

Development of standard gas mixtures of hydrocarbons in methane contained in aluminum cylinders

Yong-Doo Kim^{1,2}, Hyun-Kil Bae¹, Jin-Chun Woo¹, Sangil Lee^{1,3},
Sang-Hyub Oh^{1,3},★, and Jin Hong Lee²,★

¹Center for Gas Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), Daejeon 34113, Korea

²Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

³Science of Measurement, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

(Received June 30, 2017; Revised August 9, 2017; Accepted September 13, 2017)

알루미늄 실린더에서 혼합 탄화수소(C₆-C₁₀) 표준가스 개발

김용두^{1,2} · 배현길¹ · 우진춘¹ · 이상일^{1,3} · 오상협^{1,3},★ · 이진홍²,★

¹한국표준과학연구원 가스분석표준센터, ²충남대학교,

³과학기술연합대학원대학교

(2017. 6. 30. 접수, 2017. 8. 9. 수정, 2017. 9. 13. 승인)

Abstract: As the demand for natural gas increases with industrial development, the supply of natural gas is expected to become unstable with a shortage of imported natural gas. It is hence necessary to meet this demand by introducing and developing various types of natural gas, such as pipeline natural gas (PNG) and substituted natural gas (SNG), in addition to liquefied natural gas (LNG). The components included in PNG as well as their concentrations must be measured accurately, and a standard gas should be developed to accurately measure hydrocarbons (C₆-C₁₀), which are trace components included in natural gas. The components in the primary standard gas mixtures (PSMs) developed in the present study were hexane, heptane, octane, nonane, and decane with concentrations of 10-30 μmol/mol with methane as the balance gas. Standard hydrocarbon (C₆-C₁₀) gas mixtures were prepared in aluminum cylinders by a gravimetric method with traceability following ISO 6142 with raw material gases, for which the purity of each component was analyzed completely. The prepared standard gas mixtures were analyzed by to evaluate the preparation consistency between the standard gas mixtures, the adsorbability of the cylinders, the variation of the stability, and the uncertainty. The results showed that aluminum cylinders have little adsorptive loss on their internal surfaces with excellent long-term stability. The developed standard gas mixture, containing hexane, heptane, octane, nonane, and decane with concentrations of 10-30 μmol/mol, showed an uncertainty in a range of 0.79 % - 1.63 %.

요 약: 천연가스는 산업의 발전으로 인하여 수요가 계속 증가하고 있어 도입물량 부족 현상이 일어나 수급이 점차 불안정해질 것으로 예상된다. 액화천연가스 외에 파이프라인 천연가스 및 대체 천연가스등

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5341, 42-821-6678 Fax : +82-(0)42-868-5042

E-mail : shoh@kriss.re.kr, jinlee@cnu.ac.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.

다양한 형태의 가스 도입과 개발로 수요를 충족해야 할 필요성이 있다. 도입된 PNG의 성분과 농도를 정확하게 측정해야 한다. 이에 따른 천연가스 내에 있는 미량 성분인 탄화수소류(C_6-C_{10})의 정확한 측정이 요구되어 표준가스의 개발이 필수적이다. 이 연구에서 개발한 일차 표준물질에 대한 조성도와 농도는 10-30 $\mu\text{mol/mol}$ 의 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸이며 바탕가스는 메탄이다. 탄화수소류(C_6-C_{10})의 표준가스 제조는 각 성분 원료가스에 대한 순도분석이 완료된 가스를 ISO 6142에 근거하여 소급성이 있는 중량법으로 알루미늄 실린더에 제조하였다. 제조된 표준가스는 분석기로 표준가스간의 제조일치성, 실린더의 흡착성, 안정성 변화 및 불확도 평가를 하였다. 결과는 알루미늄 실린더에서 내부표면의 흡착 손실이 적고 장기 안정성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있었고, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸의 농도 10-30 $\mu\text{mol/mol}$ 수준에서 불확도 0.79-1.63 %이내의 표준가스를 개발하였다.

