

천연가스 분석의 불확도 평가 및 품질 보증을 위한 연구

우진춘* · 김용두 · 배현길 · 이강진¹ · 허재영¹

한국표준과학연구원, 환경표준그룹, ¹가스공사 연구개발원
(2006. 10. 25. 접수, 2006. 11. 6. 승인)

A study on quality assurance and evaluation of uncertainty for the analysis of natural gas

Jin-Chun Woo*, Young-Doo Kim, Hyun-Kil Bae, Kang-Jin Lee¹ and Jae-Young Her¹

Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS) Environmental Metrology Group,

1 Doryoung-dong, Yosong-Gu, Daejeon 305-340, Korea

¹Korea Gas Corporation (KOGAS) R&D Division, 638-1 IIDong,

Sangnok-Gu Ansan-city, Kyunggi-do 426-790, Korea

(Received October 25, 2006; Accepted November 6, 2006)

요약: 액화 천연가스(LNG) 공정 분석 결과의 불확도 요인을 평가하였다. 평가된 불확도 요인은 측정 반복성, 사용된 GC의 비 직선성, 사용된 표준가스의 불확도, 시료 채취 방법에 따른 농도 변화 그리고 교정 후의 기기 변동이었으며, 이 중에서 중요한 불확도 요인은 사용된 GC의 비 직선성, 사용된 표준가스의 불확도 그리고 교정 후의 기기 변동이었다. 주요 성분인 메탄 및 에탄의 경우, 각각 90.0 ± 0.9 %mol/mol(확장불확도, 95% 신뢰 수준) 및 6.26 ± 0.08 %mol/mol(확장불확도, 95% 신뢰 수준)이었다. 가스 성분 원소별로 각 불확도 요소의 기여 정도는 차이가 있었고, 메탄 분석의 경우 사용된 GC의 비 직선성의 상대 표준불확도가 0.28%, 사용된 표준가스의 상대 표준불확도가 0.25%, 그리고 교정 후의 기기 변동에 의한 상대 표준불확도가 0.24%이었다.

Abstract: The sources of uncertainty in the analysis of liquefied natural gas (LNG) process are evaluated. The uncertainty sources evaluated are the repeatability of measurement, non-linearity of GC, the uncertainty of standard gas used for calibration, difference of gas sampling and deviation after GC calibration and major revealed sources are the non-linearity of GC, the uncertainty of standard gas and the deviation after GC calibration. The determined values and uncertainties of methane and ethane as the major components are 90.0 %mol/mol $\pm 1.9\%$ (relative and 95% level of confidence) and 6.26 %mol/mol ± 0.08 (relative and 95% level of confidence), respectively. The contribution of uncertainty varies depending on the source of uncertainty and gas component. In the case of methane, non-linearity of GC, the uncertainty of standard gas and deviation after GC calibration contribute 0.28%, 0.25% and 0.24% of relative expanded uncertainty, respectively.

Key words: Analysis of LNG, quality assurance, measurement uncertainty, gas CRM, non-linearity, drift, sampling

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5364 Fax : +82-(0)42-868-5042

E-mail: jcwoo@kriss.re.kr

1. 서 론

국내에서는 년 간 약 10조원의 액화 천연가스(LNG)를 수입하여 사용하고 있으며, 국내외적으로 천연가스의 거래량이 증가하고 있는 실정이다. 이것은 천연가스가 산업용과 가정용으로 사용하기 편하고, 특히 황 성분이 적어 완전 연소가 가능하며, 대기 환경에도 영향이 적은 청정 연료이기 때문이다. 그 동안 국내에서는 한국가스공사가 LNG의 수입과 전국적인 가스 배관망을 통한 보급을 담당하고 있었으며, 가스의 발열량을 10500 kcal/m³으로 관리하고 있었다. 그러나 2005년부터 천연가스의 수입사가 다변화되어, (주)포스코 (주)GS 및 기타 회사가 직도입에 참여하고, 러시아 등지로부터 PNG(Pipeline Natural Gas) 가스의 도입 가능성이 있으며, 국내 동해전에서 천연가스가 생산되어 공급되고 있다. 이러한 생산지 다변화는 공급되는 천연 가스 조성에 커다란 변화와 발열량의 차이를 야기할 수 있기 때문에 이에 대한 관리는 매우 중요한 실정이다. 천연가스의 가치 평가는 다음과 같이 가스 총량과 발열량의 곱으로 표기된다.

$$P = k \times Q \times H \quad (1)$$

여기서, P 는 경제적 가치, k 는 비례 계수, Q 는 천연가스의 가스 총량 그리고 H 는 단위 체적당 발열량이다. 일반적으로 가스 총량은 가스 유량과 시간의 곱으로 계산할 수 있으며, 가스의 발열량은 천연 가스 중에 있는 개별 성분 가스의 측정 분석과 단위 체적당 순수 가스의 발열량의 곱의 합으로 계산할 수 있다.

