

## Development of analysis method for high purity nitrogen using GC-FID/Methanizer

Jei You<sup>1,2</sup>, Jin Bok Lee<sup>1</sup>, Jin Seog Kim<sup>1</sup>, Woonjung Kim<sup>2</sup>, and Kiryong Hong<sup>1,★</sup>

<sup>1</sup>Gas Metrology Group, Division of Chemical and Biological Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 34430, Korea

(Received August 17, 2022; Revised September 20, 2022; Accepted September 21, 2022)

## GC-FID/Methanizer를 이용한 고순도 질소의 순도분석법 개발

유제이<sup>1,2</sup> · 이진복<sup>1</sup> · 김진석<sup>1</sup> · 김운중<sup>2</sup> · 홍기룡<sup>1,★</sup>

<sup>1</sup>한국표준과학연구원 가스분석표준그룹, <sup>2</sup>한남대학교 화학과

(2022. 8. 17. 접수, 2022. 9. 20. 수정, 2022. 9. 21. 승인)

**Abstract:** In this study, a new method for the analysis of high-purity nitrogen was developed. A gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) was used for purity analysis. Certified reference materials (CRMs) at a level of 3  $\mu\text{mol/mol}$  of carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), and methane (CH<sub>4</sub>), which may exist in high-purity nitrogen, were prepared using the gravimetric method, and these CRMs were used for purity analysis. In this new method, ultra-high-purity and high-purity nitrogen were used as carrier gases. The impurities in high-purity nitrogen were quantitatively analyzed by comparing the differences in the area values of the GC chromatograms of the prepared CRMs. We purchased liquid nitrogen and three bottles of nitrogen gas, which were produced by three different manufacturers, using high-purity nitrogen. Furthermore, to validate the developed purity analysis method, the fraction of impurities in high-purity nitrogen was compared with the results of the typical purity analysis method. The comparison results were consistent within the expanded uncertainties ( $k = 2$ ).

**요약:** 본 연구에서는 기체 크로마토그래피-불꽃이온화검출기(GC-FID)를 이용한 고순도 질소의 새로운 순도분석법을 개발하였다. 고순도 질소에 존재할 수 있는 불순물인 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 및 메탄(CH<sub>4</sub>)에 대한 3  $\mu\text{mol/mol}$  수준의 인증표준물질(Certified reference material, CRM)을 중량법을 이용하여 제조하였고, 이를 순도분석에 활용하였다. 개발된 순도분석법에서는 운반가스로 초고순도 질소와 순도분석 대상 질소를 사용하여, 제조된 인증표준물질의 기체 크로마토그래피에서 얻어지는 크로마토그램의 면적 값 차이를 비교함으로써 순도분석 대상 질소의 불순물을 정량 분석하였다. 순도분석 대상 질소로는 액체질소 및 제조사가 각기 다른 3곳의 고순도 질소를 사용하였다. 또한, 개발된 순도분석법의 유효성을 평가하기 위하여 순도분석 대상 질소 내 불순물의 물질량 분율을 기존 순도분석법과 비교하였다.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5236 Fax : +82-(0)42-868-5344

E-mail : [khong@kriss.re.kr](mailto:khong@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.

두 가지 순도분석법을 이용하였을 때 대상 질소 내 불순물의 물질량 분율이 불확도 ( $k=2$ ) 내에서 서로 일치함을 확인함으로써, 개발된 순도분석법이 유효함을 확인하였다.

