



Agilent 듀얼 플라즈마 황 화학발광 검출기를 이용한 ASTM D5623에 따른 경질 석유(가솔린)의 황 화합물 검출

응용 자료

저자

Rebecca Veeneman, Angela Smith
Agilent Technologies Inc.

개요

Agilent 8355 듀얼 플라즈마 황 화학발광 검출기(SCD)로 구성된 Agilent 7890B GC를 이용하여 가솔린 시료의 황 화합물을 검출합니다. 8355 SCD는 0.01~10ppm의 선형 등몰(equimolar) 감응을 제공하며, 2ppb 이하의 황 화합물을 쉽게 검출할 수 있습니다.



Agilent Technologies

소개

석유화학 산업은 다양한 공정에서의 황 측정에 크게 의존합니다. 석유 공급 원료 및 제품에 존재하는 황 포함 화합물은 전체 정제 공정에서 면밀히 모니터링됩니다. 종종 황 화합물은 냄새로 인해 장비에 지장을 주며, 그것의 부식성으로 인해 다운스트림 공정에 악영향을 줍니다. 개별 황 포함 화합물을 식별하고 검출하는 능력은 공정 제어에서 매우 중요합니다. 황화학발광 검출기(SCD)를 장착한 가스 크로마토그래프(GC)는 다양한 정제 단계에서 존재하는 황 화합물을 식별 및 정량하는 신속하고 효율적인 방법을 제공합니다. 황 화합물 검출을 위한 다양한 검출기가 있지만, SCD는 가장 명확하고 감도 높은 분석법을 제공합니다.

ASTM D5623[1]은 경질 석유에서 휘발성 황 포함 화합물을 측정하기 위한 가이드라인을 제공합니다. 이는 비점이 230°C 이하인 석유 제품에 적용됩니다. 총 황은 총 면적 합계로 종종 보고 및 평가되는 반면, 본 응용 자료에서는 ASMT D5623에서 권장한 대로 비점 57~230°C 범위의 23종의 개별 황 화합물을 시험하였습니다.

Agilent 8355 황 화학발광 검출기(SCD)는 최소한의 탄화수소 간섭으로 황 포함 화합물에 대한 선형 등몰 감응을 제공합니다. 이는 데이터를 선형화하고 각 관심 화합물에 대한 개별 감응 계수를 결정할 필요를 제거함으로써 데이터 수집 및 분석의 사용 편의성을 개선합니다. 또한, 8355 SCD는 탄화수소에 의한 퀀칭이 없는 안정적인 감응을 제공합니다. 본 응용 자료는 SCD의 기대 성능을 설명하며, 1µm, 필름 두께인 DB-1 컬럼을 갖춘 Agilent 7890B GC에 설치한 8355 SCD의 직선성, 안정성 및 실제 검출 한계를 보여줍니다.

실험

Agilent 7890B GC는 비활성 분할/비분할 주입구, Agilent 7650A 자동 시료 주입기 및 Agilent 8355 SCD로 구성하였습니다. 원액은 Sigma-Aldrich Corporation에서 얻은 약 10,000ppm의 순수 화합물과 isooctane으로 제조했습니다. Agilent 7696A Sample Prep WorkBench를 이용하여 원액을 isooctane으로 0.1~100ppm의 농도 범위로 희석했습니다. 화합물 정보는 표 1에서 확인할 수 있습니다. 직선성 분석을 위해, 분석물질 22개를 각각 0.1, 1, 10 및 100ppm 수준의 5개 그룹으로 분리하여 분리능 및 피크 식별을 최적화했습니다. 이 혼합물을 섞어, 20ppb 및 10ppm의 농도로 희석하여, 이를 이용해 크로마토그래피 속성(분리능) 및 실제 검출 한계를 입증하였습니다. 반복 가능한 성능 보장을 위해 각 혼합물에 내부 표준물질을 추가하였습니다.

