

KRISS/TR--2020-026

재생 냉매 순도 및 비응축가스 측정가이드

Measurement guide for the purity and non-condensable gas
of reclaimed refrigerant

2020. 08.

한국표준과학연구원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력그룹으로 연락주시기 바랍니다.

전화번호: (042) 868-5411

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2020.08.10	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	김진석
최종 제·개정 심의위원			한 국 환 경 산 업 기 술 원	곽현준
			한 국 환 경 산 업 기 술 원	김만영
			한 국 냉 동 공 조 인 증 센 터	김원욱
			한 발 대 학 교	엄태인
			한 국 표 준 과 학 연 구 원	이진복
			한 국 표 준 과 학 연 구 원	홍기룡

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

목 차

1. 적용범위	5
2. 인용규격 및 참고문헌	5
3. 용어의 정의	5
4. 시험내용	7
5. 준비사항	8
6. 소요장비 명세	11
7. 시험방법 및 순서	12
8. 시험결과의 기록	13
9. 시험성적서 작성	19

재생 냉매 순도 및 비응축가스 측정가이드

Measurement guide for the purity and non-condensable gas of reclaimed refrigerant

1. 적용범위

이 분석법은 재생 냉매의 순도 및 비응축가스(NCG, non-condensable gases) 함량 분석에 적용된다. 순도 및 NCG 분석에는 열전도도 검출기(TCD, thermal conductivity detector)가 부착된 가스 크로마토그래프(gas chromatograph)를 사용한다.

순도분석은 국내에서 주로 유통되는 8종의 재생 냉매 R-11, R-22, R-23, R-32, R-123, R-125, R-134a, R-143a를 대상으로 한다. NCG 분석은 상기 8종의 재생 냉매 중 R-11, R-123을 제외한 냉매를 대상으로 한다.

* NCG 분석 대상은 공기조성인 산소 질소 아르곤을 하나의 피크로 측정하며, 이산화탄소(CO₂)는 고려하지 않는다. CO₂는 대기 중 420 μmol/mol 정도 존재하는데, 재생 냉매 기체상 부분으로 혼입되는 NCG가 물질량 비율로 1 % 정도 되는 것을 고려해보면, 혼입될 CO₂의 물질량 비율은 4 μmol/mol 정도로, 큰 영향을 주지 않기 때문이다.

2. 인용표준 및 참고문헌

- ISO 6143 "Gas Analysis - Determination of Composition of Calibration Gas Mixtures Comparison Methods"
- KS I ISO 6143, 가스 분석 — 교정용 혼합가스의 조성 측정 및 확인을 위한 비교 방법
- ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- KS Q ISO/IEC 17025, 시험기관 및 교정기관의 자격에 대한 일반 요구사항
- AHRI 700, 2008 Appendix C for Analytical Procedures for AHRI Standard 700-2014 - Normative
- ISO/IEC Guide 98-3:2008, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
- KS Q ISO/IEC Guide 98-3, 측정불확도 - 제부: 측정불확도 표현지침

3. 용어의 정의

3.1 인증표준물질 (Certified Reference Materials)

측정기기의 교정, 측정방법의 평가 또는 물질들의 값을 결정하는데 사용한다.

3.2 불확도 (Uncertainty)

측정결과에 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정된 값의 분산 특성을 나타내는 음이 아닌 파라미

터.

3.3 조성 (Composition)

바탕가스 및 특성가스의 종류 및 농도로 주어진 혼합가스의 특성으로 이 때 농도는 물질량분율로 규정된다.

3.4 비교방법 (Comparison method)

혼합가스중의 분석대상 성분의 농도를 기기의 감응을 측정함으로 결정하는 방법

3.5 교정 (Calibration)

측정기와 측정시스템 그리고 물질척도와 비교물질 표준에 의해 구현된 관련 값에 의해 대변되는 값으로 지시된 정량치들 간의 관계를 설정하는 일련의 작업들을 말한다.

3.6 바탕신호

시료를 넣지 않고 운반가스만 넣었을 때의 신호.

3.7 운반가스

시료의 운반에 이용하는 가스.

3.8 바탕가스

시료가스 속에 있는 성분가스를 제외한 다량의 가스.

3.9 성분가스

시료가스 속에 있는 분석 대상가스.

3.10 냉매 (Refrigerant)

냉난방, 냉동, 냉장시스템에서, 저온저압상태에서 열을 흡수하고 고온고압조건에서 열을 배출하여 열전달에 사용되는 열매체물질로, 일반적으로 상변화시 잠열을 이용하며, 수소불화탄소(HFCs), 수소염화불화탄소(HCFCs), 염화불화탄소(CFCs)등의 프레온 가스류가 대표적이다.

3.11 재생냉매 (Reclaimed refrigerant)

사용 후 폐기된 냉매들을 회수하여 재생공정을 통해 사용가능한 상태로 다시 만들어진 냉매.

3.12 비응축가스 (NCG, Non-condensable gases)

재생냉매의 품질보증을 위해 측정되는 항목이다. 산소, 질소, 아르곤처럼 응축되지 않는 가스들을 의미하며, 냉매의 기체상 부분에 비응축 가스가 1.5 cmol/mol 이상 존재하는 것으로 나타날 경우 품질에 문제가 있는 것으로 간주된다.

