Journal of the Korean Chemical Society
1999, *Vol. 43, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

GC-SCD를 이용한 가스연료 중 황화합물의 정량

都梨珠* · 高在石 · 金浩鎭
SK 주식회사 대덕기술원
(1999. 5. 14 접수)

Determination of Sulfur Compounds in Gaseous Fuel by Gas Chromatography-Sulfur Chemiluminescence Detection

Leejoo DO*, Jae Suk Koh, and Hojin Kim
Daeduk Institute of Technology, SK Corporation, Taejon 305-370, Korea
(Received May 14, 1999)

요 약. 가스연료 중의 부취제 농도를 기체 크로마토그래피법으로 분석하기 위해 황화합물에 대한 선택성, 직선성, 감도가 매우 우수한 황 화학광 검출기(SCD)를 이용하여 측정하였다. 그리고, 기존의 GC-SCD에 의한 황화합물 분석방법과는 달리 황화합물의 흡착으로 인한 반복성 및 재현성 문제를 해결하는 실험방법을 이용하였다. 이러한 방법에 의하여, 액화석유가스에 첨가하고 있는 황화이메틸, *t*-부틸메르캅탄, 황화에틸메틸에 대하여 얻은 검정 곡선은 직선성을 잘 보여주고 있다. 실제 시료 중 위의 세가지 황화합물에 대한 실험결과의 정밀성을 측정한 결과, 4일동안 각3회 반복실험하였을 때 높은 재현성을 보여주었고, 농도의 변동계수(coefficient of variation)가 3% 미만의 값을 나타내었다. 결과적으로, 본 연구에 의한 실험방법은 저유소 및 충전소의 액화석유가스 시료에 첨가된 황 함유 부취제의 농도를 신속, 정확하게 측정하는, 매우 정밀성이 높고 유용한 방법이다.

ABSTRACT. Gas chromatography using sulfur chemiluminescence detection (GC-SCD) which exhibits very good selectivity, linearity, and sensitivity was applied to the analysis of sulfur compounds in gaseous fuel. The experimental method used in this study was to resolve the problems of repeatability and reproducibility by means of the adsorption of sulfur compounds, which is different from the existing analysis method of these compounds by GC-SCD. The calibration curves of the standard gases including dimethyl sulfide, *t*-butyl mercaptan and ethyl methyl sulfide exhibited an excellent linearity. As the result of precision tests for the above three compounds, the high reproducibility for tests showed while repeating three times during four days, respectively. In addition, the coefficient of variation was less than 3%. In consequence, the experimental method of this study is very effective not only with low uncertainty but also with better accuracy, which can quickly determine the concentration of gas odorants in LPG (Liquefied Petroleum Gas) from oil reservoirs and filling stations.

서 론

가스연료인 LPG 혹은 LNG는 보편화된 연료중의 하나이며, 사용자의 안전은 매우 중요하다. 그러므로 사용시 안전사고를 방지하기 위하여 LPG 혹은 LNG의 누출을 감지할 수 있도록 냄새가 나는 황화합물인 알킬메르캅탄 (alkyl mercaptan), 황화알킬 (alkyl sulfide), 티오펜 (thiophene)등의 부취제를 단독으로 혹은 혼합물로 첨가하고 있다.

기체 크로마토그래피 분석에서 황화합물에 대한 선택성 검출기 중 염광 광도 검출기 (FPD)는 저렴하고 좋은 감도를 나타내므로 상용되고 있다. 그러나, 비직선성 반응값, 간섭, 소광 (quenching) 이라는 단점을

지니고 있으므로[1-7] 복합 탄화수소 매트릭스 중 황화합물 정량분석에는 적당하지 않다.

원자 발광 검출기(AED)는 다원소 방법이므로 여러 원소를 동시에 측정가능하며, 상기된 FPD의 단점을 나타내지 않을뿐만 아니라 황화합물에 대하여 직선성 반응값, 1-2 pg/sec라는 낮은 최소 검출력 등을 나타내는 매우 성능이 우수한 검출기이다.[1,4,7] 그러나, 고도로 숙련된 분석기술을 필요로 하고 또 많은 LPG/LNG시료분석을 위하여 일상적으로 사용하기에는 적당하지 않다고 보인다.

