

탄화수소 가스의 저농도 sulfur 측정을 위한 이중 채널 가스 크로마토그래피 시스템

응용 자료

탄화수소 공정

저자

Roger L. Firor and Bruce D. Quimby
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

개요

필름 두께가 두꺼운 DB-1 및 GS-GasPro 컬럼을 사용하여 다양한 탄화수소의 ppb 수준 휘발성 sulfur 화합물 분석을 위한 이중 불꽃 광도 검출기를 장착한 6890N을 설명합니다. 20ppb 이하의 sulfur 화합물을 검출할 수 있는 향상된 성능의 불꽃 광도 검출기를 사용하였습니다. 동일한 하드웨어를 사용하는 arsine 및 phosphine 분석 사례도 살펴보겠습니다.

서론

Sulfur 선택 검출 기능을 갖춘 가스 크로마토그래피는 석유, 석유 화학 및 특수 화학 산업의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있습니다. 보다 엄격한 규제와 까다로운 품질 관리에 대응하여 미래에는 저농도 sulfur 검출에 대한 수요가 증가할 것입니다.

Sulfur 화합물은 탄화수소 전환을 포함한 다양한 촉매 공정에서의 중요한 독성 물질이 될 수 있습니다. 이러한 저농도 독성 물질의 모니터링으로, 수율 향상, 촉매 수명 연장 및 제품 품질 향상에서 상당한 절감 효과를 얻을 수 있습니다. 연료 전지의 미래를 보면, 연료 오염물질은 천연 가스 또는 기타 화석 연료로 작동하는 연료 전지 시스템 및 연료 프로세서의 성능에 악영향을 줄 수 있습니다. 마지막으로 특정 지역의 환경 규제 문제가 지속될 것이므로 연료 불순물을 모니터링할 필요가 있습니다.

많은 가스 크로마토그래피 sulfur 선택 검출기의 공통적인 문제는 탄화 수소 간섭으로 특히, 동시 용리에 의한 것입니다. Ethylene 및 propylene의 불순물 또는 천연 가스의 sulfur 분석과 같이, 탄화수소 간섭이 대부분의 시료에서 이뤄질 경우 이 측정 문제는 매우 심각합니다^[1, 2]. 대부분의 경우, sulfur 화합물의 정확한 측정은 고도로 선택적인 sulfur 검출기로도 어렵거나 불가능합니다. 그러나, 두 개의 매우 다른 분리 컬럼을 장착한 이중 채널 시스템을 사용하여(선택성 면에서) 간섭 문제를 대체로 피할 수 있습니다. 구성은 그림 1과 같습니다. 한 컬럼에 심한 간섭이 있는 sulfur 화합물이 다른 컬럼에서는 간섭에서 분리될 수 있습니다. 주어진 sulfur 화합물이 적어도 하나의 컬럼에서는 분리되도록 함으로써, 시스템은 신뢰할 수 있고 안정적이며 상대적으로 경제적인 불꽃 광도 검출기(FPD)를 검출에 사용할 수 있습니다. 탄화수소를 관심 sulfur 화합물에서 크로마토그래피로 분리할 수 있다면, 향상된 FPD는 20ppb 미만의 sulfur 화합물을 정량할 수 있습니다.

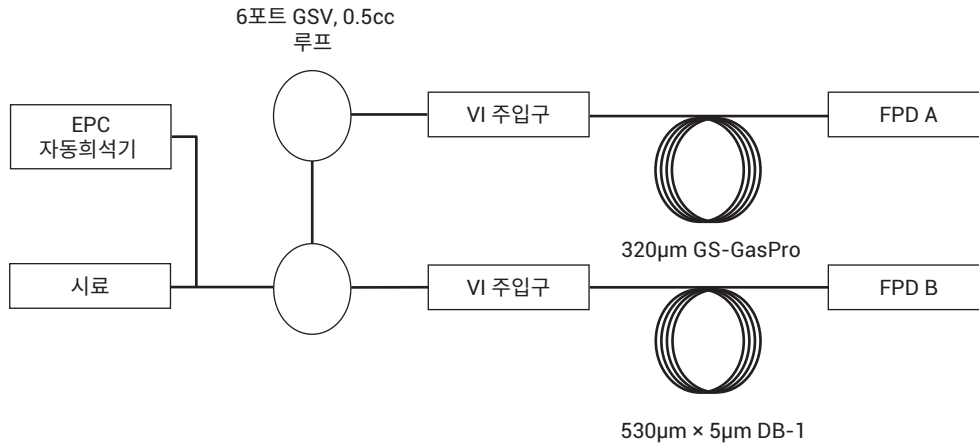


그림 1. Agilent 6890N 시스템 구성. 밸브(직렬 배관)는 Hastelloy C이며 모든 배관은 Silcosteel® 또는 Sulfinert™ 처리했습니다.

실험

적절한 캐필러리 컬럼의 선택은 특정 분석 문제 해결에 종종 핵심이 되며, 이는 특히 이 시스템에서 해당됩니다. 표 1에 기술된 대로 4개의 컬럼이 사용됩니다(주어진 분석에 대해 2개).

표 1. 응용 별 권장 컬럼 조합

응용	컬럼 세트
천연 가스, 연료 전지 가스	60m × 530µm × 5.0µm DB-1 30m × 320µm GS-GasPro
Ethylene, propylene, C4 스트림	105m × 530µm × 5.0µm DB-1 60m × 320µm GS-GasPro

권장 GC 오븐 프로그램은 천연 가스, 연료 전지 가스 및 ethylene의 경우 25°C/분으로 40°C(5분)~290°C(5분), propylene의 경우는 20°C/분으로 35°C(7분)~290°C(5분)입니다. 다소 낮은 검출 한계는 다음과 같은 극저온 오븐 프로그램으로 propylene 스트림의 sulfur에 대해 실현할 수 있습니다: 20°C/분으로 -35°C(7분)~290°C(5분) GC 분석법에서 설정한 분할비는 0.5:1에서 2:1까지 다양합니다.

