

Agilent 990 Micro GC Backflush-to-Detector 옵션을 이용한 천연가스의 1분 이내 분석

저자

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

서론

천연가스 분석(NGA)은 Agilent 990 Micro GC의 주요 응용 분야입니다. 오늘날, 990 Micro GC 플랫폼에 기반한 NGA 분석기는 4종류가 있습니다¹. 각 분석기의 구성은 천연가스의 조성과 관심 화합물에 따라 달라집니다. 4종류 분석기 각각은 탄화수소 분석에 있어 동일한 원칙을 따릅니다: 즉, 적격성 및 정량 목적을 위해 개별 표적 탄화수소를 완전히 분리합니다. 이 원칙에 따라, 990 Micro GC NGA 분석기의 분석 시간은 가장 무거운 탄화수소가 CP-Sil 5CB 컬럼에서 용리되는데 걸리는 시간으로 결정됩니다. 무거운 성분은 짧은 시간 동안 분석 컬럼에서 완전히 용리될 수 없으므로 990 Micro GC NGA 분석기의 분석 시간을 1분 이하로 단축하는 것은 어렵습니다. 또한, 늦게 용리되는 탄화수소에서는 적분과 검출에 영향을 주는 피크 넓어짐을 흔히 볼 수 있습니다.

기존 GC 플랫폼에 기반한 전통적인 천연가스 분석 솔루션은 일반적으로 검출을 위해 C₆/C₆-plus 탄화수소(무거운 성분)를 번들 피크로 백플러시하여 분석합니다. 백플러시(BF) 접근법으로 전체 분석 시간을 크게 단축할 수 있습니다. 애질런트는 990 Micro GC에 유사한 아이디어를 구현했습니다. 8m CP-Sil 5CB 채널의 Backflush-to-Detector 옵션으로 지문 프로파일의 C₃~C₅ 탄화수소를 1분 이내에 분리하고 천연가스 분석을 위해 하나의 번들 피크로 C₆/C₆-plus 탄화수소의 백플러시를 개발하였습니다.²

빠른 주기를 필요로 하고 hexane 반응 계수를 이용한 C₆-plus 탄화수소의 정량 개념을 적용하는 사용자에게, Backflush-to-Detector(BF2D) 옵션은 보다 빠른 천연가스 분석을 위한 이상적인 선택입니다. 이 응용 자료에서는 990 Micro GC BF2D 옵션을 이용한 1분 이내, 천연가스 분석 솔루션을 설명합니다.

표 1. 모의 천연가스 조성

화합물	농도(%)
Nitrogen	1.01
Oxygen	0.02
Carbon Dioxide	0.50
Methane	Balance
Ethane	4
Propane	0.50
Isobutane	0.05
Butane	0.05
2,2-Dimethylpropane	0.01
Isopentane	0.03
Pentane	0.03
2,2-Dimethylbutane	0.01
Hexane	0.005
Heptane	0.005
Octane	0.005
Nonane	0.005

기기

채널 1

공기, methane, carbon dioxide, ethane 및 propane 분석에 40cm, HayeSep A, 일자형 채널을 사용하였습니다. 그림 1A와 1B는 채널 1의 모의 천연가스 크로마토그램입니다. 공기, methane, carbon dioxide, ethane 및 propane은 잘 분리되었습니다. Propane은 53초에 용리되었고, 이는 채널 1과 2 간의 브리지 (bridge) 성분으로 사용할 수 있습니다. 분석을 1분 내에 완료하였습니다.

