론

교토 의정서에 따르면 인간의 활동으로 인해 발생하는 6대 직접온실가스는 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4), 아산화질소(N_2O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF_6)이며, 우리나라는 1990년부터 산정이 가능한 온실가스의 배출 및 흡수량을 보고하고 있다.¹⁾ 온실가스 배출량을 정확히 산정하기 위해서는 이들 온실가스의 측정방법이 확립되어야 한다. 온실가스 분석에 관한 대부분의 연구에서는 시료주입용 샘플루프를 장착한 가스크로마토그래프를 이용하고 있으며, 대부분 충전컬럼(Packed column)과 2가지 이상의 채널을 이용하여 여러 항목을 동시에 연속적으로 분석하는 방법을 활용하고 있다.²⁾

이산화탄소, 메탄과 아산화질소의 분석을 위해 가스 크로마토그래피/전자포획검출기(Gas Chromatograph/Electron Capture detector; GC/ECD)와 메탄화장치(Methanizer)를 부착한 가스크로마토그래피/불꽃이온화검출기(Gas Chromatograph/Flame Ionization detector; GC/FID)가 널리 활용되고 있다.^{3,4)} 이외에도 냉매로 활용이 많은 수소불화탄소와 알루미늄 생산, 반도체 및 디스플레이 이생산에서 발생하는 과불화탄소 및 육불화황 등의 불소계 온실가스의 분석을 위해서는 FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)과 실시간 QMS (Quadrupole Mass Spectrometry) 등이 활용되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 가스 크로마토그래피 분석에 활용하기 위한 온실가스의 시료 채취는 스테인레스스틸 재질의 캐니스터나 Tedlar Bag 등이 활용되고 있다.⁹⁾

[†]To whom correspondence should be addressed.

샘플루프를 장착한 가스크로마토그래피는 시료의 양을 정확히 주입할 수 있어 재현성이 높아 가스 분석에 많이 활용하고 있으나, 주입할 수 있는 시료의 양이 고정되어 있고 많은 양을 한꺼번에 GC로 도입할 수 없기 때문에 낮은 농도 성분의 분석이 어려운 한계가 있다. 저 농도의 가스 성분을 분석하기 위해서는 시료의 농축이 필요하며 이를 통해 가스크로마토그래피의 검출 한계를 낮출 수 있다. 대기 중에 존재하는 저 농도의 불소계가스의 분석방법에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있지 않으나, 대기 중의 저 농도 오존파괴물질을 분석하기 위한 연구가 일부 진행되고 있다. 많은 할로젠 화합물들은 수 ppt (parts per trillion) 수준으로 대기 중에 존재하고 있으며, 이들의 분석을 위해서는 농축트랩과 가스크로마토그래피/질량분석계(Gas Chromatograph/Mass spectrometer; GC/MS)를 이용하여 염화플루오린화탄소류(Chlorofluorocarbons)를 정량분석하고 있다.¹⁰⁾ 또한, 저농도의 비메탄계 휘발성유기화합물분석과 극미량 황화합물류의 악취를 분석하기 위해 저온농축 열탈착장치를 널리 이용하고 있다.^{11,12)}

그러나, 현재까지 연구가 많이 수행된 메탄, 이산화탄소, 아산화질소 이외에, 저농도의 불소계 온실가스에 대한 체계적인 분석 연구는 CF_4 와 SF_6 등 일부 가스에 한해서만 시도되었다.¹³⁾ 이 연구에서는 반도체, 디스플레이 공정에서 많이 사용되는 4종의 과불화탄소(Perfluorocarbons; CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , $c-C_4F_8$)와 최근 사용량이 증가하고 있으며, 온난화지수도 높아 관심이 증대되고 있는 삼불화질소(Nitrogen fluoride; NF_3), 그리고, 중전기의 절연가스로 활용도가 높은 육불화황(Sulfur fluoride; SF_6)을 중심으로 저온농축 열탈착 가스크로마토그래피/질량분석계의 동시분석방법의 적정성을 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 작업용 표준가스

