

GC/FPD에 의한 천연가스 중 황 함유 부취제의 정량

최용욱 · 김종훈 · 최건형* · 신성식*

전주대학교 이공대학 화학과

*한국가스공사 연구개발원

(1994. 8. 5. 접수)

Determination of Sulfur-Containing Odorants in Natural Gas by Gas Chromatography/Flame Photometric Detection

Yong-Wook Choi, Jong-Hun Kim, Kun-Hyung Choe*, and Sung-Sik Shin*

Department of Chemistry, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea

*R&D Training Center, Korea Gas Corporation, Ansan 425-150, Korea

(Received Aug. 5, 1994)

요약 : 천연가스 중의 부취제 농도를 분석하기 위한 기체 크로마토그래피 방법에 대하여 연구하였다. TBM(tertiarybutylmercaptan) 및 THT(tetrahydrothiophene)를 포함한 8종의 부취제를 OV-101 컬럼상에서 거의 완전히 분리하였다. 수소 유속, 공기 유속 및 검출기 온도와 같이 FPD의 응답에 영향을 미치는 몇 가지 상호 관련된 파라미터들의 최적 조건을 구하였다. TBM과 THT의 검정곡선을 투과관 장치를 이용하여 작성하였다.

이러한 분석방법을 천연가스 공급관 내의 혼합 부취제인 TBM과 THT를 정량하는 데 적용하였다. 부취수준과 부취제 농도와의 상관관계를 구하기 위한 냄새 측정기의 유용성에 대하여 알아 보았다.

Abstract : A gas chromatographic method for analyzing the gas odorants concentration in natural gas was studied. Eight odorants involving TBM and THT were completely separated by using OV-101 column. The optimization of several interrelated key parameters affecting the response of FPD such as hydrogen flow rate, air flow rate and detector temperature were accomplished.

A permeation device was used to obtain calibration curves of TBM and THT. This analytical method has applied to measure TBM and THT used as a natural gas odorant blend in natural gas pipeline. In order to elucidate the relationship between odor level and odorant level the feasibility test of fragrance meter was demonstrated.

Key words : Natural gas odorant, Gc / FPD, fragrance meter

1. 서론

천연가스는 청정 에너지원으로서 다른 에너지원과

다르게 사용이 편리하며, 효율이 높고 불순물 등을 함유하지 않으므로 연소시 매연과 같은 공해물질을 배출하지 않는다. 따라서 천연가스의 이용 범위 및 사용량

이 가정용 뿐 아니라 산업용으로도 확대되고 있는 실정이다. 천연가스는 기존 연료 가스에 비하여 발화점 및 안전성이 높지만 누출될 경우 무색, 무취의 물리화학적 특성을 지니므로 안전 사고를 유발할 가능성이 있다. 그러므로 이러한 안전 사고를 미연에 방지하기 위하여 공급되고 있는 천연가스에 부취제(odorant)를 주입, 사용자가 이용하고 있는 천연가스의 누출을 후각으로 감지하여 안전한 동작을 취할 수 있도록 하고 있다.

최초로 가스 중 부취제를 첨가한 나라는 1880년대 독일에서부터 시작되었고, 초기에는 원유 정제과정에서 부산물로 나오는 황화합물을 몇 가지 섞어서 부취제로 사용하였으나 제2차 세계대전 이후 중화학공업이 발달하면서 이러한 부취제가 새로 합성된 물질로 바뀌게 되었다.

오늘날 사용되는 부취제는 화학적 구조에 따라 alkyl mercaptans, alkyl sulfides 및 cyclic sulfides로 구분된다. 이들의 공통된 특징은 모두 황을 포함한다는 것으로서, 각 화합물의 물리화학적 특성을 서로 보완하면서 몇 가지 성분을 혼합하여 사용한다. 혼합 부취제들은 단독으로 사용되었을 때보다 상승작용으로 인하여 더 강한 부취강도를 나타내기도 한다.

부취제 중에서 가장 널리 사용되면서 적은 양으로도 뛰어난 부취강도를 나타내는 것이 TBM(tertiarybutyl mercaptan)이다. 이것은 어는 점(34F)이 높은 이유 때문에 어는 점이 낮은 다른 부취제와 혼합하여 사용된다. 미국에서는 주에 따라 다소 차이는 있으나 TBM을 IPM(isopropyl mercaptan), NPM(normal propyl mercaptan) 및 DMS(dimethyl sulfide) 등과 혼합하여 사용하며, 일본에서는 TBM과 DMS, 프랑스에서는 TBM과 THT, 영국에서는 TBM과 DES 및 EM(ethyl mercaptan), 우리나라에서는 프랑스와 같이 TBM과 THT의 혼합 부취제를 사용하고 있으나 혼합비율이 서로 다르다. 유일하게 이탈리아에서는 THT 단일 부취제를 1969년 이래 전 지역에서 사용하고 있다.

기체 중 황화합물의 농도를 측정하는 방법으로 methyleneblue법¹, hydrogenation법², lead acetate reaction rate법³, calorimetry법⁴, potentiometry법⁵ 및 combustion법⁶ 등이 있는데, 이들은 모두 총 황(total sulfur)의 함량을 측정하는 방법이고, 기체 크로마토그래피로 각각의 황화합물을 분리해 내어 정성 및 정량을 하는 방법도 있다.⁷⁻⁹

기체 크로마토그래피로 황화물을 분석할 때에 사용되는 황선택성 검출기로는 FPD(flame photometric detector)¹⁰⁻¹², ELRD(electrochemical redox detector)¹³, HECD(hall electrolytic conductivity detector)¹⁴ 및 SCD(sulfur chemiluminescence detector)¹⁵ 등이 사용되고 있다. 이 중에서 FPD가 가장 많이 사용되는 검출기이고, ELRD는 천연가스 현장분석용 GC인 Medor의 검출기로 사용되고 있고, 최근 Mitchner는 휴대용 GC의 검출기로서 ELRD를 사용하였다.¹⁶ 1978년 Hall 등에 의해 개발된 HECD는 FPD보다 성능이 더 뛰어난 것으로 알려져 있으며¹⁷, SCD는 수소 불꽃하에서 생성된 SO와 O₃와의 화학발광 현상에 의해 350nm에서 최대 발광을 나타내는 원리에 의한 검출기로 선택성과 감도가 가장 우수하다.¹⁸

현재 한국가스공사 현장용 on-site 부취제 분석기로는 Medor(천연가스 중 부취제만 선택적으로 분석하는 현장분석용 GC의 상품명, 프랑스 제품)가 설치되어 있는데, TBM과 THT의 완전분리가 이루어지지 않은 상태에서 부취제 분석이 이루어지고 있다. 한국가스공사에서는 서울, 경기지역 이외에 영·호남지역으로 천연가스 배관망 공사가 진행중에 있는데, 신배관 및 구배관 내에서 부취제 농도의 감소현상을 파악하고, 수요자 가스내 부취제 농도를 정확히 정량함으로써 현장에서의 천연가스 내 부취제 주입량 및 혼합비율을 결정할 수 있게 된다.