표 2. HayeSep A 및 BF2D CP-Sil 5CB 채널의 NGA 분석법

채널 종류	40cm, HayeSep A, 일자형	8m, CP-Sil 5CB, BF2D
운반 가스	헬륨	헬륨
주입구 온도	110°C	110°C
주입 시간	40ms	40ms
컬럼 헤드 압력	280kPa	150kPa
컬럼 온도	80°C	72°C
백플러시 시간	NA	7초
신호 발전	NA	9~19초

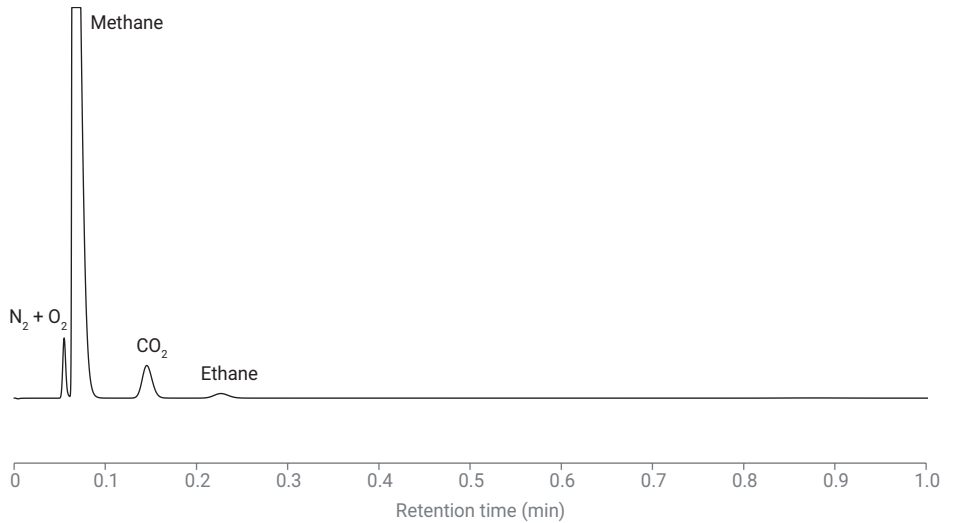


그림 1A. HayeSep A 채널의 공기, methane, carbon dioxide 및 ethane 크로마토그램

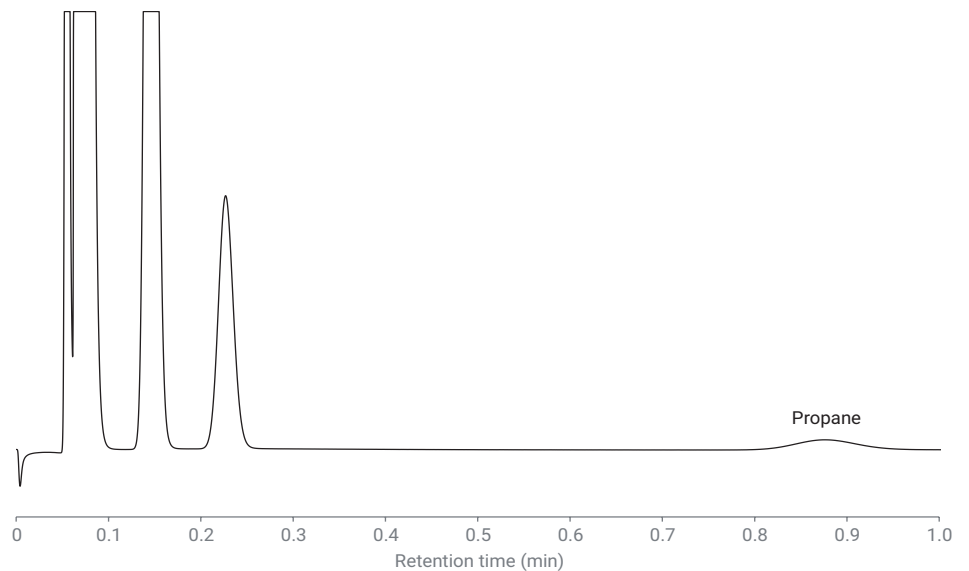


그림 1B. HayeSep A 채널의 propane 크로마토그램 확대

채널 2

Propane, butane, isobutane, pentane, isopentane, 2,2-dimethylpropane, C₆/C₆-plus 탄화수소 분석을 위해 8m, CP-Sil 5CB, BF2D 옵션을 사용하였습니다.

