

혁신적인 투과 FTIR 분광기를 통한 MEA-Triazine 황화수소 제거제의 정량 분석

DialPath 모듈이 포함된 Agilent Cary 630 FTIR 분광기:
가변 경로 길이의 투과 FTIR



저자

Leonardo Pantoja Munoz
Middlesex University,
The Burroughs,
Hatchcroft Building H107,
London, UK

Alexander Avraam,
Wesam Alwan, Robert Wills
Agilent Technologies, Inc.

개요

오일 및 가스 추출 시 흔히 발생하는 오염물질은 황화수소(H_2S)입니다. 모노에탄올아민-Triazine(MEA-Triazine)은 H_2S 제거제 중 가장 많이 사용되는 물질 중 하나입니다. 산업적으로 수용액에서 MEA-Triazine 농도를 측정하는 데는 많은 어려움이 있습니다. 이 응용 자료는 수용액에서 MEA-Triazine의 농도를 측정하기 위해 Agilent DialPath 투과모듈을 사용하여 중-적외선(mid-IR) 분석법을 개발하는 것을 목표로 합니다. 설명된 분석 방법은 다양한 용매를 사용하여 MEA-Triazine을 정량화하기 위한 요구 사항을 충족하여 시간 절약, 사용 용이성 및 점도로 인한 피펫팅 오류에 대한 민감성 감소를 제공합니다.

소개

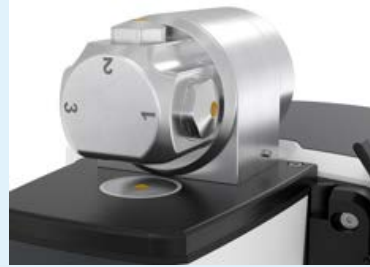
석유 및 가스 산업에서 흔히 발생하는 오염물질은 H_2S 입니다. H_2S 는 석유 및 가스 저장소에 이미 존재하거나 열, 박테리아 또는 열화학적 작용에 의해 형성될 수 있습니다.¹ 이러한 오염물질을 처리하는 일반적이고 효율적인 방법은 아민 기반 제거제를 사용하는 것입니다.² MEA-Triazine(1,3,5-tri-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine)은 가장 일반적으로 사용되는 H_2S 제거제 중 하나입니다.² MEA-Triazine은 일반적으로 순수한 MEA를 기질로 사용할 경우 농도가 80%인 고점도의 투명-연황색 용액으로 합성됩니다.³

MEA-Triazine 용액의 순도를 측정하기 위해 과거에 여러 분석 기술이 개발되었습니다. 총 아민 함량을 측정하면 합성 후 남은 Triazine에 대한 양호한 근사치를 얻을 수 있습니다. 이는 Kjeldahl 분석법이나 이온 교환 크로마토그래피를 사용하여 수행할 수 있습니다. 그러나 총 아민 함량을 측정하는 데에는 분해, 증기 증류, 적정/크로마토그래피가 포함되므로 시간이 많이 걸립니다.⁴ 또한 이 분석법은 정확도가 낮은 결과를 제공합니다.⁵ MEA-Triazine은 열적으로 안정적이지 않기 때문에 가스 크로마토그래피 분석은 복잡하고 시간이 많이 걸리며 오차가 발생하기 쉽습니다.⁶

이 응용 자료는 MEA-Triazine 농도를 쉽고 효율적으로 측정할 수 있는 혁신적인 Agilent DialPath 모듈이 장착되어 있는 **Agilent Cary 630 FTIR 분광기**의 이점을 보여줍니다.

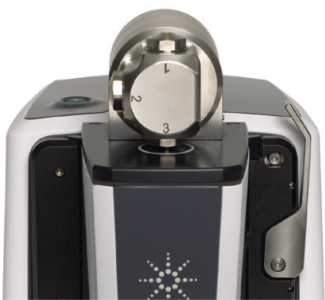
고유한 DialPath 샘플링 모듈은 기존 흐름 또는 분리형 액체 셀이 필요하지 않으므로 투과 모드에서 액체 시료 분석을 단순화합니다. 그림 1과 같이 DialPath 모듈의 수평으로 배치된 두 윈도우 사이에 소량의 액체 시료 방울을 떨어뜨립니다. 두 윈도우 사이의 거리에 따라 광학 경로 길이가 결정됩니다. DialPath 모듈에서 모듈 헤드를 돌려("dialed in") 사전 설정된 세 가지 경로 길이를 즉시 선택할 수 있습니다.

DialPath – 액체 셀이 필요하지 않음



DialPath는 다음과 같은 기존 셀의 일반적인 어려움을 피할 수 있습니다.