**Key words:** gas chromatography #1, certified reference material (CRM) #2, gravimetric preparation method #3, purity analysis #4, high purity nitrogen #5

## 1. 서 론

반도체, 원자력 발전, 에너지산업, 식품 및 환경산업 등 여러 분야에서 다양한 목적으로 고순도 가스를 사용한다.<sup>1</sup> 따라서 우리나라 산업 전반의 기본 인프라 구축을 위해서는 가스분석기술이 반드시 요구된다. 그러나 일부 고순도 가스의 경우, 생산성에 문제가 있거나 정제공정이 까다롭고 정제시기나 정제공법에 따라 순도가 균일하지 않은 문제가 있다. 이로 인해 가스 관련 산업체에서는 표준가스, 고순도 가스 및 특수가스 등의 생산을 목적으로 가스분석을 수행하고 있지만 품질관리에 애로사항이 많아 관리가 미흡한 실정이다. 표준가스를 제조하거나 정밀한 분석을 위해 순수가스를 사용할 경우, 사용될 가스에 대한 순도분석이 필수적이기 때문에<sup>2</sup> 고순도 가스와 미량의 불순물 분석을 위한 표준물질 및 관련 분석기술의 필요성이 증가하고 있다.

일반적으로 가스를 분석할 때에는 접근이 쉽고, 분석 대상이 광범위한 이유로 기체 크로마토그래피(Gas chromatography, GC)를 흔히 사용한다. GC에서 질소와 헬륨은 시료 분자나 고정상과 반응하지 않는 비활성 기체이기 때문에 이동상으로 주로 사용된다.<sup>3</sup> 이동상으로 사용되는 운반가스의 종류는 검출기에 따라 달라지며 일반적으로 사용되는 검출기인 TCD (Thermal conductivity detector)와 FID(Flame ionization detector)에서는 고순도의 질소와 헬륨이 주로 사용된다.<sup>4,5</sup>

가스 회사에서 공급하는 질소는 99.9999%의 초고순도 질소, 99.999%의 고순도 질소 그리고 그 이하 수준의 일반 질소로 나뉘어진다. 초고순도 질소와 고순도 질소는 정제 공정이 매우 정밀하게 이루어진다. 초고순도 및 고순도 질소는 초저온 공기분리법을 통해 액화 공기에서 산소와 같은 불순물들을 물리적, 화학적으로 분리하여 생산된다.<sup>6</sup> 초고순도 질소의 경우 불순물이 1  $\mu\text{mol/mol}$  수준 이하로 거의 없지만, 고순도 질소 내에는 Ar 및 CO, CO<sub>2</sub> 불순물들이 미량 존재할 수 있다.<sup>7</sup> 초고순도 및 고순도 질소 외에 질소는 일반 질소로 대형 액화 질소 저장탑의 기화기를 통해

실린더에 압축하여 충전하는 방식으로 사용자에게 제공되고 있다. 가격이 낮고 공급이 쉽다는 장점이 있지만 순도가 낮아 불순물이 비교적 다량 존재한다.

순도가 낮은 가스를 운반가스로 사용하여 분석을 진행할 경우 크로마토그램의 베이스 라인의 수치가 높아지거나 노이즈가 생길 수 있다.<sup>8</sup> 만약 그대로 분석을 진행한다면 오차가 생겨 분석의 정확성을 낮출 수 있으며, 미량의 가스 성분에 대한 분석이 어려워진다. 또한, 운반가스에 포함된 불순물에 의한 크로마토그램의 역 피크 현상이 발생하여 정밀한 정량분석에 영향을 끼칠 수도 있다.<sup>8,9</sup> 이러한 영향들을 최소화하기 위해서는 순도가 높은 운반가스를 이용하여 분석을 진행하여야 한다. 불순물이 거의 없는 고순도 순수가스를 운반가스로 활용하면 베이스 라인의 안정화가 가능하고, 검출기의 감도가 좋아져 분석의 정확도를 높일 수 있다. 이를 위해서 운반가스의 순도분석이 필수적으로 수반되어야 한다.

