

배출가스 중 메탄 - 가스크로마토그래피
(Methane in Flue Gas - Gas chromatography)

2022

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법은 굴뚝 (굴뚝, 덕트 등 이하 “굴뚝”이라 한다)에서 배출되는 배출가스 중 메탄을 테들러 백 등을 이용하여 시료채취하고 가스크로마토그래프 및 검출기를 이용하여 메탄의 농도를 측정 및 분석하는 방법에 대한 정확성과 통일성을 갖추도록 함을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험법은 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중의 메탄 농도 측정을 위한 시험법으로 사용된다.

1.2.2 굴뚝에서 배출되는 배출가스 중에 존재하는 메탄의 방법검출한계는 0.20 ppm 을 만족하여야 한다.

1.3 “내용 없음”

2.0 용어 정의

본 시험방법에서 사용되는 용어는 ES 13000 총칙 2.9 관련 용어·단어 및 ES 13201 가스크로마토그래피 2.0 용어정의에 따른다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석장비

배출가스 중 메탄 분석은 가스크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)를 사용하며, 검출기는 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector) 등을 사용한다.

3.1.1 본체

가스크로마토그래프의 본체 (오븐)는 분리관 (column)이 연결되어 내부 온도 조절이 가능한 구조를 갖고 있어야 한다. 온도의 조절 범위는 실온 ~ 350 °C로 조절이 가능하여야 한다.

3.1.2 분리관 (column)

분리관의 내벽에 비극성 고정상이 결합된 분리관을 사용하며, 분리관의 길이는 충분한 분해능이 가능한 길이를 사용한다. (분리관 분해능을 높이기 위하여 분리관의 길이가 충분히 긴 것을 사용한다.)

3.1.3 검출기 (detector)

검출기는 불꽃이온화검출기 등을 사용한다.

3.1.3.1 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector)

수소 연소 노즐, 이온수집기와 전극 및 배기구로 구성되는 본체와 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도조절부, 신호감쇄부 등으로 구성되어있다. 보통 유기분석에 가장 많이 쓰이는 검출기로 정량성이 우수 하나 선택성에 한계가 있다.

3.1.4 운반가스 (carrier gas)

운반가스는 충전물이나 시료에 대하여 불활성이고 사용하는 검출기의 작동에 적합한 것을 사용한다. 일반적으로 불꽃이온화검출기에는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨 등을 사용한다.

4.0 표준물질 (reference material)

4.1 표준가스 (reference gas)

분석할 때 표준이 되는 가스로 농도와 불확도가 확인이 되어있어야 한다. 농도에 대한 인증값의 소급성이 국가표준기관을 통하여 SI 단위로 표시된 가스를 의미한다. 표준가스는 소급성이 명시된 농도의 인증표준물질을 구입하여 측정농도에 맞게 직접 사용하거나 희석하여 사용한다. 고농도 표준가스를 저농도 표준가스로 희석하는 방법은 테들러 백을 사용하거나 희석장치를 사용하는 방법이 있다.

4.1.1 테들러 백을 이용한 표준가스의 제조

표준가스를 희석할 때는 오염되지 않은 테들러 백을 사용하며, 이때 테들러 백의 바탕농도는 반드시 확인되어야 한다. 먼저 고농도의 표준가스를 테들러 백에 주입한다. 저농도 표준가스를 만들 테들러 백에 일정량의 질소 및 불활성 가스 등을 담고, 가스용 주사기 (gas tight syringe)로 고농도 표준가스 일정량을 분취한 뒤 질소가 담긴 테들러 백에 주입하여 저농도의 표준가스를 제조한다.

$$C_x = C_{std} \times \frac{V_{std}}{V_{std} + V_{zero}} \quad (\text{식 1})$$

여기서, C_x : 제조된 저농도 표준가스의 농도

C_{std} : 사용된 고농도 표준가스의 농도

V_{std} : 고농도 표준가스의 부피

V_{zero} : 제로가스의 부피

4.1.1.1 가스용 주사기 (gas tight syringe) 교정

표준가스의 제조에 이용되는 가스용 주사기는 정확한 부피를 주입하기 위하여 교정된 가스용 주사기를 사용하여야 한다. KOLAS에서 작성한 교정대상 및 주기 설정 지침을 확인하여 검·교정이 된 부피 측정 제품을 사용해야 한다.