3.13 대기압 상태 주입 (Atmospheric injection)

시료의 도입 유량을 일시적으로 중단한 후 가스 크로마토그래프에 주입하여, 시료의 매질이 달라 생겨나는 매질 효과를 최소화하는 방식.

3.14 유량조절기 (Mass flow controller)

시료의 도입 유량을 조절해주는 장치.

4. 시험내용

4.1 순도분석

4.1.1 측정방법

- ① 측정항목: 냉매의 액체상 부분에 존재하는 냉매 가스들의 농도를 측정한다.
- ② 측정횟수: 가스 크로마토그래프로 인증표준물질과 시료가스를 각각 3회 이상 측정한다.

4.1.2 측정내용

냉매 가스의 농도를 측정하기 위해서 TCD를 검출기로 사용하고, 흡착식 분리관을 이용하여 냉매를 분리한다. 분리관으로는 Porapak Q™(divinylbenzene-ethylvinylbenzene crosslinked polymer의 상표명)을 충전하여 사용한다. 이때 순도분석의 대상 가스는 앞에서 언급된 8종의 냉매이며, 불순물 분석대상도 해당 8종 냉매이다. 해당 냉매들은 그림 1, 표 1과 같은 순서대로 분리된다. 8종의 냉매 도출 이후에는 오븐 온도를 올려 잔류가능성이 있는 기타 성분가스들을 강제로 유출시켜 다음 분석에 적합한 상태로 분리관을 활성화시켜줘야 한다.

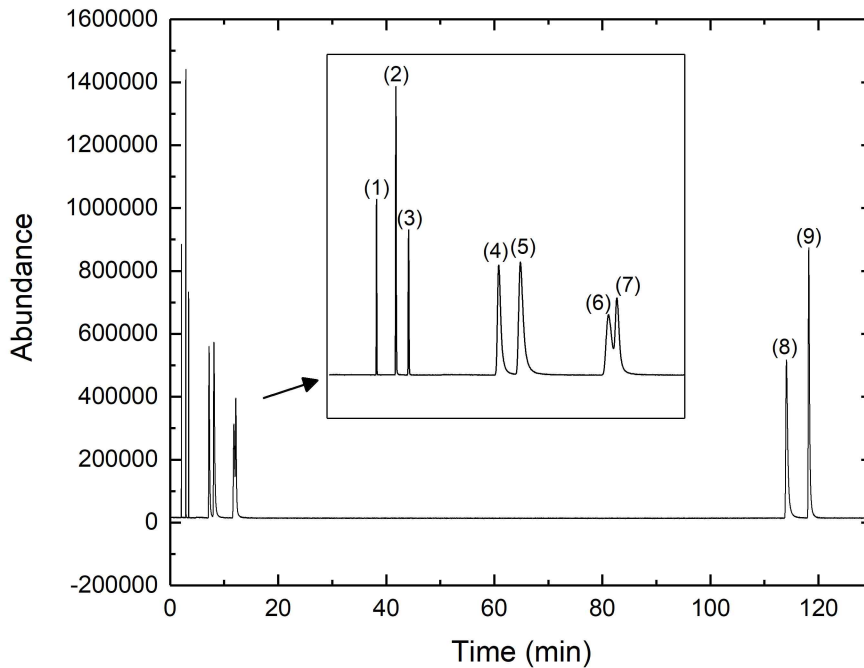


그림 1. 컬럼에서 분리되어 검출되는 냉매의 크로마토그램

표 1. 냉매가 컬럼에서 분리되어 검출되는 순서

Peak Order	Refrigerant #	Chemical Formula	Molecular Weight (g/mol)
1	Air	N ₂ , O ₂ , Ar, etc.	About 28
2	R-23	CHF ₃	70.01
3	R-32	CH ₂ F ₂	52.024
4	R-143a	C ₂ H ₃ F ₃	84.04
5	R-125	C ₂ HF ₅	120.02
6	R-134a	CF ₃ CH ₂ F	102.03
7	R-22	CHClF ₂	86.47
8	R-11	CCl ₃ F	137.36
9	R-123	C ₂ HCl ₂ F ₃	152.93

4.2 NCG 분석

4.2.1 측정방법

- ① 측정항목: 냉매의 기체상 부분에 존재하는 NCG의 농도를 측정한다.
- ② 측정횟수: 가스 크로마토그래프로 인증표준물질과 시료가스를 각각 3회 이상 측정한다.

4.2.2 측정내용

NCG의 농도를 측정하기 위해서 TCD를 검출기로 사용한다. 흡착식 분리관을 이용하여 NCG와 냉매를 분리한다. 분리관으로는 Porapak Q™(divinylbenzene-ethylvinylbenzene crosslinked polymer의 상표명)을 충전하여 사용한다. 이 때 NCG에 해당하는 산소, 질소, 아르곤 등은 분리되지 않는 상태로 분석되며, 이후 바탕가스에 해당하는 냉매는 낮은 온도의 분리관에서 유출되지 않으므로 분석을 완료한 후에 오븐 온도를 150 °C로 올려 흡착된 성분가스를 강제로 유출시켜 다음 분석에 적합한 상태로 분리관을 활성화시켜줘야 한다.