본 연구에서는 4종의 과불화탄소(Perfluorocarbons, CF_4 (1002 $\mu\text{mol/mol}$), C_2F_6 (1011 $\mu\text{mol/mol}$), C_3F_8 (1005 $\mu\text{mol/mol}$), $c-C_4F_8$ (1009 $\mu\text{mol/mol}$))가 포함된 표준가스 1종과 삼불화질소(Nitrogen fluoride, NF_3 (1001 $\mu\text{mol/mol}$))와 육불화황(Sulfur fluoride, SF_6 (1064 $\mu\text{mol/mol}$))을 포함한 표준가스 1종을 구매하여 사용하였다(Rigas, Korea). 이들 표준 가스를 가스타이트 시린지(Gas tight syringe)로 0.3, 3, 15, 30, 60 mL를 각각 약 3 L 질소로 채운 테들러백에 주입하여 0.1, 1,

5, 10, 20 $\mu\text{mol/mol}$ 로 희석하여 작업용 표준 가스를 제조하여 사용하였다. 또한, 실험에 사용된 질소는 blank 분석을 수행하여 연구대상 가스 성분이 포함되어 있지 않음을 확인한 후 사용하였다.

2.2. 저온농축장치와 GC/MS

저농도의 불소계 온실가스를 분석하기 위하여 테들러백에 저온농축 열탈착기(Thermal Desorption (TD) Unit, Unity, Markes, UK)에 시료주입장치(Air Server, Markes, UK)를 통해 -30°C 로 저온농축하여 주입하고, 300°C 로 열탈착시키는 방법으로 분석을 수행하였다. 저온농축장치로 농축된 가스는 트랜스퍼라인을 통해 컬럼으로 주입되며, GC (GC2010, Shimadzu, Japan)에 MS (QP2010plus, Shimadzu, Japan)를 장착한 시스템으로 분석하였다. 연구에 사용된 불소계 온실가스 중에서 NF_3 와 CF_4 는 끓는점이 약 -128°C 로 매우 낮아 휘발성이 매우 큰 물질들이다. 따라서 저온농축을 위해서는 전용 저온농축관(cold trap)을 사용하여야 한다. 연구에 사용된 6종의 불소계 온실가스의 물성은 Table 1에 나타내었다. 각 성분별로 GC/MS를 이용하여 Selective Ion Mode (SIM)으로 분석하였다. 표준가스 시료채취량은 저온농축관에서 농축 시 파과가 일어나지 않은 범위를 우선적으로 선정한 후, 시료농축 시 이를 고려하여 분석을 수행하였다. 파과가 일어나게 되면 표준가스 시료채취 부피 이상을 농축하여도 더 이상 농축이 되지 않으므로, 흡착효율이 떨어지게 된다. 따라서 본 연구에서는 가스시료의 농축량($25 \text{ ml/min} \times 1 \text{ min}$)을 일정하게 하고, 표준가스 시료를 농도별로 제조하여 수행하였다. 이 연구에서 사용한 저온농축장치와 GC/MS 분석 조건은 Table 2와 같다.

2.3. 검출한계, 정량한계 및 정밀도

검출한계, 정량한계 및 정밀도는 환경부 유해화학물질 공정시험기준 총칙¹⁴⁾에서 제시하고 있는 방법에 따라서 구하였으며, 검출한계 및 정밀도 측정을 위한 반복 측정 횟수는 본 연구와 방법이 유사한 악취공정시험기준(ES 09303.3)¹⁵⁾의 황화합물-전기냉각저온농축-모세분리관-기체크로마토그래피법에 제시된 대로 7회와 3회를 각각 적용하였다. 방법검출한계(Method detection limit, MDL) 및 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ 농도의 가스를 7회 반복하여 25 mL씩 주입하여 구하였다. 이렇게 7회 반복하여 얻은 값의 표준편차에 3.14 (t -분포에서 단측 신뢰구간 99%일 때의 임계값)을 곱하

Table 1. Basic information of target compounds investigated

Compound	CAS number	Formula	Molecular weight	Boiling point [°C]	Primary ion	Reference ion
Carbon tetrafluoride	75-73-0	CF ₄	88.0043	-127.8	69	50
Nitrogen fluoride	7783-54-2	NF ₃	71.0019	-129.06	52	71
Hexafluoroethane	76-16-4	C ₂ F ₆	138.0118	-78.2	69	119
Sulfur fluoride	2551-62-4	SF ₆	146.055	-64	127	89
Octafluoropropane	76-19-7	C ₃ F ₈	188.0193	-36.7	69	169
Cyclooctafluorobutane	115-25-3	c-C ₄ F ₈	200.0300	-5.99	100	131

