GC/FID에서 천연가스 성분의 직선성 불확도 추정

김영구, 한재식, 황현철, 김용완, 김진준
한국가스안전공사 가스안전연구원

An evaluation of uncertainty for natural gas component in GC/FID linearity

Young-Gu Kim, Jae-Sik Han, Hyun-Cheol Hwang, Yong-Wan Kim Ko, Jin-Joon Kim

요 약

가스크로마토그래피 불꽃이온화검출기(FID)에서, 천연가스 표준물질만을 사용하여 분석할 때 발생할 수 있는 분석 불확도에 대하여 연구하였다. 일반적으로 10^5 범위 농도까지 직선성이 확보된 것으로 알려진 FID 검출기에 대하여 실제 분석에서 동일한 직선성이 확보되는지를 확인하였다.

본 연구에서 7성분으로 조성된 천연가스용 표준가스를 샘프링 loop의 크기를 1.0 mL, 0.50mL, 0.25 mL로 변환시키면서 GC/FID를 사용하여 분석한 상대표준불확도 결과는 다음과 같다. 메탄은, 0.458 %, 에탄은 0.20247%, 프로판은 0.1497%, i-부탄은 0.1854 %, n-부탄은 0.2977%, i-펜탄은 0.263%, n-펜탄은 0.383%이었다.

각 경우에서 직선성 상대표준불확도값이 0.15% ~ 0.45 %까지 이른다. 일반적으로 농도가 높은 메탄의 경우에 직성성 불확도값이 큰 값을 보여 주었고 농도범위가 1-5%인 C2~C5의 경우는 작은 직선성 표준불확도를 나타내었다.

1. 서 론

1772년 스웨덴의 세리와 1774년 영국의 프리스틀리는 각각 산소를 발견하였지만 그 정체에 대하여 정확히 알지 못하였다. 1778년 프랑스의 라브와지에에 의하여 산소의 정체를 확실하게 밝힐 수 있었고 이러한 학자들의 노력으로 발견된 기체를 화학실험용으로 사용하게 되었다. 그 후 자연계에 존재하는 기체 성분들, 즉 가스들이 1차 원료물질로서 산업용, 의료용, 조명용, 연료용 등으로 다양한 응용이 가능하게 되어 현대 문명을 한층 더 높이는 계기가 되었다. 특히 20세기 말부터 대중연료연료인 LPG/LNG와 산업용 가스인 무기가스 및 반도체용 가스는 그 사용량이 꾸준히 증가하고 있다.

표 1. 국내 LPG/LNG의 소비실적

[단위 : 천톤]

구분	2001	2002	2003	2004	2005	연평균 증가율(%)
LNG	15,587	17,703	18,447	21,322	22,854	7.2
LPG	7,296	7,903	7,690	7,707	7,993	3.7
총계	22,833	25,606	26,137	29,029	30,847	6.3

※ 자료원 : 한국가스안전공사 고압가스통계자료(2006 년도)

산소, 수소, 질소 및 반도체 재료가스 등의 산업용 가스 수요는 반도체 제품, 신소재의 개발 및 첨단제품의 출현과 더불어 급격한 성장을 이루게 되었다. 이를 선도하고 있는 측정기술도 첨단화되어감에 따라 측정의 정확도 관리가 더욱 엄격해지고 있으며 생산, 시험연구,

신제품 개발, 품질보증 등을 위해 수행되는 측정 및 시험분석은 소급성이 유지된 인증표준가스를 사용하여 측정의 정확도를 관리하여야 한다.

또한 가스 분석은 산업체의 공정관리, 가스의 상거래, 대기·보건·환경 분야의 오염도 측정, 의료 방사선 측정 및 연구 등의 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 한 예로 우리나라는 해마다 약 30 억불의 천연가스를 수입하고 있는데 조성 측정값이 1 %의 차이만 발생하더라도 가격 결정에 있어서 엄청난 차이가 야기될 수 있고 체적단위로 요금산정이 이루어지고 있는 도시가스의 경우 발열량과 상대밀도와 직접 관련된 조성은 상거래에서 매우 중요하다. 특히 정확한 열량을 요구하는 유리 세공을 비롯한 정밀화학산업 분야에서 가스품질이 매우 중요하다. 이를 위하여 실시간으로 가스의 조성 확인 및 관리가 필요하며 반도체 세정에 사용되는 가스들은 불확도가 명시된 정확한 조성의 고품질이 요구된다.