각 밸브는 특수한 비활성(Silcosteel 처리) 휘발성 물질 인터페이스와 연결되어 낮은 분할 비에서 캐필러리 컬럼으로의 정확한 시료 도입을 가능하게 합니다. 유기 sulfur

화합물(특히 H₂S)은 금속 표면에 흡착하는 경향이 있어, 크로마토그래피시료 도입 시스템의 선택 및 구성에 각별히 주의해야 합니다. 시료 루프, 튜브 및 주입구는 비활성을 위해 Sulfinert 또는 Silcosteel 처리되었습니다.

공장 조정을 거친 향상된 감도의 FPD를 각 채널에 사용하였습니다. FPD는 기체 시료의 극미량 sulfur 가스, arsine 및 phosphine 분석에 최적화되었습니다. 적절한 가스 유량 설정은 표 2를 참조하십시오. 이 검출기는 표준 검출기보다 약 4배 더 우수한 검출 한계를 제공합니다. 표준 검량 혼합물을 사용하여 표준 및 조정된 FPD를 비교하는 감도 이점은 그림 2에서 확인할 수 있습니다. 선형 데이터와 60m DB-1 컬럼을 사용하여 methyl mercaptan에 대해 계산한 최소 검출 농도(MDL)는 15ppb보다 우수합니다.

표 2. FPD 가스 유속 설정

분석	가스	유속 (mL/분)
Sulfur	공기	60
	Hydrogen	50
	보충 가스	58
Arsine	공기	150
	Hydrogen	50
	보충 가스	100
Phosphine	공기	110
	Hydrogen	150
	보충 가스	58

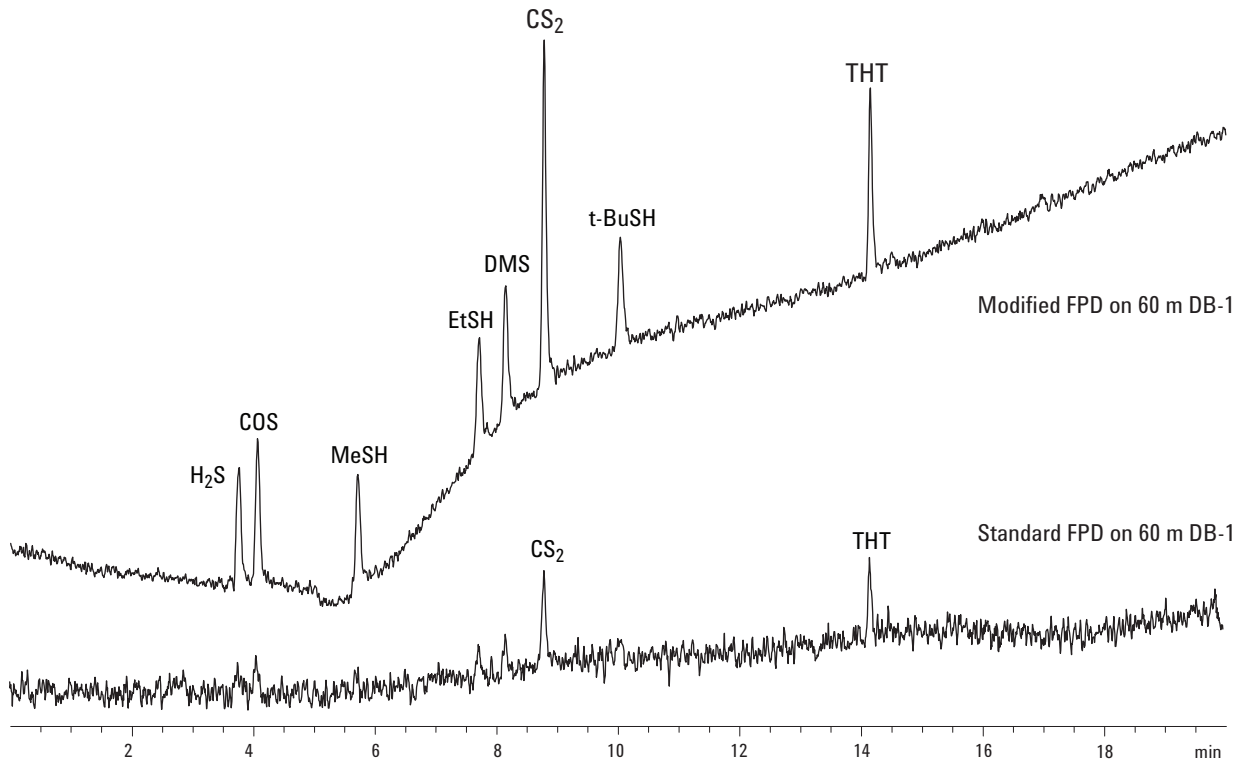


그림 2. 표준 및 향상된 FPD의 감도 비교. 농도는 헬륨에서의 성분 당 33ppb(v/v)입니다.

주입구 또는 검출기 가열을 위해 6890N GC의 모든 가열 영역을 사용하므로, 6 포트 시료 밸브는 가열하지 않습니다. 이것은 이 작업에서 연구한 경질 기체 스트림에는 문제가 되지 않습니다. 그러나 원하는 경우, 밸브는 보조 독립형 온도 컨트롤러(Agilent 모델 19265B)로 가열할 수 있습니다. 이 시스템은 C₆ 이하의 고농도 탄화수소를 포함한 기체 시료용으로만 설계되었습니다.

