

「Application Note」

ASTM D4815 를 응용한 가솔린 중 MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol 및 C1~C4 알코올 분석

- GC Application



Abstract

옥탄가는 휘발유의 노킹 정도를 측정하는 값으로, 옥탄가가 높을수록 노킹 확률이 낮아 고급 휘발유로 평가되고 있다.

이러한 이유로 가솔린의 제조과정 중 옥탄가를 높이기 위해 8-15% 정도의 함산소 첨가제를 혼합하여 제조하는 것을 허용하고 있으며 사용되는 함산소 첨가제(Oxygenates)는 methyl tert-butylether (MTBE), ethyl tert-butylether (ETBE), 에탄올 등이 포함된 에테르, 알코올류 등이 있다.

첨가제를 사용하게 되면 연소 과정에서 여러 물질이 함께 생성되지만 함산소 첨가제는 산소가 없는 가솔린에서, 자체에 포함된 산소를 발생시켜 연소를 돕기 때문에 대기오염물질을 줄이는 효과가 있다. 하지만 이 중 가장 널리 사용되는 함산소 첨가제인 MTBE 는 NO_x, 알데하이드류등을 발생시키기 때문에 함산소 첨가제를 정량하기 위한 시험 방법으로 ASTM D4815 가 지정되어있다.

본 응용자료는 10-port switching valve 가 설치된 ChroZen GC 로 ASTM D4815 를 따라 가솔린 중 함산소 첨가제로 사용되는 에테르 및 알코올류의 분석을 진행하였다.

Instruments and Software

- ChroZen GC System

Item	Description	Part No.
Oven	ChroZen GC Mainframe Assembly with UPC Detector Board Unit	6701012502
Inlet	Packed Inlet Assembly for ChroZen GC	6701012510
	Capillary Inlet Assembly for ChroZen GC	6701012550
Detector	FID Assembly for ChroZen GC	6701012590
	TCD Assembly for ChroZen GC	6701012570
Install. kit	Start-up kit (Without GC Capillary Column)	1601011110
Autosampler	ChroZen PAL LSI system for liquid injection	6501011590
	Mounting Kit for ChroZen GC	PAL3-Kit-YI6700
YCM Valve	Automatic gas valve, 2-Pos / 10-Port, 250 μ L sample loop, E type	6501011140
CDS	YL-Clarity software for single instrument of YL GC	5301011020
	Autosampler control of YL-Clarity	5301011040
Column	20% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW	19040
	Rxi-1 (30 m, 0.53 mm, 5 μ m)	10179



Figure 1. ChroZen GC

Column and Standards

Column 1 : 20% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW (0.56 m, 750 mm, 1/16")

Column 2 : Rxi-1 (30 m, 0.53 mm, 5 μm)

List of standards*

ASTM® D4815 Quantitative Calibration kit

① D4815 Valve Timing Mix (Part No. 47212)

- MTBE (Methyl *tert*-butyl ether)
- DIPE (Diisopropyl ether)
- MCP (Methyl cyclopentane)
- ETBE(Ethyl *tert*-butyl ether)
- n-Hexane

② D4815 Quantitative Calibration Mix 1-5
(Part No. 47205 - 47209)

- *tert*-Butanol
- MTBE (Methyl *tert*-butyl ether)
- DME (1,2-Dimethoxy ethane) — ISTD
- *tert*-Amylcohol (2-Methyl-2-butanol)
- Ethanol
- Isooctane : Xylene (65 : 35)

③ D4815 Qualitative ID Mix (Part No. 47213)

- Methanol
- Ethanol
- IPA (iso-Propanol)
- *tert*-Butanol
- n-Propanol
- MTBE (Methyl *tert*-butyl ether)
- *sec*-Butanol
- DIPE (Diisopropyl ether)
- iso-Butanol
- ETBE(Ethyl *tert*-butyl ether)
- *tert*-Amylcohol (2-Methyl-2-butanol)
- DME (1,2-Dimethoxy ethane)
- n-Butanol
- Benzene
- TAME (tert-Amylmethyl ether)

Sample Preparation

10mL 매스플라스크에 0.5mL DME(ISTD, Internal Standard)를 넣고, 나머지 9.5mL 를 측정할 가솔린 샘플로 채운다.