표 1. 황 표준물질 성분

번호	화합물	화학적식	직선성 그룹
1	Ethanethiol	CH ₃ CH ₂ SH	1
2	Dimethyl sulfide	(CH ₃) ₂ S	2
3	Carbon disulfide	CS ₂	3
4	2-Propanethiol	(CH ₃) ₂ CHSH	4
5	2-Methyl-2-propanethiol	(CH ₃) ₃ CSH	5
6	1-Propanethiol	CH ₃ (CH ₂) ₂ SH	1
7	Ethylmethyl sulfide	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	2
8	2-Butanethiol	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₂ CH ₃	3
9	Thiophene	C ₄ H ₄ S	4
10	2-Methyl-1-propanethiol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	5
11	Diethyl sulfide	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ CH ₃	1
12	n-Butanethiol	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH	2
13	Dimethyl disulfide	CH ₃ SSCH ₃	3
14	2-Methylthiophene	C ₅ H ₆ S	4
15	3-Methylthiophene	C ₅ H ₆ S	5
16	3-Chlorothiophene	C ₄ H ₃ ClS	5
17	2-Bromothiophene	C ₄ H ₃ BrS	2
18	Diethyl disulfide	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂	1
19	Di-tert-butyl disulfide	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	4
20	Thianaphthene	C ₈ H ₆ S	1
21	2-Methylbenzothiophene	C ₉ H ₈ S	3
22	3-Methylbenzothiophene	C ₉ H ₈ S	2
23	Diphenyl sulfide	(C ₆ H ₅) ₂ S	ISTD

NIST 표준 물질(SRM) 2299, 가솔린의 황 및 NIST SRM 2298 가솔린의 황(고옥탄가)을 다른 분석 방법으로 사용했습니다. NIST 2299의 총 황은 $13.6 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$ 이며, NIST 2298의 총 황은 $4.7 \pm 1.3 \mu\text{g/g}$ 입니다. Diphenyl sulfide(화합물 번호: 23) 10ppm을 내부 표준물질로 각 용액에 첨가하였습니다.

표 2는 기기 조건입니다.

표 2. 기기 조건

Agilent 7890B GC 조건	
전면 주입구	분할/비분할 주입구
온도	275°C
샬럼 퍼지 유속	3mL/분
모드	분할
분할비	10:1
분할 유속	20mL/분
가스 절약 모드	5분 후 20mL/분
오븐	40°C(0.71분) 14.1~250°C
컬럼	DB1 30m×320μm, 1μm(p/n 123-1033)
일정 유속	2mL/분
Agilent 8355 SCD 조건	
기준 온도	250°C
버너 온도	800°C
상단 H ₂ 유속	38mL/분
하단 H ₂ 유속	8mL/분
산화제 유속	60mL/분
오존발생기(O ₂)	40mL/분
공칭 버너 압력	366torr
공칭 반응관 진공	3~5torr

결과 및 토의

재현성 및 직선성

0.1~100ppm 범위로 주입한 22가지 분석물질의 직선성을 평가하였습니다. 분할비가 10:1이면, 온컬럼 농도는 0.01~10ppm이었습니다. 재현성은 5회 반복 주입의 RSD를 측정하여 계산하였으며, 각 농도에서 각 분석물질에 대해 반복하였습니다. 표 3은 R² 값과 함께 재현성을 나타냅니다. Diphenyl sulfide는 내부 표준물질로 사용하였으며, 약 30ppm(~5ngS) 씩 각 희석액에 포함되었습니다. 0.1ppm 표준물질의 평균 면적 RSD는 5.9%이었습니다. 평균 면적 RSD는 1ppm, 10ppm, 100ppm에 대해 각각 2.6%, 2.8%, 2.7%로 보다 높은 농도로 개선되었습니다. 직선성은 2-methylbenzothiophene를 제외한 모두에서 0.999 또는 그 이상으로 나타났으며, 2-methylbenzothiophene는 0.996의 약간 낮은 R² 값을 가집니다.