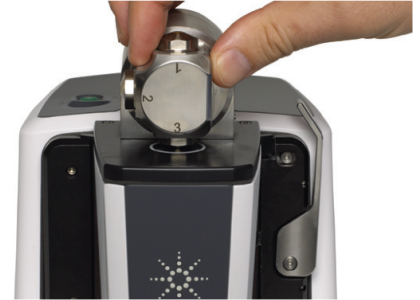
- 셀이 파손되기 쉽고 스페이서와 윈도우는 조립하기 어려울 수 있음.
- 셀의 설계상의 특징 때문에 재현 가능한 경로 길이를 얻기가 어려움.
- 셀 누수가 쉽게 발생.
- 기포가 분석을 방해할 수 있음.
- 셀 청소 및 조립에 많은 시간 소요.
- 끈적이고 점성이 있는 시료를 측정하기가 어려움.
- 상당한 시료량 및 행궁 용매 필요.



1 크리스탈이 깨끗한지 확인합니다.



2 윈도우 위에 시료를 놓으세요.



3 분석에 필요한 경로 길이로 Agilent DialPath를 바꾸세요.

그림 1. Agilent DialPath 모듈이 장착된 Agilent Cary 630 FTIR 분광기를 사용하면 간단한 세 단계만 거쳐 액체 시료를 분석할 수 있습니다.

실험

검량선 작성(표준물질)

수용액에 MEA-Triazine(CRIKEM Industries Limited)을 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 및 75%(질량 wt%)의 비율로 희석하여 8가지 표준물질을 제조했습니다.

간섭 테스트 시료 전처리

간섭 효과를 연구하기 위해 두 가지 일반적인 첨가제인 Fisher Scientific의 99.9% 메탄올(MeOH)(제품 번호 A456-212) 및 Fluka의 99.9% 이소프로필 알코올(IPA)(제품 번호 34965)을 사용하여 수용액에 세 가지 다른 농도(10, 15, 25%)로 두 가지 표준물질(25% 및 50% Triazine)을 전처리했습니다(표 1 참조).

표 1. MEA-Triazine 간섭 테스트 시료 전처리.

시료	공칭 MEA-Triazine 농도 (wt%)	첨가제	첨가된 첨가제 농도 (v/v%)
1	25	MeOH	10
2	25	MeOH	15
3	25	MeOH	25
4	25	IPA	10
5	25	IPA	15
6	25	IPA	25
7	50	MeOH	10
8	50	MeOH	15
9	50	MeOH	25
10	50	IPA	10
11	50	IPA	15
12	50	IPA	25

기기

ZnSe 광학 장치가 포함된 Cary 630 FTIR 분광기(제품 번호 G8043-64002) 및 세 가지 가변 경로 길이를 갖춘 DialPath 액세서리(부품 번호 G8043-68303)가 이 연구에 사용되었습니다(그림 2). 표준물질 및 간섭 시료 모두에 대해 경로 길이가 50µm인 표 2에 명시된 설정을 사용하여 스펙트럼을 수집했습니다. 각 측정 전에 시료 사이에 DialPath 모듈의 상단 및 하단 원도우를 먼저 마른 면 티슈로 세척한 다음 아세톤에 적신 면 티슈로 세척했습니다.

표 2. Agilent DialPath 모듈을 사용한 FTIR 데이터 수집 파라미터.

파라미터	설정
스캔 수(백그라운드 및 시료)	32
스펙트럼 범위	4,000-650cm ⁻¹
시료량	7µL
분해능	4cm ⁻¹
경로 길이	50µm
백그라운드 수집	공기
표준물질 수	8(n = 4)
시료 수	12(n = 4)

결과 및 토의

MEA-Triazine 표준물질과 시료가 수용액에서 전처리됨에 따라 3,600-3,000 및 1,640cm⁻¹에서 물 IR 흡수 피크가 관찰되었습니다. MEA-Triazine의 정량 분석을 위한 최적의 영역을 선택하기 위해 MEA-Triazine의 고유한 적외선 특성을 반영하는 1,284.07-1,203.93cm⁻¹ 사이의 피크 면적이 선택되었습니다(그림 3).



그림 2. Agilent Cary 630 FTIR 분광기에 장착된 Agilent DialPath 모듈의 시료 원도우에 액체 시료를 넣습니다.