본 연구에서는 운반가스의 불순물 정량을 위한 새로운 순도분석법을 개발하였다. 이를 위해 고순도 질소에 존재할 수 있는 미량의 불순물인 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 3종을 포함하는 인증표준물질(certified reference material, CRM)<sup>10</sup>을 증량법을 이용하여 3  $\mu\text{mol/mol}$  수준으로 제조하였다. 개발된 순도분석법에서는 운반가스로 불순물이 거의 없는 초고순도 질소와 불순물이 미량 존재하는 고순도 질소를 사용하였으며, 시료로는 제조한 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> CRM 동일하게 사용하였다. 각각의 운반가스를 이용하여 얻은 CRM의 크로마토그램 피크 면적을 비교함으로써 운반가스에 존재하는 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 불순물의 물질량 분율을 정량하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기구

실험에는 3  $\mu\text{mol/mol}$ 의 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub> CRM, 99.999% Liquid N<sub>2</sub>, 제조사가 각기 다른 고순도 N<sub>2</sub> 3개, 99.9999%의 초고순도 N<sub>2</sub> 가스가 사용되었다. 운반가스로 사용된 초고순도 질소 가스는 정밀한 분석

을 위해 순도분석 후 사용하였다.

## 2.2. 중량법을 통한 CRM 제조

고순도 질소의 불순물을 정량하기 위해 중량법<sup>11,12</sup>을 이용하여 질소 중 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 인증표준물질 3  $\mu\text{mol/mol}$  수준으로 제조하였다. CRM의 제조에는 순도분석이 완료된 N<sub>2</sub> (99.9999 %), CO (99.999 %), CO<sub>2</sub> (99.999 %), CH<sub>4</sub> (99.999 %) 가스가 사용되었다. 부피가 10.1 L 인 알루미늄(Al) 실린더(Luxfer, UK)에 니켈 크롬이 코팅된 밸브를 부착하여 CRM 제조용 실린더로 사용하였다. 제조 전 준비과정으로 모든 Al 실린더들을 로터리 펌프와 터보 분자 펌프(Varian, USA)를 통해  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa 이하의 진공상태로 배기하였다. 진공상태를 만드는 동안 Al 실린더들을 60 °C의 온도로 12 시간 동안 가열시켜, 실린더 내부에 흡착된 수분과 불순물들을 제거하였다.

CRM 제조는 Fig. 1에서 보여지는 것과 같이 0.9 cmol/mol의 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> CRM을 제조한 다음 3  $\mu\text{mol/mol}$ 로 희석하였다. 희석 중간 과정에서 0.9 cmol/mol의 제조된 CRM을 3  $\mu\text{mol/mol}$ 으로 한 번에 희석할 수 있는 양을 계산하여 75 mL 미니실린더에 소분하였고, 이를 질소 가스를 이용해서 10.1 L 실린더에 주입함으로써 희석 단계를 2단계로 단축시켰다.<sup>13</sup> 각각의 가스 주입 전, 후 단계에서 실린더의 무게를 측정하여 실린더에 채워진 각 성분 별 가스의 양을 계산하였다. 실린더의 무게는 10.1 L 실린더 자동무게측정시스템(Mettler-Toledo, XP-26003L, Switzerland)과 미니실린

더 자동무게측정시스템<sup>13</sup>을 통해 측정되었다. 무게를 측정할 때에는 부력효과가 고려되어야 하며, 부력은 대기압, 기온, 습도 등 여러 변수에 영향을 받는다.<sup>14</sup> 이러한 변수들로 인한 측정 값 변동의 영향을 최소화하기 위해 실린더는 테어 실린더와 비교 측정하였다. CRM 제조에 사용된 실린더와 거의 동일한 빈 실린더로 사용하였으며, 부력 효과에 의한 영향을 보정하였다.<sup>14,15</sup> 테어 실린더(T)와 샘플 실린더(S, S')의 무게는 S-T-S'의 순서로 측정하였다.<sup>12</sup>

