

HPLC를 이용한 항공유(aviation turbine fuel) 및 중간유분 연료(middle distillate fuel)내 정전기 방지제(static dissipater additives) 확인

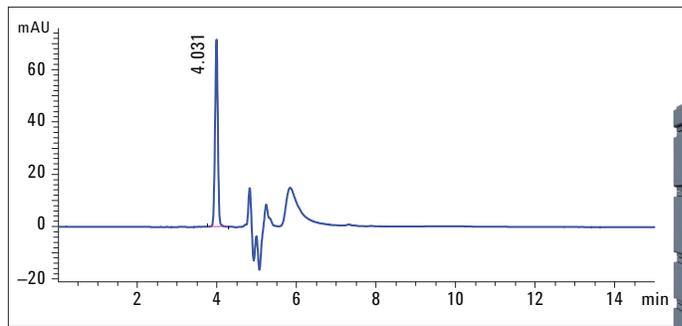
응용 자료

에너지 및 연료

저자

Detlef Wilhelm
AnaTox GmbH & Co. KG

Udo Huber
Agilent Technologies, Inc.
Waldbronn, Germany



개요

이 응용 자료는 항공유 및 중간유분 연료에서 1mg/L ~ 12mg/L 범위의 정전기 방지제(SDA) 함유량을 결정하기 위한 절차를 설명합니다. 시료 전처리는 Agilent Technologies의 아미노 결합 실리카 카트리지에서 농축을 통해 이루어집니다. 일반적으로 항공유에 사용되는 정전기 방지제는 긴 알킬 체인 결합 술폰산이며, 본 연구에서는 dinonylnaphthalene sulfonic acid(DINNSA) 및 dodecylbenzene sulfonic acid(DDBSA)가 사용되었습니다. 등용매 HPLC 분석 결과 각 SDA에 대해 우수한 직전성과 정밀도를 보였습니다. 머무름 시간 정밀도는 0.05% RSD보다 우수했으며 면적 정밀도는 0.5% RSD보다 우수했습니다. 그리고 직전성은 0.32 ~ 16mg/mL의 범위에서 0.999보다 우수했습니다.

**1260 Infinity II LC로
검증됨**



Agilent Technologies

소개

항공업에서는 제트 연료가 항공기로 분배, 펌핑 및 전달되는 과정에서 전하를 띠지 않도록 하기 위해 정전기 방지제(SDA)를 사용합니다. 이러한 물질은 정전기 방지용 첨가제 또는 전도도 개선 첨가제라고도 알려져 있습니다. A-1 항공 제트 연료용으로 허가된 SDA 물질은 STADIS 450 또는 STADIS 425입니다. 정전기 방지제는 음이온의 극성 헤드를 가진 긴 체인 탄화수소로, 일반적으로 술포산염입니다. 제트 연료에 첨가하는 SDA의 종류와 농도는 매우 엄중히 지정되어 있습니다.

SDA의 표면 활성 특성으로 인해 특정 분배 조건(부식된 표면)에서의 첨가제 농도는 처음에는 적정하나 시간이 지남에 따라 현저하게 저하될 수 있습니다. 그러한 경우, 공항 제트 연료 보관소에서 추가 확인을 할 때, 연료 보급 제공업체는 승인을 받은 후 1회에 한해 최종 투입을 허용할 수 있습니다¹⁻³.

과거에 주요 문제 중 하나이며 지금도 우려되는 문제는 제트 연료의 전도도를 측정하는 일입니다. 그 다음으로 중요한 것은 연료에 잔존하는 SDA의 농도를 측정하는 작업입니다. 이 테스트는 간단해 보이지만 나름의 어려움이 뒤따릅니다. 활성 SDA가 아닌 다른 이온도 연료의 전도도에 기여할 수 있기 때문에 SDA만 선택적으로 측정할 수 없습니다. 따라서, 정전기 방전 예방에 대한 보호를 제공하지 못할 수 있습니다.