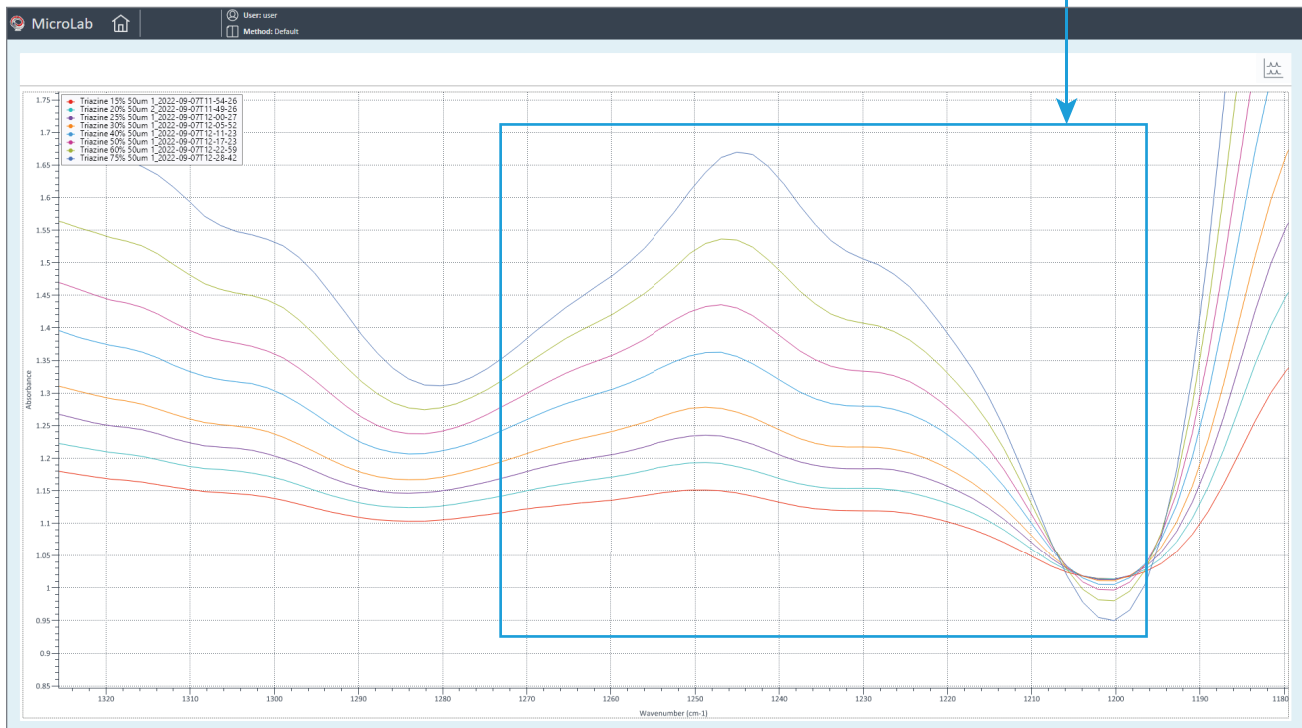
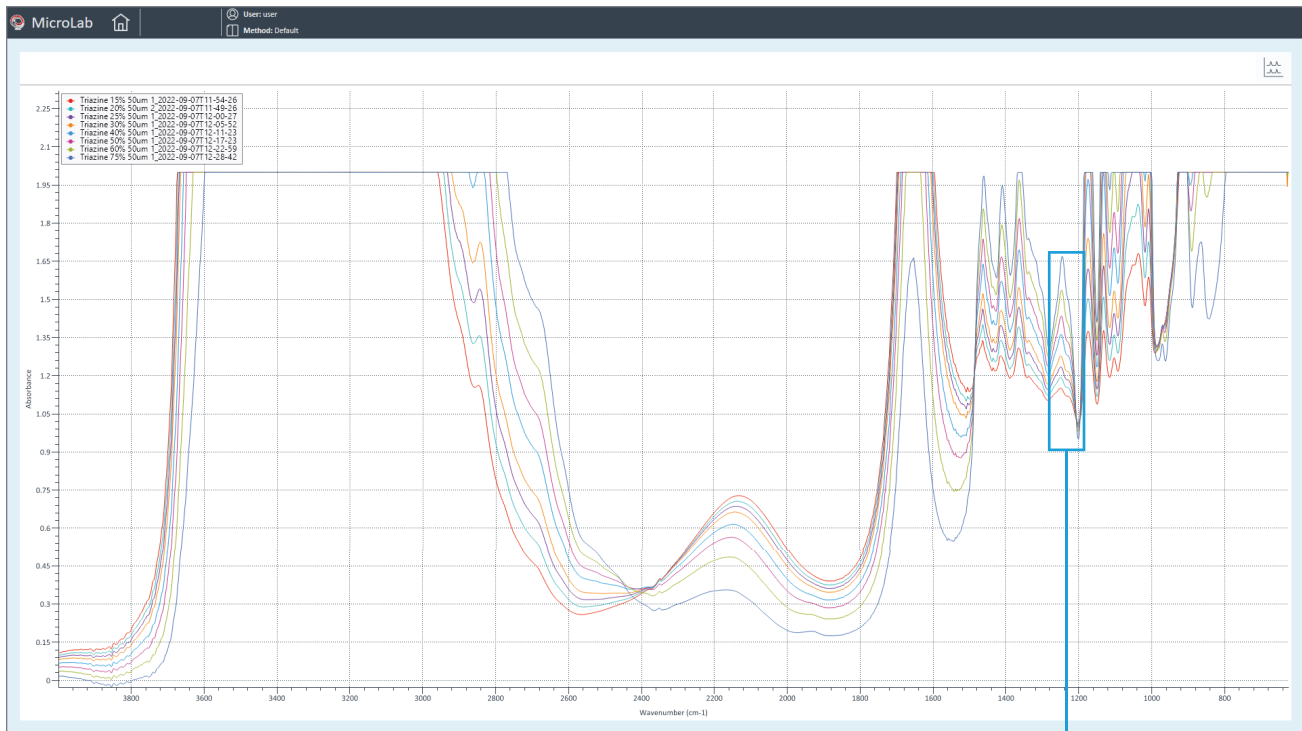