## 2.3. 실험 방법과 장비 조건

Fig. 2에서 보는것과 같이 두 가지 순도분석법(method 1과 method 2)을 이용해서 고순도 질소에 불순물로 존재할 수 있는 CO, CO<sub>2</sub> 그리고 CH<sub>4</sub>을 정량분석 하였다. Method 1은 기존의 일반적인 순도분석법으로 Fig. 2의 파란색으로 표시한 것과 같이 초고순도 질소를 운반가스로 사용하여 CRM과 고순도 질소의 크로마토그램 피크 면적비를 이용하여 고순도 질소 중의 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 물질량 분율을 정량한다. Method 2는 본 연구에서 새롭게 개발한 순도분석법으로, Fig. 2의 빨간색으로 표시한 것과 같이 초고순도 질소를 운반가스로 사용하여 얻어지는 CRM의 크로마토그램 피크 면적과 고순도 질소를 운반가스로 사용하여 얻어지는 동일한 CRM의 크로마토그램 피크 면적의 차이를 이용하여 불순물의 물질량 분율을 정량하는 방법이다.

실험에는 제조된 3병의 CRM 중 한 병(cylinder no.

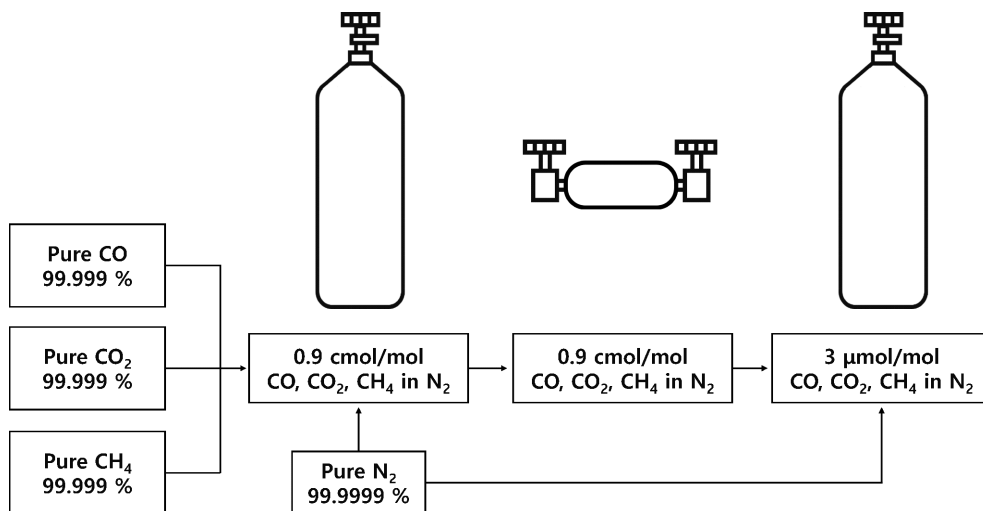


Fig. 1. Schematic diagram of workflow for the CRM preparation and dilution steps. In each dilution step, the gas mixture was gravimetrically prepared.

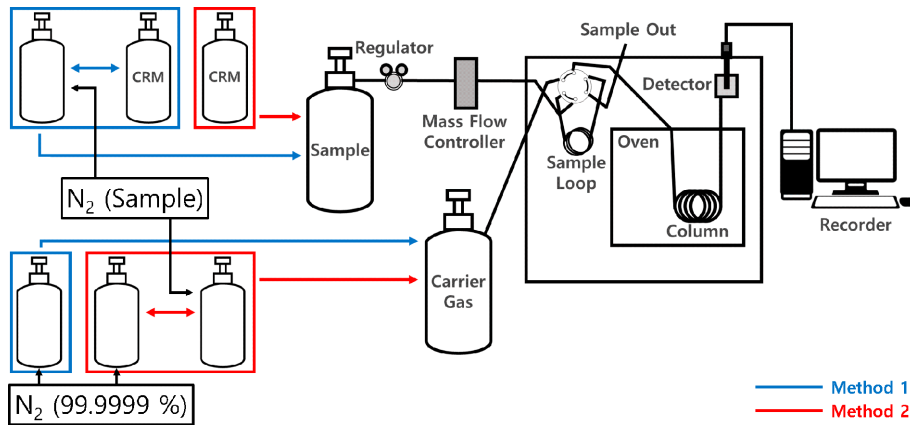


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental instrument. In method 1, the high purity  $N_2$  and the CRM were used as the sample and ultra-high purity  $N_2$  was used as the carrier gas (blue). In case of method 2, the CRM was used as the sample and high purity and ultra-high purity  $N_2$  were used as the carrier gas (red).