국내에서 취급하는 천연가스가 년 십 조원에 이르고 아주 약간의 발열량 차이도 커다란 경제적 가치의 차이를 나타내기 때문에, 천연가스의 정확한 발열량 결정은 매우 중요한 과정이 된다. 천연가스의 발열량 결정은 국제적으로 ISO 6976을 준용하고 있으며, 정확한 발열량을 결정하기 위해 각 성분 원소의 정확한 분석과 불확도 평가가 필수적이다.¹ 본 연구에서는 천연가스의 가스 배송관을 관리하는 공정 실험실의 결과를 보증하기 위하여, 한국가스공사의 한 개 공정 실험실의 천연가스 측정 결과를 선정하여 불확도 요인을 검토하고, 분석 결과를 보증하는 절차를 예로서 기술하였다.

각 성분별 가스를 측정하는데 영향을 미치는 가능한 불확도 요인을 참고 문헌에 따라 다음과 같이 추정하고 검토하였다.² 이들의 요인은 각각, 1) 측정의 반복성에 의한 불확도, 2) 측정의 사용된 표준시료의

불확도, 3) 교정과 교정 사이에 발생하는 표류(drift)에 의한 불확도, 4) 교정 농도별 차이에 의한 RF(Response Factor) 차이(직선성)의 불확도, 5) 시료 채취에 의한 불확도이었다. 이와 같이 공정 분석의 불확도 요인을 선정하고 정량화하였으며, 정량화된 자료는 불확도 산출 지침서(GUM)⁴에 따라서 합성표준불확도, 확장불확도로서 선정하고 불확도 요인에 따라서 비교하였다.

여기에서는 한국가스공사의 현장 OO관리 실험실에서 2005년 11월 1일에 성분 가스 별로 1회 분석한 결과에 대하여 평가하였다. 이 때 이 실험실에서 분석한 결과는 원소별로 각각, CH₄, 90.014, C₂H₆, 6.264, C₃H₈, 2.290, i-C₄H₁₀, 0.495, n-C₄H₁₀, 0.635, i-C₅H₁₂, 0.031, n-C₅H₁₂, 0.010 N₂, 0.261 CO₂, 0.000%mol/mol 이었다.

2. 실 험

2.1. 공정 GC의 실험조건

한국가스공사의 OO 관리소에서는 공정 관리용 가스 크로마토그래프(Gas-Chromatograph, GC)법을 이용하여 가스 배송관에 흐르는 천연가스를 거의 실시간으로 분석하고 있으며, 이 공정용 GC의 실험조건은 Table 1과 같다.

이 관리 실험실에서는 전 원소에 대하여 공정용 GC를 매일 아침 6시 경에 교정하고 있으며, 이 때, 표준시료(표준과학연구원의 천연가스 분석용 CRM)를 하나 사용하여 한점 교정을 실시하여 변하는 RF(response factor)값을 매일 보정하고 있다. 이 한 점 교정에 사용하는 표준가스의 농도와 불확도는 Table 2와 같다.

이 공정 GC의 교정주기 내(일간)의 표류 정도를 확인하기 위하여 이 실험실의 2005년 9월 12일과 2005년 10월 13일 사이에 매일 교정시 기록한 RF의 변화

Table 1. The process-GC and operational condition

GC	Condition
Model	EMERSON 570, 2350A
Column	Hysep-Q, MS 5A, Chromosorb
Detector	TCD, Temperature, 75°C
Mobile phase, Flow rate	Helium, 50 mL/min
Flow, solenoid	Multi-path, Back Flush
Detection sequence	n-C ₆ H ₁₄ , C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀ , n-C ₄ H ₁₀ , i-C ₅ H ₁₂ , n-C ₅ H ₁₂ , N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₆