그림 3. MEA-Triazine 표준 용액의 FTIR 스펙트럼 오버레이. 파란색 상자는 정량 분석에 사용되는 피크 면적을 나타냅니다.

직선성 및 검량선

수용성 매질 내 다양한 농도(15-75%)의 MEA-Triazine을 함유하는 MEA-Triazine 표준물질을 4회 측정했습니다. 이전 섹션에서 정의된 피크 면적을 사용하여 Agilent MicroLab FTIR 소프트웨어 제품군에 포함된 Agilent MicroLab Quant 소프트웨어를 사용하여 검량선을 작성했습니다.

Agilent MicroLab Quant 소프트웨어를 사용하여 피크 면적을 기반으로 한 간단한 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 검량선을 즉시 생성했습니다. 검량선은 0.9993의 상관계수(R^2) 값으로 우수한 직선성을 보였습니다(그림 4). 검량선 및 상관계수 계산은 소프트웨어에서 자동으로 수행됩니다. 획득한 결과는 문서화 목적으로 보고할 수 있습니다. MicroLab Quant는 정량 분석법 구축의 각 단계를 사용자에게 안내하는 강력하고 직관적인 분석법 개발 도구입니다. 내장된 점검 기능을 통해 단순한 사용자 오류가 검량에 영향을 미치지 않는지 확인합니다.