표 3. 분석한 22가지 황 화합물의 재현성 및 직선성

번호	분석물질	0.1ppm	1ppm	10ppm	100ppm	R ²
1.	Ethanethiol	6.7%	3.1%	6.1%	4.7%	0.9992
2.	Dimethyl sulfide	8.4%	5.1%	4.6%	4.5%	0.9995
3.	Carbon disulfide	9.5%	3.8%	4.3%	6.4%	0.9992
4.	2-Propanethiol	6.1%	4.2%	3.3%	3.7%	0.9996
5.	2-Methyl-2-propanethiol	8.0%	1.8%	3.3%	2.5%	0.9997
6.	1-Propanethiol	7.6%	2.4%	4.6%	3.2%	0.9999
7.	Ethylmethyl sulfide	8.1%	3.9%	3.5%	3.8%	0.9996
8.	2-Butanethiol	4.9%	1.3%	3.4%	3.6%	0.9997
9.	Thiophene	2.6%	3.2%	3.5%	3.7%	0.9997
10.	2-Methyl-1-propanethiol	5.8%	2.4%	2.6%	2.3%	0.9998
11.	Diethyl sulfide	7.1%	1.8%	3.0%	2.1%	0.9997
12.	n-Butanethiol	6.4%	2.9%	1.6%	2.1%	0.9994
13.	Dimethyl disulfide	5.6%	2.6%	3.0%	4.0%	0.9997
14.	2-Methylthiophene	3.6%	2.4%	2.1%	2.1%	0.9998
15.	3-Methylthiophene	6.1%	1.4%	2.8%	2.1%	0.9997
16.	3-Chlorothiophene	5.6%	1.7%	2.7%	1.9%	0.9997
17.	2-Bromothiophene	4.3%	2.2%	0.88%	1.5%	0.9998
18.	Diethyl disulfide	4.2%	0.94%	0.84%	0.97%	0.9999
19.	Di-tert-butyl disulfide	2.3%	1.9%	0.80%	0.62%	0.9999
20.	Thianaphthene	6.1%	2.5%	1.3%	0.78%	0.9994
21.	2-Methylbenzothiophene	8.1%	3.5%	0.92%	1.7%	0.9955
22.	3-methylbenzothiophene	3.4%	2.0%	1.9%	1.8%	0.9999

평가한 모든 화합물의 직선성은 매우 우수했습니다. 그림 1은 4가지 관심 분석물질에 대한 로그-로그 검량 플롯입니다. 로그-로그 플롯은 다양한 농도 범위에서 직선성을 보다 우수하게 보여줍니다. 쉽게 구별되진 않지만, 4가지 농도 각각에 대해 5개의 데이터 포인트가 표시되어 있습니다. 이는 재현성에 대한 우수한 신뢰도를 보여줍니다. 선택된 4가지 분석물질은 평가된 22가지 화합물을 대표합니다.