황 화학광 검출기(SCD)는 직선성 및 당량적 감응도를 나타내고 선택성과 감도가 매우 우수하다.[1,2,5-8] 그 검출방법은 다음과 같다. 컬럼으로부터 용출된 황화합물이 버너내에서 수소와 공기가 공급되는 가운데 800°C정도의 고온에서 연소되어 일산화황과 다른 화합물로 전환된다. 곧 이렇게 생성된 화합물들은 진공으로 매우 낮은 압력을 나타내는 반응셀로 옮겨져 일산화황이 오존과 반응하여 이산화황으로 전환되고 이때 발생하는 전자파를 광전자 증배관에서 검출하여 황화합물의 존재여부를 확인 검출한다.

실 험

표준가스 및 기기. 정량분석 실험에 사용된 표준가스 DMS (0.99, 5.00, 9.99 ppm), TBM (0.97, 4.80, 11.5 ppm), EMS (0.98, 4.96, 9.98 ppm)는 바탕가스가 질소이고 Scott specialty gases에 주문 구입하여 사용한 인증표준가스이다.

실험에 사용된 가체 크로마토그래프는 휴렛팩커드사 제품 HP GC 5890 Series II Plus이고, 검출기 부분은 Sievers Instruments, Inc.의 350B SCD 및 355 불꽃없는 연소 조립체(flameless combustion assembly)로 구성되었다. 기기의 분석기법 정립이나 데이타 관리는 컴퓨터의 소프트웨어인 HP Chemstation에서 이루어지는데, SCD와 컴퓨터사이의 HP 35900E 연결장치를 통하여 검출기에서 나온 신호가 컴퓨터의 데이타 관리체계에 입력된다.

컬 럼. 분리 컬럼은 30 m×0.32 mm fused silica wall coated open tubular(WCOT) 컬럼으로, 4 μm 필름(100% Dimethylpolysiloxane)의 SPB-1 모세관 컬럼인 Supelco사 제품을 구입하여 사용하였다.

표준가스의 검정. 표준가스 실린더를 흔들어 혼합한 다음, 질소(99.999%)로 purging, 진공상태인 Tedlar gas sampling bag(2 L)에 표준가스를 대기압으로 채운 뒤, SampleLock gas tight 주사기를 이용하여 0.75 mL를 GC에 주입하였다. 세 표준가스 DMS, TBM, EMS 에 대하여 *Table* 1의 GC 분석조건에 따라 실험하였다.

LPG 중 부취제 농도 측정. 시료채취용 실린더에 채취된 LPG시료는 위와 같은 방법으로 준비된 Tedlar gas sampling bag에 소량의 액체상태로 담아 Tedlar bag내에서 완전히 기화된 뒤, 위의 표준가스와 같은 방법으로 실험하였다.

결과 및 고찰

부취제 표준가스의 검정. 부취제를 첨가하기 전의 LPG시료인 무취시료 및 부취제 첨가후의 유취시료에는

Table 1. Experimental Conditions (GC-SCD)

GC Parameters:	
Injection port	Split injection
Injection temperature	200 °C
Column	30 m × 0.32 mm, 4 μm SPB-1
Oven temperature program	10 °C(3 min), 10 °C/min → 180 °C (10 min)
Injection volume	0.75 mL
Carrier gas	He (99.999%), 1.88 mL/min, 30.3 cm/sec
Split ratio	9:1
SCD Parameters:	
Controller pressure	212 torr
Burner temperature	800 °C
H_2 flow rate	10 mL/min
Air flow rate	40 mL/min

Table 2. Retention times

Sulfur Compounds	Retention Time (min)
Hydrogen Sulfide	1.220
Carbonyl Sulfide	1.424
Sulfur Dioxide	1.470
Methyl Mercaptan	2.814
Ethyl Mercaptan	5.116
Dimethyl Sulfide	5.645
Carbon Disulfide	6.064
t-Butyl Mercaptan	7.825
Ethylmethyl Sufide	8.429
Diethyl Sulfide	10.725
Dimethyl Disulfide	11.722

부취제 이외의 다른 황화합물이 미량으로 함유되어 있으므로 위의 *Table* 1의 GC-SCD조건으로 이러한 황화합물을 분리하였다. 즉, 오븐의 온도는 저온 오븐 냉각장치를 이용하여 실온 이하로 낮추어 휘발성이 강한 황화합물을 분리하였고 컬럼의 정지상 필름의 두께가 4 μm로 두꺼운 컬럼이므로 컬럼 bleeding문제를 최소화하기 위해 오븐의 온도를 180 °C까지 10 °C/min으로 상승시켰다. *Table* 2는 확보된 11가지 표준가스를 분리하였을 때 나타난 용리시간의 한 예로 이황화디메틸(DMDS) 까지 12분내에 용출되었다. 휘발성 황화합물 중 황화카르보닐(COS) 및 이산화황의 봉우리는 운반기체 헬륨의 흐름 속도가 1.88 mL/min이고 오븐 온도가 10 °C일때 완전히 분리되지 못하고 오븐 온도를 0 °C이하로 낮추어야 분리된다.