5. 준비사항

5.1 순도분석

5.1.1 기구와 재료

5.1.1.1 가스 크로마토그래프 및 검출기

- 1) 검출기: TCD
- 2) 분리관: 충전물질 Porapak Q™, 충전물질의 입도 80/100 mesh, 분리관 안지름 2.0 mm, 분리관 길이 2.7 m.

5.1.1.2 주입 장치

- 1) 정압기 및 유량조절기
- 2) 액체 시료 주입을 위한 기화기 (온도 조절이 가능한 것으로, 관 외부를 열선으로 감싸 관 내부를 흐르는 액체를 기화시킬 수 있는 장치)
- 3) 실린더를 뒤집어서 고정시킬 수 있는 지지대 (사이편이 없는 실린더의 경우 필요)

- 4) 가스 시료 채취 밸브 (시료주입량 1 mL)
- 5) 시료주입시 대기압 평형을 확인하기 위한 비커와 물

5.1.1.3 운반 가스

- 1) 종류: 헬륨
- 2) 순도: 99.999 % 이상
- 3) 정압기를 사용하여 가스 크로마토그래프에 공급하는 운반가스의 압력을 0.5 MPa 이하로 조절

5.1.2 장치

5.1.2.1 가스 크로마토그래프의 구성

가스 크로마토그래프는 가스 유량 조절부, 시료 도입부, 분리관, 분리관 오븐, 검출기 및 응답 제어부로 구성된다. 기체 유로의 배관 재료는 내면이 깨끗한 금속체를 사용하고 시료 도입부로부터 검출기까지는 스테인리스 재질로 한다.

5.1.2.2 가스 유량 조절부

- 1) 운반기체 유량 조절부

운반기체의 유량을 적절한 값으로 설정 및 유지하기 위한 부분이다. 압력 조절밸브, 유량조절밸브, 압력계 등으로 구성된다. 압력계는 KS에서 규정한 그 이상의 성능을 가진 것으로 사용한다. 순도분석에서는 액상 냉매를 기화시켜 주입해야 하므로 기화기가 필요하다. 사이편이 포함되어있는 시료 실린더의 경우 액상부를 바로 도입할 수 있지만, 사이편이 없는 시료 실린더의 경우에는 실린더를 뒤집어서 고정시킨 후 실린더 밸브를 열어 액상부를 도입해야 한다. 액상 시료는 정압기를 거쳐 기화기에서 기화된 후 유량조절기를 통해 유량을 조절한다.

- 2) 시료 주입구

시료를 분리관 직전에서 운반기체 유로로 도입하기 위한 부분이다. 일반적으로는 가스 크로마토그래프에 주사기를 이용하는 방법으로 구성되어있는데, 이 절차서는 밸브 조작에 따른 기체용 시료 주입구로 구성해야 한다. 시료주입장치는 시료 성분과의 반응 및 흡착성이 없는 재질로 만들어진 것을 사용한다. 시료주입장치의 재질은 스테인리스가 적합하며 구리 및 황동 또는 구리합금은 적합하지 않다. 시료주입장치는 분석용 분리관 전단에 위치하며 일정한 용량의 관 형태의 루프를 사용하여 기체상의 시료를 분리관에 주입한다. 이 때 주입시료의 양은 1 % 이내의 표준 편차를 가져야 한다.

5.1.2.3. 분리관 오븐

분리관 오븐은 분석에 필요한 길이의 분리관을 수용할 수 있어야 하고 오븐 내의 필요한 온도를 유지하며 온도분포를 되도록 균일하게 유지할 수 있는 가열기구여야 한다. 온도 조절 정밀도는 $\pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내이며, 전원 전압의 10 % 변동에 대한 온도 변화는 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 $\pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내여야 한다.

5.1.2.4 검출기

검출기는 분리관에서 각각 분리된 성분을 순차적으로 검출하여 발생한 신호를 응답 제어부로 보내는 부분이다. 주요 구성성분의 재료는 스테인리스로 내열성, 내식성이어야 한다. 분석시 온도는 $\pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지되어야 한다.

- 1) TCD: 운반기체와 열전도도가 다른 모든 성분을 열 변화속도 측정을 통해 검출한다. 열용량이 큰 금속 블록 안의 유로계에 금속 필라멘트를 사용하여 검출하며 몸체와 소자에 안정된 직류전류를 공급하는 전원부로 구성한다.

5.1.2.5 온도제어부

온도 제어부는 시료 주입구, 분리관 및 검출기 온도를 각각 독립적으로 또는 일부를 공통으로 적절한 온도로 설정, 유지하기 위한 것이어야 한다. 또, 각각의 온도를 필요에 따라 변환 및 표시할 수 있어야 한다.

5.1.2.6 응답제어부

응답제어부는 검출기에서 얻어진 신호 응답을 Chemstation에 적당한 크기로 공급하는 부분으로 기체 크로마토그래프의 조성, 운전상 필요한 제원도 조절할 수 있는 것이어야 한다.

5.2 NCG 분석

5.2.1 기구와 재료

5.2.1.1 가스 크로마토그래프 및 검출기

- 1) 검출기: TCD
- 2) 분리관: 충전물질 Porapak QTM, 충전물질의 입도 80/100 mesh, 분리관 안지름 2.0 mm, 분리관 길이 2.7 m.