4.1.2 희석장치에 의한 저농도 표준가스의 제조

4.1.2.1 ppm 농도의 표준가스 희석에 사용되는 장치는 매우 정확하게 유량을 조절하

여 표준가스를 희석할 수 있어야 한다. 희석에 이용되는 질소가스는 99.999 % 이상의 고순도 질소가스를 사용한다. 일반적으로 많이 사용되는 유량 조절기 (MFC, mass flow controller)를 이용한 희석장치는 주기적으로 교정을 받아 유속 측정 불확도 요인을 최소화하여야 한다. 또한, 희석장치와 콕, 튜브 등은 오염이 없는 상태로 유지 관리하여야 한다.

4.1.2.2 유량혼합법에 의한 저농도 표준가스의 농도는 희석률에 의해 결정되며, 다음의 관계식으로부터 구한다.

$$C_x = C_{std} \times \frac{M_{std}}{M_{std} + M_{zero}} \quad (\text{식 2})$$

여기서, C_x : 제조된 저농도 표준가스의 농도

C_{std} : 사용된 고농도 표준가스의 농도

M_{std} : 고농도 표준가스의 유량

M_{zero} : 제로가스의 유량

4.1.2.3 유량 조절기 (MFC, mass flow controller) 유량 교정

자동 희석장치에 있는 유량 교정 장치에는 희석용 유량 조절기가 2 개 이상 내장되어 있다. 이들 각 각의 유량 조절기는 교정에 적합한 용량의 기준기급 유량계와 비교 교정되어야 한다. 기준기급 유량계는 교정 기관에 의한 외부교정을 주기적으로 실시하여야 하고, 교정의 결과로서 유효기간 내의 교정성적서를 보관하여야 한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료채취 및 관리는 ES 13002 굴뚝 배출가스 시료채취방법 4.0 시료채취방법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 검정곡선의 작성 및 검증

6.1.1 소급성이 명시된 농도의 인증표준물질을 구입하여 사용하거나 측정농도에 맞게 직접 희석하여 사용한다. 정량범위 내에서 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.99 이상 또는 감응계수의 상대표준편차

가 20 % 이내이어야 하며 상관계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.1.2 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 5 배 ~ 50 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준가스에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내로 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.2 방법검출한계 (MDL, method detection limit)

방법검출한계는 시료의 전처리를 포함한 모든 시험절차를 독립적으로 거친 여러 개의 시험바탕시료를 측정하여 구하기 때문에 전체 시험절차에 대한 정도관리 상태를 나타낸다. 또한 방법검출한계는 방법바탕시료를 이용하여 예측된 방법검출한계 농도의 3 배 ~ 5 배 농도를 포함하도록 제조된 7 개의 매질 첨가시료를 준비하여 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차에 3.14를 곱한 값이다.

6.3 정밀도 (precision)

동일한 시간동안 동일한 조건에서 4 회 반복 분석하여 크로마토그램의 적분면적과 봉우리의 머무름 시간 (RT, retention time)의 정밀도를 확인한다. 모든 분석과정을 통한 측정·분석의 정밀도는 4 회 반복 분석의 상대표준편차 (RSD, relative standard deviation)로서 구하고 이 값은 1 ppm의 농도에서 $\pm 10\%$ 이내로 한다.

$$\text{상대표준편차 (RSD\%)} = \frac{S.D.}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, S.D. : 표준편차 (standard deviation)

X_m : 평균 측정값 (average)

6.4 정확도 (accuracy)

측정값의 참값에 대한 접근도를 나타낸다. 분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는 1 ppm에 해당하는 표준가스를 희석장치를 이용하여 희석한 후 4 회 이상 반복 분

석하여 참값에 대한 접근도를 계산한다. 정확도의 판정기준은 4 회 이상 반복 측정하여 얻은 값과 참값과의 오차가 $\pm 20\%$ 이내에 있어야 한다.

$$\text{정확도}(\%) = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, X_i : 알고 있는 농도

X_m : 평균 측정값 (average)

6.5 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

7.0 분석 절차

7.1 가스크로마토그래프

7.1.1 분리관에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 분석이 이루어지게 한다. 대상 물질의 분리에 용이한 분리관을 사용하여 성분별로 분리하고, 불꽃이온화검출기 혹은 적절한 검출기를 사용하여 정량 분석한다.

