

바이오가스 중 메탄 - 가스크로마토그래피
(Methane in Biogas - Gas Chromatography)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법은 하·폐수처리장, 음식물 쓰레기처리장, 매립장 등의 바이오가스 생산시설에서 발생하는 바이오가스를 용기채취법으로 시료채취하고, 가스크로마토그래프 및 검출기를 이용하여 메탄의 농도를 분석하는 방법의 정확성과 일관성을 확보하는 것을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험법은 바이오가스를 용기채취법으로 시료채취한 후, 가스크로마토그래프를 이용하여 바이오가스 중 메탄의 농도를 분석하는 방법이다.

1.2.2 메탄 농도의 측정범위는 1.0 cmol/mol~80.0 cmol/mol이다. 방법검출한계는 1.0 cmol/mol이다.

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

바이오가스 중 메탄 분석은 가스크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)를 사용하여 분리하고, 검출기는 열전도도검출기 (TCD, thermal conductivity detector) 또는 동등 이상의 성능을 가진 검출기를 사용한다.

3.1.1 본체

가스크로마토그래프의 본체 (오븐)는 분리관 (column)이 연결되어 내부 온도를 조절할 수 있는 구조여야 한다. 온도의 조절 범위는 실온 ~ 350 °C가 가능해야 한다.

3.1.2 분리관 (column)

분리관의 내벽에 비극성 고정상이 결합된 분리관을 사용하며, 분리관의 길이는 분해능이 충분히 가능할 만큼 길어야 한다. (분리관 분해능을 높이기 위하여 분리관의 길이가 충분히 길어야 한다.)

3.1.3 검출기 (detector)

검출기는 열전도도검출기 (TCD, thermal conductivity detector) 또는 동등 이상의 성능을 가진 검출기를 사용한다.

3.1.3.1 열전도도검출기 (TCD, thermal conductivity detector)

금속 필라멘트 또는 전기저항체를 검출소자로 사용한다. 금속판(block) 안에 들어있는 본체와 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출전기회로, 신호감쇠부 등으로 구성한다. 열전도도 차이를 통해 모든 화합물을 검출할 수 있어 분석 대상에 제한이 없고, 시료를 파괴하지 않는 장점이 있다.

3.1.4 운반가스 (carrier gas)

운반가스는 충전물이나 시료에 대하여 불활성이고 사용하는 검출기의 작동에 적합한 것을 사용한다. 일반적으로 순도 99.999 cmol/mol 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. 한국인정기구(KOLAS)에서 작성한 교정대상 및 주기 설정 지침을 확인하여 검·교정이 된 부피 측정 제품을 사용해야 한다.

4.1.2 희석장치에 의한 저농도 표준가스의 제조

cmol/mol 농도의 표준가스 회석에 사용되는 장치는 매우 정확하게 유량을 조절하여 표준가스를 회석할 수 있어야 한다. 회석에 이용되는 질소가스는 99.999 cmol/mol 이상의 고순도 질소가스를 사용한다. 일반적으로 많이 사용되는 유량 조절기(MFC, mass flow controller)를 이용한 회석장치는 주기적으로 교정을 받아 유속 측정 불확도 요인을 최소화하여야 한다. 또한, 회석장치와 콕, 튜브 등은 오염이 없는 상태로 유지 관리하여야 한다.

4.1.2.1 유량혼합법에 의한 저농도 표준가스의 농도는 회석물에 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

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

자동 회석장치에 있는 유량 교정 장치에는 회석용 유량 조절기가 2개 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 13101 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 맞

게 직접 회석하여 사용한다. 정량범위 내에서 3개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성해서 얻은 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.99 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 20 % 이내여야 하며 상관계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하도록 한다.

6.1.2 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준가스에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내로 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 다시 작성하여야 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 3배~5배 농도를 포함하도록 제조된 매질 첨가시료를 7개 준비해 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차에 3.14를 곱한 값이다.

6.3 정밀도 (precision)

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

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

여기서, S.D. : 표준편차 (standard deviation)(cmol/mol)

X_m : 평균 측정값 (average)(cmol/mol)

6.4 정확도 (accuracy)

측정값의 참값에 대한 접근도를 나타낸다. 분석시스템을 이용한 정확도 실험에서는 1 cmol/mol에 해당하는 표준가스를 희석장치를 이용하여 희석한 후 4회 이상 반복 분석하여 참값에 대한 접근도를 계산한다. 정확도를 판정하는 기준은 4회 이상 반복 측정하여 얻은 값과 참값과의 오차가 $\pm 20\%$ 이내여야 한다.