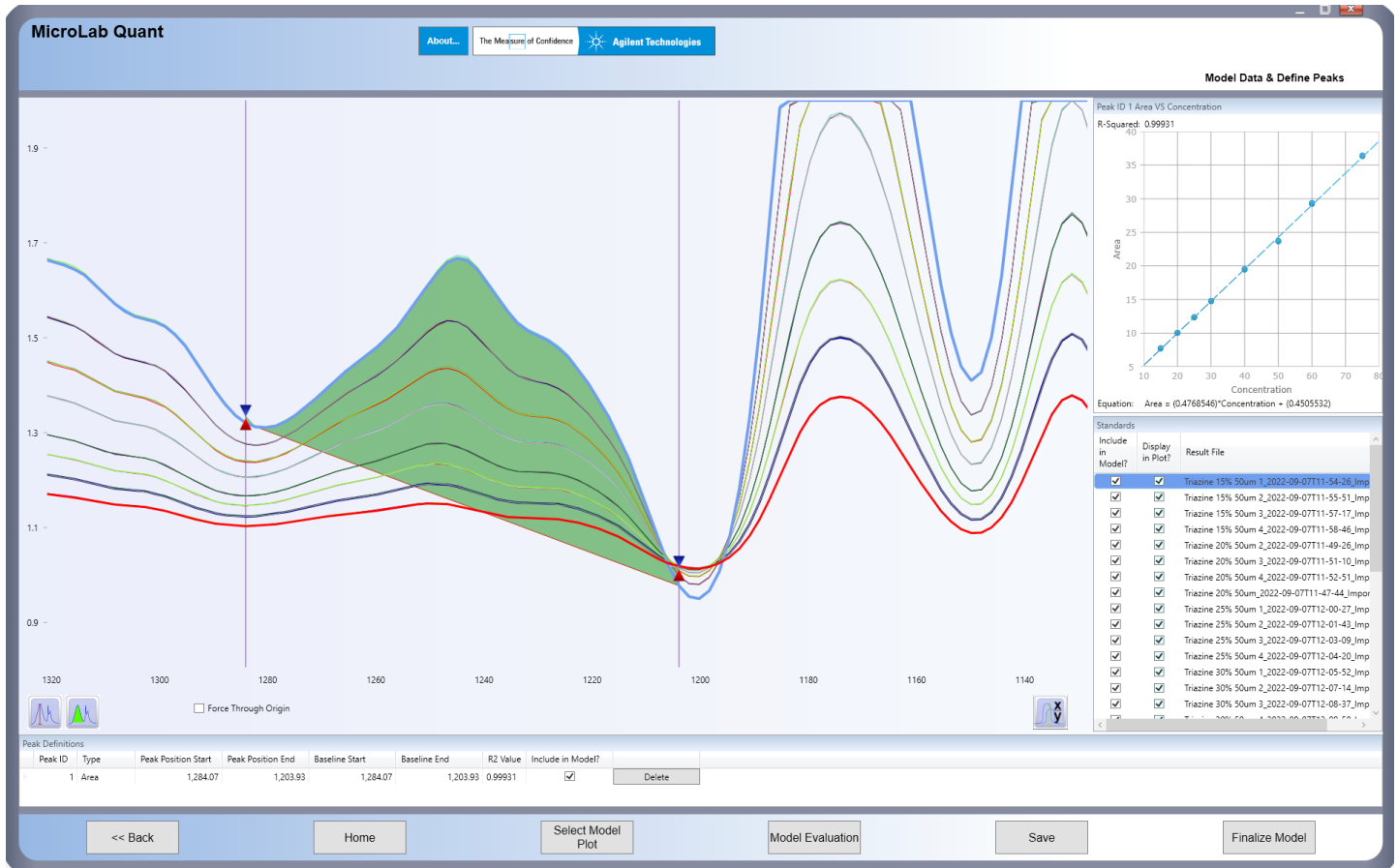


그림 4. Agilent DialPath 모듈과 Agilent MicroLab Quant 소프트웨어를 사용한 MEA-Triazine 표준물질의 직선성 평가.

MicroLab Quant 소프트웨어에는 동일한 데이터세트를 사용하여 수행할 수 있는 검량선에 대한 빠르고 편리한 Cross Validation (교차 검증) 기능이 포함되어 있습니다. 그림 5에 표시된 대로 Cross Validation(교차 검증) 결과 예측 값은 알려진 농도와 거의 일치하며 전체 표준 오차는 0.116%입니다.

간접 시료 측정

독립적인 데이터 세트를 사용하여 모델을 평가하기 위해 10, 15, 25%(v/v)의 MeOH 및 IPA를 포함하는 25% 및 50%의 MEA-Triazine 공칭 농도의 시료를 사용했습니다. 이러한 용매는 일반적으로 MEA-Triazine의 점도를 낮추고 Triazine 제거제에 사용 가능한 온도 범위를 확장하여 적용 적합성을 향상시키는 데 사용됩니다.³ 이어서, 시료를 분석하여 MEA-Triazine 농도 판독값에 대한 잠재적 영향을 검출했습니다. MicroLab Quant의 Independent Set(독립 집합) 기능을 사용하여 결과를 얻었으며 예측 농도를 알려진 값과 비교했습니다.