D948649)을 사용하였다. 분석에는 메타나이지가 부착된 GC-FID (Agilent, 6889 N, USA)가 사용되었으며, GC 내부로 샘플 가스를 일정하게 주입하기 위해 레귤레이터(Regulator, Swagelok, USA)와 Mass flow controller (MFC, Brooks 5850E, Japan)를 사용하였다. 기존의 순도분석법(method 1)에서는 분석기의 드리프트를 보정하기 위해서 기준-시료-기준(CRM-고순도  $N_2$ -CRM)의 순서로 총 5회 반복 측정하였다. 반면에 신규 순도분석법(method 2)에서는 운반가스 별로 CRM만 5회 반복 측정하였다. 실험에 사용된 장비 조건은 Table 1과 같다. 대상 검출 성분은  $CO_2$ 가 있어 Porapak

Table 1. Analytical conditions of GC-FID

Instrument	GC Agilent 6889 N
Detector	FID
Detector Temperature	250 °C (Methanizer 375 °C)
Oven Temperature	75 °C
Column	Porapak Q, 2.74 m + 2.74 m + 3.96 m
Carrier Gas	$N_2$
Flame Flow ( $H_2$ , Air)	45 mL/min, 450 mL/min
Sample Flow	30 mL/min
Sample Loop	10 mL
Valve load time	0.1/2.1 min

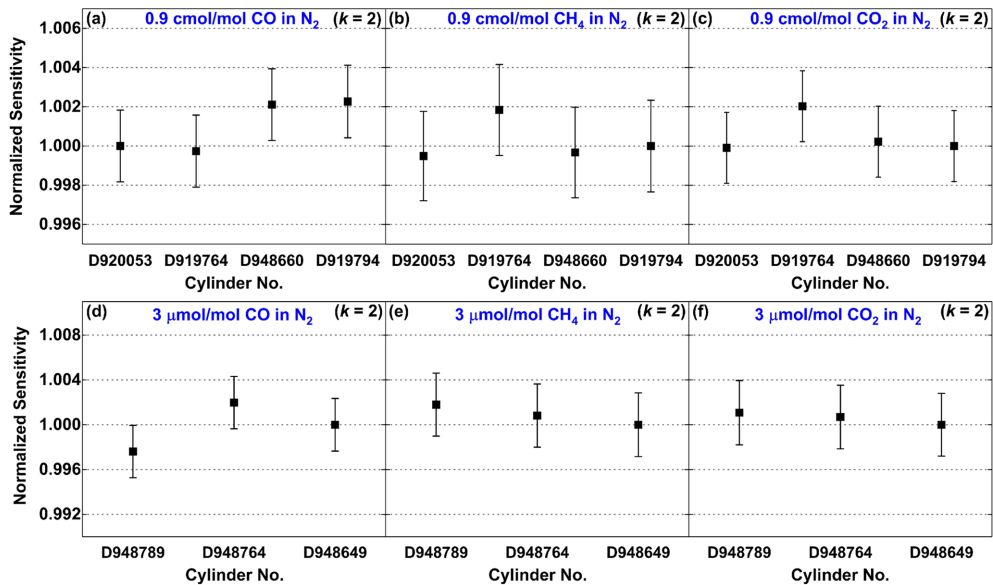


Fig. 3. The internal consistency of gravimetrically prepared cylinders.