Table 2. Certified reference material(gas)s used for analysis

Element	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₃ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂
Conc., %mol/mol	89.12	5.46	3.24	0.47	0.52	0.100	0.060	0.17	0.83
Expanded uncertainty, rel %	0.5	0.7	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
standard uncertainty rel %	0.25	0.35	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Table 3. Natural gas CRMs used for linearity (RF) test

Standard gas	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂
A	91.2785	5.2778	2.4504	0.4905	0.4759	0.0049	0	0.0181
B	88.2978	7.0635	2.7967	0.7763	0.7583	0.038	0.0053	0.2597
C	91.9373	1.9249	5.4461	0.1619	0.1079	0.00199	0.00202	0.4142
D	93.1892	0	6.8046	0	0	0	0	0
% Expanded uncertainty (95%, level of confidence)	0.1	0.3	0.4	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0

을 기록 자료로서 활용하였다.

2.2. 품질 관리용 실험조건

(1) 이 관리 실험실의 측정 반복성을 구하기 위하여 공정 천연가스를 Table 1과 같은 실험 조건에서 같은 날에 약 10회 반복 측정하였다.

(2) 이 관리 실험실에서 사용하는 GC의 RF값 차이(직선성)에 의한 불확도를 평가하기 위해서는 공정 분석을 중단하고 추가적인 평가 실험이 필요하다. 그러나 공정 관리를 위해서 이러한 상황을 만들기가 곤란하여 이 공정 GC와 동일한 모델로서 한국표준과학원에 설치되어 운영 중인 공정용 GC를 Table 1과 동일한 조건 하에서 평가하고 이 자료를 적용하였다. 이 GC 모델에 대한 직선성을 평가하기 위하여 4개의 표준 가스를 Table 3과 같이 제조하여 이용하였다. 이 표준 가스는 표준과학연구원의 표준 작업절차에 따라 인증하고 불확도를 결정한 일차 표준물질이다. 미세한 직선성의 차이를 확인하기 위하여 이와 같이 불확도가 작은 고정도의 표준가스를 이용하였으며, GC에 주입하여 각 원소에 대한 RF값을 원소별, 농도별로 구하여 상호 비교하였다.

(3) 천연가스 성분 가스가 시료 채취용 배관을 통과할 때 해당 유체의 농도 변화가 있는지를 확인하기 위하여 ISO 10715에 규정된 방법의 채취구와 한국가스공사에서 여러 가지 용도로 사용하는 일반 채취구에서 각각 시료를 반복 채취하고 각 성분의 농도 차이를 비교 평가하였다(Fig. 1. 참조).³ 특히, 이 평가는 동절기(2005. 12. 22)에 실시하였으며, 시료 채취를 위해서 사전에 10 L 알루미늄 실린더를 한국표준연구원

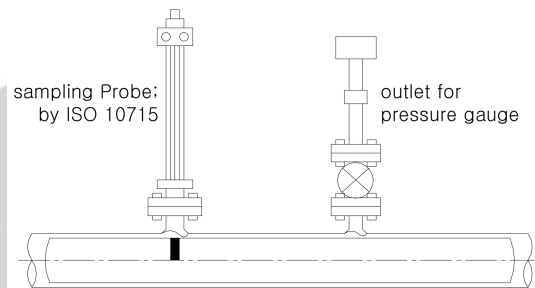


Fig. 1. Schematic diagram of sampling probes used for the comparison between ordinary outlet and one designed by ISO 10715.

의 가열/진공 시스템으로 24시간 세정한 후 이용하였다. 이 실린더를 채취구와 연결하고, 각각 2가지 종류의 가압방식, 즉, 천연가스 자체 압력으로 충전하는 방법(압력 지시계용 배관)과 가압 펌프로 약 7기압으로 충전하는 방법(가스분석기 전용 Probe)으로 각각 2회씩 채취하였다. 이와 같이 채취된 시료를 OO 관리 실험실에서 운영하는 동종 모델의 공정용 GC(한국표준연구원에 설치된 기기)로 Table 1과 같은 조건에서 측정하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

천연가스 각 성분 가스의 측정 결과 값의 불확도를 각각 계산하기 위하여 GUM⁴의 절차를 준용하였다. 이를 위하여 순차적으로, 측정량의 모델 식 설정, 각 요인별 표준불확도의 산출, 합성표준불확도의 계산 그리고 확장불확도의 계산 순서를 따라 평가하였다.^{4,6}

3.1. 측정량의 모델식 설정

각 성분별 가스를 분석하는 과정에서 발생할 수 있는 가능한 불확도 요인을 면밀히 검토한 결과 다음과 같은 요인을 불확도의 중요 요인으로 선정하였다.