Table 2. Experimental conditions for the operation of GC and TD system for the analysis of working standards containing fluorinated greenhouse gases

Column	PLOT Fused Silica CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ , (50 m × 0.32 mm × 5 μm, Varian)	
Carrier gas	He (99.999%)	
GC condition	Initial oven temp.	50°C
	Initial hold time	5 min
	Rate	10°C/min
	Final oven temp.	200°C
	Final hold time	10 min
MS condition	Mode	EI
	Electron energy	70 eV
	Ion source Temp.	230°C
	Interface Temp.	150°C
	Detection mode	SIM
Thermal Desorber condition	Cold trap	Greenhouse gas trap (U-T16GHG-2S)
	Sampling time	25 ml/min × 1 min
	Post line purge	20 ml/min × 1 min
	Pre trap fire purge	20 ml/min × 1 min
	Flow path	120°C
	Adsorption temp.	-30°C
	Desorption temp.	300°C (3 min)
	Split ratio	10:1
	Carrier gas flow	19 psi (Constant)

여 산정하였으며, 정량한계는 표준편차에 10을 곱하여 얻었다. 검출시간(Retention time, RT)과 분석의 정밀도는 검량선의 중간값인 10 μmol/mol 농도의 가스를 3회 반복 분석하여 산출하였다. 정밀도는 3회 반복한 값의 표준편차를 평균값으로 나누어 100을 곱한 상대표준편차로부터 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적시료농축

저온농축장치를 이용하여 시료를 농축함으로써 많은

양의 시료를 GC/MS를 통해 주입할 수 있으므로, 저농도로 존재하는 대상 가스를 보다 낮은 검출한계로 분석할 수 있다. 그러나, 저온농축장치를 활용해서 가스상의 시료를 농축하기 위해서는 우선 최적의 유량과 시간을 설정해야 한다. 본 실험에서는 농축 유량의 효율성을 파악하기 위해 10 μmol/mol 농도의 가스를 농축 시간을 1 min으로 고정하고, 농축 유량을 10, 15, 20, 25, 50, 100 mL/min으로 변화시키면서 각 항목별로 농축관의 파과여부를 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 측정결과, 작업용 표준물질의 성분들 중에서 끓는점이 가장 낮은 NF₃은 농축량을 증가시켜도 더 이상 농축이 이루어지지 않았다. 또한, 끓는 점이 NF₃와 비슷한 CF₄도 25 mL 이상을 농축하여도, 더 이상 저온농축관에 농축이 되지 않는 유사한 경향을 보였다. 그러나 상대적으로 끓는점이 높은 C₂F₆, SF₆, C₃F₈와 c-C₄F₈은 농축유량을 증가시켜도 농축효율이 NF₃와 CF₄에 비해서 크게 감소되지 않았다. 이는 저온농축흡착관으로 사용된 흡착관이 저농도의 온실가스에 적용할 수 있도록 설계되어 있어, 10 μmol/mol의 농도는 대기중의 초저농도의 가스성분에 비해 다소 높은 농도로서 이를 초과하여 파과된 것으로 판단된다. C₂F₆, SF₆, C₃F₈와 c-C₄F₈은 농축유량과 시간을 증가시킬 경우, 검출한계를 더욱 낮출 수도 있을 것으로 추정할 수 있지만, 단일시스템으로 6개 항목을 동시에 분석하기 위해서 농축유량을 25 mL/min으로 설정하고 1분간 농축하는 조건으로 설정하여 이후 연구를 진행하였다.

3.2. 정성분석 및 검정곡선의 작성

6종의 불소계 온실가스를 외부표준검량방법으로 분석을 실시하였다. 외부표준검량방법은 가장 보편적으로 사용되고 있는 방법으로 분석대상 성분의 절대량과 크로마토그램상의 피크면적 간의 비례적 관계를 이용하여 정량분석하는 방법이다. 농축량(25 mL/min × 1 min)은 고정하고 각 표준가스의 농도를 0.1, 1, 5, 10, 20 μmol/