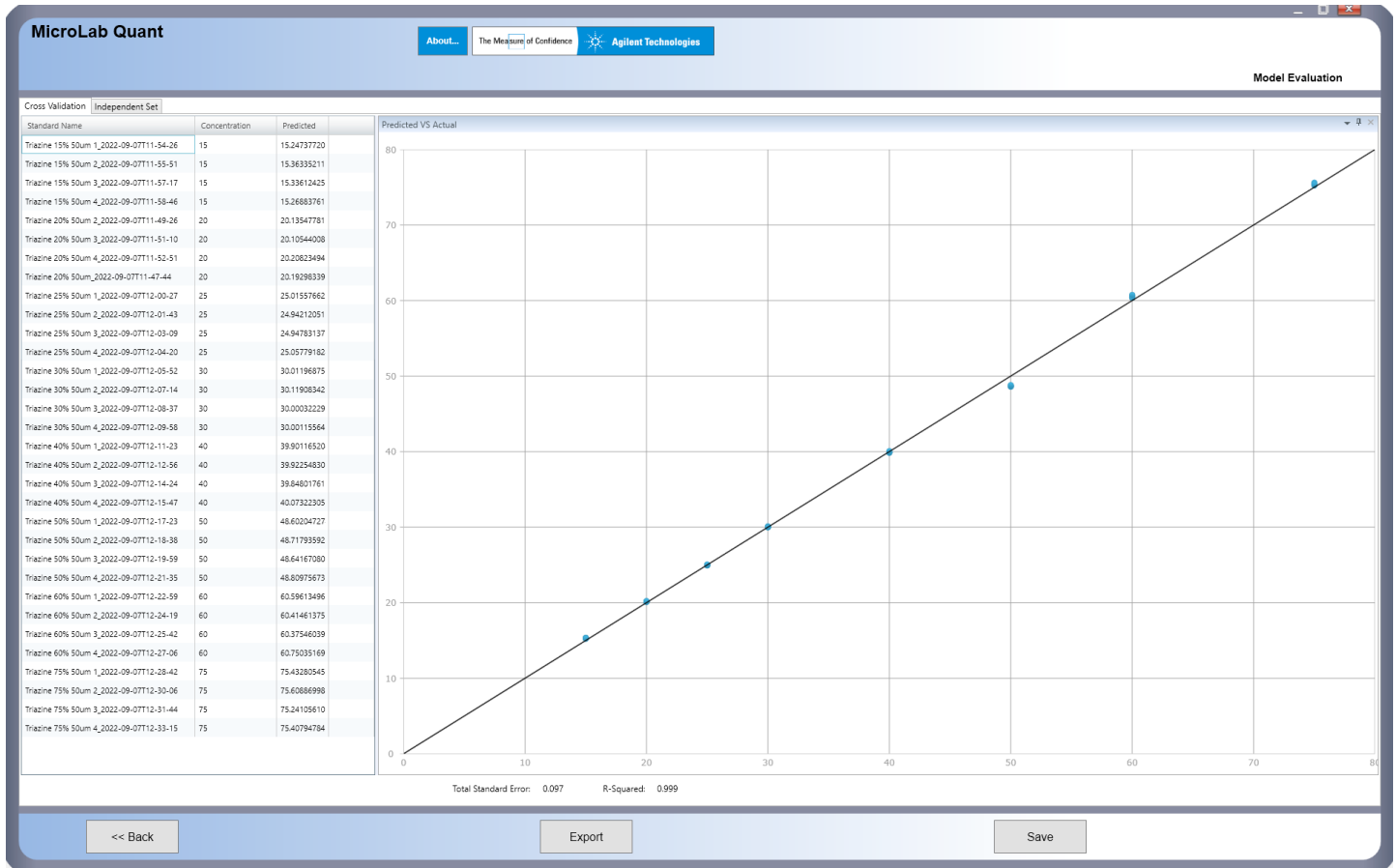


그림 5. 모델 평가에 이상적인 Agilent MicroLab Quant 소프트웨어 Cross Validation(교차 검증) 기능.

MEA-Triazine 농도에 대한 MeOH의 영향

표 3에 표시된 대로, 25%의 공칭 MEA-Triazine 농도에서 MeOH 농도를 10에서 25%로 증가시키면 측정 농도가 작지만 눈에 띄게 감소하고 공칭 값과의 차이는 0.2104에서 0.9831%로 증가합니다. 마찬가지로, 공칭 농도 50%에서 MeOH 수준이 높을수록 불일치성이 더 커졌으며, 그 차이는 10% MeOH에서 2.4477%에서 25% MeOH에서 4.3634%로 커졌습니다. 측정된 6개 시료(각각 n = 4)에 대한 표준 총 오차는 0.284로 계산되었습니다.

MEA-Triazine 농도에 대한 IPA의 영향

IPA가 추가된 데이터는 IPA 농도가 증가하면 MEA-Triazine 농도가 과대평가되는 뚜렷한 경향을 보여줍니다. 25%의 공칭 농도에 대해 측정된 농도는 10% IPA에서 공칭 값을 2.7026% 초과했고 25% IPA에서 5.7845%로 증가했습니다. 50% 공칭 농도에서는 IPA 농도가 증가함에 따라 차이가 3.4670%에서 6.5482%로 증가했습니다. 측정된 6개 시료(각각 n = 4)에 대한 표준 총 오차는 0.327로 계산되었습니다.

표 3. MEA-Triazine 농도 측정에서 첨가된 MeOH의 영향.

공칭 MEA-Triazine 농도 (wt%)	첨가된 MeOH 농도 (v/v%)	평균 측정된 MEA-Triazine 농도 (wt%)	표준편차 (wt%)	공칭 및 측정된 MEA-Triazine 농도의 차이(wt%)
25	10	24.7895	0.0914	0.2104
25	15	24.6059	0.0392	0.3940
25	25	24.0169	0.0817	0.9831
50	10	50.9477	0.0566	2.4477
50	15	51.4533	0.1890	2.9533
50	25	52.8634	0.3100	4.3634

표 4. MEA-Triazine 농도 측정에서 첨가된 IPA의 효과.