Q 컬럼(Aglient, G3591-81016 (2.74 m), 305905927/083000 (3.96 m))을 사용하였으며, 운반가스의 유속은 1 분당 32.6 mL를 흘려주었다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 제조된 CRM의 내부일치성 평가와 검증 결과

각각의 희석단계에서 제조된 CRM들의 물질량 분율을 검증하고 내부일치성 및 제조 불확도를 평가하였다.<sup>16,17</sup> 내부일치성 평가는 희석단계별 제조된 CRM들 중 1병을 기준(cylinder no. D920053 (0.9 cmol/mol), cylinder no. D948649 (3 μmol/mol))으로 선택하고 나머지 CRM을 분석하여 진행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에 표현된 Normalized sensitivity는 각각의 실린더의 기기 감도를 기준 실린더의 기기 감도로 나눠준 정규화된 감도를 의미한다. Fig. 3의 (a), (b), (c)는 0.9 cmol/mol CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> CRM 4병간의 성분별 내부일치성 평가 결과이고, (d), (e), (f)는 3 μmol/mol CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> CRM 3병간의 성분별 내부일치성 평가 결과이다. 그림과 같이 희석단계별 제조된 실린더들이 제조 불확도 내에서 서로 일치하는 것을 확인하였다. 제조 불확도는 중량법 불확도 및 분석 불확도를 합산하여 계산되었다.<sup>16</sup> CRM의 물질량 분율은 제조 불확도와 함께 Table 2에 나타냈다.

#### 3.2. 고순도 질소의 순도분석 결과

Method 1과 2를 이용해서 고순도 질소의 불순물의 물질량 분율을 정량하였다. 각 method를 사용하여 CRM과 액체 질소를 분석하였을 때 얻어지는 CO,

Table 2. The amount fractions of gravimetrically prepared 3 bottles of CRM

Cylinder No.	Component	Amount Fraction (μmol/mol)	Expanded uncertainty (μmol/mol, k = 2)
D948789	CO	3.287	0.011
	CO <sub>2</sub>	3.251	0.009
	CH <sub>4</sub>	3.181	0.009
D948764	CO	3.423	0.011
	CO <sub>2</sub>	3.158	0.009
	CH <sub>4</sub>	3.252	0.009
D948649	CO	3.327	0.011
	CO <sub>2</sub>	3.237	0.009
	CH <sub>4</sub>	3.337	0.009

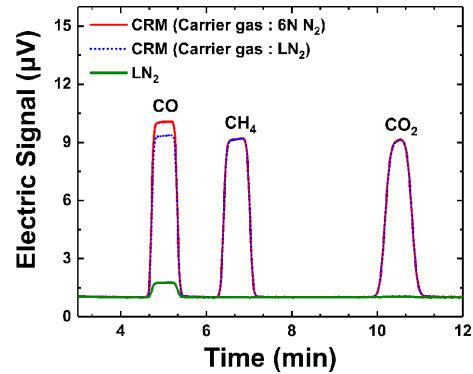


Fig. 4. The chromatograms of CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub>. The red line represents the chromatogram of CRM obtained using ultra-high purity nitrogen (99.9999 %, 6N N<sub>2</sub>) as the carrier gas, the green line represents the chromatogram of liquid nitrogen (LN<sub>2</sub>) obtained using ultra-high purity nitrogen as the carrier gas. The blue dot line represents the chromatogram of CRM obtained using liquid nitrogen as the carrier gas.

CH<sub>4</sub> 그리고 CO<sub>2</sub>의 크로마토그램을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 빨간색 선은 초고순도 질소를 운반가스로 사용하여 얻은 CRM의 크로마토그램, 녹색 선은 초고순도 질소를 운반가스로 사용하여 얻은 액체질소의 크로마토그램, 파란색 점선은 액체질소를 운반가스로 사용하여 얻은 CRM의 크로마토그램을 의미한다. 빨간색 크로마토그램과 파란색 크로마토그램의 면적 차이가 해당 성분에 불순물이 있음을 나타낸다.

불순물의 물질량 분율을 method에 따라 아래와 같은 식을 이용해서 계산할 수 있다. Method 1과 2를 이용해서 얻은 고순도 질소의 불순물의 물질량 분율은 각각 식 (1)과 (2)와 같이 계산된다.

$$x_i = \frac{A_{sample,i}}{A_{CRM,i}} \times x_{CRM,i} \quad (1)$$

$$x_i = \frac{A_{CRM,i} - A_{CRM,i}'}{A_{CRM,i}} \times x_{CRM,i} \quad (2)$$

$x_i$ 는 구하고자 하는 불순물 성분  $i$ 의 물질량 분율이다.