Key words: hydrocarbons, uncertainty, internal consistency, stability, primary standard gas mixtures

1. 서 론

천연가스 수요 증가와 중/장기 도입 LNG 도입물량 부족 현상이 맞물려 수급이 점차 불안정해질 것으로 예상되므로 천연가스(LNG; Liquefied Natural Gas) 외에 파이프라인 천연가스(PNG; Pipeline Natural Gas) 및 대체 천연가스(SNG; Substituted Natural Gas) 등 다양한 형태의 가스 도입과 개발로 수요를 충족해야 할 필요성이 증가하고 있다.¹ 이에 대한 표준 품질 측정 기술을 사전에 확립하는 것은 매우 시급한 실정이다. 이렇게 다양한 품질의 가스 도입이 예상되는 가운데 기존의 LNG도 저열량화 되면서 2012년부터는 열량거래제가 시행되고 있어 세부 시행계획의 하나로 생산기지별 주배관망 인입지점에서 사전에 천연가스 품질 정보를 관리하고 있으며 기존의 메탄성분, 발열량, 웨버지수 외에 추가적으로 관리될 품질정보는 탄화수소 및 물 이슬점, 황화수소, 총황함량, 올레핀 등이다. 현재 주 품질정보인 탄화수소 및 물 이슬점, 고탄화수소 성분 분석, 미량가스 분석 등에 관한 국가표준도 부재한 실정이다.²⁻⁶ 영국의 국가표준기관(NPL; National Physical Laboratory)에서도 천연가스의 주성분에 대한 표준은 확립 되었으나, 미량 농도의 탄화수소류는 표준이 확립되지 않은 실정이다. 한편 표준가스의 제조는 압축가스와 액화가스의 경우 증기압이 높아 제조하기가 쉬운 것으로 알려져 있다. 그러나 원료물질인 고탄화수소는 시약으로 존재하여 증기압이 1-132 mmHg로 매우 낮아 제조하기에 많은 어려움이 있다. 아울러 본 연구에서는 개발한 액체 주입시스템을 이용하여 밀폐형 주사기로 주입하는 방법을 사용하여 인증표준물질을 제조하였다.

PNG는 파이프라인을 통하여 공급되는 천연가스의

주성분인 메탄, 에탄, 프로판, iso-부탄, n-부탄, iso-펜탄, n-펜탄 성분으로 알려져 있고, 미량성분으로는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸으로 구성되어 있다. 고탄화수소인 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸으로 인하여 파이프라인과 연료기구에 영향을 줄 수 있다. 따라서 파이프라인으로 들어오게 될 천연가스에 함유한 고탄화수소의 농도 측정이 매우 중요하다. 이에 따른 천연가스 내에 있는 미량 성분인 고탄화수소의 정확한 측정이 요구되어 표준가스의 개발이 필수적이다.⁷ 이 연구에서 제조한 표준가스의 조성도와 농도는 헥산 30 $\mu\text{mol/mol}$, 헵탄 30 $\mu\text{mol/mol}$, 옥탄 30 $\mu\text{mol/mol}$, 노난 10 $\mu\text{mol/mol}$, 데칸 10 $\mu\text{mol/mol}$ 의 수준이고 바탕가스는 메탄이다. 탄화수소류의 표준가스 제조는 각 성분 원료물질과 가스에 대한 순도분석이 완료된 가스를 소급성이 있는 중량법(ISO 6142, 2015)을 사용했다.⁸⁻¹¹ 표준가스의 제조는 원료물질인 시약으로 혼합액체를 제조하여 저농도 탄화수소류 표준가스를 제조 하였다. 제조된 표준가스는 가스분석기로 상대비교 분석을 통하여 제조일치성, 실린더의 흡착성, 안정성 변화 및 불확도 평가를 하였다.¹²⁻¹⁵ 따라서 PNG에 함유한 고탄화수소의 정확한 측정을 위한 일차 표준가스(PSMs) 개발은 실린더 내부표면특성과 흡착성, 실린더 내 성분의 농도변화를 알기 위해 장기안정성을 확인하였고 이를 통해 PNG에 함유한 농도에 가까운 10~30 nmol/mol 수준의 탄화수소류 표준가스를 개발하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

2.1.1. 바탕가스 및 원료

탄화수소류 표준가스의 제조에는 헥산, 헵탄, 옥탄,

노난, 데칸 시약(Aldrich, USA) 제품을 사용하였고 바탕가스로는 메탄가스(덕양에너지, Korea)의 고순도 99.9998 %를 사용하였다.

2.1.2. 진공장치 및 실린더

제조에 사용한 실린더는 10 L 용량의 알루미늄 실린더(Luxfer, Austria)로 내면이 전해연마 및 특수처리 된 것으로 내면조도가 $0.5 \mu\text{m}$ 이고, 밸브는 부식성가스에 안정한 재질(SUS-316)의 밸브(Hammai, Japan)를 사용하였다. 표준가스를 제조하기 위하여 실린더의 진공 배기는 새 알루미늄 실린더를 고진공(Turbo pump, TV301-NAV, VARIAN, USA) 펌프를 사용하였다. 모든 실린더의 진공 배기는 2일 동안 실린더 내부 표면으로부터 수분과 먼지를 제거하기 위하여 가열 테이프 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 1.0×10^{-6} torr까지 처리하였다.