표 2. 천연가스 분석에 사용되는 GC용 검출기의 종류와 특징

종 류	형 태	선택적인 화합물	최소검출 정도
FID	선택적	Air/H_2 불꽃에서 이온화되는 화합물	5pg C/sec
TCD	일반적	운반기체와 열전도도의 차이가 있는 화합물	400mg C/ml carrier

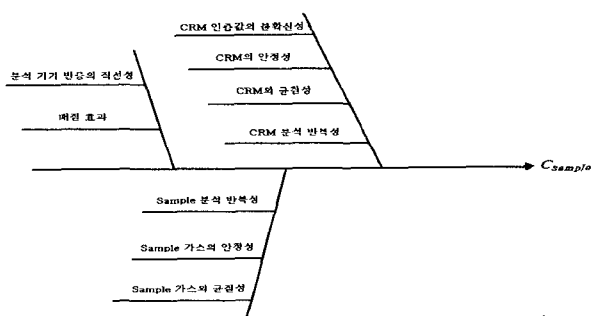
주) FID는 H_2O, CO_2, N_2, O_2, CS_2 및 불활성기체에 대해서는 반응하지 않거나 감도가 낮으며, NPD는 질소, 암모니아에 대하여는 반응하지 않음.

이렇듯이 가스 산업에서 중요한 가스품질관리를 위하여 높은 품질관리시스템이 요구되며 품질시스템에 적절한 시험환경, 시험장비, 인증표준가스, 숙련된 시험자 및 적절한 데이터 처리가 필요하다. 그리하여 본론에서 천연가스 7성분 분석과 관련된 분 FID 직선성 불확도 추정에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 이론

1) 불확도 요인

농도에 대한 직선성이 뛰어나 한 포인트 농도로 시료 분석이 가능하지만 여러농도의 표준시료나 가스 샘플링 루프의 크기를 변화시키면서 FID에서 측정 농도값과 불확도를 적절하게 표현할 수 있다. 분석과 연관된 불확도를 정확하게 평가하기 위하여 불확도 요소를 정확히 파악하여야 한다. 가스분석에 영향을 주는 불확도 요소를 <그림 1>에 나타내었으며 각 불확도 요인 값을 결정하는 방법은 다음과 같다.



<그림 1> 가스 분석 관련 불확도 요인

① 인증표준물질(CRM) 농도의 불확실성은 B형불확도로서 표준 물질의 인증서로부터 확인한다.
② GC-FID 측정의 반복성(f_{repro})는 A 형 불확도로서 여러 번 분석시의 피크넓이에 의하여 확인한다.
③ GC-FID 측정에서 농도 직선성(f_{lin})는 농도가 다른 표준물질 또는 가스샘프링 루프의 용량을 변화시키면서 표준가스 시료를 GC로 분석하여 결정한다.
④ 표준물질과 시험가스 측정시간 차이에 의한 변화(f_{drift})는 시험가스 분석 전후에 확인한다.
⑤ CRM과 시험 매질 차이(f_{matrix}) : 같은 매질 조건에서는 매질차이는 고려할 필요 없다.
⑥ 시험가스 및 CRM의 안정성(f_{stab})는 일반적으로 시험 분석에서 고려할 필요 없으나 인증표준물질의 불확도 추정에 필요하다.
⑦ 시험가스 및 CRM의 균질성(f_{homo})는 일반적으로 시험 분석에서 고려할 필요 없으나 인증표준물질의 불확도 추정에 필요하다.

가스분석에 있어 농도 모델(관계식)은 다음과 같이 설정된다.

$$C = \frac{R_{sample}}{R_{CRM}} \times C_{CRM} \cdot f_{lin} \cdot f_{lts} \cdot f_{\mathrm{hom}} \qquad ---(1)$$

R_{sample} = 시험가스의 농도(% mol/mol)
R_{sample} = 시험가스의 Area값
R_{CRM} = CRM의 Area값
C_{CRM} = CRM의 인증 농도(% mol/mol)
f_{lin} = 기대값은 1로서 비직선성에 따른 농도차이의 비율
f_{lts} = 기대값은 1로서 인증표준가스의 안정도 값임
f_{hom} = 기대값은 1로서 인증표준가스의 균질도 값이다.