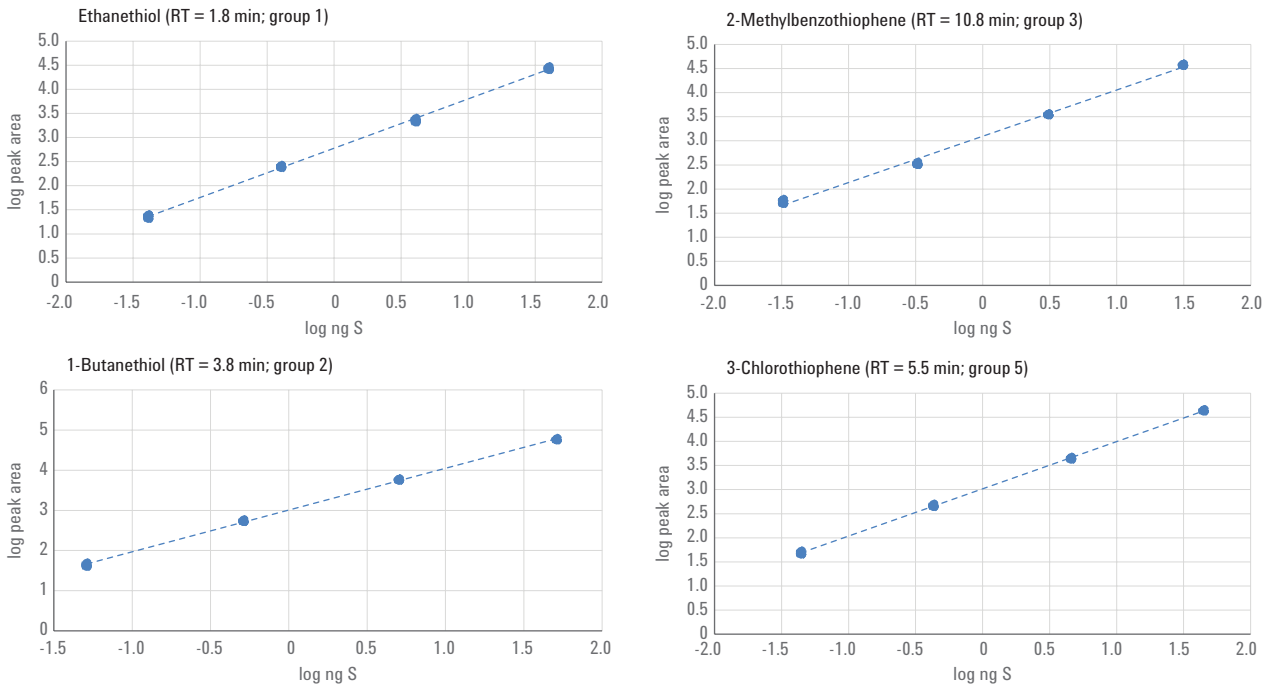


그림 1. 4가지 관심 황 화합물의 검량 플롯. 이들 플롯은 시험한 22가지 분석물질을 대표합니다.

검출 한계(LOD) 평가

SCD의 실제 LOD를 측정을 위해, 22가지 분석물질을 내부 표준물질인 diphenyl sulfide와 함께 하나의 혼합물로 혼합하였습니다. 그림 2의 크로마토그램은 10ppm (그림 2A) 및 20ppb(그림 2B)로 혼합한 혼합물의 SCD 감응입니다. 피크 식별은 표 1과 같습니다. 10ppm에서 diethyl sulfide(피크 11) 및 1-butanethiol(피크 12)은 약간의 피크 넓어짐 현상을 보이지만, 대부분의 분석물질은 우수한 피크 모양 및 분리능을 나타냅니다. 23개의 모든 피크는 14분 이내에 용리되었습니다. 20ppb(그림 2B)에서, 대부분의 분석물질은 베이스라인 노이즈와 분리될 수 있습니다. 이것은 20ppb 표준물질을 10:1로 분할하였으므로, 실제 LOD는 2ppb이라는 것을 나타냅니다.

번호	분석물질	번호	분석물질
1.	Ethanethiol	13.	Dimethyl disulfide
2.	Dimethyl sulfide	14.	2-Methylthiophene
3.	Carbon disulfide	15.	3-Methylthiophene
4.	2-Propanethiol	16.	3-Chlorothiophene
5.	2-Methyl-2-propanethiol	17.	2-Bromothiophene
6.	1-Propanethiol	18.	Diethyl disulfide
7.	Ethylmethyl sulfide	19.	Di- <i>tert</i> -butyl disulfide
8.	2-Butanethiol	20.	Thianaphthene
9.	Thiophene	21.	2-Methylbenzothiophene
10.	2-Methyl-1-propanethiol	22.	3-methylbenzothiophene
11.	Diethyl sulfide	23.	Diphenyl sulfide(IS)
12.	<i>n</i> -Butanethiol		

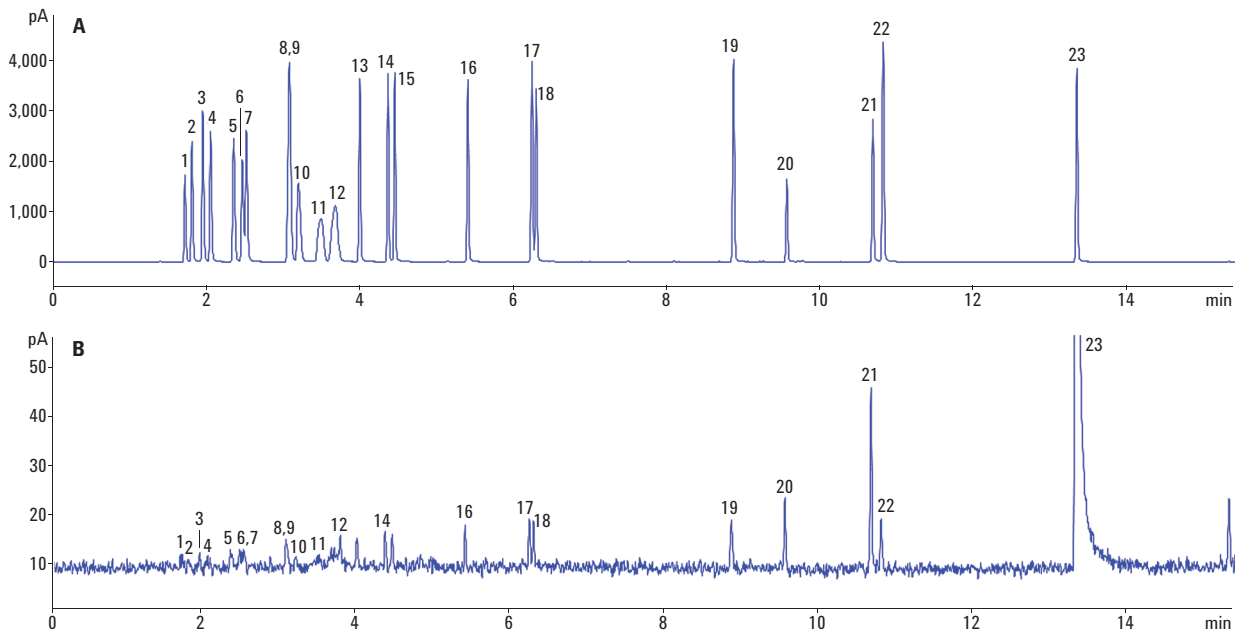


그림 2. A) 내부 표준물질로 diphenyl sulfide를 이용한 모든 22가지 황 화합물을 포함하는 표준물질 10ppm의 크로마토그램
 B) 내부 표준물질로 diphenyl sulfide를 이용한 모든 22가지 황 화합물을 포함하는 표준물질 20ppm의 크로마토그램

NIST 표준 물질 평가

SCD 기능의 실제적인 입증으로 NIST SRM을 평가하였습니다. 그림 3은 NIST SRM 2299(그림 3A) 및 NIST SRM 2298(그림 3B)에 대한 크로마토그램입니다. Diphenyl sulfide(ISTD로 10ppm 추가)는 약 13.5분에서 큰 피크로 나타나며, 총 황 측정에 포함되지 않습니다. NIST 2299에 대한 총 황은 12.5 $\mu\text{g/g}$ 으로 측정되었고, NIST 2298에 대한 총 황은 3.5 $\mu\text{g/g}$ 으로 측정되었습니다. 두 가지 모두 예상된 허용 오차 이내이며, 피크 모양과 분리능은 이러한 표준 시료에서도 매우 좋은 것으로 나타납니다.

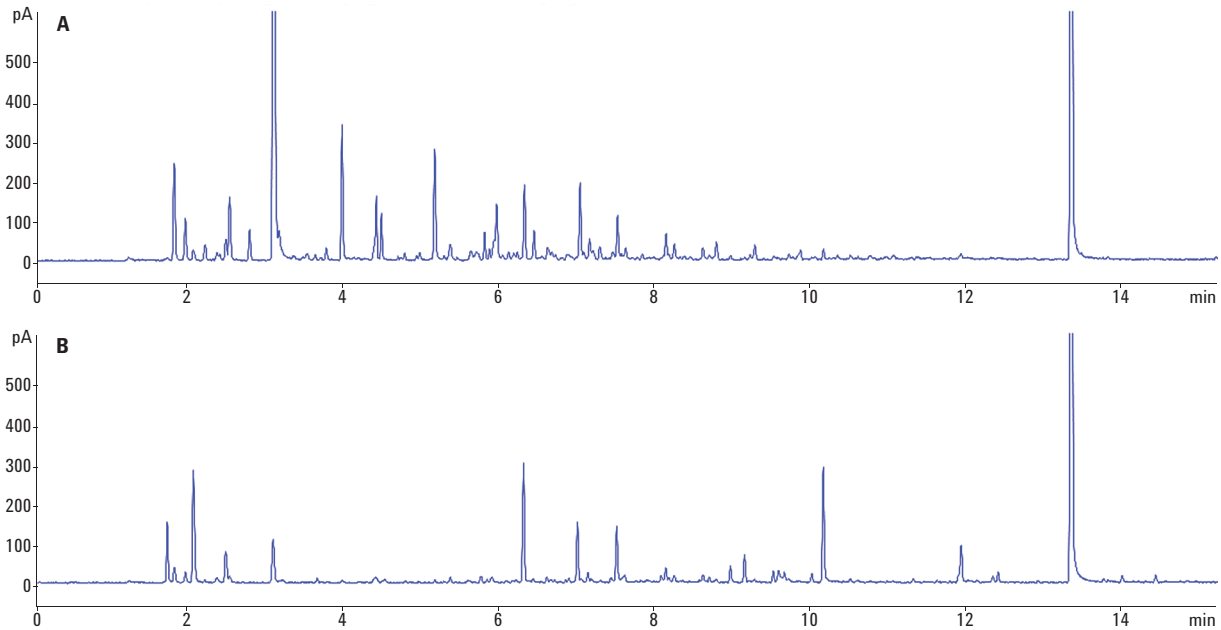


그림 3. A) NIST SRM 2299(가솔린의 황) 분석 크로마토그램. B) NIST SRM 2298(고옥탄, 가솔린의 황) 분석 크로마토그램

안정성 분석

SCD는 시간이 지남에 따라 비교적 안정적인 감응을 제공합니다. t-butyl disulfide(~3ngS)의 상대 반응 계수를 시간이 지남에 따라 모니터링하여 이 검출기의 안정성을 입증합니다. 각 시퀀스 실행(예, 직선성 및 NIST SRM 평가)의 시작과 끝에 안정성 혼합물을 분석함으로써, 2주 동안 거의 240회의 분석을 완료하였습니다. 평균 상대 반응 계수는 0.96이었으며, 표준 편차 및 RSD는 각각 0.02와 2.1%였습니다. 2주 동안의 상대 반응 계수는 매우 안정적이었습니다. 그림 4는 2주간, 시험 동안 수집한 안정성 데이터의 일일 평균 상대 반응 계수입니다. 각 데이터 포인트는 그 날의 평균 값을 기준으로 3개의 표준 편차를 나타내는 오류 막대를 괄호로 나타냈습니다. 데이터 간격은 기기가 대기 모드임을 나타냅니다. 이는 기기를 절전 또는 대기 모드로 전환한 후, 신속하고 안정적으로 작동 상태로 다시 되돌릴 수 있음을 보여줍니다.

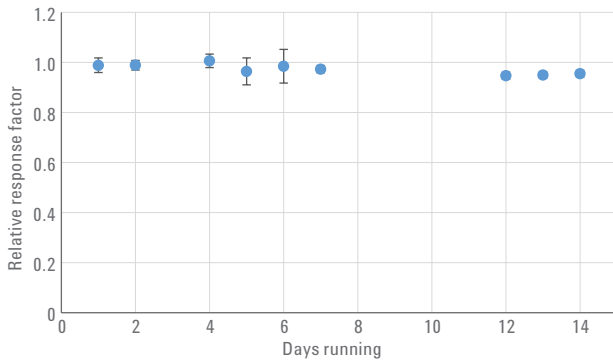


그림 4. 2주간, 상대 반응 계수 데이터. 2주간 수집한 238회 분석에서, 상대 반응 계수는 3개의 표준 편차를 벗어나지 않았습니다.

결론

Agilent 8355 듀얼 플라즈마 황 화학발광 검출기는 다양한 황 포함 화합물에 대한 선형 감응을 제공합니다. 8355 SCD는 선형화가 필요 없는 등물 감응을 제공합니다. 이것은 경질 석유를 분석할 때, 펄스 불꽃 광도 검출기, 불꽃 광도 검출기 및 불꽃 이온화 검출기와 같은 다른 기술에 비해 주목할 만한 이점을 제공합니다.

면적 재현성은 측정된 10^3 범위에서 매우 우수하였습니다. 직선성도 매우 우수하였으며, 95%의 화합물이 0.999이상을 달성했습니다. 황 포함 화합물은 20ppb 표준물질(2ppb 온컬럼에 해당)에서 쉽게 식별되었으며, 이는 ASTM D5623 분석법뿐만 아니라, 다양한 매질의 황 화합물 측정을 위한 다른 ASTM 분석법을 다루기에 충분한 실제 LOD를 의미합니다. 8355 SCD는 또한, NIST 가솔린 표준물질에 대한 탁월한 결과를 산출하였으며 2주 이상, 안정적인 상대 반응 계수를 입증했습니다.

참고 문헌

1. ASTM 5623: Standard test method of sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection.

자세한 정보

이러한 데이터는 일반적인 결과를 나타냅니다. 애질런트의 제품 및 서비스에 대한 자세한 정보는 애질런트 웹사이트 (www.agilent.com/chem)를 방문하십시오.

www.agilent.com/chem

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 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2016

2016년 2월 29일

한국에서 발행

5991-6577KO

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



Agilent Technologies