공칭 MEA-Triazine 농도 (wt%)	첨가된 IPA 농도 (v/v%)	평균 측정된 MEA-Triazine 농도 (wt%)	표준편차 (wt%)	공칭 및 측정된 MEA-Triazine 농도의 차이(wt%)
25	10	27.7026	0.0557	2.7026
25	15	28.6802	0.0094	3.6802
25	25	30.7845	0.5485	5.7845
50	10	53.4671	0.0566	3.4670
50	15	54.2989	0.2276	4.2989
50	25	56.5482	0.1065	6.5482

MeOH와 IPA 용매 모두 측정된 MEA-Triazine 농도에 영향을 미쳤으며, 특히 더 높은 용매 농도에서 MeOH에 비해 IPA에서 더 큰 오차가 관찰되었습니다. 그림 6에서 볼 수 있듯이, IPA 첨가 시 곡선 아래 면적의 변화로 1,325-1,275 cm⁻¹에서 새로운 피크가 발생하고 흡수가 감소하는 것으로 설명할 수 있지만, MeOH를 첨가한 경우 흡수 감소만 관찰되었습니다. 두 데이터 세트의 최소 표준 편차는 DialPath 및 Cary 630 FTIR 분광기를 사용하여 정확한 측정을 달성할 수 있음을 시사합니다.

MEA-Triazine의 정량화 정확도를 높이기 위해 특정 농도의 이러한 용매를 포함하는 MEA-Triazine을 사용한 별도의 검량선을 생성할 수 있습니다.

높은 시료 처리량 및 유용성

Cary 630 FTIR의 모듈식 설계를 통해 특히 DialPath를 포함한 다양한 측정 모드 사이를 손쉽게 전환할 수 있습니다. DialPath는 기존 액체 셀 분석법에 비해 시료 처리량을 크게 향상시킵니다. 각

측정마다 모듈 표면에 직접 소량의 시료만을 필요로 하므로 전처리 프로세스가 간소화됩니다. 이 접근 방식은 기포, 누출, 장시간의 조립 필요성과 같은 일반적인 문제를 제거합니다.

또한 DialPath는 경로 길이 조절에 유연성을 제공하므로 사용자는 특정 시료 요구 사항에 따라 측정을 최적화할 수 있습니다. 더 짧은 경로 길이를 사용하면 정확한 판독을 방해할 수 있는 물의 IR 흡수 효과를 줄일 수 있습니다. 이는 물 간섭을 최소화하는 것이 중요한 수용성 시료에 유용합니다. 또한 이 설계는 다양한 점도의 시료를 수용하여 고점도 액체와 관련된 처리 문제 및 측정 부정확성을 줄입니다.

소프트웨어 자체 내에서 모델 평가를 단순화하는 사용자 친화적인 MicroLab Quant 소프트웨어와 결합된 Cary 630 FTIR은 높은 처리량과 정확한 MEA-Triazine 정량화를 위한 강력한 도구가 됩니다.