따라서 이 연구에서는 GC/FPD를 이용하여, TBM 및 THT를 완전히 분리하고 FPD로 이들을 검출하기 위한 최적 검출조건을 결정하였으며, 이러한 방법을 천연가스 내 부취제 농도분석에 적용하였다. 또한 부취강도(odor intensity)를 부취제 농도와 관련시켜 보기 위해 냄새측정기(fragrance meter)의 유용성에 대해서 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용된 8종의 부취제 표준시료는 모두 Fluka 제품의 AG 등급을 구입하여 일정량을 메탄올에 녹여 표준용액으로 사용하였다. TBM과 THT의 검정곡선을 작성하기 위해 투과관을 사용하였다. 투과관은 일정한 길이의 테프론관에 TBM과 THT의 부취제 원액을 넣은 후 양끝을 유리봉으로 막은 것으로, 일정 온도($\pm 0.1^\circ\text{C}$)하에서 테프론 기벽으로 스며 나오는 부취제

의 양은 일정하게 된다. 이것을 질소 회석가스로 적당히 회석시켜 원하는 농도의 부취제 표준가스를 동적으로 제조하였다.

2.2. 기기

기체 크로마토그래프는 Varian 3400이고, 검출기로서 FID와 FPD가 부착되어 있으며 기록계는 integrator 4400을 사용하였다. 분리컬럼은 스텐레스 강재질의 공컬럼(6' x 1/8")에 OV-101 충전제를 충전하여 사용하였다. 부취제 표준가스 제조용으로 사용된 투과관 장치는 Thermo Electron Instruments사의 Standard Generator #360이었으며, 정확한 유량측정을 위해 질량 유속계(mass flow meter)가 부착되어 있는 것을 사용하였다. 부취강도 측정용 냄새측정기는 Sogo Pharmaceutical Co.사 제품[센서진동수 10MHz 이하, 센서 크기 18φ×150mm, 본체 크기 205(W)×50(H)×200(D)mm]을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 기체 크로마토그래피에 의한 부취제 분리 및 정량

Mercaptan류 5종(IPM, NPM, NBM, IBM, TBM), sulfide류 2종(DMS, EDS) 및 헤테로 고리 화합물인 THT에 대한 몇 가지 물리화학적 성질을 Table 1에 나타내었고, OV-101 컬럼상에서 온도 프로그래밍 방법으로 이들을 분리하였다. TBM 및 THT에 대한 FPD의 최적 검출조건을 찾기 위한 실험을 수행하였다. Air-1 및 Air-2, 수소의 유속, 검출기 온도를 변화시키면서 TBM 및 THT의 응답곡선을 작성하여 이들의

최대 응답조건을 최적 검출조건으로 결정하였다. 이러한 조건하에서 TBM 및 THT 정량하기 위한 검정곡선을 작성하였다. 투과관으로부터 투과되어 나오는 TBM 및 THT의 양은 투과관실 내에 투과관을 넣기 전후의 무게의 차이를 측정하여 결정하였다. 투과된 부취제 가스가 100mL에서 400mL까지의 질소 회석가스에 의해 회석되어 최종 농도를 나타낸다. 이러한 부취제의 최종 농도 범위는 TBM이 약 2.3에서 9.2ppmv, THT가 1.6에서 6.6ppmv였다.

2.3.2. 배관내 부취제 농도 측정

배관 내의 부취제 농도를 측정하기 위해 부취제를 천연가스 배관 내에 주입하여 평택으로부터 송출시킨 후 일정 시간 경과한 다음 도착 예상 지점인 governor station(G/S, 천연가스 주배관내 압력인 70bar를 40bar로 감압시키는 장치가 설치된 곳)에서 스텐레스 강 재질의 시료 용기에 부취제가 함유된 천연가스를 6bar씩 채취하여 실험실로 운반하여 분석하였다. 부취제 농도 감소현상이 배관마다 서로 다를 것으로 예상되는 평택-목감-합정-일산 및 평택-목감-가좌의 구배관 구간과 평택-평촌-분당의 신배관 구간으로 구분하여 각 배관 내에서 부취제 농도를 측정하였다.

2.3.3. 부취강도(odor intensity) 측정

배관내 부취제 농도(odorant concentration)와 부취강도(odor intensity)와의 상관관계를 알아보기 위해 냄새 측정기를 이용하여 각 부취제들의 주입 농도 변화에 따른 냄새 측정기 신호의 변화를 측정하였다. 이와 같은 실험을 하기 위한 측정장치를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

Conditioner에 부취제 원액을 주입하여 질소 회석

Table 1. Chemical name and physicochemical properties of several odorants used in this study*

Odorants	Chemical name	MW	Sulfur content(%w)	Freezing point(°F)	Specific gravity
1. DMS	dimethylsulfide	62.13	51.6	-145	0.854
2. DES	diethylsulfide	90.19	35.5	-	-
3. IPM	isopropylmercaptan	76.16	42.0	-262	0.816
4. NPM	normalpropylmercaptan	76.16	42.0	-167	0.842
5. TBM	tertiarybutylmercatan	90.19	35.5	34	0.802
6. IBM	isobutylmercaptan	90.19	35.5	-220	0.832
7. NBM	normalbutylmercaptan	90.19	35.5	-	0.844
8. THT	tetrahydrothiophene	88.17	36.4	-141	1.003

*Reference 26

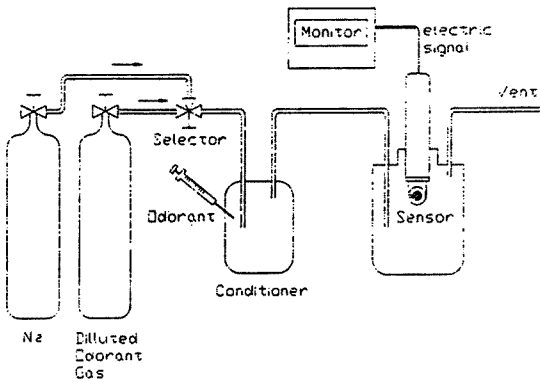


Fig. 1. Experimental design for measuring odor intensity by using fragrance meter.