- 1) 측정 반복성에 의한 불확도
- 2) 측정의 사용된 표준시료의 불확도
- 3) 교정과 교정 사이에 발생하는 표류에 의한 불확도
- 4) 교정 RF 차이(직선성)에 의한 불확도
- 5) 시료 채취에 의한 농도 변화에 의한 불확도

OO 관리 실험실에서 측정된 각 성분 가스의 농도는 공정용 GC에서 이미 마련된 절차에 의해서 최종 농도 값으로만 계산되기 때문에 각각의 불확도 요인이 포함된 측정량과 입력량들의 초기적인 관계 모델식을 작성하는 데는 불편한 점이 있다. 따라서 위의 불확도 요인을 측정량의 오차량(오차에 의한 차이비율)으로 설정하고 모델식을 조정하여 불확도 산출 절차에 이용하였다. 이와 같이 조정된 측정량(개별 원소의 농도)의 계산 모델식은 다음과 같다.

$$C = C_{repeat}^0 \cdot f_{standard} \cdot f_{drift} \cdot f_{RF} \cdot f_{sample} \quad (2)$$

여기서, C는 측정량 개별 성분 가스의 농도

C_{repeat}^0 는 각 성분의 측정된 값; 분산 성분으로서 이 측정의 반복성을 포함

$f_{standard}$ 는 표준 가스의 불확실성에 의한 차이 비율(오차율)

f_{drift} 는 교정 후, 다음 교정 까지 표류에 의한 차이 비율(오차율)

f_{RF} 는 교정 RF 차이(직선성)에 의한 차이 비율(오차율)

f_{sample} 는 시료 채취시 농도의 차이 비율(오차율)

3.2. 입력량의 표준불확도의 산출

3.2.1. 측정 반복성에 의한 표준불확도($u(C_{repeat}^0)$)

1회 측정된 결과 값의 측정 반복성을 추가적으로 실험하기 위하여 공정 천연가스를 같은 날에 같은 실험 조건에서 약 10 회 반복 측정하고 이에 대한 반복 측정 결과를 Table 4와 같이 정리하였다. 각 성분 원소 10회 측정된 값들의 % 상대 표준편차를 다음 식과 같이 측정 반복성에 의한 % 상대 표준불확도로 사용하였다.

$$u(C_{repeat}^0) = \text{표준편차} \quad (3)$$

3.2.2. 교정 후 drift에 의한 표준불확도($u(f_{drift})$)

OO관리 실험실에서는 매일 6시에 자동 교정을 실시하고 있으며, 하루의 교정 주기 내에서 어느 정도 표류가 발생하는지를 확인하기 위하여 2005년 9월~10월 사이 이 관리 실험실에서 교정한 자료를 이용하여 전날의 RF값과 새로 구한 RF값의 차이를 %로 계산한 다음 Table 5에 정리하였다. 실질적으로 OO 관리 실험실에서 얻은 이 결과는 하루에 발생할 수 있는 일반적인 변화의 차이로 간주할 수 있고, 이 불확실성의 확률 분포를 정규분포로 간주할 수 있기 때문에 % 상대표준편차를 % 상대 표준불확도로 이용하였다.

3.2.3. 표준가스의 표준불확도($u(f_{standard})$)

사용한 표준가스의 불확도를 확인하기 위하여 OO 관리 실험실에서 사용 중인 표준가스의 인증서로부터 표준가스의 농도와 불확도를 확인하고, Table 2에 정리된 자료를 이용하였다.