토론

채널 1은 C₂ 및 C₃ 탄화수소에서 COS를 분리하는 고유한 결합의 PLOT 기술을 사용한 GC-GasPro 컬럼을 사용하여 극미량 수준의 측정을 가능하게 합니다. 그러나, H₂S와

C₃는 동시에 용리됩니다. 채널 2는 C₂ 및 C₃에서 H₂S를 잘 분리하는 필름 두께가 두꺼운 DB-1 컬럼을 사용하여, 저농도 sulfur 불순물의 측정을 가능하게 합니다. COS와 C₃는 이 컬럼에서 동시 용리됩니다. 요약하면, GS-GasPro와 필름 두께가 두꺼운 DB-1의 고유한 분리 능력을 이용하는 이중 컬럼 접근법으로 시료에 존재하는 경질 탄화수소의 농도와 상관없이 COS 및 H₂S의 ppb 수준, 단일 크로마토그래피 분석을 수행할 수 있습니다. 두 컬럼의 용리 순서 차이는 그림 3과 같습니다.

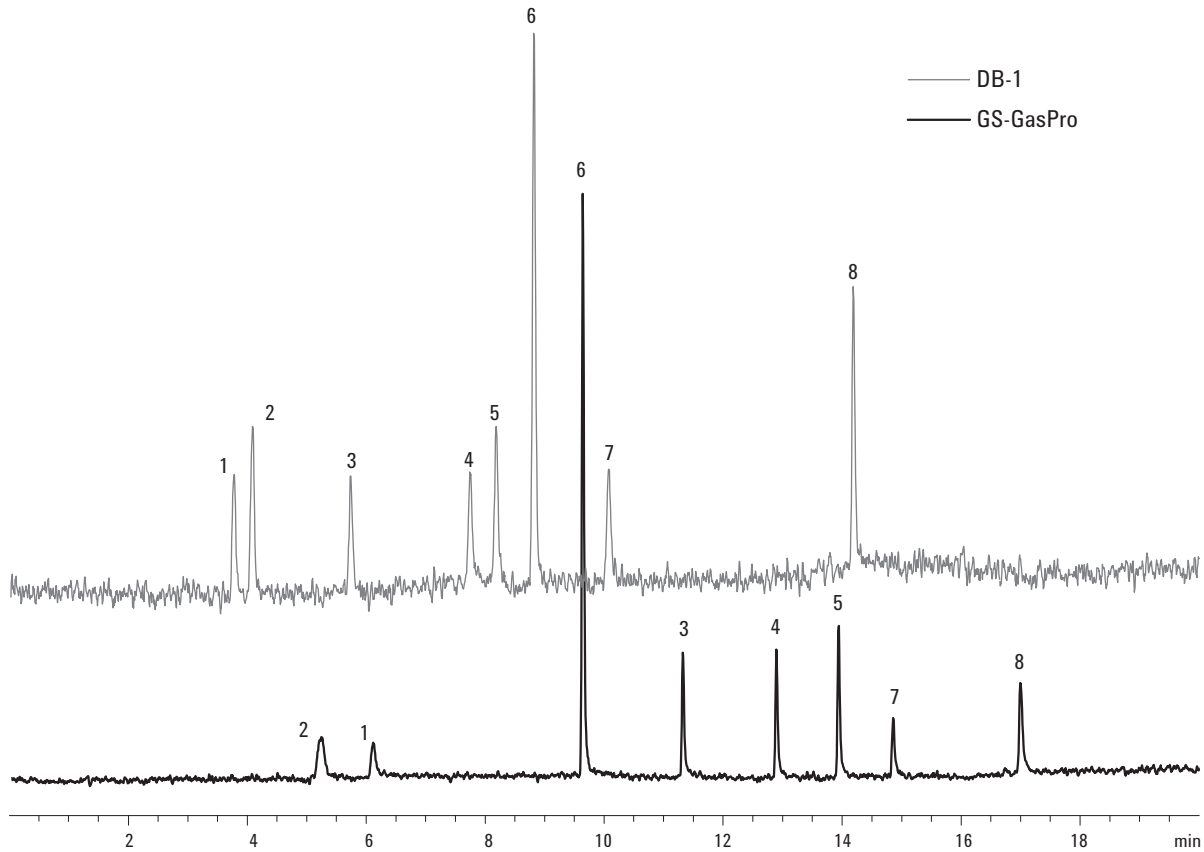


그림 3. 이중 컬럼의 이점. 헬륨에서의 성분 당 sulfur 혼합물 90ppb. 1. H₂S, 2. COS, 3. MeSH, 4. EtSH, 5. DMS, 6. CS₂, 7. t-BuSH, 8. THT

경질 sulfur 화합물 및 탄화수소 사이의 기타 잠재적인 간섭 또는 동시 용리는 이 접근법으로 피할 수 있습니다. 한 컬럼에서의 동시 용리 쌍이 다른 컬럼에서는 분리될 수 있습니다. 분할비는 보고한 검출 한계의 실현을 위해, 응용에 따라 0.5:1~2:1로 설정하였습니다.

Sulfur 검량 혼합물은 각각 5ppm의 다음 성분으로 구성됩니다: Hydrogen sulfide (H₂S), carbonyl sulfide (COS), methyl mercaptan (MeSH), ethyl mercaptan (EtSH), dimethyl sulfide, carbonyl sulfide (DMS), t-butyl mercaptan (t-BuSH), 및 tetrahydrothiophene (THT). 헬륨의 혼합물은 DCG Partnership, Pearland, TX.에서 구매했습니다. 이 화합물은 기체 연료 또는 석유 화학 공급 원료에서 발생하는 가장 일반적인 경질 sulfur의 대표 성분입니다.