IP⁴ 및 ASTM⁵에 기술된 HPLC 분석법은 HPLC 및 RP 컬럼을 이용해 크로마토그래피법으로 SDA 성분을 분리하여 SDA 함량을 측정하기 위한 지침입니다. 이 응용 자료는 중간유분 연료내 SDA를 검출하고 예상 SDA 범위의 매우 낮은 ppm 수준까지 SDA 농도를 측정하기 위한 분석법을 설명합니다.

시료 전처리는 Agilent Technologies의 아미노 결합 실리카 카트리지에서 농축을 통해 이루어졌습니다.

수정된 크로마토그래피 분석법은 Agilent 1260 Infinity LC 시스템으로 이전되었습니다.

실험

기기

다음 모듈로 구성된 Agilent 1260 Infinity LC 시스템이 사용되었습니다.

- Agilent 1260 Infinity Binary Pump, 진공 탈기장치 포함 (G1312B)
- Agilent 1260 High Performance Autosampler(G1367E)
- Agilent 1260 Infinity 컬럼 장치 (G1316A)
- Agilent 1260 Infinity Diode Array Detector(G4212B)

소프트웨어

OpenLAB CDS ChemStation Edition, rev. C.01.03

용액 및 시료의 준비

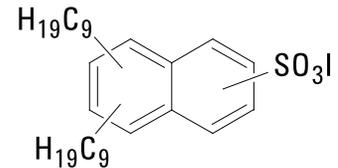
용액의 준비

- 버퍼링된 인산:
2mL orthophosphoric acid(85%)를 1,000mL HPLC 등급의 물에 첨가한 후 수산화나트륨 용액을 이용해 pH = 2.5로 버퍼링합니다.
- 수산화나트륨 용액:
4g의 수산화나트륨 덩어리를 100mL HPLC 등급수에 용해시킵니다.

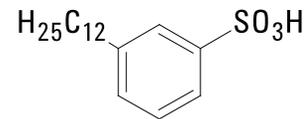
검량 및 참고 시료

80mg DINNSA 용액(헵탄에 50% m/m으로 용해됨, Santa Cruz Biotechnology Inc.)을 100mL 용적 플라스크에 넣은 다음 헵탄으로 채워 DINNSA 원액을 준비합니다. 30mg

DDBSA 용액(2-propanol에 70% m/m으로 용해됨, Sigma Aldrich)을 100mL 용적 플라스크에 넣은 다음 헵탄이나 이동상으로 채워 DDBSA 원액을 준비합니다. 원액으로 6개의 검량 표준물질을 준비합니다(표 1). 1mL DINNSA 원액을 25mL 용적 플라스크에 피펫으로 넣은 다음 이동상으로 채워 첫 검량 농도의 DINNSA 용액을 준비합니다. 마찬가지로, 1mL DDBSA 원액을 25mL 플라스크에 피펫으로 넣은 다음 이동상으로 채워 첫 검량 농도의 DDBSA 용액을 준비합니다. 다른 농도의 검량 표준물질을 준비할 때에도 유사한 방식으로 원액 또는 고농도 표준물질을 피펫으로 플라스크에 넣은 다음 이동상을 이용해 최종 농도로 희석합니다.



DINNSA 구조



DDBSA 구조

또한 50mg DINNSA 50% 용액을 50mL 용적 플라스크에 넣고 헵탄으로 표시선까지 희석하여 2.0mg/L DINNSA 포함 검량 확인용 참고 용액을 준비합니다. 이 용액 1mL를 25mL 용액 플라스크에 피펫으로 넣고 헵탄으로 표시선까지 희석하면 20mg/L DINNSA 용액이 얻어집니다. 추가로 이 용액 1mL를 10mL 용적 플라스크에 피펫으로 넣고 이동상을 이용해 표시선까지 희석하면 2mg/L DINNSA 확인 용액이 얻어집니다.