Method

GC conditions	
Column	Column 1 : 20% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW (0.56 m, 750 mm, 1/16") / 26.533 psi Column 2: Rxi-1 (30 m, 0.53 mm, 5 μm) / 2.156 psi
Inlet	200°C, Split 1:5, 1μL Injection
Carrier gas	Column 1: Nitrogen at 3.5mL/min Column 2: Nitrogen at 3mL/min
Oven	Oven temperature program : 60°C (7 min) → 5°C/min → 120°C (0 min) → 20°C/min → 150°C (6.5 min)
Detector	FID / 300°C
	Air : 300mL/min
	H ₂ : 30mL/min
	Make up (N ₂) : 20mL/min
Valve (GSV/10port /250mL)	60°C / Switching time(On) : 0.44 min / Reset time(Off) : 17.5 min

Table 1. GC Conditions

Liquid Autosampler Conditions	
Pre Wash	Wash Solvent – 4μL
	Wash Cycle – 3
Load Sample	Air Gap Volume – 0μL
	Sample Rinse Cycles – 3
	Filling Strokes Count / Volume – 5 / 3μL
Inject Sample	Injection Mode – Normal
	Injection Flow Rate – 100μL/s
	Injector Penetration Speed – 100mm/s
Post Wash	Wash Solvent – 4μL
	Wash Cycle – 3

Table 2. Liquid Autosampler Conditions

Summary of Test Method

ASTM D4815 분석법은 컬럼 변환 밸브 시스템(Switching valve system)이 설치된 ChroZen GC/FID 에 프리컬럼인 Micro packed TCEP 컬럼과 비극성 “1” capillary 컬럼을 장착하여 사용한다. 극성 충전제인 TCEP 로 충전된 Micro packed TCEP 컬럼은 가벼운 물질들은 내보내고 무거운 물질들을 머무르게 하며, 적절한 밸브작동 시간을 설정하여 TCEP 컬럼에 머물러있던 무거운 물질들을 비극성 “1” capillary 컬럼으로 Backflush 한다. “1” 컬럼에서 분리된 함산소 첨가제들은 FID 에서 검출된다. 이러한 과정은 Valve 의 위치에 따라 3 단계로 나누어 이루어진다.

아래 그림은 적절한 밸브작동 시간을 설정하기 위한 시험방법이다.