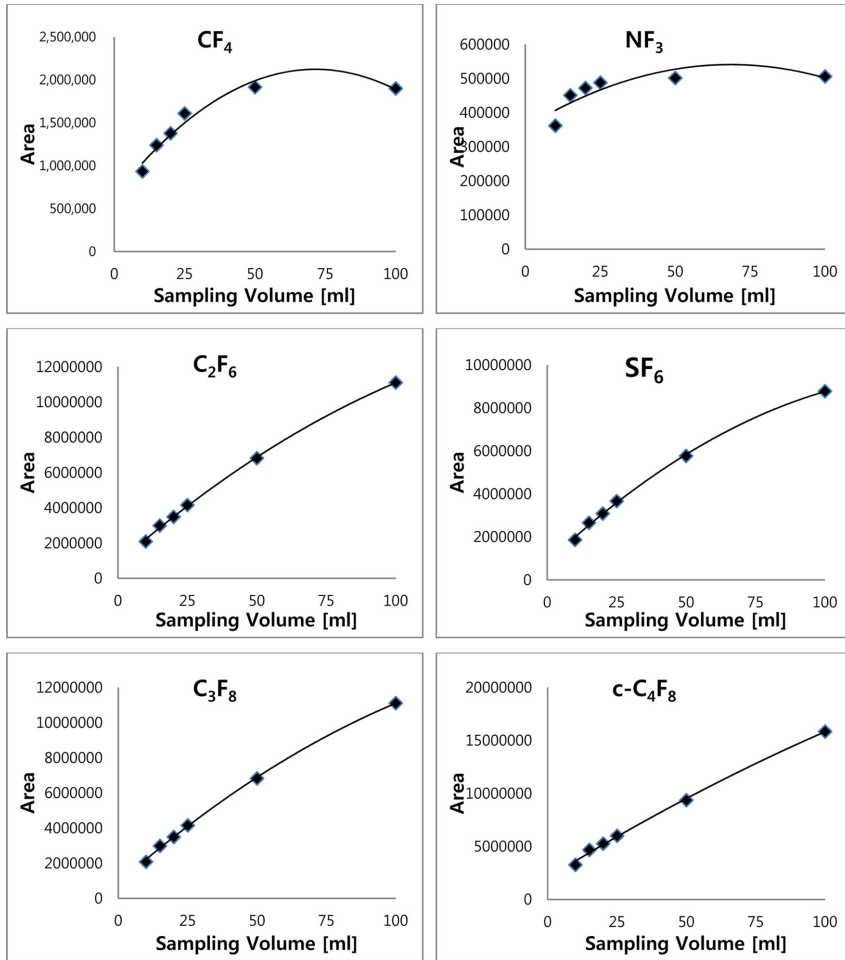


Fig. 1. Optimum sampling volume of fluorinated greenhouse gases.

mol로 주입하는 방식으로 5점 검량선을 작성하였다. Fig. 2에서와 같이, 크로마토그램상에서 검출된 피크는 4개로 각 성분별로 완전한 분리가 이루어지지 않았다. 따라서, 각 성분별 피크를 동정하기 위해, SIM모드로 각 피크의 primary ion과 reference ion을 통해 각 피크를 정성 분석하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이, 첫번째 검출된 피크는 CF₄와 NF₃은 분리가 이루어지지 않아 하나의 피크로 검출되었으며, 두번째 피크는 C₂F₆와 SF₆가 완전히 분리되지 않고, 거의 동일한 시간에 피크가 검출되었다. 피크를 완전히 분리하기 위해서는 본 연구에서 사용된 컬럼에 VOCOL 컬럼을 추가로 연결하여 분석한 결과, 각 성분별로 완전한 분리가 이루어졌다. 그러나, 분석 시간이 길어지고, GC/MS를 SIM 모드로 분석을 수행할 경우 피크를 정성, 정량 분석할 수 있으므로 이를 적용할

필요가 없으나, 피크의 분리가 필요한 경우 컬럼을 추가 연결하는 분석방법을 채택한다. 본 연구에서는 6개 성분들은 끓는 점이 낮은 순서대로 25분 이내에 모두 검출되었다.