가스로 냄새측정 용기로 흘려 주거나 직접 센서 용기에 부취제 원액을 주입하여 신호의 변화를 관찰하였다. 측정이 끝나면 질소 회수가스로 기벽과 연결관을 세척하고 다음 실험을 계속하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기체 크로마토그래피에 의한 부취제 분석

천연가스 내의 황의 함량을 구하기 위해서는 여러 가지 방법이 있겠으나 이 연구에서는 불꽃광도검출기(FPD)를 장착한 기체 크로마토그래피에 의한 방법의 최적 분석조건을 구하였고, 표준가스 제조장치로부터 부취제 성분의 검정곡선을 작성하는 조건에 대하여 연구하였다.

GC/FPD를 이용한 황화합물 분석은 황의 농도 범위가 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 에서 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 인 경우 적당한데, 우리나라의 천연가스내 부취제 주입 농도는 약 $15\text{mg}/\text{m}^3$ 인 것으로 알려져 있으므로, 부취제 분석용으로는 적합한 것으로 사료된다.

3.1.1. 혼합 부취제의 분리조건

TBM 및 THT와 함께 현재 세계적으로 가장 많이 쓰이고 있는 몇 가지 부취제를 선정하여 모두 8종의 부취제들에 대한 분리 실험을 온도 프로그래밍 방법으로 수행하였다.

TBM을 비롯한 mercaptan류 5종, sulfide류 2종 및 헤테로 고리 화합물인 THT의 8종에 대한 분리를 OV-101컬럼($6' \times 1/8''$ O.D.)상에서 시도한 결과 Fig. 2와 같은 기체 크로마토그램을 얻을 수 있었다. DMS

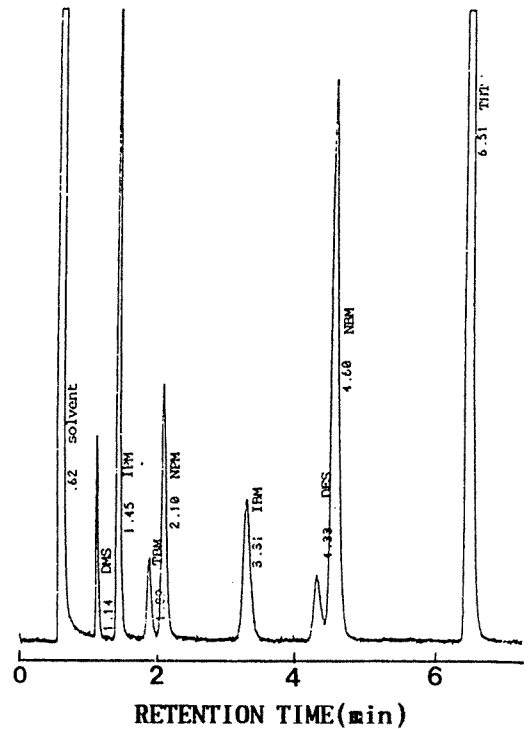


Fig. 2. Gas chromatogram of several sulfur containing odorants.

Conditions: column, OV-101($6' \times 1/8''$); carrier gas, N_2 , $30\text{mL}/\text{min}$; detector, FPD at 150°C ; temperature program, 40°C , 2min , $10^\circ/\text{min}$, 90°C , 1min ; sample $2\mu\text{L}$ injection.

가 가장 먼저 용리되었고, 다음으로 IPM, TBM, NPM 및 IBM 등의 mercaptan류가 용리되었고, DES, THT의 순으로 용리되었다. 이들의 용리되는 경향은 탄소수가 제일 적은 DMS가 먼저 용리되었고, 비교적 극성이 있는 mercaptan류가 다음이고, 마지막으로 극성이 적고 분자량도 큰 THT가 가장 늦게 용리되는 것을 알 수 있다. TBM과 NPM, NBM과 DES의 봉우리의 분리도를 증대시키기 위해 40°C 의 낮은 온도로 분석을 하였고, THT가 너무 늦게 용리되므로 THT의 용리시간을 줄이기 위해 90°C 로 오븐 온도를 상승시켰다. 따라서 8종의 부취제들의 봉우리가 거의 모두 바탕선 분리가 이루어졌고 분리시간도 약 6.5분 이내에 완료되었다.

그러나 TBM과 THT를 분석할 때에는 컬럼 온도를 50°C 에서 시작하여 80°C 까지 $10^\circ/\text{min}$ 의 비율로 승

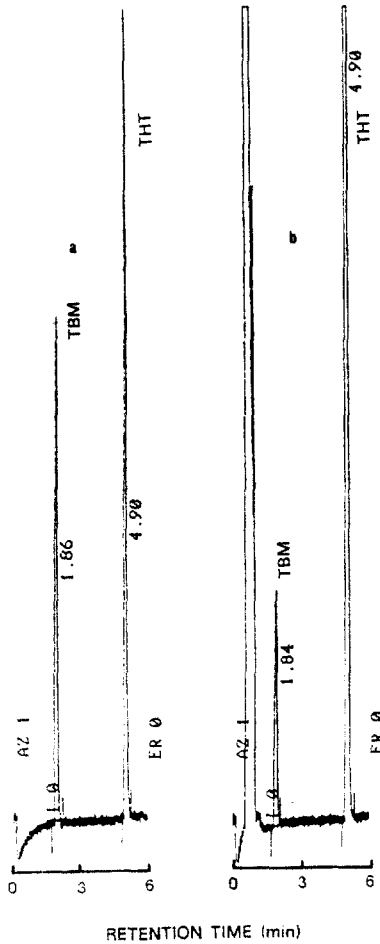


Fig. 3. Gas chromatograms of standard odorants and odorant blend in natural gas pipeline.

Conditions: All the chromatographic conditions are the same as in Fig. 2 except conditions as follows: temperature program, 50°C, 1.5min, 10°C/min, 80°C, 1 min; 5mL sample loop injection.

온시켰을 때 5분 이내에 TBM과 THT가 분리되었다. 이것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 투과관 장치로부터 동적으로 제조되어 나오는 TBM과 THT의 표준가스에 대한 기체 크로마토그램이고, (b)는 천연가스내에 포함된 것의 기체 크로마토그램이다. 이후 모든 실험은 이러한 분리조건하에서 수행하였다.