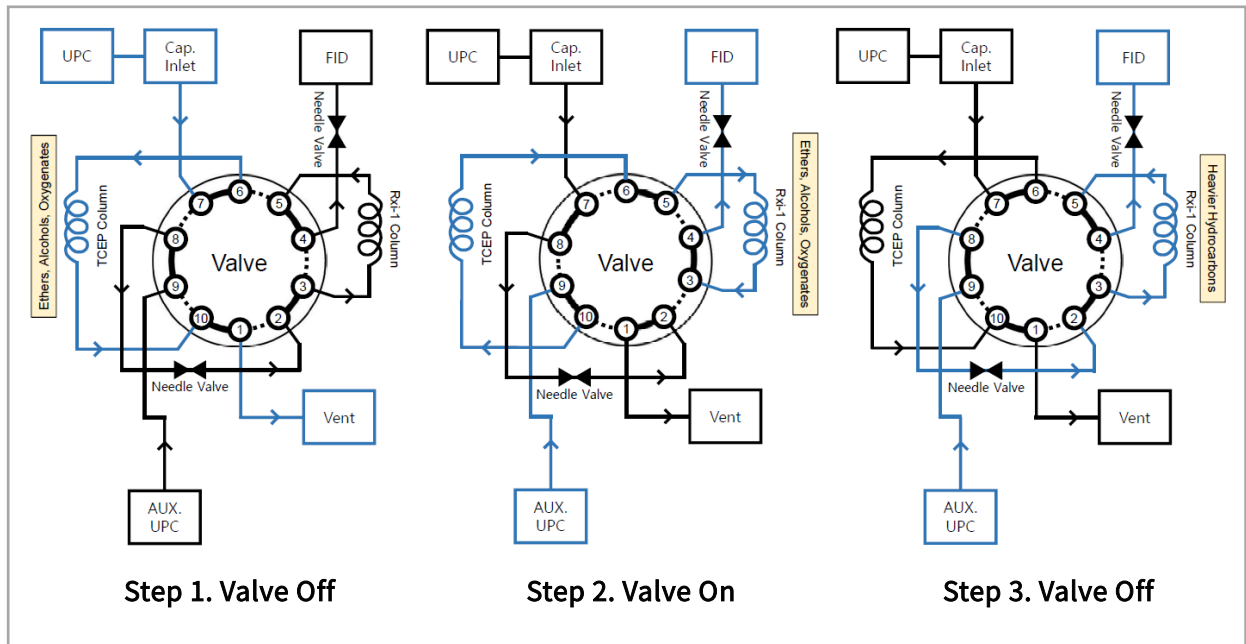


Fig 2. switching time setting of 10-port valve

Step 1. Valve Off

DME (1,2-dimethoxyethane) – ISTD 가 포함된 샘플(47212)이 GC 에 주입되어 프리컬럼인 TCEP 컬럼으로 이동한다. 이 때, TCEP 컬럼에서 가벼운 탄화수소류들이 배출되어 나오고 함산소첨가제와 무거운 탄화수소류들은 TCEP 컬럼에 남아있다.

Step 2. * Valve On (0.44 min)

TCEP 컬럼에 MTBE 와 DIPE 가 남아있고 methylcyclopentane(MCP)만 배출되었을 때 Valve 포지션을 Off 에서 On 으로 전환한다. Valve 포지션 전환 시 TCEP 컬럼에 남아있던 MTBE 와 DIPE 를 포함한 에테르 및 알코올류는 backflush 되어 두번째 컬럼인 비극성 “1” 컬럼으로 이동하게 되고 끓는점 순서로 분리되어 FID 를 통해 검출된다. (figure 4)

Step 3. Valve Off (17.5 min)

위의 Valve 설정을 끝낸 뒤 샘플(47213)을 분석하여 TAME 가 “1”컬럼에서 배출된 후 밸브를 다시 원래 포지션인 Off 로 전환하여 더 무거운 탄화수소류들을 backflush 한다.

Determining of Backflush time

적절한 Backflush 시간을 결정하는 것은 MTBE, DIPE, ETBE 의 면적이 변하지 않고 MCP 가 완전히 배출되는 것에 있다.

Backflush 시간을 결정하기 위해 밸브 전환시간을 0.38-0.52 min 의 범위로 설정하여 실험한 결과가 아래 그림에 나타나 있다. 밸브 전환 시간을 0.38 min 로 설정 하였을 때는 4 가지 물질이 모두 온전히 보존되어 검출되었다. 밸브의 전환시간이 길어질수록 MCP 의 배출이 늘어나 면적이 줄어들었고, 0.44 min 으로 설정 하였을 때는 MCP 가 완전히 배출되었다. 밸브의 전환 시간을 0.44 min 보다 길게 할수록 MCP 외에 다른 에테르들까지 배출이 되기 때문에 정량 하였을 때 정확한 결과를 얻기가 어려워진다. 따라서 본 실험은 0.44 min 후 밸브를 전환하여 backflush 를 하도록 설정하였다.