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

여기서, X_i : 알고 있는 농도 (cmol/mol)

X_m : 평균 측정값 (average) (cmol/mol)

6.5 방법바탕시료의 측정

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

6.6 내부정도관리 주기

내부정도관리를 위하여 방법검출한계, 정밀도와 정확도는 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하되, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생하면 수시로 실시한다. 이러한 실험실에서 하는 정확도 관리 이외에 시료군이나 시료마다 매질첨가시료 또는 내부표준물질을 사용하여 실험 과정의 정확도를 확인할 수 있다.

7.0 분석 절차

7.1 가스크로마토그래프

7.1.1 분리관에 주입된 시료는 설정된 온도 조건에서 분석이 이루어지게 한다. 대상 물질의 분리에 용이한 분리관으로 성분별로 분리하고, 열전도도검출기 또는 동등 이상의 성능을 가진 적절한 검출기로 정량분석한다.

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 봉우리와 겹쳐서 방해받고 있지 않은지 확인한 후 분석을 수행한다. 가스크로마토그래프의 분석조건 예를 아래의 표 1에 나타내었으며, 이는 분리관 종류나 기기조건에 따라 변경하여 사용할 수 있다.

표 1. GC/TCD를 이용하여 바이오가스 중 메탄 분석조건의 예

GC/TCD	
분리관	Porapak Q 80/100 (2 m × 1/8" SS)
분리관 유속	15 mL/min
주입부 온도	off
오븐 온도	60 °C (3 min) → 20 °C/min → 120°C (4 min)
검출기 온도	150 °C
Injection volume	2 mL (sample loop)

7.3 바탕시험

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

7.4 검정곡선의 작성

표준물질 (예 : 80 cmol/mol을 실제 시료의 농도범위 (예 : 10 cmol/mol~80 cmol/mol)에 맞게 희석하여 농도별 표준가스를 제조한다. 농도별 표준가스를 테들러 백에 제조하여 실제 시료와 동일한 조건에서 분석하거나 소급성이 확보된 농도별 표준가스를 구매하여 분석한다. 검정곡선을 작성해서 얻은 결정계수 (R^2)가 0.99

이상이어야 하며 결정계수가 허용범위를 벗어나면 다시 작성한다.

7.5 정량

검정곡선을 이용하여 실제 시료의 메탄 농도를 정량한다. 검정곡선 작성 및 시료의 측정은 모두 같은 분석 조건에서 수행한다.

8.0 결과 보고

8.1 농도의 계산

가스크로마토그래프에서 다음의 검정곡선을 구한다.

$$y = ax + b \quad (\text{식 } 5)$$

여기서, x : 표준가스의 농도(cmol/mol)

y : 표준가스의 크로마토그래프 피크 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 y절편

검정곡선식에서 메탄의 농도 x_i (cmol/mol)를 다음과 같이 산출한다.

$$x_i = \frac{(y_i - b)}{a} \quad (\text{식 } 6)$$

여기서, x_i = 메탄의 농도(cmol/mol)

y_i = 검정곡선식에서 구한 농도 x_i 에서 크로마토그래프의 피크 면적

8.2 결과의 표시

측정결과의 수치 뎁은 KS Q 5002 (데이터의 통계적 기술)에 따라서 계산한다. 측정결과는 cmol/mol 단위로 소수점 둘째 자리까지 계산하고, 결과 표시는 소수점 둘째 자리에서 반올림하여 소수점 첫째 자리로 표기한다.

9.0 참고 자료

9.1 KS I ISO 6974-6 , “천연가스 - 가스 크로마토그래피법에 의한 불확도를 포함

한 조성의 정량 - 제6부: 세 개의 모세관 컬럼을 사용한 수소, 헬륨, 산소, 질소, 이산화탄소 및 C1에서 C8까지의 탄화수소들의 정량”, 한국표준협회(2024).

9.2 TS 0202.11, “굴뚝배출가스 연속자동측정기 및 부속기기 - 메탄 (CH₄)”, 국립환경과학원 (2012)

9.3 KS I ISO 25139, “고정 오염원 - 가스 크로마토그래피를 이용한 메탄 농도 수동 측정법”, 한국산업표준 (2023)

9.4 KS M 0027, “가스 크로마토그래피 질량 분석 방법 통칙”, 한국산업표준 (2023)

9.5 KS M 0127, “분석 화학 용어(크로마토그래피 부문)”, 한국산업표준 (2022)

10.0 부록 “내용 없음”