본 연구에서는 FID 기기의 직선성에 따른 불확도는 가스샘프링 루프의 용량을 변화시키면서 표준가스 시료주입량에 따른 감응도를 회귀분석으로 시료주입량과 감응값 기울기 불확도를 구하여야 한다. 본 연구에서 바탕가스가 메탄인 천연가스 혼합표준 가스 각 성분의 FID 직선성에 대한 불확도를 추정하고자 하였다.

2) 직선성 불확도 추정

직선성 연구의 기본모델은 다음과 같이 표현된다.

$Y = b_0 + b_1 X + \varepsilon \quad \cdots\cdots (2)$

여기서 b_0 와 b_1은 회귀계수이고 ε은 임의 오차 성분을 표시한다.

일반적으로 X는 표준가스의 농도를 표현하고 Y는 특성값(감응값)을 나타낸다. 여기서 X 대 Y 값이 n쌍으로 관찰되었다면 위의 식은 다음과 같이 표현된다.

$Y_i = b_0 + b_1 X_i + \varepsilon_i \cdots\cdots (3)$

회귀계수는 다음 식으로 구할 수 있다

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y})}{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2} \cdots\cdots (4)$$

절편 추정값은 다음과 같이 계산된다.

$$b_0 = \overline{Y} - b_1\overline{X} \cdots\cdots (5)$$

오차분석으로부터 b_1과 b_0의 표준편차도 구할 수 있다. b_1의 추정표준편차는 다음가 같이 주어진다.

$$s(_{b1}) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}} \cdots\cdots (6)$$

여기서

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(Y_i - b_0 - b_1X_i)^2}{n-2} \cdots\cdots (7)$$

여기서 직선성 상대표준불확도$u(lin)$은 다음과 같이 정의된다.

$$u_{lin} = \frac{s_{b1}}{\overline{X}} \cdots\cdots (8)$$

3. 실험 및 방법

FID직선성 불확도를 추정하기 위한 실험조건 및 방법은 다음과 같다.

1) 가스 분석 장비 및 분석 조건

① 가스분석 장비

- HP GC6890
- 검출기 : FID (불꽃 이온화 검출기)

② 분석조건

- 분석용 컬럼 : Capillary Supleco SPB-1
  길이 30 m, ID=0.32 mm, 필름두께; 15 ㎛
- 오븐 조건 : 40 ℃ (5 분)
- 운반용 가스 조건 : 컬럼내 질소 유속 2.5 mL/min
- 실험실 : 온도 (23 ~24) ℃, 습도 (25 ~35) % R.H.
- Sample Loop : 0.25 mL, 0.5 mL, 1.0 mL

2) 표준가스의 농도

<표 3> 표준가스 농도

성분	농도(%mol/mol)	기타가스
메탄	88.1852	질소, 이산화탄소
에탄	6.7900	
프로판	3.0420	
i-부탄	0.8270	
n-부탄	0.7950	
i-펜탄	0.0524	
n-펜탄	0.0512	

3) 분석절차

① GC의 base line이 충분히 안정될 때까지 GC를 안정화시킨다.

② 표준가스를 주입하고 각 성분의 Area값 안정성 확인한다.

③ 표준가스를 3회 이상 주입하여 각 성분의 Area값을 구한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 3 종류 가스샘프링 루프를 사용하여 인증표준가스(LNG분석용) GC/FID를 사용하여 분석하였다. 그 결과는 다음과 같다.