3.1.2. FPD의 최적 검출 조건

FPD에서 발광 스펙트럼의 방해 요인으로서는 탄화 수소류가 공존할 경우 발생한다. 즉, CH(390nm와

435nm) 및 C₂(475nm와 520nm) 분자에 의한 발광과 CO+O→CO₂가 되면서 여분의 에너지를 광자로 발광함으로써 FPD의 검출기에 크게 감응된다.

실제로 메탄올에 녹인 부취제 시료를 주입하여 측정할 때 용매 봉우리가 크게 나타나는 것과 천연가스내 부취제를 측정할 때 TBM의 앞에 크게 나타나는 봉우리들은 모두 CH 분자의 발광에 기인된 것임을 알 수 있다.

FPD의 검출에 영향을 미치는 인자로는 컬럼 유속, 수소 및 공기의 유속, 황의 농도 및 검출온도 등이 있다. 따라서 이 연구에서는 이중불꽃 버너식의 FPD^{19, 20}에 의한 TBM과 THT의 최적 검출조건을 찾기 위해 컬럼 유속은 30mL/min으로 고정된 상태에서 수소, 공기의 유량 및 검출온도를 변화시키면서 TBM과 THT의 응답을 조사하였다. 시료분해를 위해 공급되는 공기를 Air-1, 황의 광 발광을 위해 공급되는 공기를 Air-2라고 할 때 우선 Air-2와 수소의 유속을 고정시키면서 Air-1의 유속을 40mL/min에서 120mL/min까지 변화시킨 결과 60mL/min 이하의 유속에서는 급격히 응답신호가 감소되었고, 그 이상의 유속에서는 비교적 완만히 감소하였다(Fig. 4).

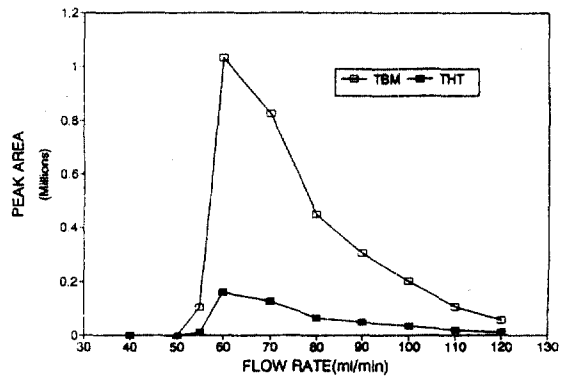


Fig. 4. Effect of Air-1 flow rate on FPD response of TBM and THT.

이것은 Jiang 등이 단일불꽃 버너식 FPD를 이용하여 근육 속에 있는 butyltins을 측정하는 최적 조건을 조사하였을 때 공기의 유속에 따른 FPD의 응답과 유사한 경향을 나타내었고²¹, Andreae 등이 DMS를 대상으로 실험한 결과와도 일치된 경향을 보여 주었다.¹² Air-1의 유속을 60mL/min으로 고정시킨 후 Air-2의

유속을 80mL/min에서 170mL/min까지 변화시킨 결과 150mL/min에서 가장 큰 응답신호를 얻었다 (Fig. 5). 이것은 Fig. 4와 마치 대칭의 거울상 형태를 나타내고 있다. Air-1 및 Air-2의 유속을 각각 60mL/min과 150mL/min으로 고정시키고 수소의 유속을 70mL/min에서 120mL/min까지 변화시킨 결과 100mL/min에서 가장 큰 응답신호를 얻었다 (Fig. 6). 이것은 공기의 유속을 변화시켰을 때의 경향과는 달리 최적 유속보다 낮은 유속에서 완만히 증가하다가 최적 유속이 지나면 급격히 응답신호가 감소하였다. 한편, Air-1, Air-2 및 수소의 유속을 각각 60mL/min, 150mL/min 및 100mL/min으로 고정시킨 후 FPD의 검출 온도를 100℃에서 250℃까지 변화시켰을 때의 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

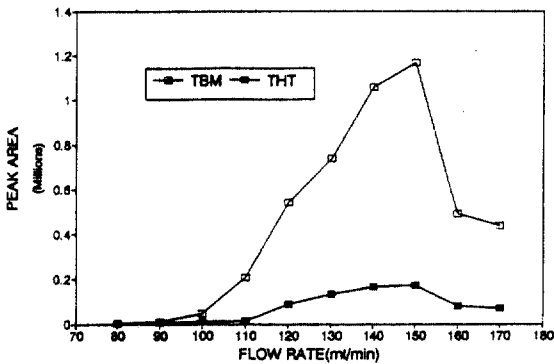


Fig. 5. Effect of Air-2 flow rate on FPD response of TBM and THT.

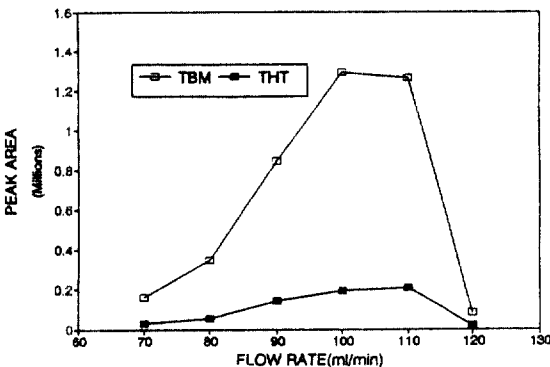


Fig. 6. Effect of H₂ flow rate on FPD response of TBM and THT.

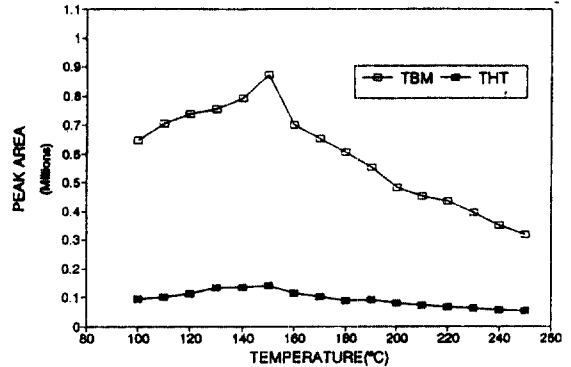


Fig. 7. Effect of detector temperature on FPD response of TBM and THT.

Fig. 7에서 볼 수 있는 것과 같이 150℃에서 가장 큰 응답신호를 나타내었고, 전반적으로 110℃~160℃까지 검출 온도를 유지시켜 주면 큰 차이 없이 검출할 수 있을 것으로 생각된다.

이상의 결과로서 TBM과 THT를 분석하기 위한 최적 조건은 Air-1의 유속 60mL/min, Air-2의 유속 150mL/min, 수소 60mL/min, 그리고 검출온도는 150℃였음을 알 수 있었고, 이후 모든 실험을 이러한 조건하에서 수행하였다.