그림 2는 C₃~C₆/C₆-plus 탄화수소의 크로마토그램입니다. C₃~C₅ 화합물은 ethane 이후에 잘 분리되었습니다. C₆/C₆-plus 번들 피크는 methane/공기 피크 이전에 용리됩니다. 특별히 선택한 프리 컬럼 (precolumn)을 8m CP-Sil 5CB, BF2D 채널에서 사용하여 C₆/C₆-plus 및 methane의 효과적인 분리를 용이하게 합니다. Pentane의 분석 컬럼 도입 전, 운반 가스는 프리 컬럼에서 분석 컬럼으로 이동합니다. Pentane이 분석 컬럼에 도입되면, 백플러시 밸브가 활성화되어 운반 가스는 프리 컬럼과 분석 컬럼으로 동시에 이동합니다. 프리 컬럼의 흐름을 역전하여 C₆/C₆-plus 번들 피크를 참조 컬럼으로 플러시하여 검출합니다. 화합물 번들이 TCD 검출기를 통과할 때 네거티브 피크가 검출됩니다. 이 네거티브 피크는 용이한 적분을 위해 실시간으로 포지티브 피크로 반전됩니다. 이 신호 반전 기능은 사전 설정한 시간 범위에서 실현됩니다. 애질런트 크로마토그래피 데이터 시스템의 BF2D 채널을 위해 설계된 기능: OpenLab CDS, OpenLab Chemstation, OpenLab EZChrom 및 990 PRO Micro GC용 Prostation.