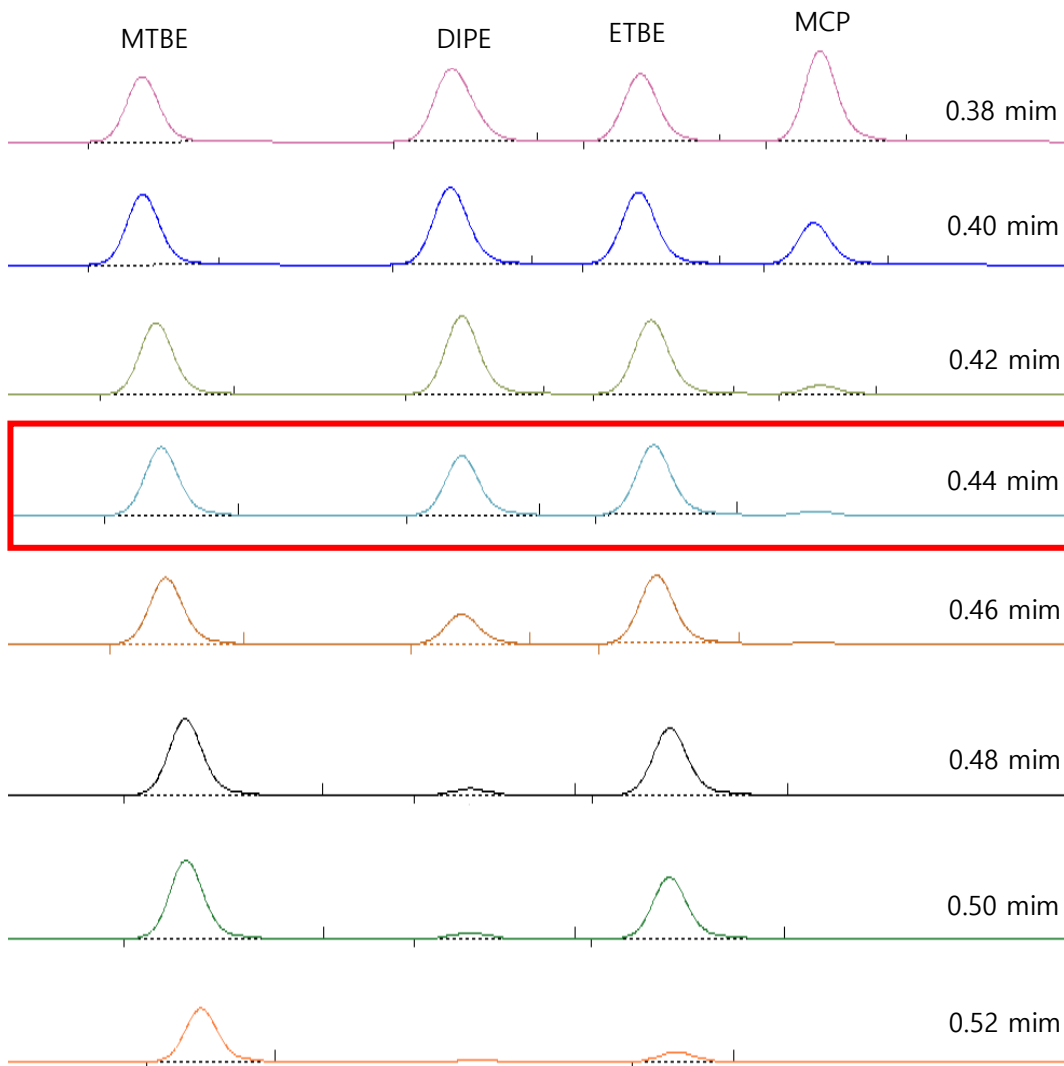


Fig 3. detection by valve switching time using D4815 valve timing mix standard (47212)

Oxygenate mixture analysis

그림은 Oxygenate mixture 를 분석한 결과이다. D4815 Qualitative ID Mix (Part No. 47213)의 MTBE, TAME, DIPE, ETBE, tert-amyl Alcohol 및 C1~C4 등, 측정된 에테르와 에탄올류 15 종이 모두 분리 되었으며 10 번 반복분석 했을 때의 재현성(%RSD)이 2% 미만으로 나타나 ChroZen GC 는 ASTM D4815 분석법을 적용 할 수 있는 아주 효과적인 시스템인것을 알 수 있었다.