GS-GasPro 컬럼에서 H₂S는 흡착될 수 있습니다. 여기에서 설명하는 검량 혼합물과 같은 저농도 ppm sulfur 스트림을 이용하여 시스템을 몇 차례 프라이밍(priming)함으로써 흡착으로 인한 감도 손실을 상당히 제거할 수 있습니다.

다. 이 프라이밍은 일반적으로 컬럼의 활성 영역이 초기 분석 동안 시료에 존재하는 대부분의 sulfur을 흡착할 수 있는 저농도 ppb 분석에서만 필요합니다.

사용 시점 및 시간에 동적 조합을 사용하여 헬륨 또는 천연 가스, propane, 액화 석유 가스(LPG), propylene 및 정제 gas와 같은 기타 매질의 sulfur 표준물질 기체 혼합물을 제조했습니다. 6890N GC의 Aux EPC 모듈을 사용하여 희석(매질) 가스를 sulfur 검량 표준물질과 혼합했습니다. 저농도 ppb에서 ppm 수준의 정확한 농도는 GC의 가스 샘플링 밸브 이전, Tee 피팅에서 혼합될 때 두 개의 스트림 유속을 알면 쉽게 제조할 수 있습니다. 이 시스템과 사용한 하드웨어는 앞에서 자세히 설명하였습니다^[3].

연료 전지 가스, 천연 가스 및 propylene의 sulfur

그림 4는 각 성분을 45ppb(v/v)로 연료 전지 혼합물로 희석한 8가지 성분 sulfur 표준물질의 크로마토그램입니다. 연료 전지 혼합물은 hydrogen 50%, carbon dioxide

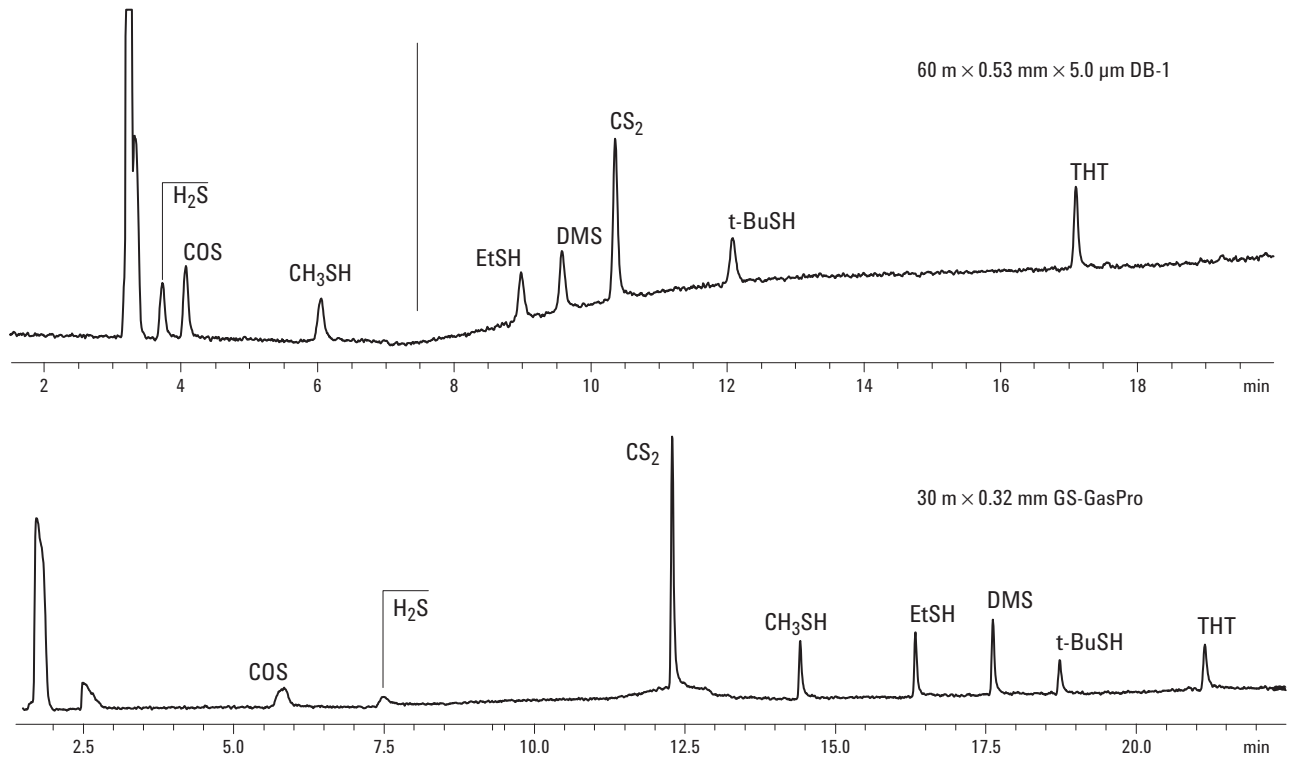


그림 4. 8가지 sulfur 화합물 각각 45ppb(v/v)을 포함한 연료 전지 혼합물의 동시 이중 컬럼 분석. 분할비는 0.5:1입니다.

10%, methane 5%로 구성됩니다. 이 혼합물은 연료 전지로 공급하는 데 사용하는 천연 가스 개질기의 출력 스트림을 시뮬레이션하는 데 종종 사용됩니다. 다량의 탄화수소(methane)가 두 컬럼의 모든 sulfur 보다 먼저 용리하므로 이 매질은 더 쉬운 매질 중에 하나입니다. DB-1과 비교하여 GS-GasPro 컬럼에서의 sulfur 용리 순서는 크게 다릅니다(그림 3 참조). 모든 8개 화합물은 45ppb에서 확실하게 검출 가능합니다.