산업계에서 LPG부취제로 첨가하고 있는 DMS, TBM, EMS에 대한 정량분석을 위하여 검정곡선을 작성하였다. *Fig.* 1은 DMS 0.99±0.02, 5.00±0.10, 9.99±0.20 ppm에 대하여 얻은 검정곡선이다. 여기서, ± 다음의 숫자는 확장불확도[9,10,11](expanded uncertainty)로 표준물질인증서에 표기되어 있고, 그 값은 합성표준불확도[9,10,11]에 신뢰수준이 95.46%일 때의 포함인자(coverage factor) k=2를 곱한 값이다. 각 농도의 봉우리 면적에 대한 검정곡선은 *Fig.* 1에 나타낸 회귀방정식과 같은 함수관계의 직선성을 잘 나타내고 있다. 즉, 검정곡선식의 기울기는 7.07×10^{4}이고 절편은 -615이다.

LPG에 들어있는 메르캅탄 부취제를 GC로 분석할 때 loop valve system 및 관류(tubing)에 흡착되는 문제가 존재한다.[1,7,12] 이전에 주입방법으로 loop valve

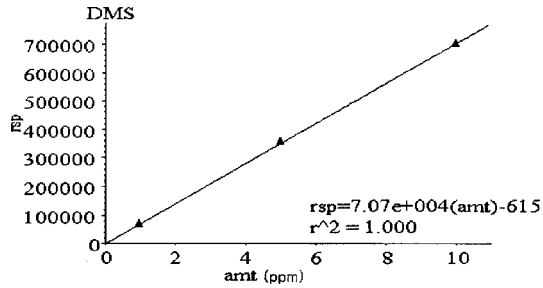

Fig. 1. Calibration curve for dimethyl sulfide. Column and conditions are described in *Table* 1.

시스템을 이용하였을 때, 흡착문제를 해결하기 위하여 높은 농도의 표준가스로 관류 및 loop를 purging 시켜 부동화(passivation)를 시도해보았으나 1 ppm정도의 저농도 표준가스, 특히 TBM에 대해서는 반복성있는 결과를 얻기에 불충분하였고, 표준가스가 GC 주입기 안으로 주입되기 전에 불규칙적인 손실이 많이 발생하여 때로는 봉우리가 나타나지 않기도 하였다. 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위해 1~10 ppm 농도범위의 표준가스를 반응성이 없는 Tedlar gas sampling bag에 담아 gas tight 주사기로 주입한 결과 반복성있는 결과를 얻을 수 있었다. 그리고, 또 다른 해결방법으로는 스테인레스 강 loop valve system 및 시료가 통과하는 관류를 반응성이 적은 fused silica lined 스테인레스 강이나 electroformed 니켈재질로 된 제품으로 바꾸어 금속표면에서의 흡착문제를 최소화할 수 있다.

LPG 중 부취제 농도 측정. LPG시료는 액체상태로 Tedlar bag에 담아 기화시킨 뒤 gas tight 주사기로 GC에 주입하여 실험하였다. *Fig.* 2는 대전지역의 한 충전소에서 채취한 LPG(부탄) 중의 황화합물에 대하여 얻은 크로마토그램의 한 예이다. 마지막 황화합물까지

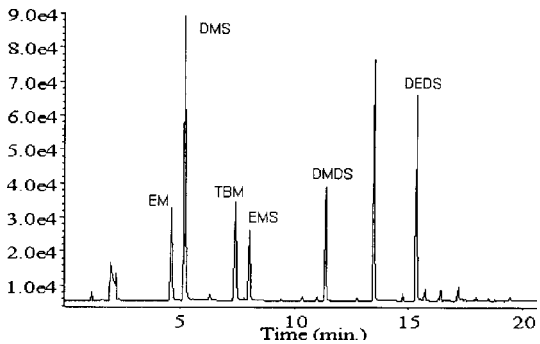

Fig. 2. Typical GC-SCD chromatogram of sulfur compounds. Column and conditions are described in *Table* 1.