5.2.1.2 주입 장치

- 1) 정압기 및 유량조절기
- 2) 가스 시료 채취 밸브 (시료주입량 0.25 mL)
- 3) 시료주입시 대기압 평형 인젝션에 사용할 비커와 물

5.2.1.3 운반 가스

- 1) 종류: 헬륨
- 2) 순도: 99.999 % 이상
- 3) 정압기를 사용하여 가스 크로마토그래프에 공급하는 운반가스의 압력을 0.5 MPa 이하로 조절

5.2.2 장치

5.2.2.1 가스 크로마토그래프의 구성

가스 크로마토그래프는 가스 유량 조절부, 시료 도입부, 분리관, 분리관 오븐, 검출기 및 응답 제어부로 구성된다. 기체 유로의 배관 재료는 내면이 깨끗한 금속제를 사용하고 시료 도입부로부터 검출기까지는 스테인리스재질로 한다.

5.2.2.2 가스 유량 조절부

1) 운반기체 유량 조절부

운반기체의 유량을 적절한 값으로 설정 및 유지하기 위한 부분이다. 압력 조절밸브, 유량 조절밸브, 압력계 등으로 구성된다. 압력계는 KS에서 규정한 그 이상의 성능을 가진 것으로 사용한다.

2) 시료 주입구

시료를 분리관 직전에서 운반기체 유로로 도입하기 위한 부분이다. 일반적으로 가스 크로마토그래프는 주사기를 이용하는 시료 주입구로 구성되어있는데, 이 경우에는 밸브 조작에 따른 기체용 시료 주입구로 구성한다. 시료주입장치는 시료 성분과의 반응 및 흡착성이 없는 재질로 만들어진 것을 사용한다. 시료주입장치의 재질은 스테인리스가 적합하며 구리 및 황동 또는 구리합금은 적합하지 않다. 시료주입장치는 분석용 분리관 전단에 위치하며 일정한 용량의 관 형태의 루프를 사용하여 기체상의 시료를 분리관에 주입한다. 이 때 주입시료의 양은 1 % 이내의 표준 편차를 가져야 한다.

5.2.2.3 분리관 오븐

분리관 오븐은 분석에 필요한 길이의 분리관을 수용할 수 있어야 하고 오븐 내의 필요한 온도를 유지하며 온도분포를 되도록 균일하게 유지할 수 있는 가열기구여야 한다. 온도 조절 정밀도는 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 이내이며, 전원 전압의 10 % 변동에 대한 온도 변화는 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 이내여야 한다.

5.2.2.4 검출기

검출기는 분리관에서 각각 분리된 성분을 순차적으로 검출하여 발생한 신호를 응답 제어부로 보내는 부분이다. 주요 구성성분의 재료는 스테인리스로 내열성, 내식성이어야 한다. 분석시 온도는 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지되어야 한다.

- 1) TCD: 운반기체와 열전도도가 다른 모든 성분을 열 변화속도 측정을 통해 검출한다. 열용량이 큰 금속 블록 안의 유로계에 금속 필라멘트를 사용하여 검출하며 몸체와 소자에 안정된 직류전류를 공급하는 전원부로 구성한다.

5.2.2.5 온도제어부

온도 제어부는 시료 주입구, 분리관 및 검출기 온도를 각각 독립적으로 또는 일부를 공통으로 적절한 온도로 설정, 유지하기 위한 것이어야 한다. 또, 각각의 온도를 필요에 따라 변환 및 표시할 수 있어야 한다.

5.2.2.6 응답제어부

응답제어부는 검출기에서 얻어진 신호 응답을 Chemstation에 적당한 크기로 공급하는 부분으로 기체 크로마토그래프의 조성, 운전상 필요한 제원도 조절할 수 있는 것이어야 한다.

6. 소요장비 명세 (순도분석 및 NCG 분석 공통)

6.1 가스 크로마토그래프 분석기

TCD가 장착된 가스 크로마토그래프

6.2 분리관

NCG와 냉매부를 분리할 수 있는 분리관

6.3 표준물질

ISO 6143에 의거하여 한국표준과학연구원서 중량법으로 제조한 표준물질을 사용

7. 시험방법 및 순서

7.1 분석기의 기기상태 (순도분석 및 NCG 분석 공통)

분석을 실시하기 전에 기기가 가지고 있는 특성을 조사해야 한다. 시료를 주입하지 않은 상태에서 바탕신호, 잡음(background, noise) 및 분석 소요시간에 기기의 편향치가 어느 수준인지를 조사한다.