천연 가스는 여러 탄화수소가 고농도이기 때문에 훨씬 더 까다로운 매질입니다. 이러한 간섭은 sulfur 화합물의 머무름 시간 범위로 확장됩니다.

그림 5는 각 성분을 45ppb(v/v)로 sulfur이 없는 천연 가스로 희석한 8가지 성분 sulfur 표준물질의 크로마토그램입니다. 이 크로마토그램에는 8가지 sulfur 화합물보다 많은 피크가 뚜렷하게 확인됩니다. 추가 피크는 천연 가스의 많은 탄화수소에 대한 간섭 감응입니다.

DB-1 크로마토그램에서 H₂S는 뚜렷하게 나타나지만, COS는 큰 C₃ 피크와 심하게 중첩되어 손실됩니다. Ethyl mercaptan 또한 n-pentane과 중첩됩니다. 그러나 GS-GasPro 컬럼에서는 H₂S만 간섭에 의해 가려집니다. COS와 EtSH는 간섭이 없습니다. 이중 컬럼 접근법으로 모든 8개 화합물을 45ppb까지 측정할 수 있습니다.

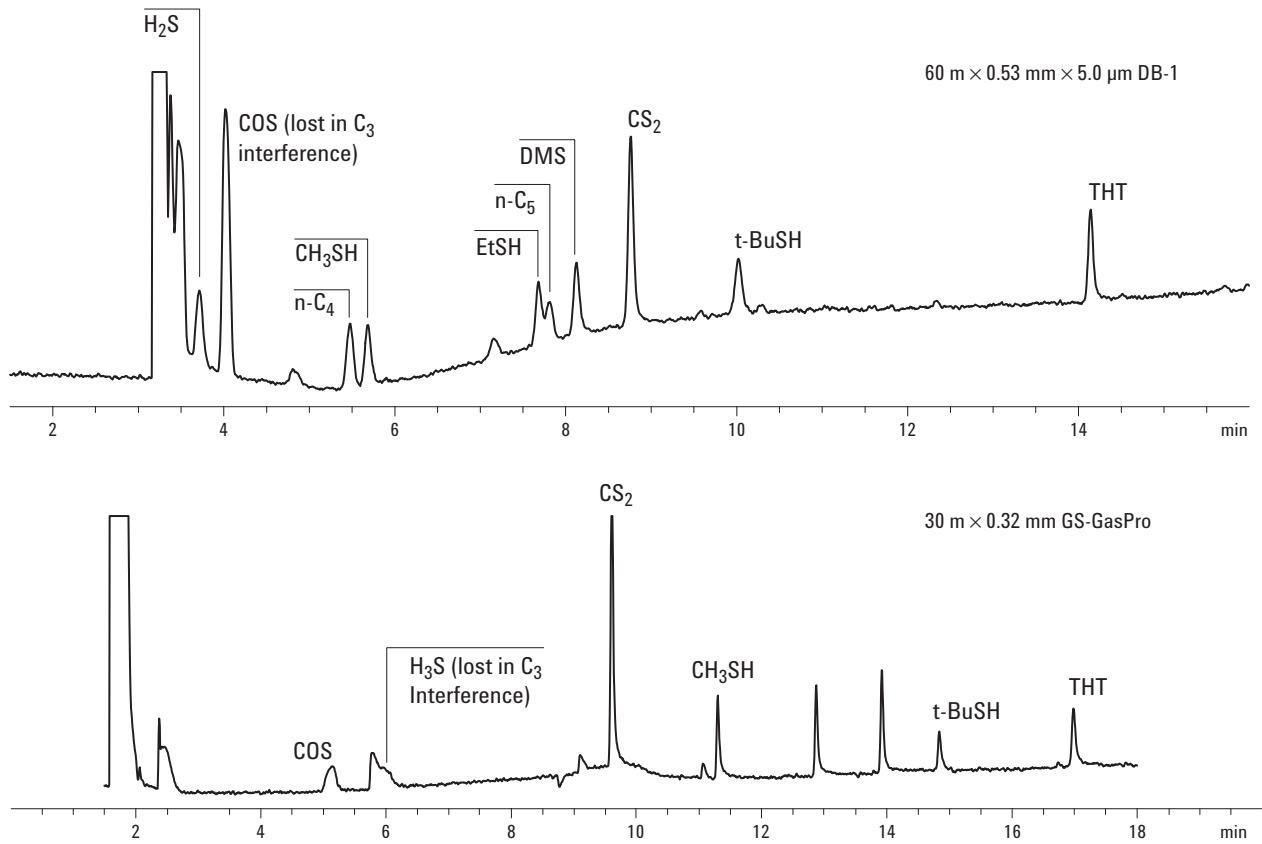


그림 5. 8가지 sulfur 화합물 각각 45ppb(v/v)을 포함한 천연 가스 혼합물. 분할비는 0.5:1입니다.

Propylene 모노머는 또 다른 흥미로운 과제를 제공합니다. 거대한 C₃ 피크는 위에서 사용한 두 컬럼 모두에서 H₂S 및 COS 모두를 간섭합니다. 이 문제를 해결하기 위해 보다 긴 버전의 동일한 컬럼을 사용했습니다(표 1). 또한, 오븐 온도와 분할비를 C₃로부터 H₂S 및 COS의 분리능 향상을 위해 수정했습니다(2쪽 실험 참조).

그림 6은 각 성분을 45ppb(v/v)로 폴리머 등급 propylene으로 희석한 8가지 성분 sulfur 표준물질의 크로마토그램입니다. 보다 긴 DB-1 및 GS-GasPro 컬럼과 더 낮은 오븐 온도와 더 높은 분할비를 사용하여, H₂S 및 COS는 다소 낮은 검출 한계로 측정할 수 있습니다.