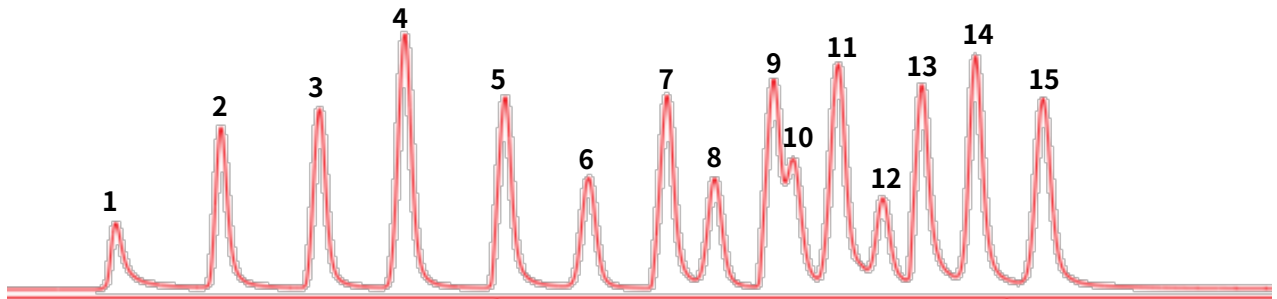


Figure 4. Oxygenate mixture chromatogram

1. Methnaol, 2. Ethanol, 3. iso-Propanol, 4. tert-Butanol, 5. n-Propanol, 6. MTBE, 7. sec-Butanol, 8. DIPE, 9. iso-butanol, 10. ETBE, 11. tert-Amylalcohol, 12. DME, 13. n-Butanol, 14. Benzene, 15. TAME

Compound	Average (mass %)	Repeatability	Repeatability from ASTM D4815 specification
Ethanol	6.293	0.062	$0.06(X^{0.61}) = 0.184$
tert-Butanol	6.468	0.090	$0.04(X^{0.56}) = 0.114$
MTBE	3.401	0.063	$0.05(X^{0.56}) = 0.099$
tert-Amylalcohol	6.867	0.110	$0.04(X^{0.61}) = 0.130$

Table 3. repeatability for ten runs

* **Repeatability** : The difference between maximum and minimum mass %
 X = mass % of the component

Calibration curve

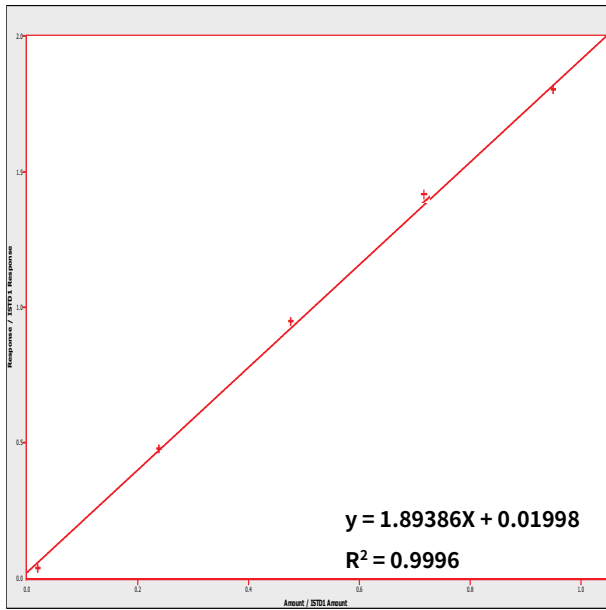


Figure 5. calibration curve [tert-Amyl Alcohol]

D4815 Calibration mix standard 를 사용하여 검량선을 제작하였다. tert-Amyl Alcohol 의 검량선 5point(0.095, 2.85, 5.70, 7.60, 11.40 wt%)는 figure 5 에 나타나 있으며 검량선의 R²는 0.999 를 넘어 좋은 직선성을 나타내었다. ASTM D4815 에 따르면 검량선의 y 절편 값은 반드시 최소를 나타내야 한다. 이는 W_i가 0.1 mass% 미만일 때를 의미한다.

Mass%는 아래 식으로 계산된다.

$$W_i = (b_i / m) * (W_s / W_g) * 100$$

W_i: 방향족 i 무게(%)

W_s: 첨가된 내부 표준물의 무게(g)

W_g: 가솔린 시료의 무게(g)

b_i: y 절편의 절대값

다음 계산식은 b_i=0.01998 과 m_i=1.89386 인 figure 5 의 데이터를 이용한 계산의 예이다.