3.1.3. 검정곡선의 작성

부취제가 가지고 있는 취기의 강약은 각각의 부취제마다 다르고 또한 부취제의 불안정성(용기벽의 흡착 또는 분해, 타 물질과의 반응)으로 인해 미량의 부취제가 포함된 표준가스의 제조는 어렵지 않으나 보관시간 장시간 사용시는 농도 변화 등이 예상된다. 따라서 일반적으로 정적 표준가스 제조법을 쓰는 것은 일정한 농도를 유지하기 위해 반복적으로 사용될 때 또한 동일 분석기를 사용하는 경우 농도 변화에 대한 오차를 무시할 수 있기 때문에 정량이 가능하다. 그러나 미량으로부터 높은 농도, 즉 1ppm~20ppm 이상의 연속교정을 위해서는 동적 표준가스 제조법을 사용함으로써 정확한 부취제 농도 및 부취강도를 수치적으로 나타낼 수 있다.

통상 동적 표준가스 제조법은 대기오염 물질과 같이 매우 불안정한 물질, 즉 H₂, SO₂, CO 등의 교정 및 분석시 사용된다. GC로 부취제의 분석시 요구되는 표준가스는 대개 1ppm에서 20ppm의 범위로 보아 이 농도를 만족시킬 수 있는 소량의 부취제를 희석가스에 혼

합시켜 주는 장치가 필요하다.

투과관 장치는 동적으로 표준가스를 제조하는 장치로서, 이 장치의 기본원리는 순수 액체 또는 기체는 임의 온도에서 일정한 증기압을 가지고 있으므로 어떤 특정 물질을 통과하는 투과율은 일정 온도(약 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 이내)의 정확성만 유지하면 회석가스 유량에 따라 원하는 농도를 얻을 수 있다. 즉, 임의 온도 $T^{\circ}\text{C}$ 에서 투과 증기압에 대한 투과관이 갖는 투과율은 실험에 의해 결정된다. 이와 같은 조건에서 가장 중요한 것은 회석가스 유량을 얼마만큼 정확히 조절하여 통과시키느냐에 농도의 정확도가 달려 있으며, 투과관 장치를 거친 표준가스의 농도는 바로 ppm(v/v) 또는 ppmv로 계산되어진다.²³

이 연구에서는 투과관 장치에 의한 표준가스 제조법에 대하여 실험하였다. 투과관 장치는 유속 조절기 및 질량 유속계, 투과관실, 혼합관 등으로 이루어져 있다. 질량 유속계의 원리는 가스가 흐르는 관에서의 가스 온도(T)가 가해진 열량 및 가스 유량과 가스의 열역학적 성질의 변수로 되는 것을 이용한 것이다. 입력 유체와 출력 유체간의 온도 차이는 가스 유량에 비례하며, 이 온도차이는 0~5V로 변환되어 유량을 지시한다.

부취제 투과관의 투과량은 투과관실에 넣은 단위 시간당 투과관의 무게감량($\mu\text{g}/\text{min}$)을 실측하여 결정하였다. 투과관실의 온도를 70°C ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)로 유지하고 3

시간, 6시간 및 12시간의 무게 감응에 대한 평균값으로 TBM과 THT의 투과율은 각각 $3.42\mu\text{g}/\text{min}$ (± 0.37)과 $2.36\mu\text{g}/\text{min}$ (± 0.31)이었다.

이 연구에서는 유속을 100mL/min에서 400mL/min까지 변화시키면서 TBM 및 THT의 농도 및 응답

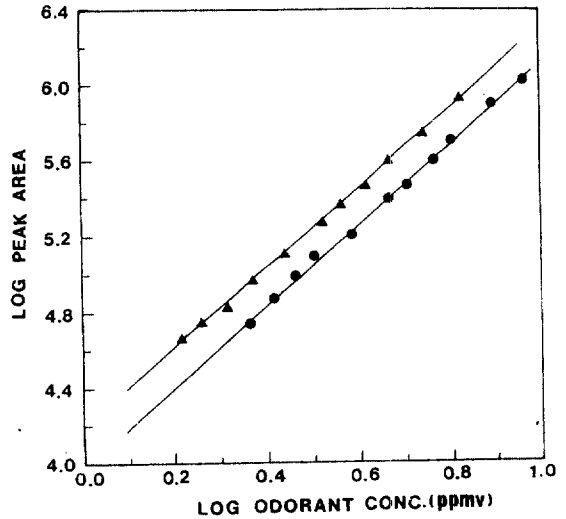


Fig. 8. Calibration curves of TBM and THT by using permeation device.

● TBM: ▲ THT.

Table 2. Variation of concentration and peak area for TBM and THT with diluent gas flow rate

Diluent gas flow rate (mL/min)	TBM		THT	
	conc.(ppmv)	peak area	conc.(ppmv)	peak area
100	9.29	1025905	6.55	752702
120	7.74	712632	5.45	523872
140	6.34	513968	4.68	380896
160	5.80	372554	4.09	276898
180	5.16	289152	3.64	216542
200	4.64	238117	3.27	179425
240	3.87	162425	2.73	124437
280	3.17	122222	2.34	93903
320	2.90	91182	2.05	65754
360	2.58	71943	1.82	56188
400	2.32	55524	1.64	44487
Regression equation	Log(PA)=2.11log(C)+3.97 (r=0.9989)		Log(PA)=2.04log(C)+4.20 (r=0.9995)	

신호의 변화를 알아보았고, 이를 통하여 검정곡선을 작성하였다(Table 2, Fig. 8).

투과관실 내부의 압력은 항상 대기압 이상이 되어서는 안 되므로 기체 크로마토그래프의 밸브식 주입장치로 시료를 주입할 때 뒤쪽으로 걸리는 투과관실 내의 압력을 감소시키기 위해 바이패스 라인을 연결시켜 밸브를 조절하여 주입 압력이 항상 대기압과 거의 일치하도록 하였고, 5mL 시료 고리를 사용하여 주입하였다.

Fig. 8에서 볼 수 있는 것과 같이 TBM 및 THT의 농도 변화에 따른 응답 신호는 log-log 관계에서 직선성을 나타내었다. 이 검정곡선을 이용하여 주배관내 부취제의 농도를 정량하였다.

3.2. 천연가스 배관내 부취제 농도 측정

현재 한국가스공사 인수기지에서는 천연가스 내에 증량비로 3:7인 TBM:THT의 혼합 부취제를 15mg/m³의 양으로 주입하고 있다.