$i$ 는 CO, CO<sub>2</sub> 그리고 CH<sub>4</sub>를 의미한다.

$x_{CRM,i}$ 는 CRM의 성분  $i$ 의 물질량 분율이다.

$A_{sample,i}$ 는 초고순도 질소를 운반가스로 사용하여 얻은 고순도 질소의 불순물 성분  $i$ 에 대한 크로마토그램 피크 면적을 의미한다.

$A_{CRM,i}$ 는 초고순도 질소를 운반가스로 사용하여 얻은 CRM의 성분  $i$ 에 대한 크로마토그램 피크 면적을

Table 3. The amount fractions of CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, as impurities in the high purity N<sub>2</sub> gases obtained of each method. The numbers in the parentheses are represented the expanded uncertainties in the last digit ( $k = 2$ )

Method 1	Liquid N <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/mol}$ )	N <sub>2</sub> (A) ( $\mu\text{mol/mol}$ )	N <sub>2</sub> (B) ( $\mu\text{mol/mol}$ )	N <sub>2</sub> (C) ( $\mu\text{mol/mol}$ )
CO	0.270 (2)	0.291 (2)	0.120 (2)	검출 한계 이하
CO <sub>2</sub>	검출 한계 이하	0.052 (1)	검출 한계 이하	0.125 (1)
CH <sub>4</sub>	검출 한계 이하	검출 한계 이하	검출 한계 이하	검출 한계 이하

Method 2	Liquid N <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/mol}$ )	N <sub>2</sub> (A) ( $\mu\text{mol/mol}$ )	N <sub>2</sub> (B) ( $\mu\text{mol/mol}$ )	N <sub>2</sub> (C) ( $\mu\text{mol/mol}$ )
CO	0.271 (4)	0.289 (4)	0.117 (3)	검출 한계 이하
CO <sub>2</sub>	검출 한계 이하	0.059 (8)	검출 한계 이하	0.128 (2)
CH <sub>4</sub>	검출 한계 이하	검출 한계 이하	검출 한계 이하	검출 한계 이하

의미한다.

$A_{CRM,i}$ 는 고순도 질소를 운반가스로 사용하여 얻은 CRM의 성분  $i$ 에 대한 크로마토그램 피크 면적을 의미한다.

위의 식 (1)과 (2)를 이용하여 순도분석 방법에 따른 제조사별 고순도 질소 내 불순물들의 물질량 분율을 불확도와 함께 Table 3에 나타냈다. 불확도는 식 (1)과 (2)에 대하여 불확도 전과 공식에 따라 계산되었다.<sup>11</sup> 액체 질소의 순도분석 결과 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>는 검출 한계 이하로 검출되지 않았으며, CO의 물질량 분율은 method 1, 2에서 각각  $(270 \pm 2)$  nmol/mol,  $(271 \pm 4)$  nmol/mol로 불확도 내에서 서로 일치하는 것을 확인하였다. 나머지 고순도 질소 A, B 그리고 C 역시 같은 방법으로 불순물들의 물질량 분율을 정량하였고, 그 결과 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고순도 질소 내 불순물을 분석할 수 있는 새로운 순도분석법을 개발하였다. 또한 이를 위해  $3 \mu\text{mol/mol}$  수준의 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 및 메탄(CH<sub>4</sub>) 인증표준물질을 제조하였다. 순도 분석에는 액체 질소와 제조사가 각기 다른 3곳의 고순도 질소를 사용하였다. 99.9999%의 초고순도 질소를 운반가스로 사용하여 인증표준물질을 분석하였을 때의 크로마토그램 피크 면적과 고순도 질소를 운반가스로 사용하였을 때의 크로마토그램 피크의 면적 차이를 이용하여 불순물의 물질량 분율을 정량하였다. 신규 순도분석법으로 정량한 고순도 질소 내 불순물들의 물질량 분율을 기존의 순도분석법을 이용하여

정량한 불순물의 물질량 분율 결과와 비교하였을 때, 불확도 ( $k = 2$ ) 내에서 일치하는 것을 확인하였다.