2.1.3. 무게측정 장치

가스의 질량을 정확하게 측정하기 위하여 고 정밀 전자저울(Mettler-Toledo XP-26003L, Switzerland)로 10 L의 실린더와 바탕가스를 무게 측정하였다. 사용한 전자저울 용량은 26.1 kg이고, 분해능은 1 mg이다. 성분가스인 액체시약의 무게측정은 화학저울(Mettler-Toledo AT201, Switzerland)을 사용하였다. 액체 성분가스에 사용한 저울의 용량은 205 g이고, 분해능은 0.01 mg이다. 저울 교정에 사용한 분동은 질량의 소급성이 유지되는 OIML Class E₂급을 사용하였다.

2.2. 원료가스의 순도 분석

표준가스 제조에 사용된 원료시약(헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸)의 순도 분석은 가스 크로마토그래피(GC; Gas Chromatography, Agilent, 7890N, USA)의 불꽃이온화검출기(FID; Flame Ionization Detector, Agilent, USA)에 $0.3 \mu\text{L}$ 원료시약을 주입하였다. 분석에 사용한 분리관은 DB-1 ($60 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$), 주입구 온도는 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, split ratio는 100 : 1로 하고, 오븐 온도는 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (4 min) $\rightarrow 7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 240 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 min)으로 설정하였다. 운반가스는 헬륨 유량은 1 mL/min, 검출기 온도는 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다.¹⁶⁻¹⁹ 원료시약의 수분 분석은 Karl-Fischer titrator (Model 831, Metrohm, Switzerland)로 측정하였다. 바탕가스인 고순도 메탄가스의 순도분석은 가스 크로마토그래피의 불꽃이온화검출기(FID), 방전이온화검출기(DID; Discharge Ionization Detector)와 수분분석기(DP-30, Switzerland)를 이용하였다.

2.3. 혼합용액 탄화수소 제조

헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸의 혼합 표준용액 제조는 각 성분 시약들을 500 mL 주사기를 이용하여 5 mL vial에 넣은 후 무게측정 장치로 무게를 측정하여 제조하였다. 표준용액 제조에서 질량 측정은 액체 시료 주입전 vial의 무게를 화학저울로 측정하고 주사기로 원하는 시료량을 vial에 주입 후 성분 시약이 들어있는 vial 무게를 측정하여 주입된 원료시약의 무게량을 계산하여 혼합용액 탄화수소를 제조하였다.

2.4. $10 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 탄화수소 표준가스의 제조

$10 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) 표준가스의 제조는 혼합 표준용액에 제조된 vial을 이용하여 실린더 4병을 제조하였다(Fig. 1). 혼합 표준용액 주입은 미량중량법으로 주입전 빈 밀폐형 주사기에 원료시약을 채취하여 질량을 화학저울로 측정하여 실린더에 주입 후 밀폐형 빈주사기의 질량을 측정하여 주입된 원료시약의 무게를 계산하였다. 액체주입시스템에 혼합 원료시약이 주입되면 고순도메탄 (99.9998 %)으로 시약을 진공 배기된 실린더에 함께 주입한다. 제조는 진공 배기된 실린더의 무게를 보정 실린더(tare cylinder)와 함께 측정한 뒤 혼합 액체시료를 주입 후 무게를 측정하고 고순도메탄을 주입하여 무게를 측정하였다. 표준가스 제조는 국제적으로 소급성이 유지된 ISO-6142의 중량법에 의한 절차에 의하여 표준가스를 제조하였다.

2.5. 표준가스의 내부일치성 실험

미량중량법으로 제조된 $10 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) 표준가스 4 병의 실린더를 미량중량법 농도와 실린더간의 내부 제조일치성을 확인하기 위하여 가스

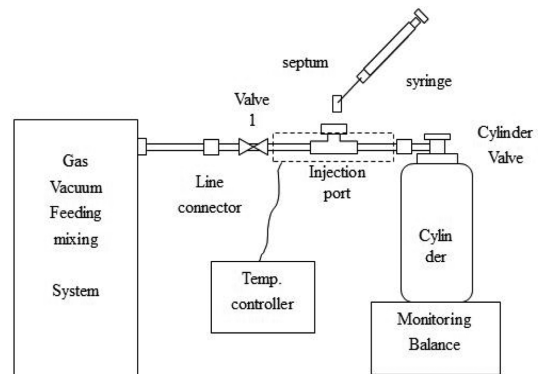


Fig. 1. Injection system of raw material for syringe.