7.2 순도분석

- 1) 분석 대상 시료를 분석하기 위해 가스 크로마토그래프에 분리관을 선택하고, 분리관 온도, 운반가스 유량, 검출기 온도 등을 설정한다.
- 2) 바탕신호의 안정성을 확인한다. 이 때 바탕신호가 일정한 방향으로 지속적으로 변화할 경우 분석이 권장되지 않는다.
- 3) 시료 가스가 담겨져 있는 실린더에 정압기를 체결한다. 분석대상 재생 냉매 실린더에서 액상부 냉매가 나올 수 있도록 사이펀 실린더의 액상부 밸브에 체결하거나, 사이펀이 없는 실린더의 경우에는 실린더를 뒤집어 고정시켜 체결한다.
- 4) 정압기를 거친 가스를 기화기로 보낸다. 기화기의 온도는 약 50 °C로 한다.
- 5) 시료 냉매의 액체가 기화기를 거치면서 기체 가스를 유량조절기로 보내고, 가스의 유량을 50 mL/min으로 조절한다. 조절된 가스는 시료주입구의 시료 루프로 들어가게 된다.
- 6) 시료 루프를 거쳐서 나오는 시료 배출 라인을 물이 담긴 비커에 넣어 기체 방울이 지속적으로 나오는지 확인한다.
- 7) 최소 1~2분동안 시료의 유량을 유지해준다. 이후 유량조절기를 이용해서 유량을 멈추고, 비커 안의 시료 배출 라인에서 더 이상 공기방울이 나오지 않는 것을 확인 후, 가스 크로마토그래프에서 시료 주입을 진행한다. 이 때, 공기방울이 멈추는 시점과 시료가 주입되는 시점을 최대한 일치시킨다.
- 8) 시료주입후 시료 유량을 흘려 주어 다음 주입을 준비한다. 반복하여 3회 이상 시료를 측정하며, 상대 측정값이 1% 이내로 나오면 마지막 3개의 분석값을 시료의 측정값으로 채택한다.
- 9) 위와 같은 방법으로 표준물질을 3회 이상 반복 측정한다. 표준물질의 경우에는 액상부가 없는 기체이므로 실린더를 뒤집어서 고정하지 않으며, 기화기에 연결할 필요가 없으므로 바로 유량조절기로 연결한다. 이후의 부분은 시료분석과 동일한 조건에서 진행한다.
- 10) 위와 같은 방법으로 재생냉매 시료, 표준물질, 재생냉매 시료로 분석하여 재생냉매의 순도를 측정한다.

7.3 NCG 분석

- 1) 시료를 분석하기 위해 가스 크로마토그래프에 분리관을 선택하고, 분리관 온도, 운반가스 유량, 검출기 온도 등을 설정한다.
- 2) 바탕신호의 안정성을 확인한다. 이 때 바탕신호가 일정한 방향으로 지속적으로 변화할 경우

분석이 권장되지 않는다.

- 3) 표준가스가 담겨져있는 실린더에 정압기를 체결한다. 정압기를 거쳐 나오는 가스의 배출 압력은 0.5 MPa를 넘지 않도록 한다.
- 4) 정압기를 거친 가스를 유량조절기로 보내, 가스의 유량을 50 mL/min으로 조절한다. 조절된 가스는 시료주입구의 시료 루프에 들어가게 된다.
- 5) 시료 루프를 거쳐서 나오는 시료 배출 라인을 물이 담긴 비커에 넣어 공기방울이 지속적으로 나오는지 확인한다.
- 6) 최소 1~2분 동안 시료의 유량을 유지해준다. 이후 유량조절기를 이용해서 유량을 멈추고, 비커 안의 시료 배출 라인에서 더 이상 공기방울이 나오지 않는 것을 확인 후, 가스 크로마토그래프에서 시료 주입을 진행한다. 이 때, 공기방울이 멈추는 시점과 시료가 주입되는 시점을 최대한 일치시킨다.
- 7) 주입 후 유량을 흘려 비커 내 수분이 시료 루프로 역류되지 않도록 한다.
- 8) 위와 같은 방법으로 표준물질을 3회 이상 반복 측정한다.
- 9) 측정할 냉매 시료의 기체상 부분을 정압기에 연결하여 마찬가지로의 방법으로 3회 이상 반복 측정한다.
- 10) 다시 표준물질을 3회 이상 반복 측정한다.

7.4 분석결과의 정리 (순도분석 및 NCG 분석 공통)

주입된 시료가 운반가스를 통해 이동하다 분리관에서 분리되어 검출기에 도달하게 되면 검출기는 신호를 Chemstation으로 보내게 된다. 이때 얻어진 크로마토그램 기록은 분석일자별로 보관한다.

8. 시험결과의 기록

순도분석과 NCG분석의 측정 성분 및 농도 범위, 그리고 분석 조건 (8.1, 8.2)까지는 다르게 적용되지만 이후 비교분석 방법부터는 동일하게 적용된다.

8.1 순도분석

측정 대상 성분은 냉매의 액체상 부분에 포함된 8종의 냉매이다. 8종의 냉매 농도를 측정하여 주 성분의 농도를 산정하게 되며, 주 성분을 제외한 불순물 냉매를 100에서 감산하여 이를 순도로 표기한다. 이는 식 1에 해당한다.

$$x_{pure}(\%) = 100 - \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{식 1)}$$

8.1.1 측정 성분 및 농도 범위

- 1) 측정 성분: 8종 냉매 (R-11, R-22, R-23, R-32, R-123, R-125, R-134a, R-143a), 주 성분을 제외한 불순물 성분 정량
- 2) 농도 범위: 8종 냉매 표준가스 바탕가스는 헬륨이며 냉매 8종의 각 농도범위는 약 1 000 $\mu\text{mol/mol}$ 수준