현재 GC를 사용하는 여러 연구실에서는 운반가스로 사용되는 순수가스들을 별도의 순도분석 없이 사용하고 있다. 기존의 인증표준물질 분석 데이터를 바탕으로 개발된 순도분석법을 활용하여 운반가스가 교체된 이후에 해당 운반가스의 불순물 유무를 쉽게 확인할 수 있으며, 각 크로마토그램의 면적 차이를 계산하여 불순물의 정량도 가능하다. 또한 기존의 순도분석법보다 분석 횟수가 적기 때문에 분석시간 및 CRM의 소비를 줄일 수 있는 장점이 있다. 따라서 개발된 순도분석법과 인증표준물질을 활용하면 짧은 시간의 분석으로 운반가스 이상 유무를 판단할 수 있고, 운반가스의 교체를 통해 분석의 신뢰성 및 정확성 확보가 가능하게 된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국표준과학연구원의 [화학·방사선 측정 표준확립(GP2022-0005)] 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. Y. W. You, D. G. Lee, K. Y. Yoon, D. K. Moon, S. M. Kim, and C. H. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(23), 18175-18186 (2012).
2. International Organization for Standardization, ISO 19229:2015 Gas analysis – Purity analysis and the treatment of purity data, Geneva, 2015.

3. P. Coning and J. Swinley, In 'A Practical Guide to Gas Analysis by Gas Chromatography', p 45-75, Elsevier Inc., Amsterdam, 2019.
4. W. Jennings, E. Mittlefehldt, and S. Phillip, 'Analytical gas chromatography', 2nd Ed. Academic Press, 1997.
5. O. Zuas and M. R. Mulyana, *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, **5**(1), 35-47 (2017).
6. P. S. Yong and H. M. Moon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **8**(6), 499-505 (2002).
7. M. R. Mulyana, H. Budiman, O. Zuas, and A. Hindayani, *Journal of Physics*, **1153**(1), 012035 (2019).
8. P. Coning and J. Swinley, 'A Practical Guide to Gas Analysis by Gas Chromatography', Elsevier Inc., Amsterdam, 2019.
9. G. Castello and G. D'Amato, *Journal of Chromatography A*, **32**, 625-634 (1968).
10. International Organization for Standardization, ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers, Geneva, 2016.
11. International Organization for Standardization, ISO 6142-1:2015 Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures, Geneva, 2015.
12. M. J. T. Milton, G. M. Vargha, and A. S. Brown, *Metrologia*, **48**, R1-R9 (2011).
13. J. E. Kim, J. B. Lee, J. S. Kim, I. Yang, and K. Hong, *Metrologia*, **59**, 055003 (2022).
14. S. H. Oh, B. M. Kim, and N. Kang, *Metrologia*, **50**(4), 318-324 (2013).
15. N. Matsumoto, T. Watanabe, M. Maruyama, Y. Horimoto, T. Maeda, and K. Kato, *Metrologia*, **41**, 178-188 (2004).
16. B. S. Ahn, D. M. Moon, J. B. Lee, J. S. Kim, J. H. Lee, and K. Hong, *Analytical Science and Technology*, **33**(2), 68-75 (2020).
17. M. J. T. Milton, F. Guenther, W. R. Miller, and A. S. Brown, *Metrologia*, **43**, L7- L10 (2006).

---

### Authors' Positions

Jei You	: Graduate Student
Jin Bok Lee	: Engineer
Jin Seog Kim	: Principal Research Scientist
Woonjung Kim	: Professor
Kiryong Hong	: Principal Research Scientist