3.2.4. RF의 농도별 차이(직선성)에 의한 불확도($u(f_{RF})$)

Table 4. Results for the repeatability test

Time, No.	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂
14:39	90.0176	6.2626	2.2871	0.4952	0.6342	0.0307	0.0097	0.2624	0.000
14:43	90.0124	6.2654	2.2908	0.4953	0.6346	0.0308	0.0096	0.2606	0.000
14:47	90.0139	6.2644	2.2904	0.4952	0.6345	0.0307	0.0097	0.2608	0.000
14:51	90.0158	6.2623	2.2900	0.4953	0.6344	0.0308	0.0097	0.2613	0.000
14:55	90.0130	6.2647	2.2910	0.4953	0.6344	0.0307	0.0099	0.2604	0.000
14:59	90.0122	6.2651	2.2908	0.4953	0.6348	0.0308	0.0099	0.2607	0.000
15:03	90.0171	6.2611	2.2897	0.4953	0.6343	0.0310	0.0100	0.2611	0.000
15:07	90.0171	6.2614	2.2898	0.4954	0.6344	0.0308	0.0098	0.2608	0.000
15:11	90.0109	6.2658	2.2911	0.4953	0.6346	0.0311	0.0099	0.2607	0.000
15:15	90.0125	6.2647	2.2909	0.4955	0.6349	0.0309	0.0098	0.2605	0.000
Rel. SD*, %	0.0027	0.0276	0.0520	0.0177	0.0344	0.4338	1.2727	0.2228	0.000

*Rel. SD, relative standard deviation.

Table 5. Variation of RF values after calibration during 1 day

Date	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂
9/12	0.11	0.12	0.11	0.1	0.09	0.12	0.03	0.15	0.11
9/13	-0.13	-0.14	-0.15	-0.13	-0.17	0.05	0.18	-0.19	-0.13
9/14	-0.4	-0.4	-0.37	-0.39	-0.37	-0.51	-0.56	-0.34	-0.41
9/15	0.67	0.67	0.63	0.66	0.63	0.52	0.41	0.64	0.75
9/16	-0.07	-0.06	0.01	-0.01	0.01	-0.09	0.14	-0.15	-0.11
9/17	-0.12	-0.13	-0.19	-0.17	-0.16	-0.02	-0.16	-0.07	-0.09
9/18	0.07	0.1	0.11	0.13	0.14	0.17	0.31	0.08	0.12
9/21	-0.26	-0.29	-0.3	-0.31	-0.33	-0.51	-0.66	0.09	-0.43
9/22	-0.17	-0.25	-0.28	-0.29	-0.26	-0.08	-0.19	0.27	0.01
9/23	0.3	0.34	0.31	0.29	0.26	0.36	0.46	0.27	0.31
9/24	0.04	0.04	0.05	0.1	0.13	0.12	0.18	0.06	0.07
9/25	0.14	0.16	0.26	0.24	0.22	0.33	0.18	0.09	0.03
9/26	0.18	0.15	0.13	0.11	0.11	0	0.17	0.2	0.14
9/27	0.15	0.15	0.11	0.14	0.16	0.31	0.12	0.17	0.3
9/28	-0.08	-0.06	-0.06	-0.04	-0.06	-0.13	-0.07	-0.13	-0.09
9/29	-0.02	-0.03	0.04	0.01	0.05	-0.06	-0.07	0.02	-0.12
9/30	-0.22	-0.24	-0.35	-0.37	-0.39	-0.35	-0.26	-0.23	-0.12
10/01	-0.2	-0.16	-0.15	-0.17	-0.15	-0.04	0.13	-0.22	-0.28
10/03	0.19	0.13	0.23	0.24	0.21	0.04	-0.06	0.21	0.1
10/04	0.04	0.10	-0.01	-0.05	-0.03	0.02	0.07	-0.06	0.13
10/05	0.18	0.16	0.27	0.29	0.30	0.29	0.03	0.27	0.14
10/06	0.03	0.05	0.05	0.05	0.09	-0.07	0.02	0.00	0.06
10/07	-0.39	-0.42	-0.47	-0.49	-0.5	-0.33	-0.28	-0.34	-0.42
10/08	-0.03	0.01	0.05	0.02	0.01	0.06	-0.04	-0.05	0.08
10/09	0.56	0.52	0.54	0.60	0.6	0.56	0.29	0.56	0.59
10/10	0.08	0.12	0.11	0.11	0.09	0.05	0.31	0.06	-0.05
10/11	-0.02	-0.02	-0.02	0.01	0.00	0.02	0.03	-0.02	0.16
10/12	-0.18	-0.15	-0.15	-0.18	-0.16	-0.19	-0.31	-0.20	-0.18
10/13	-0.17	-0.20	-0.25	-0.28	-0.27	-0.12	0.03	-0.19	-0.27
Rel. SD*, %	0.24	0.24	0.26	0.27	0.27	0.26	0.26	0.24	0.27

*Rel. SD, relative standard deviation.