8.1.2 분석 조건

- 1) 검출기: TCD
- 2) 검출기 온도: 200 $^{\circ}\text{C}$

- 3) 검출기 기준 유량: 45 mL/min
- 4) 분리관 종류: 충전물질 Porapak QTM, 충전물질의 입도 80/100 mesh, 분리관 안지름 2.0 mm, 분리관 길이 2.7 m.
- 5) 오븐 온도: 55 °C(28 min), 20 °C/min의 속도로 180 °C까지 승온, 10min 유지
- 6) 운반 가스의 종류, 도입 유량: 종류 He, 유량 약 30 mL/min
- 7) 시료 루프의 크기: 1 mL
- 8) 유량조절기상 시료의 유량: 30 mL/min

8.2 NCG 분석

측정 대상 성분은 냉매의 기체상 부분에 포함된 비응축 가스이다. 시험결과의 기록 및 불확도 추정 방법은 다음 항목에서 예시를 통해 설명된다. 표준가스는 바탕가스가 헬륨이며, 분석 대상 시료가스는 바탕가스가 냉매 증기로 이루어져있다.

8.2.1 측정 성분 및 농도 범위

측정 성분은 공기이며, 표준가스의 농도는 질소 약 12 mmol/mol, 산소 3 mmol/mol 수준

8.2.2 분석 조건

- 1) 검출기: TCD
- 2) 검출기 온도: 175 °C
- 3) 검출기 기준 유량: 45 mL/min
- 4) 분리관 종류: 충전물질 Porapak QTM, 충전물질의 입도 80/100 mesh, 분리관 안지름 2.0 mm, 분리관 길이 2.7 m.
- 5) 오븐 온도: 35 °C(7 min), 20 °C/min의 속도로 145 °C까지 승온, 12min 유지
- 6) 운반 가스의 종류, 도입 유량: 종류 He, 유량 약 30 mL/min
- 7) 시료 루프의 크기: 0.25 mL
- 8) 유량조절기상 시료의 유량: 50 mL/min

8.3 비교 분석 방법

한 점 교정법 (1개의 표준물질과 비교분석)

8.4 사용 표준물질

He 바탕가스에 공기 혼합가스

교정용 혼합가스의 예) N₂ (12322 ± 24.6) μmol/mol,

O₂ (3084 ± 6.2) μmol/mol (Air 1.58 cmol/mol)

(k = 2, 상대확장불확도 0.2 %, 95 % 신뢰의 수준)

8.5 분석 선행 조건

측정 농도 범위에서 기기는 직선성을 유지하고 원점을 지나야 한다. GC-TCD는 직선성이 우수하기 때문에 주기적으로 확인할 필요는 없으며 기기가 정상적으로 작동하고 있는지를 확인하고 기록해두면 된다.

8.6 측정된 결과의 예

GC-TCD를 사용하여 동일 조건에서 교정용 혼합가스와 측정 대상 시료를 A, B, A의 순서 (기기

드리프트의 보정)로 시료 부피 0.25 mL (시료 루프의 크기)를 주입하여 측정한 결과의 예는 표 1과 같다. 측정 횟수는 3회 이상 연속 측정하며, 첫 측정값은 다음 데이터들과 비교하여 측정결과 계산에 사용하지 않을 수도 있다.

표 2. 측정 결과

측정 번호	peak-area(CRM)A	peak-area(sample)B	peak-area(CRM)A
1	355.39	362.21	355.41
2	356.31	361.56	355.63
3	355.82	361.75	355.38
4			
평균	355.84	361.84	355.48
측정횟수	6	3	
* 총 평균	355.66		

* 총 평균은 시료가스 주입 전후의 교정용 혼합가스의 측정횟수에 걸쳐 얻은 peak-area의 평균값이다. 경우에 따라서는 시료가스, 교정용 혼합가스, 시료가스 순으로 측정을 하여도 된다.

8.7 농도의 결정

$$C_{sample} = \frac{A_{sample}}{A_{ref.}} \times C_{ref.} = \frac{361.84}{355.66} \times 1.575 = 1.602 \text{ cmol/mol} \quad \text{식 2)}$$

여기서 C_{sample} 은 시료가스의 농도

A_{sample} 은 시료가스의 peak-area 평균값

$A_{ref.}$ 는 표준가스의 peak-area 평균값

$C_{ref.}$ 는 표준가스의 농도가 된다.

8.8 불확도의 계산

8.8.1 불확도 요인의 파악

이 예제에서 고려되어야 할 중요 불확도 요인은 다음과 같다

- 1) 교정용 혼합가스 농도의 불확도
- 2) GC-TCD 측정의 반복성
- 3) GC-TCD 측정의 재현성
- 4) GC-TCD 측정에서의 기기 직선성
- 5) 교정용 혼합가스와 시료가스의 매질(Balance gas)
- 6) 시료가스 및 교정용 혼합가스의 안정성

8.8.2 농도 모델(관계식)의 설정

이 예제에서 모든 불확도 요인을 고려한 농도 관계식은 아래와 같이 설정된다.

$$C_{sample} = \frac{A_{sample}}{A_{ref.}} \times C_{ref.} \times f_{repro} \times f_{matrix} \times (f_{lin}) \times (f_{stab}) \quad \text{식 3)}$$

여기서 f_{repro} 는 분석 재현성

f_{matrix} 는 교정용 혼합가스와 시료용 가스의 매질 차이

f_{lin} 은 기기 직선성

f_{stab} 는 교정용 혼합가스와 시료용 가스의 안정성이 된다.