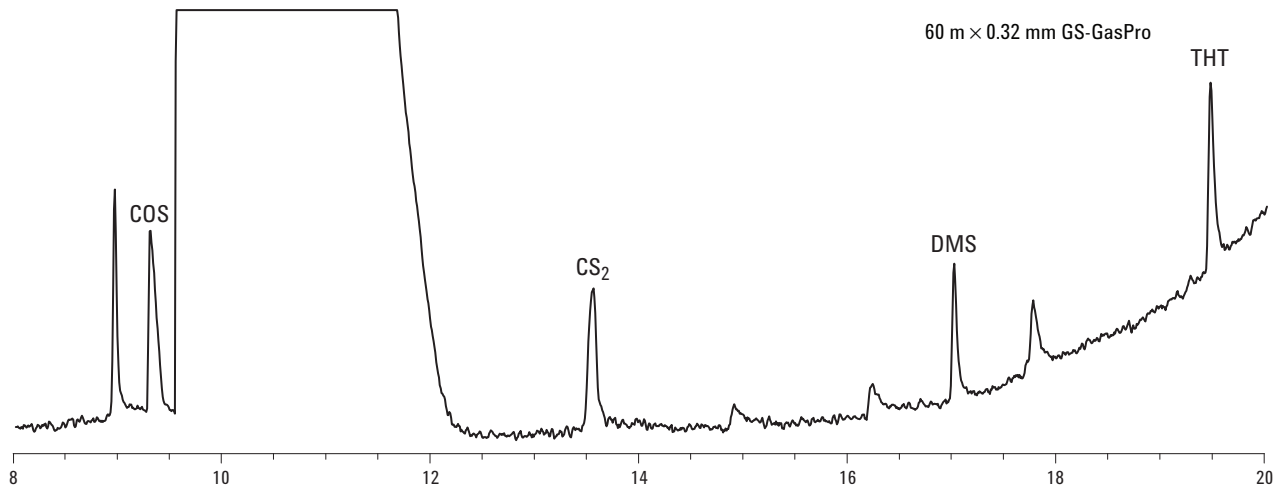
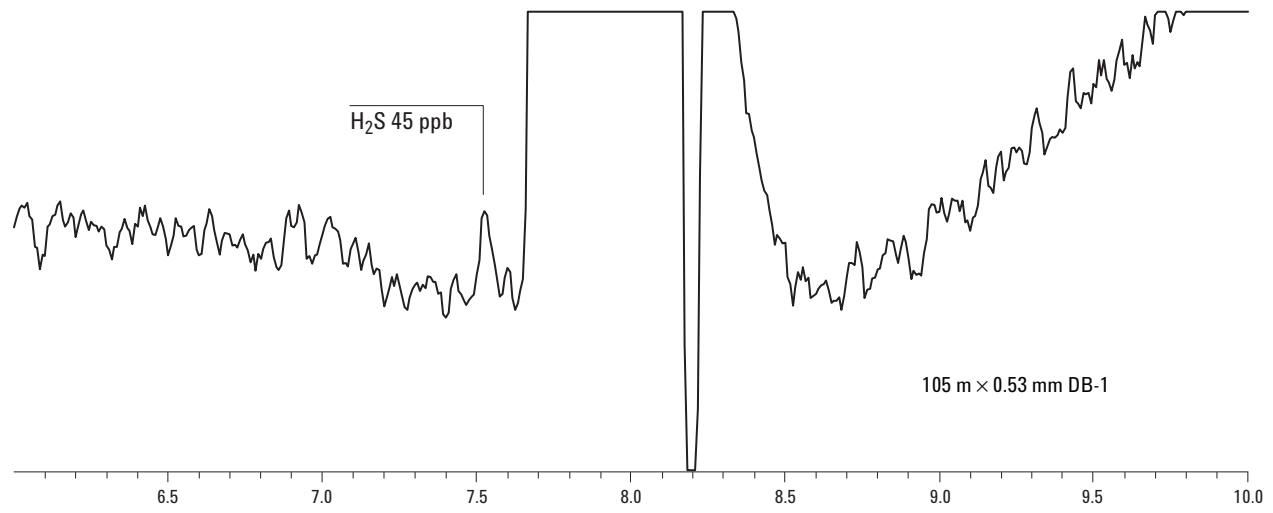


그림 6. 8가지 sulfur 화합물 각각 45ppb(v/v)을 포함한 폴리머 등급 propylene 혼합물. 분할비는 2:1입니다.
 상단 크로마토그램: 105m × 530μm DB-1에서는 H₂S만 나타남, 하단: 60m GS-GasPro

극저온 오븐 온도를 평가하여, H₂S 및 COS의 분리가 보다 감도 높은 0.5:1 분할비를 사용할 수 있도록 충분히 개선될 수 있는지를 확인했습니다. 시험한 오븐 프로그램은 다음과 같습니다: -35°C에서 7분, 20°C/분으로 300 °C까지, 5분 유지. 분리는 0.5:1 분할비로 DB-1 컬럼에서 H₂S의 분석이 가능할 만큼 충분히 개선되었지만, COS는 GS-GasPro에서 C₃에 의해 여전히 가려졌습니다. H₂S와 propylene 간의 향상된 분리를 보여주는 DB-1 크로마토그램은 그림 7과 같습니다.