50mg DDBSA 70% 용액을 50mL 용적 플라스크에 넣고 헵탄으로 표시선까지 희석하여 2.8mg/L DDBSA 포함 검량 확인용 참고 용액을 준비합니다. 이 용액 1mL를 25mL 용적 플라스크에 피펫으로 넣고 헵탄으로 표시선까지 희석하면 28mg/L DDBSA 용액이 얻어집니다. 추가로 이 용액 1mL를 10mL 용적 플라스크에 피펫으로 넣고 이동상을 이용해 표시선까지 희석하면 2.8mg/L DDBSA 확인 용액이 얻어집니다.

검량 용액을 이동상을 이용해 원하는 최종 농도까지 희석하여 검출 한계를 결정하는 데 필요한 신호대 잡음비를 얻습니다.

시료 전처리

시료 전처리를 위해, 아미노 결합 실리카(AccuBond Amino, Agilent Technologies)로 채운 SPE 컬럼이 사용됩니다. 크기에 따라, 서로 다른 검량 농도 및 시료량이 필요했습니다 (표 2, 3).

SPE 컬럼을 세척하기 위한 두 개의 용액을 준비합니다.

- 첫 번째 세척을 위한 2-methyl-pentane 또는 헵탄 세척액
- 두 번째 세척을 위한 메탄올

필요한 부피(표 3 참조)를 SPE 컬럼으로 옮기고 시료가 2mL/분의 유속으로 컬럼을 통해 스며들게 했습니다. 용리액을 폐기하고 컬럼을 세척액으로 헹구 용리액을 제거합니다. 술폰산을 용적 플라스크에서 상응한 부피의 용리액으로 용리시키고 이동상으로 희석합니다.

검량 농도	DINNSA(mg/L)	DDBSA(mg/L)
1	16	7.84
2	8	3.90
3	3.2	1.57
4	1.6	0.78
5	0.8	0.16
6	0.32	0.157

표 1
검량 농도

SPE 컬럼 크기	DINNSA	DDBSA
500mg	0.8-16mg/L	0.7-8.5mg/L
100mg	0.32-9mg/L	0.35-4.5mg/L

표 2
SPE 컬럼 크기에 따른 검량 범위

	500mg SPE 컬럼	100mg SPE 컬럼
시료량	50mL	10mL
첫 번째 세척 단계	2 × 5mL	2 × 2mL
두 번째 세척 단계	5mL	2mL
DINNSA/DDBSA 용리액	5mL	2mL

표 3
SPE 시료, 세척 및 용리 부피

	Agilent ZORBAX Stable Bond C8, 250 × 4.6mm, 5µm	Agilent ZORBAX Stable Bond C8, 100 × 4.6mm, 1,8µm
유량:	0.50mL/분	0.50mL/분
유형:	등용매	등용매
온도:	40°C	40°C
DINNSA 검출:	234/4 nm(Ref.: 450/100nm)	234/4 nm(Ref.: 450/100nm)
DDBSA 검출:	225/4(Ref.: 450/100nm)	225/4(Ref.: 450/100nm)
Data rate:	2.5Hz	20Hz
셀:	10mm, 1µL Agilent Max-Light 카트리지 셀	10mm, 1µL Agilent Max-Light 카트리지 셀
주입량:	20µL	20µL
최대 압력:	90bar	140bar

표 4
컬럼별 조건

크로마토그래피 조건

분석법 설정을 위한 컬럼

- Agilent ZORBAX Stable Bond C8, 250 × 4.6mm, 5µm, (p/n 880975-906)
- Agilent ZORBAX RRHT Stable Bond C8, 100 × 4.6mm, 1.8µm, (p/n 828975-906)

이동상: v/v

400mL 메탄올/400mL THF/50mL 버퍼링된 인산

크로마토그램 및 계산

작동 조건이 안정화된 경우, 크로마토그램이 그림 1(DINNSA) 및 그림 2(DDBSA)에 나오는 것과 같도록 고정된 부피의 DINNSA 또는 DDBSA 검량 표준물질을 주입합니다.