Table 3. Comparison of precision and uncertainty in LPG (butane rich) analysis for 4 different days and 4 different Tedlar bags' sampling (ppm wt.)

Tedlar bag	DMS	TBM	EMS
1	6.880±0.174	4.113±0.122	1.977±0.045
2	7.038±0.298	4.200±0.142	2.045±0.075
3	7.036±0.263	4.079±0.186	1.961±0.066
4	6.919±0.157	4.132±0.095	2.026±0.067
평균	6.962±0.182	4.127±0.103	2.000±0.058
변동계수%	1.30	1.19	2.03

*±다음의 숫자는 확장불확도임. (신뢰수준: 95.46%, 포함인자 k=2)

*변동계수 (%) = (표준편차/평균) × 100; 변동계수는 Tedlar bag 1~4의 매트릭스 밀도 보정전의 각 데이타 (raw data)에 대한 평균 및 표준편차로부터 산출되었음.

20분내에 분석이 완료되었다. 동일한 시료를 4일 동안 다른 Tedlar bag에 채취하여 각 3회 반복측정한 결과를 *Table* 3에 나타내었다. 부취제로 첨가한 DMS, TBM, EMS에 대한 정량분석 결과는 각각 6.962±0.182, 4.127±0.103, 2.000±0.058 ppm wt.이다. ± 다음의 숫자는 확장불확도로 신뢰수준이 95.46%일때 (포함인자 k=2) 계산된 값이고, 3%미만의 매우 낮은 불확도를 나타낸다. 불확도란 합리적으로 구한 측정값들의 분산된 상태를 나타내는 변수이다.[9,10,11] 황화합물의 농도 및 확장불확도는 표준가스에 대한 검정곡선식을 작성한 후 두 점 교정법을 이용하여 산출하였다. 그 계산과정을 Tedlar bag 4의 EMS농도 및 확장불확도(2.026±0.067 ppm wt.)를 예로 들어 *Fig.* 3에 나타내었다. 그리고, 측정값의 변동계수(coefficient of variation)는 평균으로 표준편차를 나눈 값에 대한 백분율로 나타내며 위의 각 황화합물에 대하여 1.30, 1.19, 2.03%로 3%미만이다.

GC의 데이타 수집 소프트웨어인 HP Chemstation에서 얻은 정량분석결과는 표준가스 매트릭스(질소)와 시료 매트릭스(주로 C_3~C_4 탄화수소)의 밀도차이를 ASTM D5623-94 (Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection)의 10.1.2. *Sulfur Concentration by External Standardization* Eq. 3을 이용한 다음과 같은 식에 의해 보정하였다.

$Cs = C \times De \div Ds$

Cs: 시료 중 황화합물의 농도

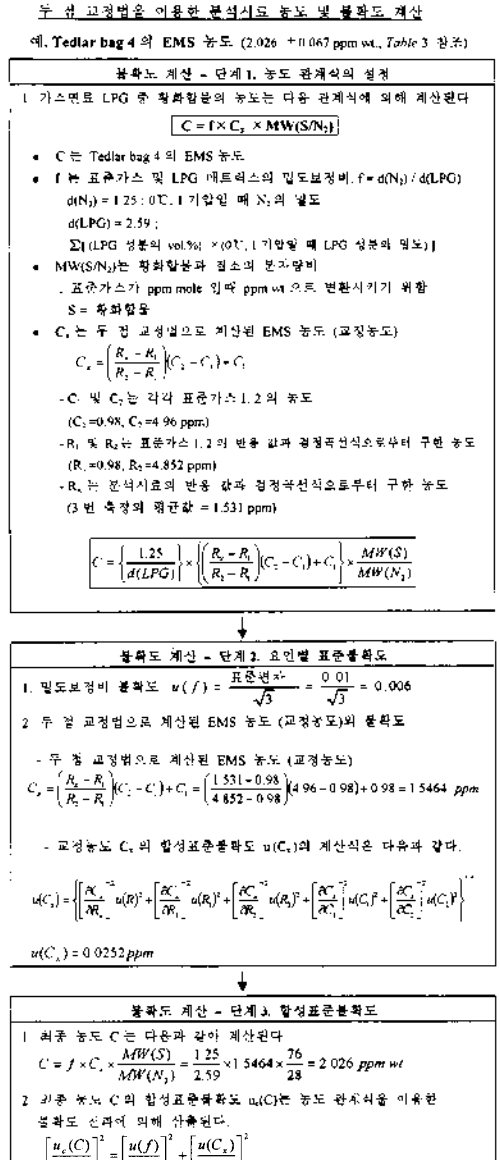

Fig. 3. 검정곡선 작성 후, 두 점 교정법을 이용한 분석시료 농도 및 불확도 산출과정.