내부 표준물의 무게(W_s) = 0.4 g(0.5 mL)

가솔린 시료의 무게(W_g) = 7 g(9.5 mL)

$$W_i = (0.01998 / 1.89386) * (0.4 / 7) * 100 = 0.06 \text{ mass\%}$$

$$W_i < 0.1 \text{ mass\%}$$

tert-Amyl Alcohol 의 mass%는 0.06 이었으며, 다른 Oxygenates 인 MTBE 0.091 mass%, tert-Butanol 0.056 mass%, EtOH 0.085 mass%로 검량선 모두 R²값이 0.999 를 초과하고 W_i가 0.1 mass%보다 적게 나타나 ASTM D4815 의 기준을 충족하였다.

Result

ASTM D4815 에 따르면 y 절편의 절대값은 최소여야 하며 Oxygenates 의 mass%는 0.1 이하가 되어야 한다. tert-Amyl alcohol 를 비롯하여 MTBE, tert-Butanol, EtOH 모두 기준을 충족하는 검량선임을 확인하였다.

MTBE 의 검량선 작성 결과 $R^2 = 0.999$, mass% = 0.07%로 ASTM D4815 의 기준을 충족하는 검량선임을 확인하였고 MTBE 의 검량선에 대입하여 나온 결과 MTBE 의 함량은 7.87 wt%임을 확인하였다.

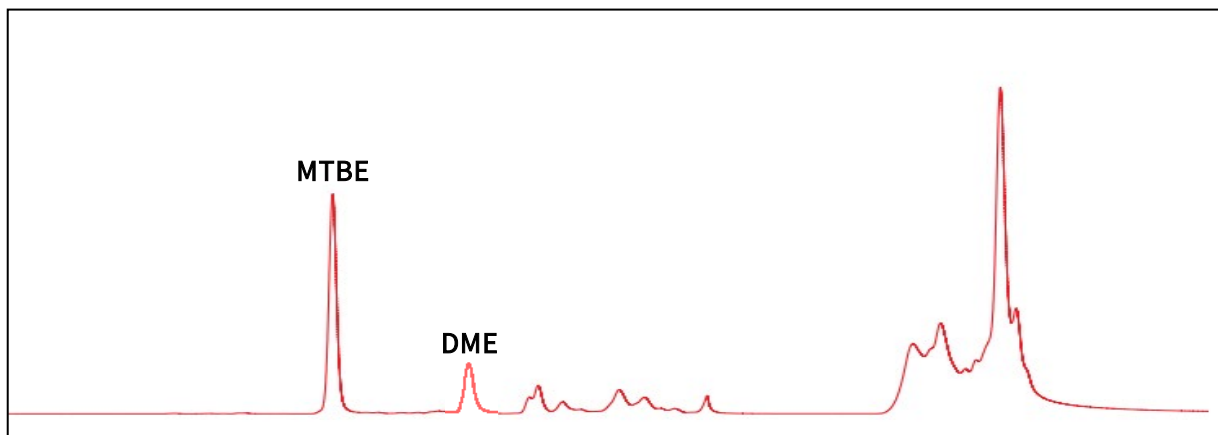


Figure 6. chromatogram of gasoline sample

Conclusion

ASTM D4815 분석법을 사용하여 가솔린 중
함산소첨가제를 분석하였다. 10-port valve 를
설치한 ChroZen GC/FID 시스템은 10 회
반복 분석 시 재현성은 2% 미만, 직선성은
R² 값이 0.999 를 넘어 좋은 재현성과
직선성을 나타내었다. 검량선 작성 시 측정된
4 가지 물질 모두 0.1 mass% 미만을
나타냈다. ChroZen GC/FID 10-port valve
시스템은 ASTM D4815 의 기준을 모두
충족시킬 수 있는 적합한 시스템임을 확인 할
수 있었다.

Reference

- ASTM D4815 Standard Test Method for
Determination of MTBE, ETBE, TAME,
DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4
Alcohols in gasoline by Gas
Chromatography
- 환경부 수도권대기환경청
<http://me.go.kr/mamo>
- 영인크로매스 APPLICATION NOTE ASTM
Method D4815 Oxygenates Analysis in
Gasoline



14042, 경기도 안양시 동안구 안양천동로 60

TEL: 031-428-8700

FAX: 031-428-8787

E-mail: mkt@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com