Table 1. Analytical conditions for GC-FID

| Item | Condition |
|------------------|---|
| Injector temp. | 150 °C |
| Column | CP-sil 5CB (50 m, 530 μm, 5 μm) |
| Carrier gas | He (5 mL/min) |
| Oven temperature | 80 °C (2 min) →30 °C/min →180 °C (10 min) |
| Sample loop | 1 mL |
| Sample flow | 100 mL/min |
| Detector | 250 °C, Air: 300 mL/min, H2: 35 mL/min, Makeup flow 15 mL/min |
| Split ratio | 5:1 |

크로마토그래피의 불꽃이온화검출기(GC/FID)를 이용하였다. 분석은 제조된 표준가스 4 병중 한 실린더(A)를 기준 실린더로 선택하여 다른 표준가스(B, C, D)를 반복하여 각 5 회씩 분석하였다(분석조건은 Table 1). 다른 표준가스 (B), (C), (D)를 A-B-A-C-A-D-A 순으로 분석하였으며, 이때 한 병의 표준가스(A)의 감도(피이크 면적/제조농도)를 구하고 다른 표준가스(B, C, D)의 감도는 기기 drift를 보정하기 위하여 A, B, A, C, A, D, A 순으로 분석하였고, 표준가스들의 감도를 비교하여 제조 일치성 실험을 수행하였다.^{20,21}

2.6. 실린더 내면에 10 μmol/mol 표준가스 흡착 확인 방법

제조일치성이 확인된 10 μmol/mol 탄화수소류(C₆-C₁₀) 표준가스 기준 실린더(mother)로 다른 실린더(daughter)에 소분하여 흡착실험을 하였다. 기준 실린더의 표준가스 YA000917 (mother 실린더)를 선택하여 표준가스 제조하는 과정과 동일한 조건으로 진공 배기한 실린더(YA002274, daughter)에 소분하였다. 분석은 기준 실린더(mother)—소분한 실린더(daughter)—기준 실린더(mother)를 순서로 비교 분석 하여 흡착여부를 확인하였다.²²

2.7. 10 μmol/mol 표준가스 장기안정성 확인 방법

중량법으로 제조가 완료한 10 μmol/mol 탄화수소류(C₆-C₁₀) 표준가스는 시간이 지나감에 따라 실린더 내부에서 농도 변화가 일어날 수 있으므로 실린더 내의 표준가스가 안정한지 평가를 하여야 한다. 중량법으로 제조된 표준가스 10 μmol/mol 농도의 내부 일치성 및 불확도를 평가하고 이를 기준으로 2015년에 제조(044-061)한 표준가스와 2016년에 제조(ME5643)하여

표준가스의 안정성 실험을 하였다. 2016년과 2015년에 제조된 표준가스를 내부일치성 실험 방법으로 분석하여 탄화수소류(C₆-C₁₀) 표준가스의 안정성을 확인하였다.²³

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료가스의 순도분석 평가

헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸과 메탄 원료가스 순도 분석 결과를 Table 2에 나타냈으며,²⁴ 불확도 평가를 위해 GUM Workbench Pro 프로그램으로 결과 값을 중량법 불확도에 합성하여 표준불확도를 결정하였다.

3.2. 10 μmol/mol 탄화수소류(C₆-C₁₀) 표준가스의 내부일치성 평가

중량법으로 4 개 제조된 10 μmol/mol 탄화수소류(C₆-C₁₀) 표준가스의 내부일치성을 정량적으로 확인하기 위하여 각 실린더로 비교분석하였다. 각 실린더를 6회씩 분석하여 표준가스의 감도를 구하고 이를 바탕으로 탄화수소류(C₆-C₁₀)의 감도(식 1)와 ratio (식 2)를 사용하여 계산하였다. 4 개 제조한 표준가스의 내부일치성 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 따라서 10 μmol/mol 탄화수소류(C₆-C₁₀) 표준가스에 대한 제조의 내부일치성은 표준불확도는 헥산 0.45 %, 헵탄 0.45 %, 옥탄 0.50 %, 노난 0.60 %과 데칸 0.68 %로 확인되었다.

$$\text{Sensitivity} = \frac{\text{Average peakarea}}{\text{Mole fraction}} \quad (1)$$

$$\text{Ratio} = \frac{\text{Sample sensitivity}}{\text{Reference sensitivity average}} \quad (2)$$