OO관리 실험실에서 사용하는 공정용 GC의 직선성은 한국표준과학연구원에 있는 동종의 공정용 모델의 GC와 같은 경향을 보일 것으로 판단하였다. 이에 따라서, Table 3과 같은 수준의 천연가스 표준가스 4종을 이용하여 Table 1과 같은 GC 조건에서 성분 가스의 농도별로 RF(Response Factor)를 구하였다. 이 결과를 Table 6에 정리하였다. 또한, 농도 범위가 %수준에 이르는 원소들만을 농도가 낮은 순서대로 정리하여 Fig. 2와 같이 RF 값을 %로 도시하였다. 메탄, 에탄의 경우, 높은 농도에서 RF값이 약간 작게 나타나고 있으며, 이것은 농도가 높은 범위에서 검정곡선이 다소 흰 것을 나타내는 것을 나타낸다. 그러나 다른 원소의 경우, 농도가 매우 낮기 때문에 아주 낮은 농도 수준에서 RF 값이 다소 작은 것을 볼 수 있는데 이것은 농도가 매우 낮은 시료를 측정 분석할 때 약간의 흡착성을 보이는 것으로 판단할 수 있다.

성분 가스별로 농도 범위와 RF 값의 최대 차이를 계산하고 최대, 최소값 차이에 의한 불확실성의 확률 분포를 직사각형 분포라고 판단하여 다음과 식과 같이 % 상대 표준불확도를 구하고 Table 6에 함께 정리하였다.

$$u(f_{RF}) = \text{표준편차} / \sqrt{3} \quad (4)$$

3.2.5. 시료 채취 방법의 차이의 불확도($u(f_{\text{sample}})$)

천연가스 성분 원소의 측정 분석을 수행하기 위해서는 배관을 통과하는 천연가스를 대표하도록 시료 채취하는 것은 매우 중요하다. 천연가스의 시료 채취는 ISO 10715에 규정된 방법을 따르고 있다.³ 그러나 한국가스공사에서는 이 규정에 나와 있는 시료 채취구 이외에 여러 가지 일반 채취구를 가지고 있기 때문에 ISO 10715에 따른 시료 채취와 일반 채취 사이

Table 6. Response factors of process-GC used at the various concentration levels

Element	Conc.* (%)	RF	Maximum difference between RFs	Relative standard uncertainty (%)
CH ₄	88.2977	5022119	0.49 %	0.28 %
	91.2785	5006106		
	91.9372	5003191		
	93.1892	4997503		
C ₂ H ₆	1.9249	8216202	0.84 %	0.49 %
	5.2788	8192260		
	7.0635	8179444		
	9.5777	8147164		
C ₃ H ₈	2.4504	9718468	1.3 %	0.77 %
	2.7967	9776141		
	5.4461	9689074		
	6.8046	9646068		
i-C ₄ H ₁₀	0.1619	11077393	2.1 %	1.21 %
	0.4905	11298287		
	0.7763	11313767		
	0.7874	11291529		
n-C ₄ H ₁₀	0.1079	11368737	2.0 %	1.15 %
	0.4759	11581830		
	0.7583	11598065		
	0.9980	11576787		
i-C ₅ H ₁₂	0.00199	13750251	8.8 %	5.1 %
	0.0049	12613265		
	0.038	12605105		
n-C ₅ H ₁₂	0.0020	10153500	15 %	8.6 %
	0.0053	11795660		
N ₂	0.0181	6341602	4.2 %	2.4 %
	0.2597	6400974		
	0.4142	6211299		
	7.0129	6138554		

*Conc., Concentration

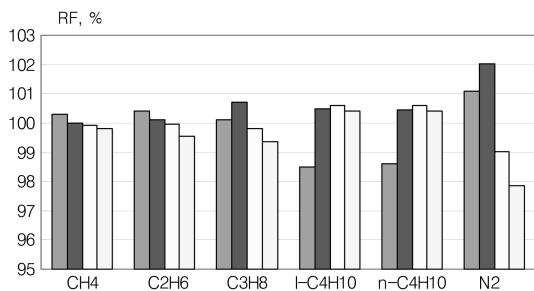


Fig. 2. Response factors at various concentration level.