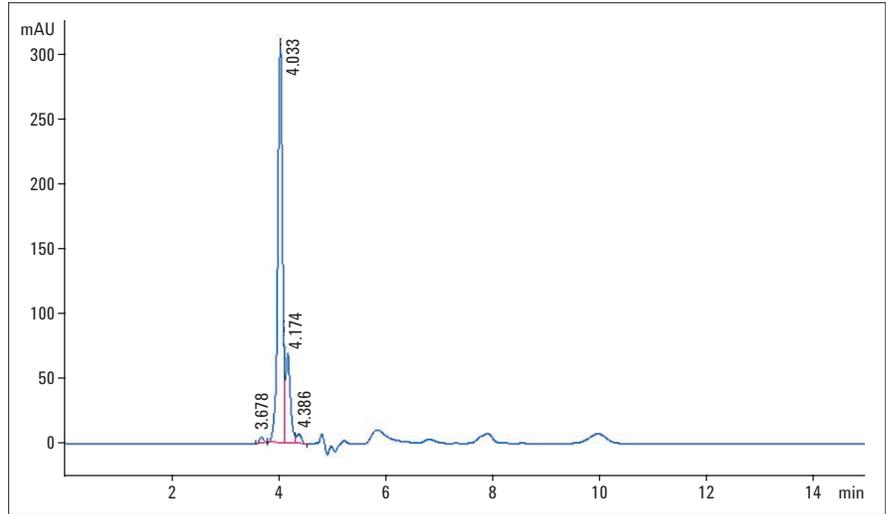


그림 1
DINNSA 검량 표준물질, 8mg/L

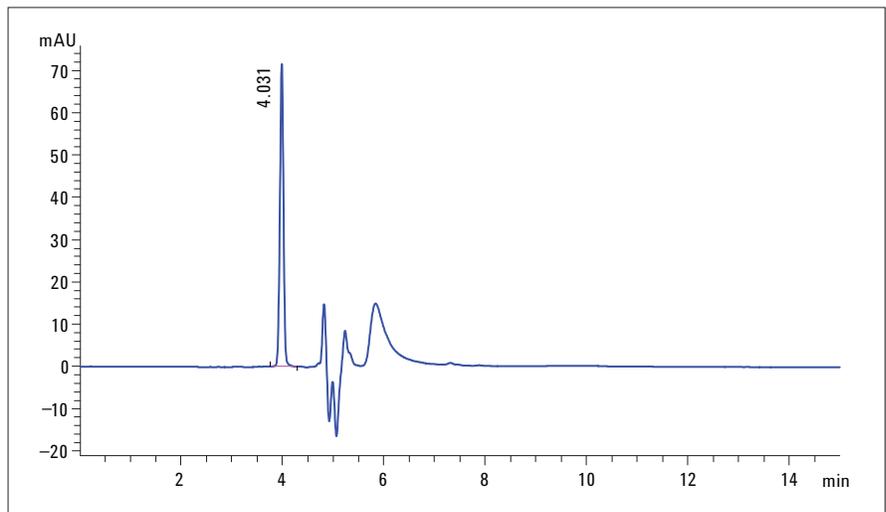


그림 2
DDBSA 검량 표준물질, 3.9mg/L

두 SDA 성분은 거의 동일한 머무름 시간으로 용리되며, 항상 하나의 성분만 연료에 추가되므로 분리되지 않아야 합니다.

검량 표준물질과 시료를 동일한 양으로 주입하는 계산에 기초하여, 공식화된 표준 SDA 농도는 다음과 같이 계산됩니다.

- DINNSA: $C_{SDA} = A_{DINNSA} \times 7.952$
- DDBSA: $C_{SDA} = A_{DDBSSA} \times 14.29$
 - 여기서 A_{xx} 는 해당 술폰산의 농도입니다(mg/L)
 - 여기서 C_{xx} 는 해당 SDA의 농도입니다(mg/L)
 - 7.952/14.29는 SDA 공식의 표준 인수입니다

정밀도 및 직전성 테스트

참고 시료에 대한 다음 설정을 이용해 수정된 분석법을 점검할 수 있습니다.