연구대상 가스가 포함되지 않은 고순도 질소가스로 블랭크(Blank)시험을 수행한 결과, 각 성분들은 검출되지 않았으며, 각 피크의 검출시간(RT)에 신호대 잡음비(Signal/Noise)도 1 이하로 나타났다. 각 성분들의 primary ion의 m/z로 영점을 포함하여 검량선을 작성하였으며 5점 검량결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 성분들에 대한 검량선의 결정계수(r^2)값은 0.999 이상의 높은 직선성을 나타내었다. 이를 통해 분자량이 작고 휘발성이 매우 높은 NF₃와 CF₄와 과불화탄소들은 충분히 저온농축방식으로 가스시료를 농축하고 분석할 수 있는 것을 확인

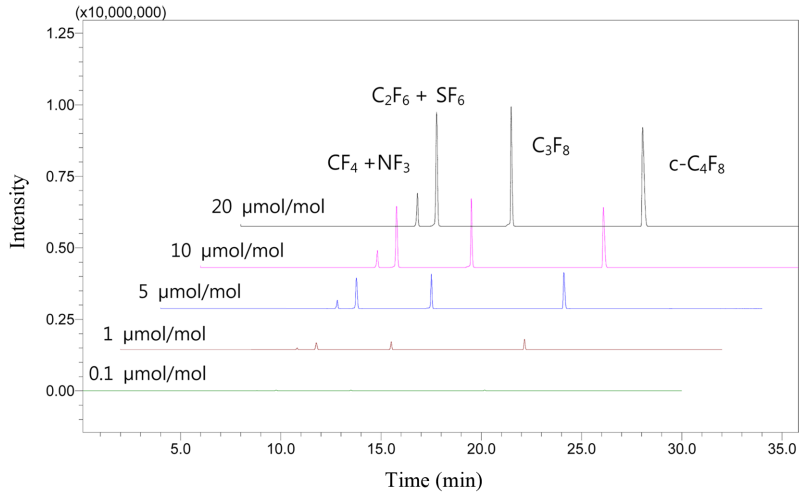


Fig. 2. Chromatogram of fluorinated greenhouse gases for calibration.

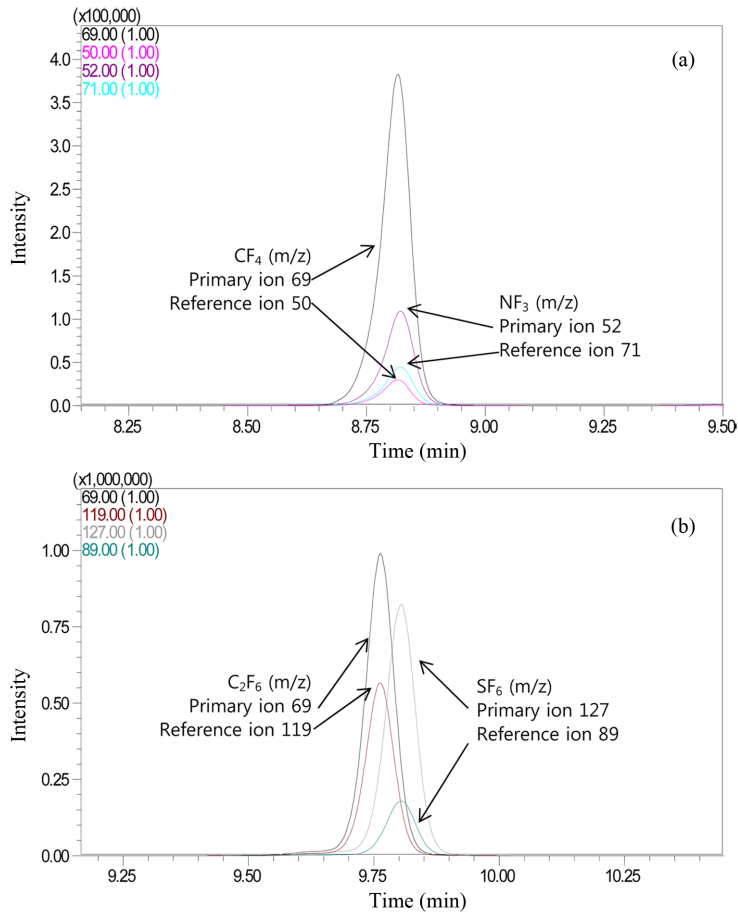


Fig. 3. GC/MS SIM Chromatogram for (a) CF_4 and NF_3 and (b) C_2F_6 and SF_6 .