위의 식에서 f_{lin} 는 기기가 직선성을 가지고 원점을 지나는 분석 선행조건에 의해 무시될 수 있는 인자이며, f_{stab} 는 안정도 실험을 통해 확인되어있으므로 무시됨.

8.8.3 입력량의 값, 표준불확도 및 자유도의 계산

1) A_{sample} , A_{ref} 의 값 결정 및 표준불확도, 자유도(A형 평가)

표 3. A형 평가 입력량의 값, 표준불확도 및 자유도

측정 번호	peak-area(CRM)A	peak-area(sample)B	peak-area(CRM)A
1	357.51*	362.21	355.41
2	355.39	361.56	355.63
3	356.31	361.75	355.38
4	355.82		
평균	355.84	361.84	355.48
측정횟수	6	3	
* 총 평균	355.66		
표준불확도	0.15	0.19	
상대표준불확도 (%)	0.04	0.05	
자유도	5	2	

* 표2의 교정용 혼합가스의 표준불확도는 6회 측정의 표준편차를 측정횟수 6의 제곱근으로 나눈 값이 되고 상대표준불확도(%)는 이 값을 총 평균으로 나눈 값의 백분율이 된다.

2) 교정용 혼합가스의 농도, 표준불확도 및 자유도(B형)

구입한 교정용 혼합가스의 인증서로부터 농도, 표준불확도 및 자유도를 구한다. 본 예제의 경우, 인증 값이 95 % 신뢰의 수준 ($k = 2$)에서 1.575 ± 0.02 cmol/mol을 나타냄으로, 이 때 표준불확도는 0.02 cmol/mol / $2 = 0.01$ cmol/mol, 상대표준불확도는 0.1 %가 되고 이 인증서의 값이 확실하다는 근거 하에 자유도는 ∞ 가 된다.

3) f_{repro} 의 값, 표준불확도 및 자유도

측정에서의 기기 재현성에 대한 정보를 얻기 위하여 구입한 2개의 CRM(또는 1 개의 CRM과 안정성이 확인된 1 개의 시료용 가스)을 사용하여 한 점 교정법으로 하루 이상의 간격으로 4회 이상 분석한다. 만약 실제 시료를 교정용 혼합가스와 비교분석에 의해 하루 이상의 간격으로 여러 번 분석한다면 별도의 재현성 조사에 대한 사전 실험이 수행되지 않고도 기기의 재현성에 대한 검사가 수행되어질 것이다. 재현성 시험은 기기의 교체, 환경조건이 변화한 때에는 다시 측정해야 한다.

본 예제에 사용한 분석 결과는 표 4와 같다.

표 4. 재현성 측정 데이터(예제)

측정 번호	측정 농도
1	1.321
2	1.319
3	1.325
4	1.320
평균	1.321
측정횟수	4
표준 편차	0.0026
표준불확도	0.0013
상대표준불확도 (%)	0.0010
자유도	3

측정 재현성결과로부터 f_{repro} 의 값을 1로 하여 얻을 수 있는 표준불확도는 $0.0013(0.0026/\sqrt{4})$, 상대 표준불확도는 0.0010 %이 되고, 자유도는 3이 된다.

4) f_{matrix} 의 값, 표준불확도 및 자유도 (B형)

매질 차이에 따른 정보를 얻기 위하여 사전 연구자료를 활용할 수 있다. 매질효과를 최소화하기 위해 대기압 인젝션 방법을 사용하더라도 분석농도가 0.45 % 가량 차이날 수 있다는 것을 기존 연구에서 밝혀냈다. 따라서 1.0 % 만큼의 상대표준불확도를 부여할 수 있으며, 해당 연구자료를 신뢰한다는 근거하에 자유도는 ∞ 가 된다.

5) 요인별 입력량, 표준불확도 및 자유도

표 5. 요인별 표준불확도

요인	입력량	표준불확도	상대표준불확도 (%)	자유도
A_{sample}	361.84	0.19	0.05	2
$A_{ref.}$	355.66	0.15	0.04	5
$C_{ref.}$	1.58	0.01	0.1	∞
f_{repro}	1	0.0013	0.001	3
f_{matrix}	1		1.0	∞

8.8.4. 합성표준불확도의 계산

불확도 요인을 포함한 최종 농도 모델 관계식은 다음과 같다.

$$C_{final} = C_{sample} \cdot f_{repro} \cdot f_{matrix} \quad \text{식 4)}$$

$$C_{sample} = \frac{A_{sample}}{A_{ref.}} \times C_{ref.} \quad \text{식 5)}$$

$$[u_c(C_{sample})]^2 = \left[\frac{C_{ref.}}{A_{ref.}} u(A_{sample}) \right]^2 + \left[\frac{A_{sample} C_{ref.}}{(A_{ref.})^2} u(A_{ref.}) \right]^2 + \left[\frac{A_{sample}}{A_{ref.}} u(C_{ref.}) \right]^2 \quad \text{식 6)}$$

$$[u_c(C_{final})]^2 = [f_{repro} \cdot f_{matrix} \cdot u(C_{sample})]^2 + [C_{sample} \cdot f_{matrix} \cdot u(f_{repro})]^2 + [C_{sample} \cdot f_{repro} \cdot u(f_{matrix})]^2 \quad \text{식 7)}$$