- 면적 정밀도는 < 1% RSD여야 함
- 머무름 시간 정밀도는 < 0.5% RSD여야 함
- 직전성은 최소한 $R^2 > 0.999$ 로 제공되어야 함

이러한 테스트 한계와 설정을 이용해 표 5에 나오는 시료를 준비 및 분석하였습니다.

시료	용도	주입 횟수
바탕 용액	베이스라인 안정성을 확인하고 인위적 요인을 식별합니다	3
참고 시료	각 SDA 참고 용액의 면적 및 머무름 시간 정밀도를 확인합니다	10
검량물질	직전성 확인	6개 농도

표 5
크로마토그래피 분석법의 평가를 위한 설정

실행	DINNSA		DDBSA	
	머무름 시간	면적	머무름 시간	면적
1	4.027	583.74	4.027	449.52
2	4.028	582.45	4.028	448.8
3	4.029	583.02	4.029	448.52
4	4.03	583.9	4.03	449.75
5	4.028	583.85	4.028	449.54
6	4.028	583.99	4.028	450.37
7	4.03	584.53	4.03	449.89
8	4.028	585.12	4.028	450.75
9	4.029	585.25	4.029	451.13
10	4.031	585.26	4.031	450.9
MW	4.03	584.11	4.03	449.92
SD	0.001	0.944	0.001	0.873
RSD	0.03	0.16	0.03	0.19

표 6
크로마토그래피 분석법의 재현성 결과

결과 및 토의

그림 1과 2의 크로마토그램은 IP 568⁴에서 제공된 것과 매우 유사합니다. 크로마토그래피 분석법의 정밀도에 대한 값은 표 6에 나와 있습니다.

표 6은 ZORBAX Stable Bond C8(250 × 4.6mm, 5µm)을 이용하여 0.50mL/분의 유속으로 분리한 분석법의 정밀도 데이터를 보여줍니다. 모든 시료와 분석물질의 머무름 시간 정밀도(RSD)는 0.05% 미만이었으며 면적 정밀도(RSD)는 0.5% 미만이었습니다.

검출 한계를 결정하기 위해, 검량 표준물질 농도 6에 대한 용액을 용리액으로 희석했습니다.

그림 3과 4의 크로마토그램은 DAD의 1 μ L Agilent Max-Light Cartridge Cell의 높은 감도와 각 분석물질에 대한 우수한 측정 범위 (dynamic range)(그림 5)를 결합하여 보여줍니다.

그림 5에 나타난 두 분석물질에 대해 상관계수가 0.9999보다 우수하고 양호한 직전성이 확인되었습니다. 정밀도와 직전성 확인을 위한 모든 요구 사항을 만족합니다.