이것을 ppm(v/v) 농도로 환산하기 위해 다음의 식을 이용한다.

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{10^3(\text{ppmv})(\text{molecular weight of odorant})}{24.5} \quad (1)$$

실제 주배관내 압력은 약 70atm이지만 실수요자에 공급된 천연가스 관내의 압력은 약 1.1atm인 것으로 알려져 있으므로, 윗 식은 온도 25℃, 압력은 대기압 상태로 가정하였을 때의 농도환산공식이다. 따라서 혼합 부취제를 m³당 15mg씩 주입하게 될 때 ppmv 농도로 환산하면 4.14ppmv이 된다. 또한 TBM 및 THT의 농도를 ppmv으로 표시하면 각각 1.22ppmv와 2.92ppmv가 된다.

천연가스 공급배관 내의 부취제 농도 감소현상을 알아보기 위해 각 governer station(G/S)에서 채취한 시료를 GC/FPD로 분석하였다. Fig. 9에서 부취제(THT, TBM)의 농도는 거리의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 TBM의 안정성은 타 부취제에 비하여 낮아 부취제 농도감소가 주로 TBM에 기인할 것으로 사료되었으나 실측 실험에서는 THT의 감소 경향이 큰 것으로 나타났다. 이러한 경향은 다른 구간(Fig. 10, Fig. 11)에서도 유사한 경향을 보였다.

부취제는 약 70bar, 10℃ 정도의 천연가스 배관에 액

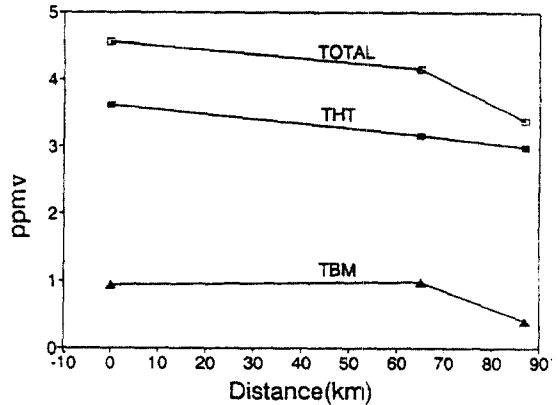


Fig. 9. Odorant level in Pyeong Teak-Pyeong Chon-Pun Dang gas pipeline.

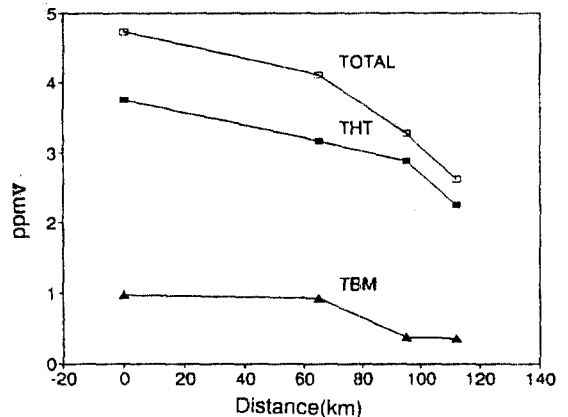


Fig. 10. Odorant level in Pyeong Teak-Mok Gam-Hab Chung-II San gas pipeline.

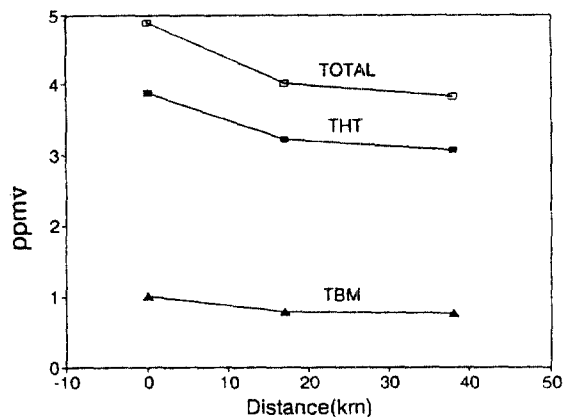
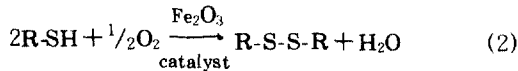


Fig. 11. Odorant level in Pyeong Teak-Mok Gam-Ka Choa gas pipeline.

적식 부취제 주입 설비에 의하여 주입된다. 주입된 부취제(THT, TBM)는 고압, 고속의 천연가스 흐름 내에서 혼합되는데, 천연가스의 주배관(70atm, 20inch)의 경우, Reynolds number는 약 10^4 ($n=7\sim 8$)로서 난류가 되므로 천연가스내 부취제의 혼합은 균일하게 될 것으로 사료된다. G/S에서는 고압의 천연가스 공급압력을 70atm에서 40atm으로 감압시키는데, 팽창과정에서 Joule-Thomson 효과에 의해 온도가 낮아진다. 보통 가스압력 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 감압당 1F씩 온도가 강하하는 것으로 알려져 있다. 따라서 온도가 너무 낮아지지 않도록 G/S에서 주배관을 가열하여 0℃ 이하로 내려가지 않도록 내부의 천연가스 온도를 높인다.

입력강하에 의한 온도하강이 TBM 및 THT의 농도 변화에 크게 영향을 끼치지 않는다고 가정한다면, THT보다 TBM의 농도가 더 크게 감소되리라고 예측한 이유는 AGA report²²에도 나타낸 바와 같이 배관 내면에 산화철이 생성되어 있는 경우, 즉 녹이 슬어 있는 경우에 산화철이 촉매작용을 하여 매우 빠르게 다음과 같은 화학반응에 의하여 mercaptan이 disulfide를 생성한다.



반응 후 생성된 disulfide는 원래의 부취제와 상이한 물성을 나타내며 부취강도가 훨씬 더 감소됨으로써 부취수준을 낮추게 된다. 이러한 화학반응속도에 영향을 미치는 요인으로서 mercaptan 농도, 산소의 분압, 배관내 압력, 유속, 배관 내부 표면적 및 접촉시간 등이 있다. mercaptan 농도, 압력 및 유속의 증가는 위의 반응속도를 증가시켜 주는 반면 배관 내부 표면적 및 접촉시간이 증가하면 반응속도는 감소하는 것으로 알려져 있다.²²

따라서 이 연구에서는 예상외로 THT도 TBM과 다르지 않게 배관거리에 따른 부취제 농도 감소현상이 있는 것으로 밝혀졌다. 이것은 배관 내에서 화학작용에 의한 부취수준의 감소현상 뿐 아니라 배관 내벽에 물리적 흡착에 의한 부취수준의 감소현상도 있다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 Suchomel의 연구에서도 밝힌 바 있다.²³ 또한 신배관의 경우 부취제 농도 감소현상이 크게 문제가 될 것으로 알려져 있으나²³ 본 연구에서는 신배관 및 구배관에서의 부취제 농도

변화에 큰 차이가 없는 것으로 나타났는데, 이에 대한 연구는 앞으로의 더 많은 실험을 통해 밝힐 예정이다.