식5), 식6)으로부터 입력량 A_{sample} , $A_{ref.}$, $C_{ref.}$, f_{repro} 및 f_{matrix} 의 감도계수는

$$\frac{C_{ref.}}{A_{ref.}}, \frac{A_{sample} C_{ref.}}{(A_{ref.})^2}, \frac{A_{sample}}{A_{ref.}} \text{ 및 } C_{sample} \cdot f_{matrix}, C_{sample} \cdot f_{repro} \text{ 이 된다.}$$

입력량의 상대표준불확도로 식7)을 사용하여 합성표준불확도를 구할 수 있다.

$$\left(\frac{u(C_{final})}{C_{final}} \right)^2 = \left(\frac{u(A_{sample})}{A_{sample}} \right)^2 + \left(\frac{u(A_{ref.})}{A_{ref.}} \right)^2 + \left(\frac{u(C_{ref.})}{C_{ref.}} \right)^2 + \left(\frac{u(f_{repro})}{f_{repro}} \right)^2 + \left(\frac{u(f_{matrix})}{f_{matrix}} \right)^2 \quad \text{식 8)}$$

식 3), 식 7)을 근거로 구한 농도 및 합성표준불확도는 다음과 같다.

- 시료용 가스의 농도: 1.602 cmol/mol
- 합성표준불확도 = 0.02 cmol/mol
- 상대합성표준불확도 = 1.34 %

8.8.5 확장불확도의 계산

확장불확도를 계산하기 위해 유효자유도를 구하고 신뢰의 수준에 따른 포함인자를 구해야 한다.

1) 유효자유도의 도출

Welch-satterthwaite 공식으로부터 유효 자유도는 다음과 같이 구한다.

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(C_{sample})}{\sum_{i=1}^n \frac{[c_i u(x_i)]^4}{\nu_i}} \quad \text{식 9)}$$

위의 식을 따라 계산한 유효자유도는 34890이며, 유효자유도가 10이 넘는 경우 정규분포로 간주할 수 있다.

2) 95 % 신뢰의 수준으로 유효자유도가 10이 넘을 경우 포함인자는 2가 된다.

3) 최종확장불확도의 계산

- 포함인자 $k = 2$
- $U = k \times u_c(C_{final}) = 2 \times 0.022 = 0.044 \text{ cmol/mol}$
- 상대확장불확도 $0.044/1.602 \times 100 = 2.69\%$

8.8.6. 시험 분석결과의 기록

- 냉매중 NCG의 분석 농도 : 1.602 cmol/mol
- 확장불확도, $U = 0.044 \text{ cmol/mol}$ (신뢰의 수준: 약 95 %, $k = 2$)
- NCG / 냉매: 1.602 cmol/mol \pm 0.044 cmol/mol

결과

성분	결과 (cmol/mol)	확장불확도 (cmol/mol)	포함인자, k
NCG	1.602	0.044	2

이 예제에서 입력량 A_{sample} , A_{ref} , C_{ref} , f_{repro} 및 f_{matrix} 의 값, 표준불확도, 감도계수 및 전체 불확도에 미치는 요인들의 기여분에 대한 내용은 다음과 같이 정리된다. 여기서 감도계수는 식 5), 식 6)에서 구할 수 있으며, 불확도에 미치는 기여분은 각 입력항의 표준불확도와 감도계수의 곱으로 나타난다. 시험성적서에 표시하는 불확도는 측정결과로부터 구한 상대확장불확도와 고객이 요구하는 수준의 상대확장불확도 크기를 비교하여 고객이 요구하는 불확도가 크다면, 고객이 요구하는 불확도를 표시한다.

NCG 측정에서의 불확도 요인의 평가

Quantity X_i	Estimate x_i	Evaluation type (A or B)	Distribution	Standard uncertainty $u(x_i)$	Sensitivity coefficient c_i	Contribution $u_i(y)$
A_{sample}	361.84	A	t	0.19	0.0044	0.0008413
$A_{ref.}$	355.66	A	t	0.15	0.0045	0.0006758
$C_{ref.}$	1.575	B	Normal	0.01	1.0174	0.0101738
f_{repro}	1	B	Normal	0.0013	1.6024	0.0020831
f_{matrix}	1	B	Normal	0.01	1.6024	0.0160237

9. 시험성적서 작성

시험성적서에 포함되는 사항은 다음과 같다.

- 인증기관과 인증의뢰기관 이름, 주소, 인증번호
- 인증기품명, 기기 종류, 제작회사 및 형식, 기기 번호
- 인증일자 및 유효기간
- 인증환경(온도, 습도)
- 인증품의 용도 및 인증방법, 주의사항
- 사용된 인증절차 또는 규격 등
- 인증에 사용한 기준기의 소급성 및 사용 기기
- 인증자 및 인증책임자의 이름 및 연락처
- 인증결과 및 불확도
- 기타 사용자의 편의를 위해 인증기관이 필요하다고 인정하는 사항