3.3. 실린더 단기안정성(흡착성) 평가

실린더 내부 표면에 흡착성 평가에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 알루미늄용기에 분배한 각 가스

Table 2. Purity of raw material

| Components | Maker purity (%) | Analysis | |
|------------|------------------|------------|---------------------------------|
| | | Purity (%) | Standard uncertainty (μmol/mol) |
| Hexane | 99.0 | 99.30 | 1300 |
| Heptane | 99.3 | 99.48 | 770 |
| Octane | 99.1 | 99.29 | 1200 |
| Nonane | 99.0 | 99.75 | 1500 |
| Decane | 99.0 | 99.80 | 1300 |
| Methane | 99.9999 | 99.9998 | 300 |

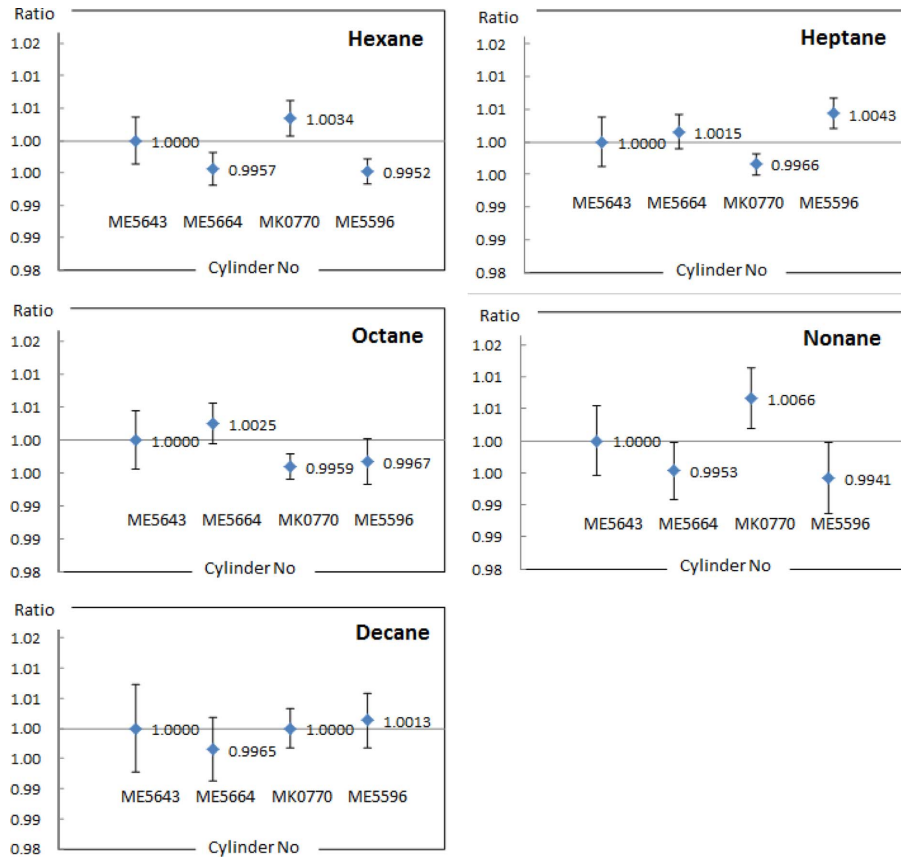


Fig. 2. Internal consistency of 10 $\mu\text{mol/mol}$ hydrocarbons ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$).

를 분석하여 피크면적을 처음 분석한 mother (900 psi) 표준가스의 피크면적에 대한 상대 값의 비는 daughter (440 psi)의 감도가 헥산 0.08%, 헵탄 0.17%, 옥탄 0.28%, 노난 0.40%과 데칸 0.47%이었다. 이 결과로부터 일차(daughter) 소분한 가스의 농도가 0.08-0.47% 감소한 것을 볼 때 900 psi 상태로 보정하면 헥산 0.04%, 헵탄 0.08%, 옥탄 0.14%, 노난 0.20%와 데칸 0.24%이며, 실린더 내면의 흡착성은 제조 및 분석불확도 이내이었다. 따라서 luxfur 알루미늄 실린더는 10 $\mu\text{mol/mol}$ 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)표준가스의 제조에 적절하다는 것을 확인되었다.