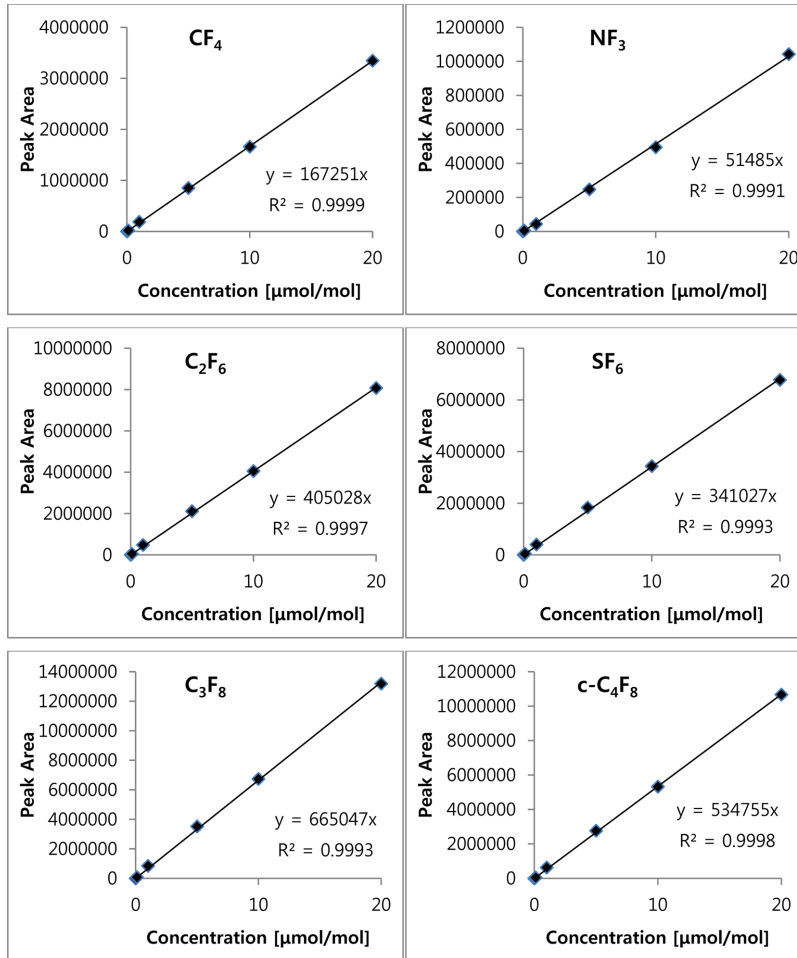


Fig. 4. Calibration curves of fluorinated greenhouse gases.

하였다.

3.3. 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계(method detection limit, MDL) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 검량선 작성에 사용된 표준가스 중 가장 낮은 농도(0.1 $\mu\text{mol/mol}$)의 가스를 7회 반복 분석하여 Fig. 5에 나타내었으며, 그 결과를 Table 3에 제시하였다. 저온농축을 통한 악취성분 중 메틸머캅탄 등 황화합물의 분석을 제시하고 있는 환경부의 악취공정시험기준¹⁵⁾에 따르면 검출한계를 0.2 nmol/mol 이하로 규정하고 있다. 그러나 본 연구에서의 대상가스들은 이보다 높은 0.49에서 0.97 nmol/mol 의 검출한계를 나타내었다. 메틸머캅탄의 끓는 점은 5.95°C로 끓는점이 -129°C에서 -5.99°C인 대상가스들의 끓는

점보다 상대적으로 매우 높다. 악취공정시험기준에 따라 -15°C로 저온농축할 때 메틸머캅탄은 액체상태로 저온농축이 될 수 있으나, 본 연구에서는 -30°C로 저온농축을 하여도 액체상태로 저온농축되지 않고, 흡착제의 물리적 흡착과정으로만 농축이 되기 때문에 농축효율 즉 회수율의 차이가 발생한 것으로 판단된다. 다만, 검출한계를 구하기 위해서 사용된 표준가스의 농도 혹은 저온농축 온도를 낮추거나 농축량을 증가시키는 것만으로도 더 낮은 검출한계를 구할 수 있을 것으로 추정된다. 따라서, 이에 대한 선행 연구나 정보가 부족한 실정이므로 추가적 연구가 필요한 것으로 보인다. 또한, Fig. 1의 최적시료농축 유량을 결정하기 위한 실험에서와 같이 C₂F₆, SF₆, C₃F₈와 c-C₄F₈는 농축량을 100 mL까지 증가시켜도 저온농축관에서의 파과가 일어나지 않기 때문에 농축량을