에 어떠한 성분 차이를 나타내는가를 검토하는 것이 매우 중요하다. 시료 채취 방법에 따라서 어떠한 성분 차이를 나타내는 가를 확인하기 위하여 각각 같은 위

Table 7. ANOVA test for the comparison of sampling techniques

Element	No.	normal sampling	sampling by ISO	difference, means	Statistical F test*
CH ₄	1	90.173	90.188	0.020	No difference (F<F ₀)
	2	90.125	90.175		
	3	90.139	90.076		
	4	90.192	90.109		
	mean	90.157	90.137		
C ₂ H ₆	1	6.002	5.997	0.0040	Difference (F>F ₀)
	2	6.001	5.996		
	3	6.001	5.997		
	4	6.004	6.002		
	mean	6.002	5.998		
C ₃ H ₈	1	2.586	2.586	0.0013	No difference (F<F ₀)
	2	2.588	2.586		
	3	2.588	2.586		
	4	2.589	2.588		
	mean	2.588	2.587		
i-C ₄ H ₁₀	1	0.526	0.526	0.00025	No difference (F<F ₀)
	2	0.526	0.526		
	3	0.526	0.525		
	4	0.526	0.526		
	mean	0.526	0.526		
n-C ₄ H ₁₀	1	0.591	0.593	0.00025	No difference (F<F ₀)
	2	0.591	0.592		
	3	0.591	0.59		
	4	0.592	0.591		
	mean	0.591	0.592		
i-C ₅ H ₁₂	1	0.0257	0.0262	0.00015	No difference (F<F ₀)
	2	0.0259	0.0259		
	3	0.026	0.026		
	4	0.0258	0.0259		
	mean	0.026	0.026		
n-C ₅ H ₁₂	1	0.0096	0.0103	0.00028	No difference (F<F ₀)
	2	0.0097	0.0098		
	3	0.0095	0.0097		
	4	0.0096	0.0097		
	mean	0.010	0.010		
N ₂	1	0.167	0.166	0.000	No difference (F<F ₀)
	2	0.165	0.165		
	3	0.165	0.166		
	4	0.167	0.167		
	mean	0.166	0.166		

*F₀, reference F value (95% level of confidence); F, determined F value

치에서 동절기(2005년 12월 22일)에 Fig. 1과 같이 각각 4개의 가스 실린더로 채취하고, 한국표준과학연구

원의 공정용 GC로 Table 1과 같은 조건에서 측정 분석하였다. 두 채취구에서 채취, 분석한 결과를 Table 7에 정리하였고, 통계적으로 2원 분산분석(ANOVA)으로 통계 처리한 다음, F 검사 결과를 첨부하였다. ISO 채취법과 일반 채취법에 의한 분산 정도를 F 검사한 결과 에탄을 제외한 모든 성분 가스에서 별 차이를 보이지 않았다. 에탄의 경우에도 통계적 차이를 보이고 있지만 실질적으로 6.000 %mol/mol의 농도 수준에서 두 평균의 차이가 0.004 %mol/mol이기 때문에 불확도 처리나 실질적인 차이가 있다고 볼 수 없다. 실질적으로도, 현재, 한국가스공사에서 관리하고 있는 천연가스는 황 등의 불순물이 거의 없고, 탄소수가 적은 C1에서 C4까지의 주성분 gas와 질소가 포함되어 있는 고 품질의 천연 가스이기 때문에 ISO 10715에 따른 채취법과 일반 채취 방법 사이에 성분 변화가 없다고 나온 통계처리 결과는 합당한 결과로 볼 수 있다.

이와 같이 처리된 ANOVA의 F 검사에서 잔차라고 불리는 통계적인 분산 요소는 실질적으로 반복성이나 교정 후의 표류의 일부 분산 성분으로 볼 수 있고, 통계처리 결과는 시료 채취에 의한 차이가 이 잔차보다 작다는 것을 나타내는 것이다. 따라서 반복성에 의한 불확도와 교정 후 표류에 의한 불확도가 총 불확도 평가에 취급됐다면 시료 채취에 의한 불확도를 이미 포함한 것으로 간주할 수 있다. 따라서 성분별 시료 채취에 의한 불확도는 다음과 같이 0으로 간주하였다.

$$u(f_{\text{sample}}) = 0 \quad (5)$$

3.3. 합성표준불확도의 계산

합성표준불확도⁴를 구하기 위하여 먼저, 각 성분 가스별로 각 불확도 요인의 % 상대 표준불확도를 정리하여 Table 8에 정리하였다. 측정량의 관계 모델식이

식 1과 같이 입력량의 곱으로만 나타나기 때문에 합성표준불확도를 다음 식⁴과 같이 구할 수 있으며, 이 결과를 성분 가스별로 계산하여 Table 8에 첨부하였다.

$$\left(\frac{u_c(C)}{C}\right)^2 = \left(\frac{u(C_{\text{repeat}}^0)}{C_{\text{repeat}}^0}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{standard}})}{f_{\text{standard}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{drift}})}{f_{\text{drift}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{RF}})}{f_{\text{RF}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{sample}})}{f_{\text{sample}}}\right)^2 \quad (6)$$

여기서 $u_c(C)$ 는 합성표준불확도이다.