3.3. 기계적 부취강도의 측정

부취수준(odor level) 측정과 부취제 수준(odorant level) 측정은 그 의미가 다르다. 가스누설 경고취로서 궁극적으로 관리하여야 할 것은 냄새, 즉 부취수준이다. 그러나 부취수준을 측정 관리할 수 있는 객관적인 방법이 없으므로 인간의 후각에 의한 주관적 부취강도 측정과 기계적 부취강도 측정 및 부취제 농도분석을 병행하여 그 상관관계를 확립하여 부취제 농도로서 부취수준을 관리하여야 한다. 특히 부취제의 농도 변화에 따른 부취 특성의 정량화는 매우 중요하며, 이러한 상관관계로부터 인간의 후각, 기계적으로 측정되는 수치와 정량화된 농도의 상호의존성을 밝힐 수 있다.

따라서 본 연구에서는 부취제의 농도 변화에 따른 부취제의 부취 강도 변화를 기계적인 관계로 정량화함으로써 부취 수준과의 관계를 실험하였다. 부취제의 농도 변화에 따른 부취제의 부취강도 변화와 기계적인 관계는 냄새 측정기를 사용하여 측정하였다.

냄새 측정기의 원리는 수정 진동자의 표면을 인간의 후각세포를 모델로 합성한 고분자막으로 피복한 센서 표면에 냄새를 풍기는 물질이 흡착되면 수정 진동자 고유의 진동수가 변하게 된다.²⁴ 흡착된 물질의 양이 많을수록 진동수는 감소하게 되는데, 이 감소량을 물질량으로 나타낼 수 있게 된다. 따라서 인간의 후각으로 직접 감지하기 힘든 시료나 화장품, 농약 및 의약품에서의 냄새강도를 측정하는데 유용하게 사용된다.

냄새 측정기의 유용성 시험을 한국가스공사 인수기지에서 주입하는 부취제의 농도와 근접한 농도 범위에서 실시하였다. 이는 부취제의 주입량을 변화시키면서 부취강도를 측정하였는데, THT, TBM, NBM 및 IPM의 원액을 $1\mu\text{L}$ 에서 $10\mu\text{L}$ 까지 신호의 변화를 적당히 조절하여 미량주사기를 이용하여 각각 주입시켰을 때 시간별, 농도별에 따른 냄새 측정기의 주파수 변화를 살펴보았다. Fig. 12에서 볼 수 있는 바와 같이 주입 후 얼마 안 되어 주파수가 급격히 변하여 시간이 경과함에 따라 일정하게 되는 것을 알 수 있었다. 이것은 주입된 부취제가 자신의 증기압과 확산으로 인해서 센서 용기내에서 급격히 포화되어 센서 표면에 흡착되고, 센서 용기 내부 공기의 부취제 농도와 센서 표면

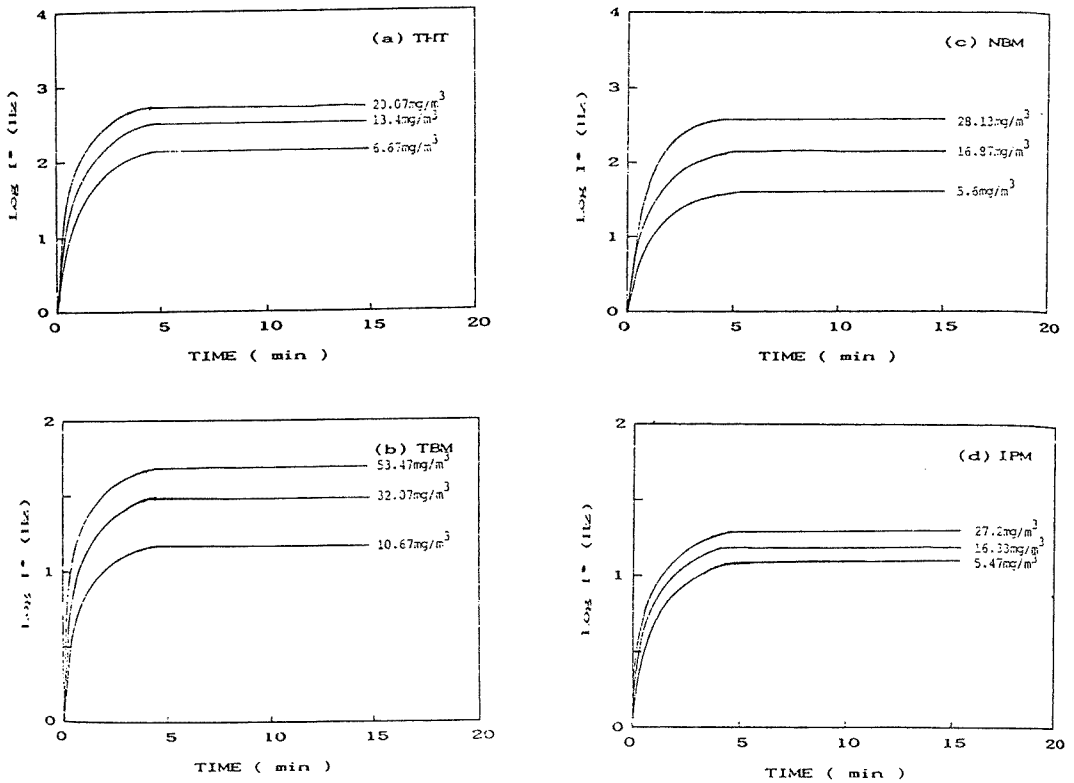


Fig. 12. Variation of several odorants response with the amount of injected odorant by using France meter. (a) THT; (B) TBM; (C) NBM; (D) IPM.

농도가 서로 일치할 때까지 출력신호가 증가하다가 평형상태에 이르게 되면 일정한 값을 나타내는 것으로 사료된다.