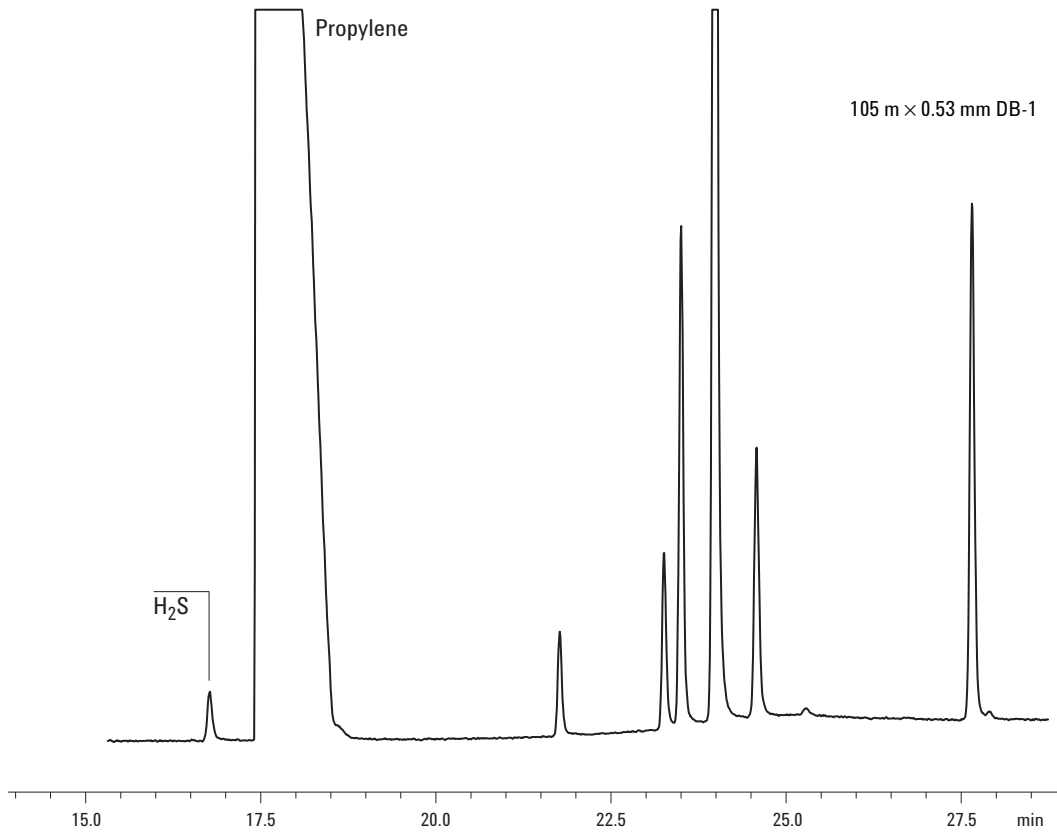


그림 7. 극저온 오븐 온도에서 0.5:1 분할비로 propylene의 H₂S(400ppb) 분석

동일 시스템의 phosphine과 arsine

조정한 FPD의 한 가지 흥미로운 특징은 사용 필터가 phosphine과 arsine의 배출물도 통과한다는 것입니다. 이것은 동일한 검출기를 폴리머 등급의 ethylene 및 propylene에서 arsine과 phosphine의 측정에 사용할 수 있음을 의미합니다. 각 원소에 최적인 흐름으로 검출기 가스를 변경한 다음, 시료를 재분석하기만 하면 됩니다. 6890N 검출기 유속은 EPC로 제어되므로 이러한 재분석을 자동화할 수 있습니다.

그림 8은 각 성분을 36ppb(v/v)로 폴리머 등급 propylene으로 희석한 arsine 및 phosphine 표준물질(DCG Partnership)의 크로마토그램입니다. 이것은 FPD 검출기 유속은 phosphorus 검출을 위해 나열된 유속으로 설정하고, 분할비를 0.5:1로 다시 설정한다는 것을 제외하고 그림 6과 동일한 크로마토그래피 조건으로 실행합니다. 이러한 조건에서 helium의 phosphine에 대한 검출 한계는 5ppb 미만입니다. 검출기 유속은 arsine 검출을 위해 나열된 유속으로 설정하였다면, arsine의 검출 한계는 helium에서 측정하였을 때 약 60ppb입니다. 이 시스템은 가스 분석에 매우 적합하지만 sulfur, phosphine 및 arsine의 선택성이 없어 농약 분석에는 사실상 적용할 수 없습니다.

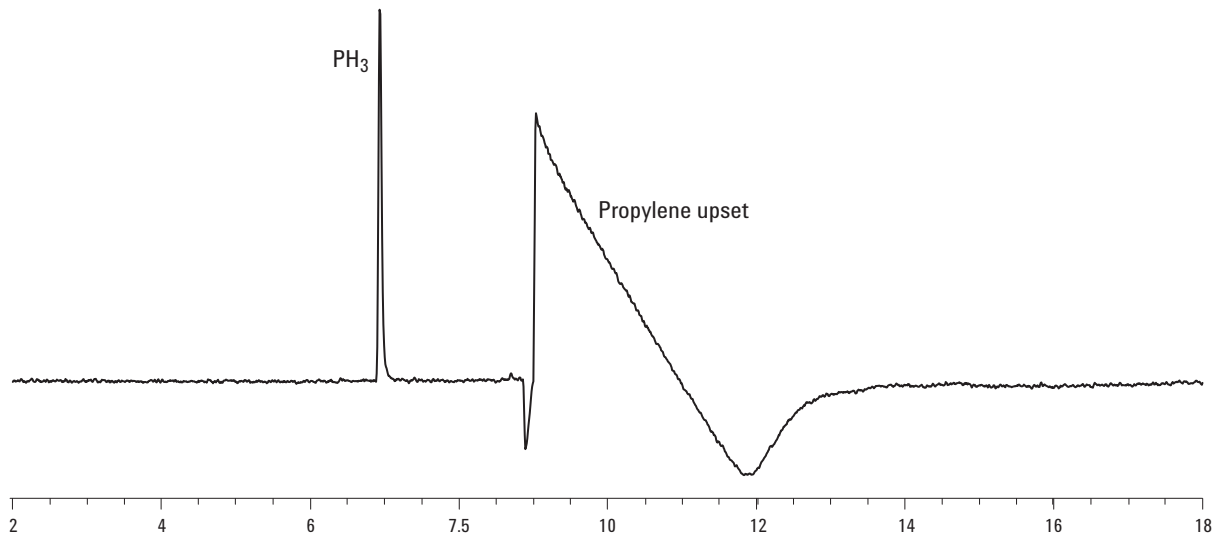


그림 8. 각각 36ppb(v/v)의 arsine 및 phosphine을 포함한 폴리머 등급 propylene 혼합물. 분할비는 0.5:1입니다. 보다 긴 105m DB-1 컬럼을 사용했습니다.