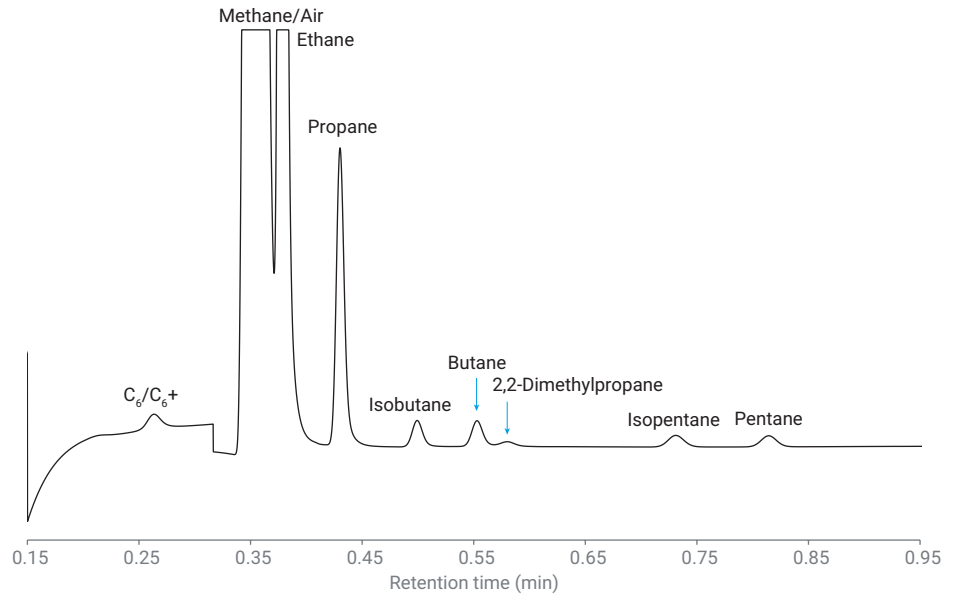


그림 2. 8m, CP-Sil 5CB, BF2D 채널의 모의 천연가스 크로마토그램

올바른 백플러시 시간을 찾는 것은 번들 C₆/C₆-plus 피크 검출에 있어서 매우 중요합니다. 각 BF2D 채널의 적절한 백플러시 시간은 일반적으로 짧은 시간 범위에서 발생합니다. 시스템의 BF2D 채널에 대한 백플러시 시간은 사전 설정되며, 이는 주어진 조건에서 공장 조정됩니다. 사용자는 동일한 조건 및 사전 설정된 백플러시 시간을 분석에 사용하거나, 다른 분석 조건을 사용할 때에는 공장 조정 값을 참조하여 추가로 최적화할 수 있습니다. 이 실험에서, 백플러시 시간은 7초였으며, pentane은 약 52초에 용리되었습니다. 총 분석 시간은 60초 미만이었으며, C₆/C₆-plus, propane, butane, isobutane, pentane 및 isopentane 피크의 베이스라인 분리도 이루어졌습니다.

현재의 990 Micro GC NGA 분석기 4종류 중, 확장된 NGA 분석기 A는 무거운 탄화수소에 대한 가장 빠른 분리를 제공할 수 있습니다. 확장된 NGA 분석기 A로 모의 천연가스(최대 C₉)를 분석하고, 그 속도를 BF2D 솔루션과 비교하였습니다. 확장된 NGA 분석기 A는 약 75초만에 n-C₉ 피크를 검출했습니다. BF2D 기반 접근법은 1분만에 분석을 완료하였으며, 분석 속도를 20% 향상하였습니다. 분석해야 할 탄화수소가 무거울수록, BF2D 기반 솔루션으로 더 큰 속도 향상을 달성할 수 있습니다.

표 3은 8m, CP-Sil 5CB BF2D 옵션에 기반한 천연가스 분석의 면적 및 머무름 시간 (RT) 재현성을 보여줍니다. 면적 재현성은 성분 농도에 따라 0.1~3.1%이었습니다. RT 재현성은 0.005~0.1%이었습니다. 우수한 기기 재현성은 천연가스의 1분 이내 분석이 신뢰할 수 있는 솔루션임을 나타냅니다.

결론

Agilent 990 Micro GC 플랫폼으로 빠른 천연가스 분석 솔루션을 개발하였습니다. 2개 채널 구성: 첫 번째 일자형 HayeSep A 채널, 두 번째 CP-Sil 5CB BF2D 채널을 천연가스의 1분 이내 분석을 위해 사용하였습니다. Methane, 공기, carbon dioxide, ethane 및 propane은 HayeSep A 채널로 분석하였습니다. BF2D CP-Sil 5CB 채널로 propane, butane, isobutane, pentane, isopentane, 2,2-dimethyl propane 및 C₆/C₆-plus 탄화수소를 분리하였습니다. 시스템 재현성이 우수합니다. 다른 990 Micro GC NGA 분석기에 비해, 이 빠른 솔루션으로 천연가스의 분석 속도를 더욱 향상할 수 있습니다.

참고문헌

1. Fast Analysis of Natural Gas Using the Agilent 990 Micro GC Natural Gas Analyzer, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-1040EN, **2019**.
2. One-Minute NGA Analysis Based on a Backflush-to-Detector Channel, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-9401EN, **2018**.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 8월 7일, 한국에서 인쇄
5994-1041KO

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

표 3. HayeSep A과 BF2D CP-Sil 5CB 채널의 20회 분석에 대한 RT 및 면적 재현성

피크 번호	화합물	RT(분)	RT RSD%	면적(mv*s)	면적 RSD%
1	Nitrogen/Oxygen	0.055	0.046	10.54	0.66
2	Methane	0.065	0.061	414.66	0.06
3	Carbon dioxide	0.146	0.035	19.323	0.08
4	Ethane	0.227	0.034	4.04	0.15
5	Propane	0.430	0.009	3.503	0.65
6	Isobutane	0.499	0.008	0.404	0.56
7	Butane	0.553	0.007	0.418	0.74
8	2,2-Dimethylpropane	0.580	0.012	0.111	3.1
9	Isopentane	0.731	0.005	0.274	1.0
10	Pentane	0.814	0.006	0.257	1.2
11	C ₆ /C ₆ -plus	0.264	0.09	0.338	3.0