부취제 종류 및 농도 변화에 따른 부취 강도의 변화를 Fig. 13에 종합하였다. 주입량을 높여 부취제 농도를 증가시키에 따라 네 가지 부취제의 부취강도가 직선적으로 증가되었다. 단, NBM은 2차원적인 증가 곡선을 나타내었다. 농도 변화에 따른 부취강도의 변화율, 즉 냄새센서(fragrance sensor)의 감도는 $\text{THT} > \text{NBM} > \text{TBM} > \text{IPM}$ 순으로 감소하였다.

이는 참고문헌에서의 상대 취기 강도 비교 실험과 동일하지 않은 경향을 나타내었다. 즉, 동일한 농도에서 인지되는 부취제의 부취강도는 TBM이 THT보다 더 강한 것으로 나타나 있다.²⁵ 또한 농도에 따라 냄새 측정기의 주파수가 변하는 것은 수정 발진자 표면에 코팅된 합성 고분자 물질이 비극성으로서 표면의 활성화

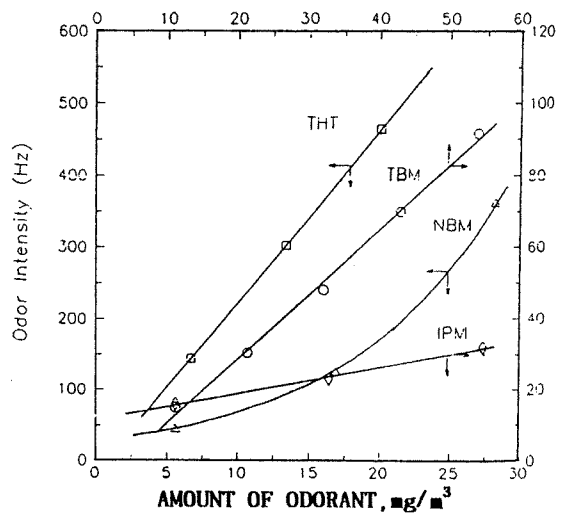


Fig. 13. Calibration curves of several odorants by using Fragrance meter.

점에 흡착되는 정도가 클 때 높은 응답신호를 나타내는 것으로 사료된다. 그러나 부취강도 측정 센서의 표면이 비극성이며 표면의 활성점에 흡착되는 부취제의 흡착 정도가 강하게 되어 탈착(desorption)이 농도 차이에 따라 용이하게 이루어지지 않아 상대적으로 재현성이 낮은 것으로 사료된다. 따라서 연속 사용 및 정량화 실험에 어려운 점이 발견되었다. 또한 TBM과 THT를 비교해 보면 Sniff test 결과 THT보다 TBM의 부취강도가 훨씬 더 큰데도 불구하고 냄새 측정기로는 THT가 더 큰 부취강도로 나타나는 것으로 보아 인간의 후각 메카니즘과는 다소 다른 차이가 있다는 것을 알 수 있었다. 이것을 천연가스 내의 부취제 측정에 적용시켰을 때 천연가스 자체에 대한 바탕신호가 크게 작용함으로써 부취제만의 부취강도를 측정하기는 곤란하였다.

4. 결론

대표적인 8종의 부취제를 OV-101 컬럼상에서 6.5분 이내에 분리하였고, TBM 및 THT가 대상인 경우 같은 컬럼상에서 5분 이내에 분리가 완결되었다. 이러한 분리조건하에서 FPD의 최대 검출조건은 Air-1 및 Air-2의 유속이 각각 60mL/min 및 150mL/min, 수소의 유속이 100mL/min이었고, 검출온도는 150°C였다. TBM 및 THT의 검정곡선은 투과관 장치를 이용하여 구하였고 1~10ppmv 범위내에서 log-log 직선적 검정곡선을 얻을 수 있었다.

3가지 서로 다른 구간의 배관내 부취제 농도를 측정 한 결과 거리에 따라 부취제의 농도가 감소하였으나 단위 거리당 부취제 감소량, 신·구 배관내 부취제 감소량에 대한 상대적 비교 등은 정량적으로 명확히 이루어지지 못하였다. 부취강도와 부취제 농도와의 상관관계를 구하기 위한 냄새 측정기의 유용성에 대해 실험한 결과 부취제 농도가 증가함에 따라 부취강도가 직선적으로 증가하였다. 이것을 천연가스 배관내 부취강도를 측정하기 위해 적용시켰을 때 천연가스 자체에 대한 감응으로 바탕신호가 크게 작용하고, 센서 표면으로부터 황화합물이 완전 탈착되지 않아 연속된 시료를 측정하기에는 곤란하였다.

감사의 글

이 연구는 한국가스공사 연구개발비 지원으로 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. ASTM D 2725-87, Philadelphia, 1988.
2. ASTM D 3031-81, Philadelphia, 1988.
3. ASTM D 4084-82, Philadelphia, 1988.
4. ASTM D 4468-85, Philadelphia, 1988.
5. ISO 6326-3, Geneva, 1989.
6. ISO 6326-5, Geneva, 1989.
7. ISO 6326-4, Geneva, 1989.
8. C. D. Pearson, *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 154(1976).
9. KS M 0029-1987, 한국공업 표준협회, 1987.
10. C. D. Pearson, and W. J. Hines, *Anal. Chem.*, **49**(1), 123(1977).
11. C. Bradley and D. J. Schiller *Anal. Chem.*, **58**, 3017(1986).
12. M. O. Andrae and W. R. Barnard, *Anal. Chem.*, **55**, 608(1983).
13. M. R. Lee, IGT Odorization Symposium, August 1987.
14. F. Caron and J. R. Kramer, *Anal. Chem.*, **61**, 114(1989).
15. R. L. Benner and D. H. Stedman, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1592(1990).
16. R. C. Mitchner, IGT Odorization Symposium, August 1990.
17. B. J. Ehrlich, R. C. Hall, R. J. Anderson and H. G. Cox, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 245(1981).
18. R. L. Benner and D. H. Stedman, *Anal. Chem.*, **61**, 1268(1989).
19. ASTM E 840-81, Philadelphia, 1981.
20. P. L. Patterson, *Anal. Chem.*, **50**(2), 345(1978).
21. G. B. Jiang, P. S. Maxwell, K. W. M. Siu, V. T. Luong and S. S. Berman, *Anal. Chem.*, **63**, 1506(1991).
22. P. M. Sett and E. S. Lipinsky, AGA(American Gas Association), SS-87-2-1, April 1987.
23. F. H. Suchomel, IGT Odorization Symposium, August 1990.
24. Y. Okahata, H. Ebato and K. Taguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1363(1987).
25. F. Sullivan, IGT Odorization Symposium, August 1990.
26. W. J. Fitzgerald, IGT Odorization Symposium, August 1990.