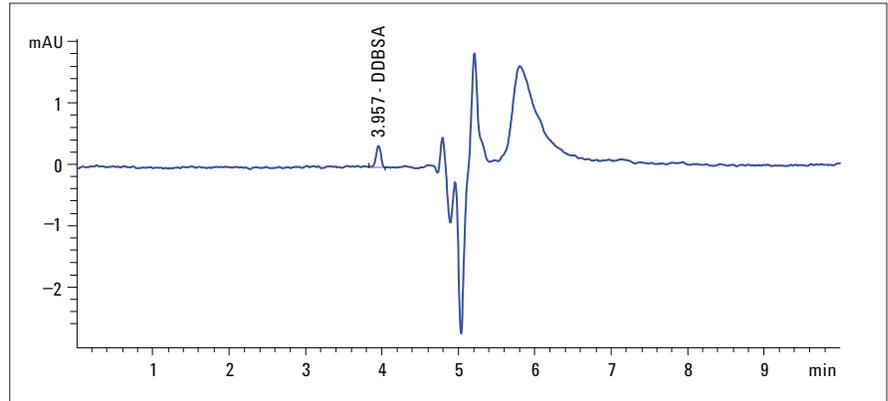


그림 3
0.157mg/L DDBSA 용액 20 μ L 주입, S/N 비율: 7

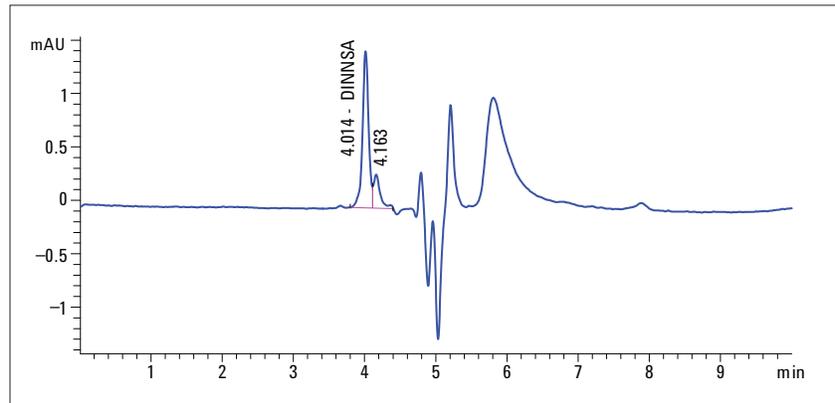


그림 4
0.32mg/L DINNSA 용액 20 μ L 주입, S/N 비율: 70

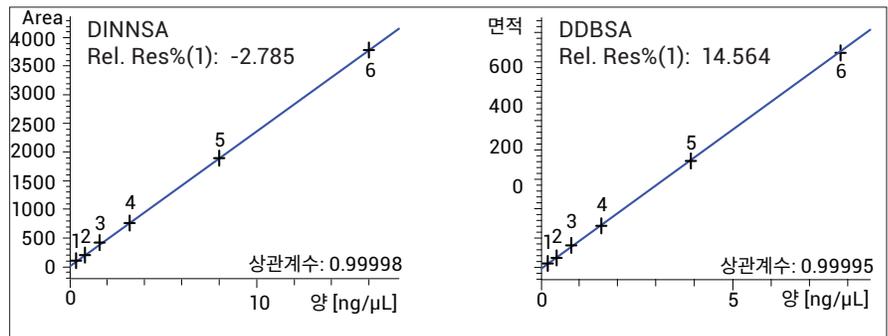


그림 5
DINNSA 및 DDBSA의 검량선

또한 이를 UHPLC 조건하에서도 얻을 수 있는지 확인하기 위해 분석법 파라미터가 RRHT(Rapid Resolution High Throughput) 컬럼을 이용한 설정으로 이전되었습니다. 두 설정에 대해 600bar 압력 범위를 가진 1260 Infinity LC 시스템을 사용했습니다. 컬럼 길이에 비해 머무름 시간이 감소하고 동일한 선택성을 보여주는 유사한 크로마토그램이 얻어졌습니다 (그림 6 및 7).

결론

Agilent 1260 Infinity LC 시스템은 일반적인 컬럼뿐 아니라 UHPLC에 적합한 컬럼에 대해서도 최고의 분리능과 감도를 제공하도록 설계되었습니다.

항공유내 정전기 방지제의 함량은 1260 Infinity LC 시스템 및 ZORBAX Stable Bond C8 컬럼을 이용해 측정할 수 있습니다. RRHT 컬럼을 이용하면 짧아진 머무름 시간에서도 유사한 분리능 스폴산을 검출할 수 있습니다.

정밀도에 대한 결과는 이 조건이 면적 정밀도의 경우 0.5% 미만 RSD로, 그리고 머무름 시간 정밀도의 경우 0.05% 미만 RSD로, 분석물질을 매우 안정적으로 측정할 수 있음을 보여줍니다.