Propylene의 arsine 검출 예시는 그림 9과 같습니다.

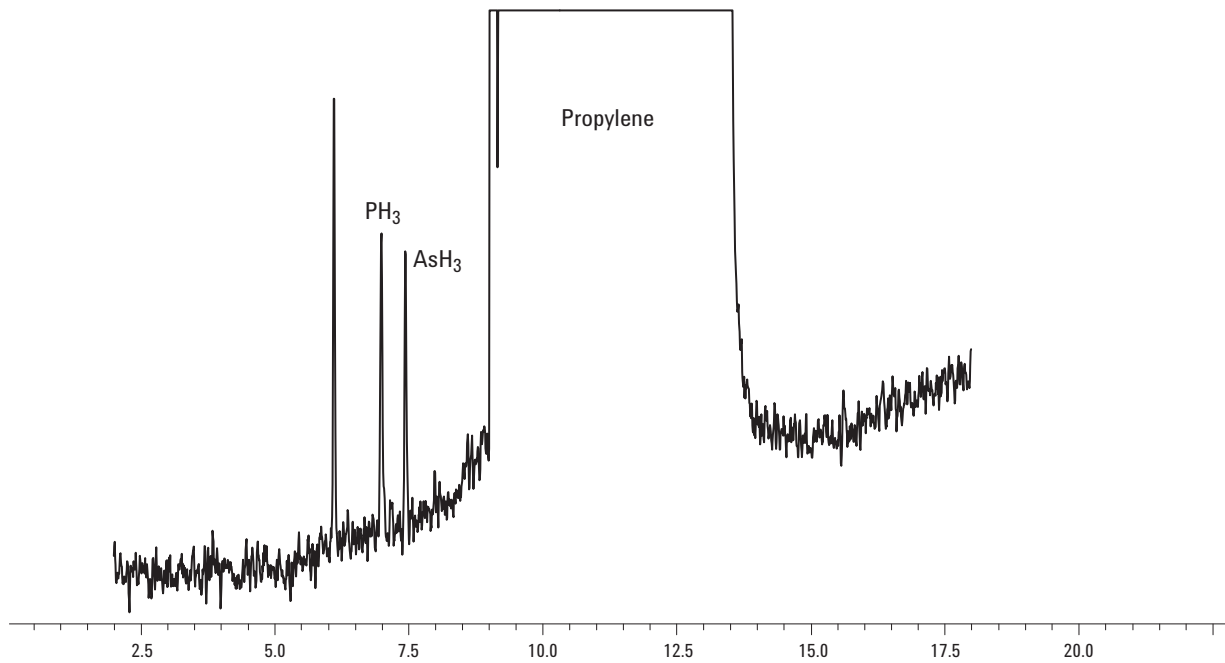


그림 9. Arsine에 최적화된 FPD 유속. H₂: 50mL/분, 공기: 150mL/분. 60m × 0.32mm GS-GasPro, 분할비 0.5:1. 각각 90ppb의 AsH₃ 및 PH₃

이중 채널 FPD 시스템 주문 및 구성 방법

컬럼 및 밸브를 포함한 이중 채널 FPD 시스템은 모든 신형 Agilent 6890N GC의 특별(SP-1) 옵션으로 주문할 수 있습니다. 이 특별 옵션은 향상된 성능의 FPD를 포함합니다. 자세한 내용은 현지 애질런트 담당자에게 문의하십시오.

애질런트 판매 사무소 또는 애질런트 웹사이트 (www.agilent.com/chem)에서 제공하는 응용 자료로 저농도 sulfur 검출에 대해 자세히 알아보십시오. 메뉴 목록에서 "라이브러리"를 클릭한 다음, 키워드 필드에 "sulfur"을 입력하십시오.

참고 문헌

1. Roger L. Firor and Bruce D Quimby, "A comparison of Sulfur Selective Detectors for Low Level Analysis in Gaseous Streams," Agilent Technologies, publication 5988-2426EN www.agilent.com/chem
2. Roger L. Firor, "Volatile Sulfur in Natural Gas, Refinery Gas, and Liquefied Petroleum Gas," Agilent Technologies, publication 5988-2791EN, www.agilent.com/chem
3. Roger L. Firor and Bruce D Quimby, "Automated Dynamic Blending System for the Agilent 6890 Gas Chromatograph: Low Level Sulfur Detection," Agilent Technologies, publication 5988-2465EN, www.agilent.com/chem

자세한 정보

애질런트 제품 및 서비스에 대한 자세한 정보는 애질런트 웹사이트(www.agilent.com/chem)를 방문하십시오.

반도체 측정 기능에 대한 자세한 내용은 www.agilent.com/chem/semicon을 참조하십시오.

애질런트는 이 문서에 포함된 오류나 이 문서의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 공지 없이 변경될 수 있습니다.

Silcosteel®은 Restek Corporation의 등록 상표입니다.
Sulfinert™는 Restek Corporation의 상표입니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2003

한국에서 인쇄
2003년 3월 17일
5988-8904KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr