

Agilent 990 Micro GC 시스템을 사용한 비황 천연가스 부취제 분석

저자

Zhang Jie, Bu Tingting 및

Fang Yue

Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

Zhou Xin

Beijing Super Measurement &
Control Technology Co. Ltd.

Beijing, China

개요

이 응용 자료에서는 두 가지 비황 부취제인 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트를 Agilent 990 Micro GC 시스템의 CP-TCEP MES 채널을 이용하여 분석했습니다. 검출 한계(LOD)와 정량 정밀도는 11ppm 가스 표준물질을 사용하여 평가했습니다. 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트의 LOD는 각각 1.1ppm과 1.5ppm이었습니다. 20회 연속 주입에서 감응 정밀도는 5%보다 우수했고, 머무름 시간(RT) 정밀도는 0.1% 미만이었습니다. 선택한 분석 채널에서 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트는 2.2분 이내에 용리되었습니다. 이러한 결과는 990 Micro GC 시스템이 천연가스 내 무황 부취제에 대해 빠르고 신뢰할 수 있는 분석을 제공할 수 있음을 보여줍니다.

소개

일상 생활 속에서 천연가스를 안전하게 사용하기 위해 가스 누출을 알리는 표시로서 부취제를 첨가하는 것이 의무화되어 있습니다. 테트라하이드로티오펜(THT)과 테르트부틸메르캅탄(TBM)과 같은 유황 화합물이 일반적으로 사용되는 부취제입니다. 이 화합물은 안정적이며, 누출 시 농도가 높아지면 평균적인 후각을 가진 사람이 쉽게 감지할 수 있습니다. 그러나 시간이 지남에 따라 THT와 TBM은 천연가스 수송 파이프라인 및 씰 엘라스토머와 반응하게 됩니다. 이러한 반응은 누출 위험을 높일 뿐만 아니라, 부취제의 소비 및 비용 증가로 이어질 수도 있습니다. 또한, THT와 TBM은 연소 후 이산화황(SO_2)이나 삼산화황(SO_3)을 배출합니다. 파이프 재료와 엘라스토머 부식으로 인한 누출 위험을 완화하고 SO_2 와 SO_3 의 환경적 영향을 줄이기 위해 대체 비황 부취제에 대한 연구가 수행되고 있습니다.

메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트는 세계 최초로 상용화된 무황 천연가스 부취제입니다. 이들 물질의 결합된 양이 $8.0\text{mg}/\text{m}^3$ (대략 2ppm) 농도에 이르면 평균적인 후각을 가진 사람이 감지할 수 있습니다. 이 화합물은 파이프 재료 및 엘라스토머와의 상호 작용과 관련된 테스트를 통과했으며 DIN EN ISO 13734 요구 사항을 준수합니다.¹ 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트는 모두 천연가스 부취 시스템에 적용하기에 적합합니다. 이전 연구에서는 990 Micro GC 시스템이 천연가스 내 다양한 유황 부취제를 정확하게 검출하는 것을 보여주었습니다.² 본 연구에서는 무황 부취제를 얼마나 잘 측정할 수 있는지를 알아봅니다.

실험

메틸아크릴레이트 및 에틸아크릴레이트 분석을 위해 990 Micro GC 시스템에 15m Agilent CP-TCEP MES 채널을 장착했습니다. Air Liquide Inc.에서 두 가지 가스 표준물질을 구입했습니다. 시뮬레이션된 천연가스 시료(가스 표준물질 1)에는 약

11ppm의 메틸아크릴레이트와 11ppm의 에틸아크릴레이트가 포함되었고, 두 번째 가스 표준물질(가스 표준물질 2)에는 약 11ppm의 *n*-undecane (*n*-C11) 및 11ppm의 *n*-dodecane (*n*-C12) 메탄 혼합물이 포함되어 있습니다. 실험 조건과 가스 표준물질 정보를 표 1과 표 2에 나타내었습니다.

표 1. Agilent 990 Micro GC 시스템에서 메틸-/에틸아크릴레이트 분석을 위한 테스트 조건.

파라미터	값
채널 유형	15m CP-TCEP MES 채널, 직선
운반 가스	헬륨
컬럼 압력	200kPa
주입기 온도	80°C
컬럼 온도	60°C
주입 시간	40ms/150ms

표 2. 가스 표준물질 정보.

가스 표준물질 1		가스 표준물질 2	
성분	농도(ppm)	성분	농도(ppm)
N_2	2.0×10^4	<i>n</i> -C11	11.8
CO_2	2.0×10^4	<i>n</i> -C12	11.7
C_2H_6	2.0×10^4	Methanol	11.1
C_3H_8	1.0×10^4	CH_4	밸런스
<i>i</i> - C_4H_8	1,000		
<i>n</i> - C_4H_{10}	1,000		
Neo-pentane	200		
Iso-pentane	200		
<i>n</i> -pentane	200		
<i>n</i> -hexane	200		
Methyl acrylate	11.4		
Ethyl acrylate	11.9		
CH_4	밸런스		

결과 및 토의

메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트는 각각 아크릴산의 메틸 에스테르와 에틸 에스테르입니다. 두 물질 모두 극성 화합물입니다. CP-TCEP MES 채널은 천연가스 내 비극성 탄화수소, 특히 C10과 C10+ 탄화수소(*n*-C12보다 무겁지 않음)와 같은 중질 탄화수소의 간섭 하에서 극성 에스테르를 분리하기 위해 선택되었습니다. 이 채널은 1,2,3-tri (2-cyanoethoxy) propane (TCEP) 고정상인 높은 극성의 컬럼으로 구성되었습니다. 그림 1에서 볼 수 있듯이, 적용된 컬럼 온도와 헤드 압력에서 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트는 약 2분 안에 용리됩니다. *n*-헥산은 이 높은 극성 컬럼의 밸런스 가스 피크 근처에서 일찍 용리됩니다. 기타 가벼운 성분은 메탄과 함께 용리됩니다.

가스 표준물질 2를 분석한 결과, 천연가스 매트릭스 내 탄화수소가 메틸-/에틸아크릴레이트의 식별을 간섭하지 않는 것으로 나타났습니다. 그림 2에서 볼 수 있듯이, *n*-C11과 *n*-C12는 1.7분 이내에 용리됩니다. 이들의 용리는 다른 가벼운 탄화수소보다 늦지만 두 가지 부취제보다는 빠르기 때문에 선택된 컬럼이 천연가스 매트릭스에서 두 가지 부취제를 분리할 수 있다고 생각할 수 있습니다.

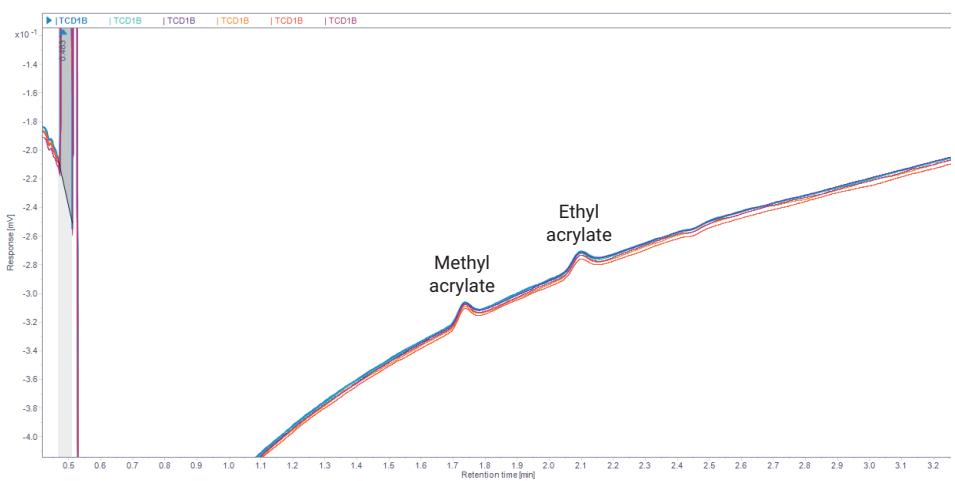


그림 1. 가스 표준물질 1에 대한 6회 주입의 크로마토그램 오버레이입니다.

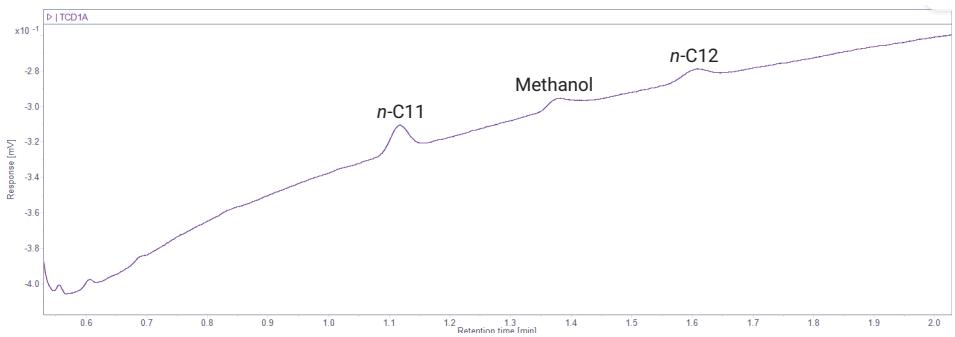


그림 2. 두 가지 무황 성분보다 *n*-C11 및 *n*-C12가 먼저 용리되는 것을 보여주는 가스 표준물질 2의 크로마토그램입니다. 이 데이터는 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트 식별에 *n*-C11 및 *n*-C12가 간섭하지 않는다는 것을 나타냅니다.

분석 정밀도는 가스 표준물질 1의 20회 연속 주입을 기준으로 평가되었습니다. 테스트 농도가 낮은 ppm 수준이었던 것을 고려하면 결과는 만족스러웠습니다. 표 3에서 볼 수 있듯이, RT와 면적 상대 표준편차(%RSDs)는 각각 0.1%와 5.1% 미만입니다.

두 성분의 LOD는 다음 공식을 사용하여 계산했습니다.

$$LOD = t \times \%RSD \times C_{\text{compound}}$$

여기서 t 는 20회 반복 주입, 99% 신뢰도에 대한 단축 임계값입니다(이 경우 $t = 2.539$).

C_{compound} 는 분석물의 공칭 농도입니다.

%RSD는 측정된 농도의 상대 표준편차입니다.

계산된 LOD는 메틸아크릴레이트의 경우 1.1ppm, 에틸아크릴레이트의 경우 1.5ppm이었습니다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 주입 시간을 40ms에서 150ms로 늘리면 두 분석물질의 피크 높이가 약 3배 늘어나며, 베이스라인 노이즈는 눈에 띄게 증가하지 않습니다. 따라서 첨가된 부취제의 양이 최소 농도($8\text{mg}/\text{m}^3$, 약 2ppm)에 가까울 경우 150ms와 같은 긴 주입 시간을 분석에 이용할 수 있습니다.

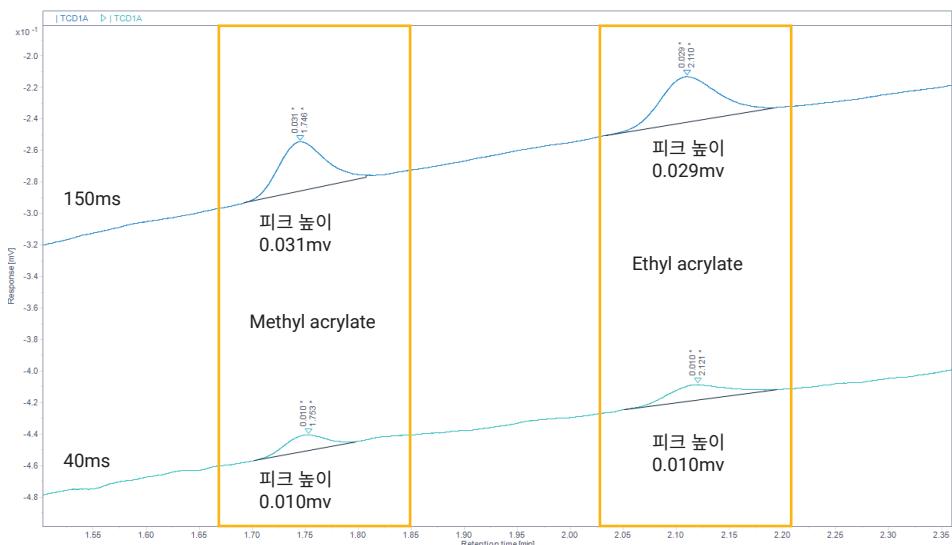


그림 3. 40ms 주입 시간에 비해 150ms 주입 시간을 사용하면 피크 높이가 향상됩니다.

한 협력 연구자는 990 Micro GC 시스템과 CP-TCEP MES 채널을 사용해 메틸-/에틸아크릴레이트 부취제를 첨가한 주거용 천연가스를 테스트했습니다. 5.2ppm 메틸아크릴레이트와 5.4ppm 메틸아크릴레이트를 함유한 검량 가스 표준물질을 사용하였고, 실험 섹션에 기술된 것과 동일한 실험 조건을 적용했습니다(표 1). 이 TCEP 채널에서는 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트가 모두 표준물질로부터 2분 이내에 용리되었습니다(그림 4). 협력 연구자

시설에서는 5ppm 기준 부취제의 면적 정밀도는 메틸아크릴레이트의 경우 7.1%, 에틸아크릴레이트의 경우 3.6%였습니다($n=4$). 실제 천연가스 시료에서는 단일점 외부 표준물질(ESTD) 분석법에 기초하여 두 가지 목표 화합물이 각각 3.5ppm(메틸아크릴레이트)과 4.3ppm(에틸아크릴레이트)에서 검출되었습니다. 이는 총 부취제 농도 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 에 해당합니다. 실제 천연가스 시료의 크로마토그램은 그림 5에 나와 있습니다.

표 3. 가스 표준물질 1에서 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트의 RT 및 감응 결과입니다.

성분	농도(ppm)	RT(분)	RT RSD(%)	면적 (mV × s)	면적 RSD(%)	LOD (ppm)	분석 채널
Methyl acrylate	11.4	1.738	0.044	0.030	3.826	1.1	CP-TCEP MES
Ethyl acrylate	11.9	2.101	0.078	0.033	5.078	1.5	CP-TCEP MES

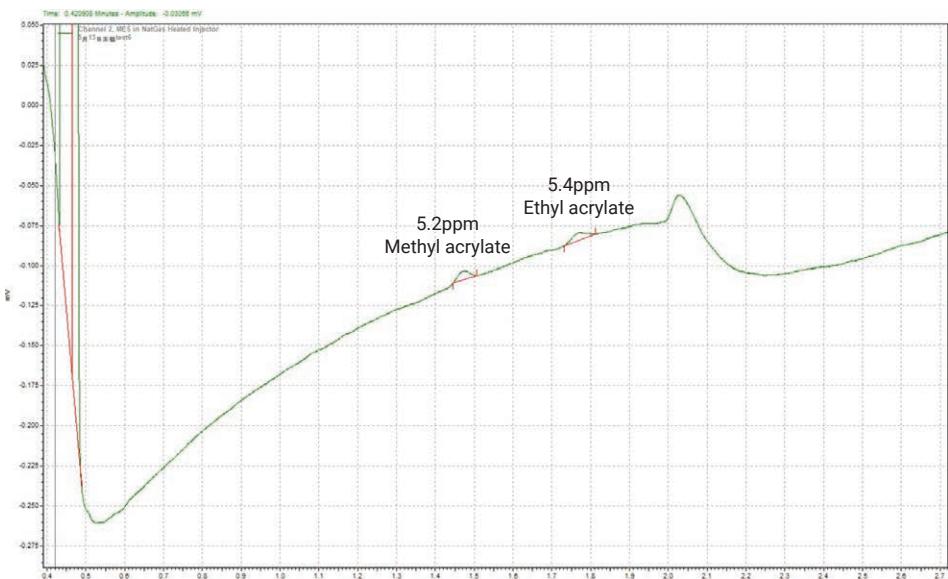


그림 4. 협력 연구자가 해당 TCEP 채널에서 가스 검량 표준물질을 사용해 얻은 크로마토그램입니다.

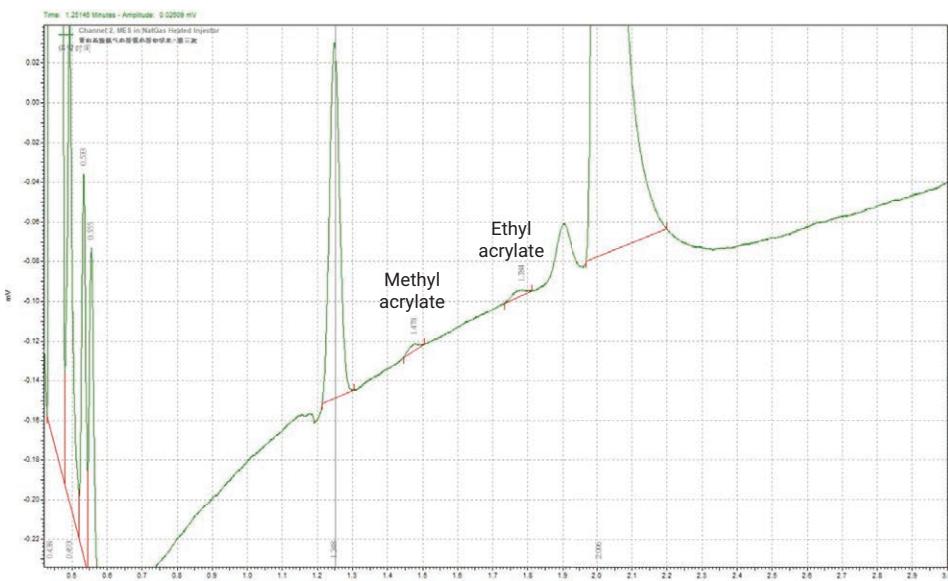


그림 5. 실제 천연가스 시료에서 검출된 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트의 크로마토그램입니다.

결론

Agilent 990 Micro GC 시스템을 사용하면 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트를 천연가스 내 탄화수소 성분으로부터 효과적으로 분리하여 낮은 ppm 농도 수준에서 검출할 수 있습니다. 20회 연속 주입으로 CP-TCEP MES 채널에서 얻은 머무름 시간과 면적 정밀도는 우수한 시스템 정량 재현성과 정확성을 보여주었습니다. 이 분석 채널을 실제 천연가스 시료의 무황 부취제 분석에 적용한 결과, 약 8ppm의 결합 농도에서 메틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트가 검출되었습니다. 이러한 결과는 990 Micro GC가 주거용 천연가스 내 비황 부취제를 효과적으로 측정할 수 있음을 보여줍니다.

참고 자료

1. Schmeer, F.; Reimert, R.; Kaesler, H.; Henke, F.; Mansfeld, G. Development of a Sulphur-Free Odorant. Presented at the 22nd World Gas Conference, Tokyo, **2003**.
2. Zhang, J. Agilent 990 Micro GC를 이용한 천연가스의 Tetrahydrothiophene(THT) 분석; Agilent Technologies 응용 자료, 발행 번호 5994-1042KO, **2019**.

www.agilent.com

DE-001396

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 10월 3일, 한국에서 발행
5994-7834KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com