3.4. 확장불확도의 계산

모든 요인의 불확도의 자유도가 10 이상이므로, 합성표준불확도의 자유도가 10 이상이고, 이에 따른 95% 수준의 포함인자, k (t 는 약 2)로 추정하여 각 성분 가스 측정 결과의 확장불확도를 다음 식⁴을 이용하여 계산하고 Table 10에 추가적으로 정리하였다.

$$U = k u_c(C) \quad (7)$$

여기서, U 는 확장불확도
 k 는 포함인자

4. 결 론

액화 천연가스의 공정 분석과 측정 분석 결과의 품질을 매우 정밀한 방법으로 보증하기 위하여 가스 분석 과정의 불확도 요인을 가스 성분별로 세밀하게 추정하고 평가하였다. 평가된 분석 시스템은 천연가스 배송관의 공정 분석용 가스 크로마토그래프(GC)로서, 표준 가스를 이용하여 하루에 일회 교정한 후 연속 분석하는 시스템이며, 성분 가스는 메탄, 에탄, 프로판, 이소-부탄, 노말-부탄, 이소-펜탄, 노말-펜탄 그리고 이산화탄소 및 질소이었다. 검토된 불확도 요인은 측정

Table 8. Standard uncertainty, combined standard uncertainty and expanded uncertainty for the measurement results described at introduction

Standard uncertainty, relative %	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂
repeatability, relative %	0.0027	0.028	0.052	0.018	0.034	0.43	1.27	0.22	0.00
Standard material (gas), relative %	0.25	0.35	0.40	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Drift between calibrations, relative %	0.24	0.24	0.26	0.27	0.27	0.26	0.26	0.24	0.27
non-linearity (RF), relative %	0.28	0.49	0.77	1.21	1.15	5.09	8.64	2.42	0.00
sampling, relative %	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Combined Standard uncertainty, relative %	0.45	0.65	0.91	1.34	1.28	5.14	8.75	2.49	0.57
Expanded uncertainty, relative % (level of confidence, 95%)	0.90	1.30	1.82	2.68	2.56	10.28	17.5	4.98	1.14

반복성, 사용된 GC의 비 직선성, 사용된 표준가스의 불확도, 시료 채취 방법에 따른 농도 변화 그리고 교정 후의 기기 변동이었으며, 이 중에서 중요한 불확도 요인으로 판명된 것은 사용된 GC의 비 직선성, 사용된 표준가스의 불확도 그리고 교정 후의 기기 변동이었다. 측정 결과의 보증은 GUM의 방식에 따랐으며, 중요 불확도 요인을 선정하여, 정량적으로 표준불확도를 구하고, 합성하여, 95% 신뢰수준에 따른 확장불확도로 표시하였다. 가스 성분 원소별로 각 불확도의 크기는 차이가 있었고, 95% 신뢰수준의 보증 범위는 메탄(90.01 %mol/mol \pm 0.9%), 에탄(6.264 %mol/mol \pm 1.30%), 프로판(2.290 %mol/mol \pm 1.82%), i-부탄(0.495 %mol/mol \pm 2.68%), n-부탄(0.635 %mol/mol \pm 2.56%), i-펜탄(0.031 %mol/mol \pm 10.28%), n-펜탄(0.010 %mol/mol \pm 17.5%), 질소(0.261 %mol/mol \pm 4.98%)이었다.

참고문헌

1. "Natural Gas-Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition", ISO 6976.
2. 우진춘 외, *Anal. Sci. & Tech.*, **18**(6), 475-482 (2005).
3. "Natural Gas-Sampling guidelines", ISO 10715.
4. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements", ISO, 1993.
5. "측정불확도 표현 지침", KRIS-99-070-SP, 한국표준과학연구원, 1999.
6. "Certification of reference materials-General and statistical principles", ISO Guide 35.