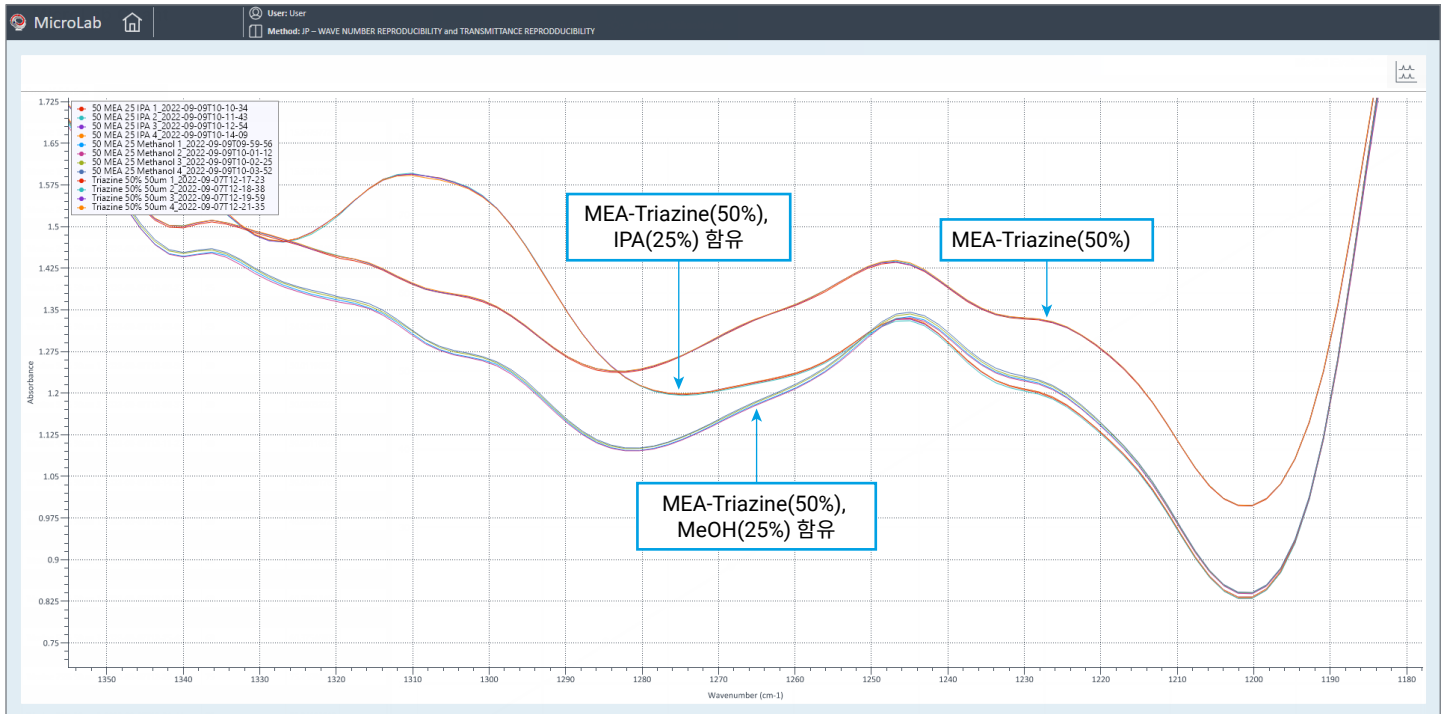


그림 6. 25% MeOH 및 IPA 첨가 시 스펙트럼 변화를 강조하는 MEA-Triazine 50%의 오버레이.

결론

DialPath 모듈을 갖춘 Agilent Cary 630 FTIR 분광기는 수용액 내 MEA-Triazine의 정량 분석을 위한 매우 효과적이고 정확하며 사용자 친화적인 분석법임이 입증되었습니다. MeOH 및 IPA와 같은 첨가제에 대한 기술의 우수한 직선성과 견고성은 이 기술의 신뢰성을 강조합니다. DialPath 모듈의 혁신적인 설계는 측정 프로세스를 단순화하고, 시료 처리량을 향상시키며, 누출 및 기포와 같은 일반적인 문제를 줄입니다. 이 분석법은 기존 분석 기술에 비해 크게 개선되어 석유 및 가스 산업의 현장 및 실험실 측정 모두에 실용적인 솔루션을 제공합니다.

감사문

시료를 제공하고 이 프로젝트 전반에 걸쳐 협력해 준 CRIKEM Industries Limited에 감사의 말씀을 전하고 싶습니다.

참고 문헌

1. Agbroko, O.; Piler, K.; Benson, T. A Comprehensive Review of H₂S Scavenger Technologies from Oil and Gas Streams. *ChemBioEng Rev.* **2017**, *4*(6), 339–359.
2. Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N. Formation, Chemical Characterization, and Oxidative Dissolution of Amorphous Polymeric Dithiazine (apDTZ) during the Use of the H₂S Scavenger Monoethanolamine-Triazine. *Energy Fuels* **2020**, *34*(8), 9923–9931.
3. Benhabib, M.; Kleinman, S. L.; Peterman, M. C. Quantitative Analysis of Triazine-Based H₂S Scavengers via Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*(44), 15936–15941.
4. Nunes Ferreira, F.; Carlos Afonso, J.; Veronesi Marinho Pontes, F.; Castro Carneiro, M.; Alcover Neto, A.; Luiza Bragança Tristão, M.; Inês Couto Monteiro, M. Determination of Low-Molecular-Weight Amines and Ammonium in Saline Waters by Ion Chromatography After Their Extraction by Steam Distillation. *J. Sep. Sci.* **2016**, *39*(8), 1454–1460.
5. Wystrach, V. P.; Kaiser, D. W.; Schaefer, F. C. Preparation of Ethylenimine and Triethylenemelamine. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*(22), 5915–5918.
6. Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N. Scavenging Alkyl Mercaptans: Elucidation of Reaction Mechanisms and Byproduct Characterization. *Energy Fuels* **2020**, *34*(11), 13883–13892.

추가 정보

Agilent Cary 630 FTIR 분광기

MicroLab FTIR 소프트웨어

MicroLab Expert

FTIR 분석 및 응용 가이드

FTIR 분광기 기초 – FAQ

www.agilent.com/chem/cary630

DE97631811

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 7월 22일 한국에서 발행
5994-7579KO

한국에질런트테크놀로지스(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