7.1.2 분리된 화합물의 머무름 시간 (RT, retention time)은 동일한 조건하에서 해당 화합물의 표준가스의 RT와 비교분석하여 확인한다. 따라서 미리 시료 중 대상물질의 대략적인 농도와 성분을 확인한 후, 시료와 동일한 조건에서 가스크로마토그래프를 교정하기 위하여 소급성이 확보된 표준가스를 준비한다.

7.1.3 검출기의 포화를 방지하기 위한 시료희석, 미세입자를 제거하기 위한 필터, 수분응축방지의 필요성 여부를 확인하여야 한다.

7.2 분석조건의 설정

7.2.1 크로마토그래프를 사용할 경우에는 목표성분의 봉우리가 다른 성분의 봉우리 와 겹쳐서 방해를 받고 있지 않은지를 확인한 후 분석을 수행한다. 가스크로마토그래

프의 분석조건 예를 아래의 표 1에 나타내었으며, 이는 분리관 종류나 기기조건에 따라 변경하여 사용할 수 있다.

표 1. GC/FID를 이용한 메탄 분석조건예

GC/FID	
분리관	Porapak Q 80/100 (2 m × 1/8" SS)
분리관 유속	1 mL/min
주입부 온도	off
오븐 온도	50 °C (2 min) → 10 °C/min → 70°C (1 min)
검출기 온도	300 °C
Injection volume	2 mL (sample loop)

7.3 바탕시험

바탕시험을 위해서는 고순도 질소 (99.999 % 이상)를 사용하여 시료분석과 동일한 조건에서 2 회 ~ 3 회 분석하여 가스크로마토그래프의 오염을 확인한다.

7.4 검정곡선의 작성

표준물질 (예 : 100 ppm)을 실제 시료의 농도범위 (예 : 1.0 ppm ~ 100 ppm)에 맞게 희석하여 농도별 표준가스를 제조한다. 농도별 표준가스를 테들러 백에 제조하여 실제 시료와 동일한 조건에서 분석하거나 소급성이 확보된 농도별 표준가스를 구매하여 분석한다.

7.5 정량

검정곡선으로부터 실제 시료의 메탄 농도를 정량한다. 검정곡선 작성 및 시료의 측정은 모두 같은 분석조건에서 수행한다.

8.0 결과 보고

8.1 농도의 계산

표준물질 검정곡선으로부터 메탄의 농도 (ppm)를 구한다.

8.2 결과의 표시

측정결과의 수치 뱃음은 한국산업표준 KS Q 5002 (데이터의 통계적해석방법) 4.2.2.2 4사5업법의 수치 뱃음법과 환경부 고시인 온실가스 배출권거래제의 배출량 보고 및 인증에 관한 지침의 수치 뱃음법을 따른다. 측정결과는 ppm 단위로 소수점 셋째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 셋째 자리에서 반올림하여 소수점 둘째 자리로 표기한다. 방법검출한계 미만의 값은 불검출로 표시한다.

9.0 참고 자료

9.1 TS 0202.11, “굴뚝배출가스 연속자동측정기 및 부속기기 - 메탄 (CH₄)”, 국립환경과학원 (2021)

9.2 KS I ISO 25139, “고정 오염원 - 가스 크로마토그래피를 이용한 메탄 농도 수동 측정법”, 한국산업표준 (2018)

9.3 KS I ISO 251140, “고정 오염원 배출 - 불꽃 이온화 검출기(FID)를 이용한 메탄 농도 측정 자동화 방법”, 한국산업표준 (2017)

9.4 KS M 0027, “가스 크로마토그래피 질량 분석 방법 통칙”, 한국산업표준 (2018)

9.5 KS M 0127, “분석 화학 용어(크로마토그래피 부문)”, 한국산업표준 (2017)

9.6 “온실가스 배출권거래제의 배출량 보고 및 인증에 관한 지침”, 환경부 (2021)

10.0 “내용 없음”