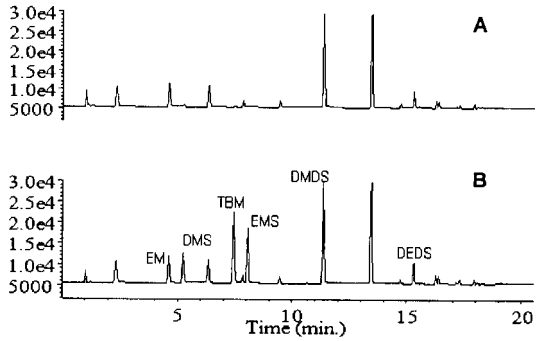

Fig. 4. Comparison of chromatograms before (A) and after (B) the addition of gas odorants in LPG. Column and conditions are described in *Table* 1.

C: Chemstation에서의 정량분석결과(external standard report)

De: 바깥 표준 물질 매트릭스의 밀도

Ds: 시료 매트릭스의 밀도

Fig. 4는 저유소시료로부터 얻은 결과 중의 한 예로 부취제를 첨가하기 전의 LPG(프로판) 무취시료 (A) 및 부취제 첨가 후의 유취시료 (B)에 대하여 얻은 각각의 크로마토그램이다. 무취시료 및 유취시료에 포함되어 있는 부취제의 농도로부터 LPG(프로판) 제품에 주입된 부취제 총함량이 5.469 ppm wt.으로 주입한 양의 부취제가 잘 섞여있음을 확인할 수 있었다. 시료 내에는 DMS, TBM, EMS 이외의 다른 황화합물이 존재하고 있고, 에틸메르캅탄(EM), 이황화디메틸(DMDS), 이황화디에틸(DEDS)등이 대표적이다.

결 론

본 연구결과는 위와 같은 실험방법으로 황화합물 표준가스를 분석했을 때 직선형 검정 곡선을 얻음으로서 SCD가 직선성 반응값을 나타냄을 확인하였고, LPG에 첨가한 DMS, TBM, EMS의 농도를 측정하여 무극성 매트릭스인 LPG에 극성 화합물인 황화합물의 첨가를 확인한 결과를 나타내었다. 결과적으로, 이 방법은 LPG저유소에서 탱크로리에 담아 출하되는 시점부터 소비자에 공급되는 제품에 이르기까지, 가스누출을 조기에 감지하여 소비자의 안전을 도모하기위해 첨가하는 부취제의 농도를 신속하고 정확하게 측정하여 그에 대한 관리를 가능하게 하므로 LPG를 생산 공급하는 곳에서 LPG의 안전 및 품질보증 방법으로 많이 활용될 것으로 사료된다.

인 용 문 헌

1. Shearer, R. L.; Poole, E. B.; Nowaik, I. B. *J. Chromatogr. Sci.* **1993**, *31*, 82.
2. Hutte, R. S.; Johansen, N. G.; Legier, M. F. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1990**, *13*, 421.
3. Chawla, B.; Di Sanzo, F. *J. Chromatogr.* **1992**, *589*, 271.
4. Eckert-Tilotta, S. E.; Hawthorne S. B.; Miller D. J. *J. Chromatogr.* **1992**, *591*, 313.
5. Shearer, R. L. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2192.
6. Benner, R. L.; Stedman, D. H. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1268.
7. Hutte, R. S. *Chromatography in the Petroleum Chemistry*; Adlard, E. R., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 1995; p 201.
8. Shearer, R. L.; O'Neal, D. L.; Rios, R.; Baker, M. D. *J. Chromatogr. Sci.* **1990**, *28*, 24.
9. 한국표준과학연구원 *측정불확도 표현 지침* (KRISS-98-096-SP) 1998.
10. ISBN 92-67-10188-9 *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; International Organization for Standardization: Geneve, Switzerland, 1993.
11. 기술표준원 KOLAS-98-005 *측정불확도 표현 및 평가지침* (국립기술품질원 고시 제 1998-62호) 1998.
12. Rygle, K. J.; Feulmer, G. P.; Scheideman, R. F. *J. Chromatogr. Sci.* **1984**, *22*, 514.