3.4. 실린더의 장기안정성 및 유효기간 평가

실린더 내부 표면에 장기안정성 평가에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 10-30 $\mu\text{mol/mol}$ 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)표준가스의 장기안정성 불확도는 헥산 0.06%, 헵탄 0.20%, 옥탄 0.25%, 노난 0.18%와 데칸 0.14%

이었다. 따라서 luxfur 알루미늄 실린더의 10-30 $\mu\text{mol/mol}$ 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)표준가스는 농도 변화량이 불확도 범위내이므로 12 개월 동안은 안정성이 좋음을 확인하였다.

3.5. 10 $\mu\text{mol/mol}$ 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) 표준가스의 농도와 불확도

탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) 표준가스의 인증 값은 식 (1)로 계산된 값과 같으며, 불확도 계산은 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

여기서, u_c 는 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)의 불확도를 나타낸 것이고, $u_{\text{gravimetric}}^2$ 는 시약의 순도분석과 무게측정의 불확도이고, $u_{\text{verification}}^2$ 은 내부일치성 불확도, $u_{\text{stability}}^2$ 는 흡착여부와 장기안정성 불확도를 합성한 불확도이다.

$$u_c = \sqrt{u_{\text{gravimetric}}^2 + u_{\text{verification}}^2 + u_{\text{stability}}^2} \quad (3)$$

10-30 $\mu\text{mol/mol}$ 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) 표준가스 4개

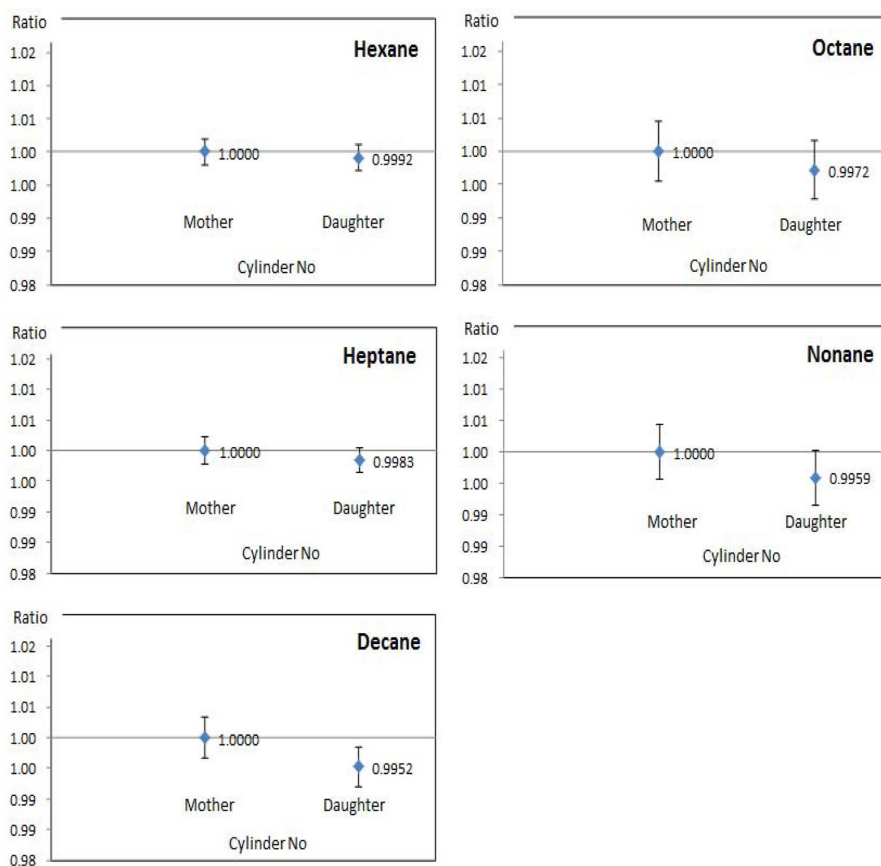


Fig. 3. Adsorption of 10 $\mu\text{mol/mol}$ hydrocarbons ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$).

Table 3. Mole fraction and uncertainty of 10 $\mu\text{mol/mol}$ hydrocarbons ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)

| Cylinder No. | Compound | Concentration ($\mu\text{mol/mol}$) | Relative expanded uncertainty %, ($k=2$) |
|--------------|----------|---------------------------------------|--|
| ME5643 | Hexane | 30.33 | 1.04 |
| | Heptane | 30.29 | 1.04 |
| | Octane | 30.66 | 0.10 |
| | Nonane | 10.31 | 1.24 |
| | Decane | 10.27 | 1.63 |
| ME5664 | Hexane | 30.15 | 0.85 |
| | Heptane | 30.11 | 0.87 |
| | Octane | 30.48 | 0.92 |
| | Nonane | 10.25 | 1.12 |
| | Decane | 10.21 | 1.25 |
| MK0770 | Hexane | 30.32 | 0.89 |
| | Heptane | 30.22 | 0.79 |
| | Octane | 30.59 | 0.82 |
| | Nonane | 10.29 | 1.12 |
| | Decane | 10.25 | 0.99 |