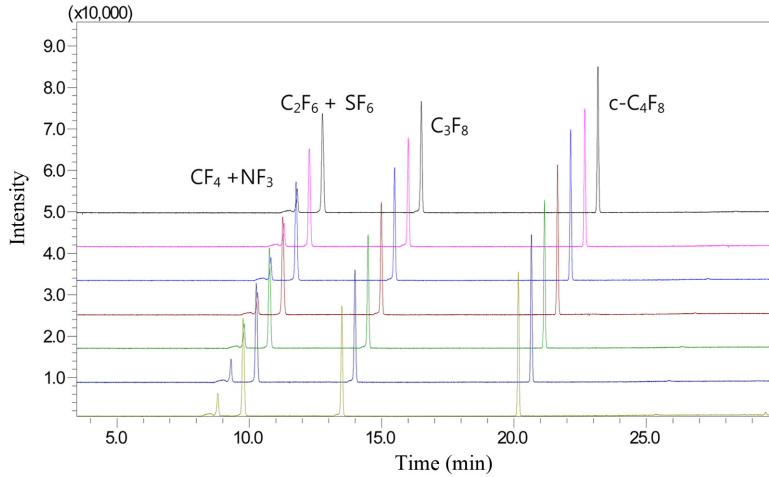


Fig. 5. Chromatogram of fluorinated greenhouse gases at 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ concentration.

Table 3. Method detection limit(MDL) and limit of quantitation (LOQ) for fluorinated greenhouse gases (n=7, 0.1 $\mu\text{mol/mol}$)

Item	Result of analysis				
	No. of analysis	Avg. Peak Area	STDV. of Peak Area	MDL [$\mu\text{mol/mol}$]	LOQ [$\mu\text{mol/mol}$]
CF_4	7	18060.1	37.7	0.00071	0.0023
C_2F_6	7	4049.6	15.0	0.00091	0.0029
C_3F_8	7	45436.0	125.2	0.00097	0.0031
c- C_4F_8	7	42457.0	96.5	0.00089	0.0028
NF_3	7	83083.0	104.4	0.00049	0.0016
SF_6	7	57326.6	146.5	0.00086	0.0027

늘리는 것만으로도 이번 연구에서 얻은 방법검출한계와 정량한계보다 더 낮은 값을 구할 수 있을 것으로 보인다.

3.4. 정밀도

저온농축장치를 이용한 불소계 온실가스분석의 정밀도를 도출하기 위해, 10 $\mu\text{mol/mol}$ 농도의 가스를 3회

반복 분석하여 검출시간(RT)과 피크의 면적으로 분석의 정밀도를 산출하였으며, 그 결과를 Table 4에 제시하였다. 분석결과 모든 연구대상가스의 피크면적 즉 농도의 정밀도는 1.33~1.97%로 나타났으며, 검출시간의 정밀도는 0.02% 이하의 아주 높은 정밀도를 보였다. 이를 통해 불소계 온실가스를 저온농축하여 고온으로 탈착된 가스를 트랜스퍼라인(transfer line)을 통해 GC에 장착된

Table 4. Precision of concentration and Retention time(RT) for fluorinated greenhouse gases (n=3, 10 $\mu\text{mol/mol}$)

Item	Result of analysis				
	No. of analysis	Avg. Peak Area	STDV. of Peak Area	Precision of RT [%]	Precision of concentration [%]
CF_4	3	1633658.3	32245.5	0.00	1.97
C_2F_6	3	486820.7	8962.5	0.00	1.84
C_3F_8	3	4039491.0	53580.8	0.02	1.33
c- C_4F_8	3	3384427.0	63653.8	0.01	1.88
NF_3	3	6764190.3	105138.4	0.02	1.55
SF_6	3	5444383.7	97968.1	0.01	1.80

컬럼으로 주입하는 과정은 분석의 재현성이 높은 방법을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 NF_3 등 아직 시도되지 않은 저농도 불소계 온실가스의 분석방법을 개발하였다. 저농도 불소계 온실가스를 저온농축-열탈착주입시스템을 이용하여 GC/MS로 분석을 실시하기 위하여, 저온농축과정과 GC/MS 분석방법에 대해 검토하였다. 저온농축유량과 농축시간 등을 선정하였으며, 검출한계와 정밀도를 확인하였다. 저온농축을 위해 온실가스용 흡착관을 이용하였으며, GC/MS는 SIM mode로 분석을 실시하였다. 농축유량을 증가시켜도 NF_3 와 같은 휘발성이 매우 큰 가스들은 더 이상 농축되지 않고 과과되므로 최적의 농축량을 결정해야만 한다. 반면, C_3F_8 , $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 와 같이 끓는점이 높은 물질들은 농축유량과 농축량이 비례적으로 증가되는 것을 확인하였다. 모든 성분들은 1 nmol/mol 이하의 검출한계를 보였으며, 1.97% 이하의 분석정밀도, 0.02% 이하의 분석시간 정밀도를 나타내어, 아주 높은 재현성을 나타내었다. 또한, 모든 성분들의 검량선의 결정계수(r^2)는 0.999 이상의 높은 직선성도 나타내었다.