두 분석물질 검량선의 선형 상관계수는 0.999 이상으로 직선성이 매우 우수했습니다.

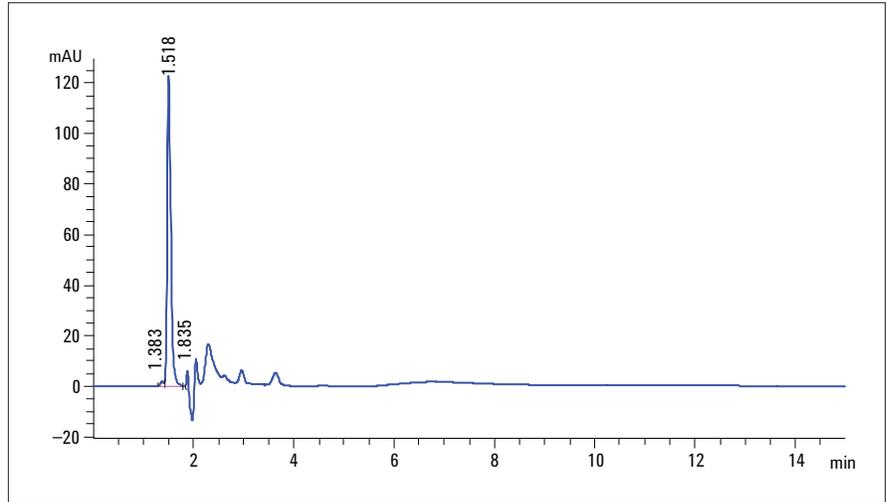


그림 6
RRHT 컬럼에서 DINNSA(2.8mg/L) 용액

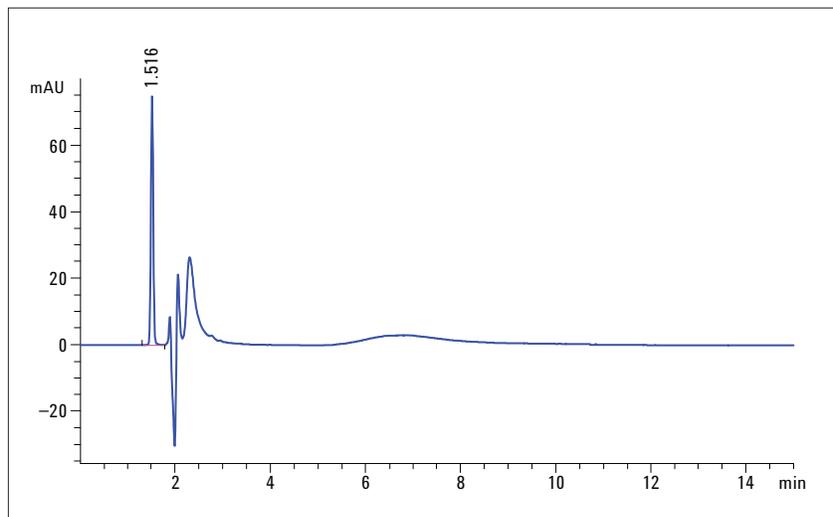


그림 7
RRHT 컬럼에서 DDBSA(2.0mg/L) 용액

참고문헌

1. IP 367- Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test
2. IP 475, Petroleum liquids–Manual sampling
3. IP 476, Petroleum liquids– Automatic pipeline sampling
4. IP 568/2008-Determination of the static dissipater additives (SDA) in aviation turbine fuel and middle distillate fuels HPLC method
5. ASTM D7524 - 10 Standard Test Method for Determination of Static Dissipater Additives (SDA) in Aviation Turbine Fuel and Middle Distillate Fuels–High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) Method

www.agilent.com/chem/lc

© Agilent Technologies, Inc., 2012-2017
2017년 8월 1일, 한국에서 발행
5990-9939KO

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



Agilent Technologies