Table 3. Mole fraction and uncertainty of 10 $\mu\text{mol/mol}$ hydrocarbons ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)

| Cylinder No. | Compound | Concentration ($\mu\text{mol/mol}$) | Relative expanded uncertainty %, ($k=2$) |
|--------------|----------|---------------------------------------|--|
| ME5596 | Hexane | 30.61 | 1.14 |
| | Heptane | 30.57 | 1.17 |
| | Octane | 30.94 | 1.28 |
| | Nonane | 10.41 | 1.55 |
| | Decane | 10.36 | 1.40 |

실린더의 모든 성분은 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 확인하였다. 최종적으로 식 (3)에 의해 인증 값의 합성표준불확도를 구하고, ISO-GUM에 따라서 확장불확도를 구하였다. 각 실린더의 탄화수소류($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) 인증 값은 95 % 신뢰 수준($k=2$)에서 상대확장불확도는 0.79-1.63 %이었다(Table 3).

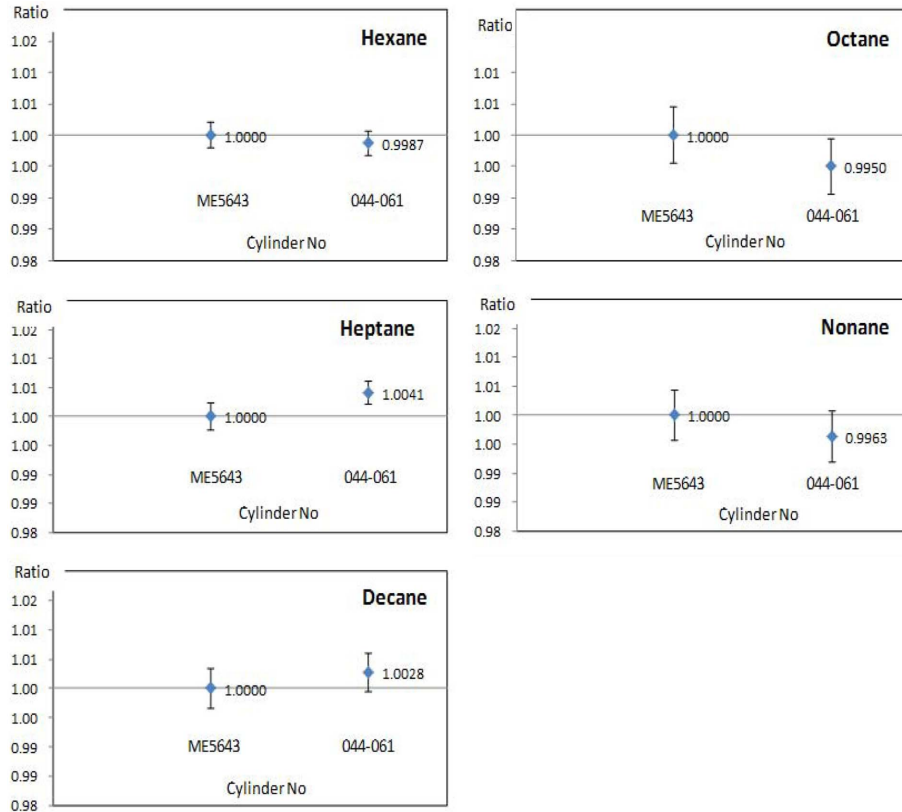


Fig. 4. Long-term stability of 10 $\mu\text{mol/mol}$ hydrocarbons ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$).