본 연구 결과, 기존에 GC/FID와 GC/ECD를 이용하여 CH_4 , CO_2 , N_2O 에 국한되어 진행되어온 온실가스 모니터링을 저농도 불소계 온실가스로 확대할 수 있는 가능성을 제시하였다. 또한, 추가연구가 진행된다면, 수소불화탄소(HFCs)도 동시에 모니터링할 수 있을 것으로 보인다. 저온농축 열탈착시스템을 이용한 저농도 불소계 온실가스의 분석방법은 낮은 검출한계, 높은 정밀도의 장점이 있어, 대기중 가스성분 분석이나 불소계 온실가스 처리장치의 효율 검증 등에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업-Non- CO_2 온실가스저감기술개발사업단(2013001690009)에서 지원받았습니다.

참고문헌

1. 온실가스종합정보센터, “2015년도 국가 온실가스 인벤토리 보고서”, **2015**, 248-250.
2. T. J. Schuck, C. A. M. Brenninkmeijer, F. Slemr, I. Xuef-Remy, and A. Zahn, “Greenhouse gas analysis of air samples collected onboard the CARIBIC passenger aircraft” *Atmospheric Measurement Techniques*, **2009**, 2, 449-464.
3. C. M. Silva, S. M. Correa and G. Arbilla, “Determination of CO_2 , CH_4 and N_2O : a case study for the city of Rio de Janeiro using a new sampling method” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2016**, 27, 778-786.
4. 최병철, 박기준, 최재천, 정효상, “한반도 배경대기 지역에서의 온실가스 변동 경향(1999-2003)”, *한국환경분석학회지*, **2006**, 9, 97-104.
5. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, “Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories”, **2006**, 197-216.
6. J. Y. Lee, J. B. Lee, D. M. Moon, J. H. Souk, S. Y. Lee, and J. S. Kim, “Evaluation method on destruction and removal efficiency of perfluorocompounds from semiconductor and display manufacturing” *Bulletin of the Korean Chemical*, **2007**, 28, 1383-1388.
7. C.-F. O. Yang, S.-H. Kam, C.-H. Liu, J. Tzou, and J.-L. Wang, “Assessment of removal efficiency of perfluorocompounds (PFCs) in a semiconductor fabrication plant by gas chromatography” *Chemosphere*, **2009**, 76, 1273-1277.
8. L. Espinoza-Nava, N. Menegazzo, N. R. Dando, and P. Geiser, “QCL-based perfluorocarbon emission monitoring” **2016**, E. Williams edition, Light Metals, 541-558, John Wiley & Sons, Inc., USA.
9. B. J. Finalyson-Pitts and J. N. Pitts Jr., “Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and application” **1999**, 547-656, Academic Press, USA.
10. B. Buchmann, K. Stemmler, S. Reimann, “Regional emissions of anthropogenic halocarbons derived from continuous measurements of ambient air in Switzerland” *CHIMIA International Journal for Chemistry*, **2003**, 57, 522-528.
11. 홍원필, 김기현, “열탈착 회수율을 감안한 TD 운전조건의 최적화 연구”, *한국냄새환경학회지*, **2008**, 12, 238-245.
12. 김수하, 문동민, 김진석, “저온농축장치를 이용한 NMHCs의 측정법과 가스 시료에 적용”, *한국분석과학회지*, **2012**, 25, 375-381.
13. 인민교, 문동민, 임정식, 이정순, 이계호, “저온 농축 흡착 시스템 개발을 통한 대기 수준 CF_4/SF_6 분석”, *한국분석과학회 추계학술대회 발표논문집*, **2013**, 11, 111.
14. 환경부, “유해화학물질공정시험기준”, **2012**, 개정판, 7-12.
15. 환경부, “악취공정시험기준”, **2014**, 환경부고시 제2014-130호, 61-76.