<표 4> loop 크기에 따른 인증표준가스 상대적 농도 값

가스 성분	Loop 크기(상대적 농도 환산값 %mol/mol)		
	1.0 mL	0.5 mL	0.25 mL
메탄	88.1852	44.0926	22.0463
에탄	6.790	3.395	1.6975
프로판	3.042	1.5210	0.7605
i-부탄	0.8270	0.4135	0.2068
n-부탄	0.7950	0.3975	0.1988
i-펜탄	0.0524	0.0262	0.0131
n-펜탄	0.0512	0.0256	0.0128

<표5> Loop 크기 변화에 따른 천연가스 각 성분의 감응값

메탄			
loop크기	1	0.5	0.25
Element	CH4	CH4	CH4
Bal.	CH4	CH4	CH4
Conc.(%)	88.1852		
1	263175	122654	58107
2	262170	124192	57941
3	262883	123128	57734
4	262960	122848	57827
5	262850	123369	57776
Ave.	262808	123238	57877

에탄			
loop크기	1	0.5	0.25
Element	C2H6	C2H6	C2H6
Bal.	CH4	CH4	CH4
Conc.(%)	6.7900		
1	35742	17616	8755
2	35660	17729	8723
3	35689	17864	8692
4	35727	17499	8704
5	35699	17557	8698
Ave.	35703	17653	8714

프로판			
loop크기	1	0.5	0.25
Element	C3H8	C3H8	C3H8
Bal.	CH4	CH4	CH4
Conc.(%)	3.0420		
1	23520	11763	5849
2	23460	11818	5827
3	23462	11704	5804
4	23509	11658	5812
5	23486	11659	5807
Ave.	23487	11720	5820

i-부탄			
loop크기	1	0.5	0.25
Element	i-C4H10	i-C4H10	i-C4H10
Bal.	CH4		CH4
Conc.(%)	0.8270		
1	8456	4252	2108
2	8431	4264	2099
3	8426	4223	2091
4	8452	4206	2093
5	8445	4218	2092
Ave.	8442	4233	2097

n-부탄			
loop크기	1	0.25	0.1
Element	n-C4H10	n-C4H10	n-C4H10
Bal.	CH4	CH4	CH4
Conc.(%)	0.795		
1	8353	4142	2059
2	8241	4158	2049
3	8235	4123	2042
4	8266	4106	2044
5	8263	4118	2042
Ave.	8272	4129	2047

i-펜탄			
loop크기	1	0.5	0.25
Element	i-C5H12	i-C5H12	i-C5H12
Bal.	CH4	CH4	CH4
Conc.(%)	0.0524		
1	697	344	171.0
2	693	345	170.0
3	692	341	169.0
4	696	340	169.0
5	697	341	169
Ave.	695	342	170

n-펜탄			
loop크기	1	0.5	0.25
Element	n-C5H12	n-C5H12	n-C5H12
Bal.	CH4	CH4	CH4
Conc.(%)	0.0512		
1	683	334	167.0
2	677	335	166.0
3	675	332	165.0
4	681	330	165.0
5	682	331	164.0
Ave.	680	332	165

천연가스 각 성분에 대한 GC/FID검출기의 직선성 표준불확도는 <표5>에 정리하였다.

<표 5> 천연가스 각 성분에 따른 회귀분석

성분	조정된 결정계수	X1	X1표준오차	%상대표준불확도
메탄	0.99706	3108	14.237	0.4581
에탄	0.99995	5301	10.733	0.2025
프로판	0.99997	7740	11.585	0.1496
i-부탄	0.99995	10223	18.954	0.1854
n-부탄	0.99988	10437	30.442	0.2917
i-펜탄	0.99990	13383	35.235	0.2633
n-펜탄	0.99794	13415	51.503	0.3839

4. 결론

본 연구에서는 컬럼을 SPB-1을 사용하였을 때에 천연가스 각 성분에 대한 GC/FID검출기의 직선성 표준불확도는 0.15 % ~0.45 %이었다. 위의 결과를 이용하여 제조된 표준가스의 불확도 또는 천연 가스분석에서 직선성 불확도를 사용이 가능하였다.

5. 참고문헌

1. 2004년 고압가스통계 , 한국가스안전공사
2. 한국가스공사 홈페이지 통계자료

3. 표준물질생산기관인정제도 한국화학시험연구원, 2005년
4. 불확도 평가 및 표현을 위한 사례집, 한국표준과학연구원, 2005
5. KSM ISO 61436(2003), 한국표준협회