4. 결 론

10-30 $\mu\text{mol/mol}$ 탄화수소류(헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 데칸)의 혼합 표준가스를 미량중량법으로 알루미늄 실린더에 개발하였다. 또한 제조된 표준가스의 내부일치성, 흡착성, 안정성 및 불확도 평가를 하였다. 제조된 탄화수소류의 중량법 표준불확도는 0.10%, 내부 일치성의 표준불확도는 0.53% 흡착성의 표준불확도는 0.08%, 장기안정성의 표준불확도는 0.10%이었다. 이 연구에서 제조한 10-30 $\mu\text{mol/mol}$ 탄화수소류 표준가스의 중량법, 제조일치성, 흡착성 및 장기안정성을 모두 고려하여 결정한 인증값의 상대확장불확도는 0.79-1.63% (95% 신뢰의 수준, $k=2$)를 갖는 일차 표준물질을 개발하였다. 현재 개발된 탄화수소류 표준가스는 국제 표준기관 간 비교분석을 수행하였고, 국가 표준가스로 활용 및 보급하고 있는 중이다.²⁵⁻²⁶

감사의 글

본 연구는 환경부의 화학사고 대응 환경기술개발사업과 국가과학기술연구회에 [대기환경 측정표준 기술개발(16011025)] 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. K. J. Lee, J. Y. Her, S. M. Lee, S. J. Lee, Y. C. Ha, G. C. Ryu, C. Y. Lee, G. H. Kim and E. G. Yun, 'Stablishment of Measurement Standards for the Quality Assurance of PNG/SNG and Study on the Improvement Plan of Field Measurement Facilities, Korea Gas Corporation Report' 2013.
2. G. E. Cirka and H. C. Soderberg, 'Dew Point Testing of Natural Gas, NOVA Corporation of Alberta', Ametek

- Technical Paper, 1990.
3. Y. C. Ha and S. M. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(1), 35-40 (2011).
 4. 'NGC, White Paper on Liquid Hydrocarbon Dropout in Natural Gas Infrastructure', NGC+ Gas Quality White Paper PL, 04-3-000 (2004).
 5. N. Bryant, J. Arizmendi, A. Kane, A. Laughton and A. Williams, 'Gas Quality Specification of PNG and Facility Adjustment', Advantica Report 7202 (2008).
 6. K. J. Lee, Y. C. Ha, J. Y. Her, J. C. Woo, Y. D. Kim and H. G. Bae, *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(4), 496-502 (2015).
 7. ISO GUIDE 34, 'General requirements for the competence of reference material producers', 2000.
 8. ASTM D 1945-03, 'Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography', 2001.
 9. ISO 6568, 'Natural gas-Simple analysis by gas chromatography', 1981.
 10. L. J. Papa *et al.*, "Journal of Chromatographic Science", **10**, 744-747 (1972).
 11. 'Establishment of national system on certified reference materials', KRIS/IR-2002-006, 1999.
 12. ISO 6142, 'Gas Analysis-Preparation of Calibration Gas Mixtures-Weighing Methods', 2015.
 13. M. J. T. Milton, G. M. Vargha and A. S. Brown, *Metrologia*, **48**, R1-R9 (2011).
 14. N. Matsumoto, T. Watanabe, M. Maruyama, Y. Horimoto, T. Maeda and K. Kato, *Metrologia*, **41**, 178-188 (2004).
 15. ISO 6143, 'Gas Analysis-Comparison Methods for Determining and Checking the Composition of Calibration Gas Mixtures', 2001.
 16. ISO 6141, 'Gas analysis-Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures', 2000.
 17. I. Richard, Masel, 'Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley-Interscience', 1996.
 18. G. C. Rhoderick, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **383**(1), 98-106 (2005).
 19. Kenji Kato, Takuro Watanabe, Hans-Joachim Heine, C. Boissiere, G. Schulz, J. C. Woo, J. S. Kim, S. H. Oh, H. G. Bae and Y. D. Kim, *Metrologia*, **49**, 08001 (2012).
 20. M. J. T. Milton, F. Guenther, W. R. Miller and A. S. Brown, *Metrologia*, **43**, L7- L10 (2006).
 21. ISO/IEC Guide 98-3 'Uncertainty of measurement, Guide to the expression of uncertainty in measurement', 2008.
 22. 'KRIS guide to the expression of uncertainty in measurement', KRIS-99-070-SP, 1999.
 23. ISO 6974-5, 'Natural gas-Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography-Part 5,: Determination of Nitrogen, 24 Carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆+ Hydrocarbons for a Laboratory and On-line Process Application using Three Columns', 2000.
 24. J. C. Woo, S. H. Oh, B. M. Kim, H. G. Bae, K. S. Kim and Y. D. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **18**(6), 475-482 (2005).
 25. M. H. Adriaan, van der Veen, Hima Chander, R. Paul Ziel1, Rob. M. Wessel1 Ed W. B, de Leer, Damian Smeulders, J. S. Kim, J. C. Woo, H. G. Bae and Y. D. Kim, *Metrologia*, **47**, 08019 (2006).
 26. 'Development and Dissemination of Reference Materials', KRIS/IR—2004-011, 2004.