



멀티모드 주입구 및 글리세리드용 Agilent J&W Select 바이오디젤 컬럼을 이용한 EN 14105 분석법

응용 자료

에너지 및 화학

저자

Patrick Sasso,
James McCurry
Agilent Technologies, Inc.

개요

식물성유와 같은 재생 가능한 자원으로 생산한 청정 연소 대체 연료인 B100 바이오디젤은 업계 표준인 DIN EN 14105:2011-07 분석법에 따라 냉각 온컬럼 주입구를 사용하여 유리 및 총 글리세린 함량을 분석했습니다. GC 컬럼은 UltiMetal을 포함한 글리세리드용 Agilent J&W Select 바이오디젤이었습니다. 최적화된 MMI 주입구는 허용 가능한 상대 반응 계수와 함께 글리세롤의 휘발 범위에서 모든 유도체화 성분에 대한 선형을 보입니다. 주입구 파라미터는 희석 용매인 heptane에 최적화되었고 주입 모드는 냉각 비분할이었습니다.

서론

석유에서 비롯한 디젤 연료 대비, 바이오디젤의 장점 중 하나는 공기 중 배출되어 산성비를 생성하는 황을 포함하지 않는다는 것입니다. 현대의 석유 디젤 엔진은 배기 가스 감소를 위한 선택적 촉매 환원(SCR) 회수 시스템을 장착해야 합니다. 일반 디젤 연료에 최대 20%의 바이오디젤(B20)을 혼합한 디젤은 대부분의 최신 엔진에서 안전하게 사용할 수 있습니다. 바이오 연료 공급 원료의 유리 지방산 및 알콜 전환은 fatty acid methyl esters(FAMES) 형성으로 이뤄집니다. 불완전한 에스테르화는 추운 날씨에 유동성이 떨어지고 수분을 흡수하는 연료를 생산해 잘 타지 않거나 노킹(knocking)으로 알려진 조기 점화 조건을 유발합니다. CEN 사양(EN 14214)은 글리세롤 <0.02 질량%와 총 글리세린 <0.25 질량%입니다[1]. 이 분석법의 글리세롤 정량 범위는 0.005~0.05%이고 총 글리세리드 정량 범위는 0.05~0.5%입니다[2].



Agilent Technologies

멀티모드 주입구(MMI)는 인기 많은 최고의 다용도 주입구 시스템입니다. 그것은 분할/비분할과 유사한 모드에서 시료를 GC 컬럼에 도입하는 기능을 제공하는 동시에 냉각 비분할 기능의 온컬럼을 수행할 수 있습니다. Agilent J&W UltiMetal 컬럼은 훨씬 더 광범위한 온도 옵션으로 폴리이미드 코팅 용융 실리카 컬럼의 온도를 크게 초과하는 온도에서의 안정성을 제공합니다. 이 두 가지 도구의 결합과 분석 범위를 다루기 위해 사전 측정된 검량 솔루션의 활용으로, 애질런트는 바이오 연료 및 공급 연료의 품질을 결정하는 가장 완벽한 단일- 공급 소스를 제공할 수 있습니다.

재료 및 분석법

Agilent 7890A GC에는 Agilent MMI 주입구와 FID 검출기가 장착되어 있습니다. B100 바이오디젤은 NIST의 SRM2772 대두 바이오디젤입니다. Heptane >99%는 Sigma-Aldrich Corp에서 구입하였습니다.

애질런트 키트는 분석에 적합한 표준 범위의 시약/성분을 포함합니다.

- MSTFA 유도체화 키트(p/n 5190-1407)
- 표준 글리세리드 키트(p/n G3440-85018)
- 글리세롤 표준물질 키트(p/n G3440-85028)
- Butanetriol 내부 표준물질 키트(p/n 5982-0024)

시료 전처리는 분석법에 따라 수행하였습니다. 22mL 바이알에 정확하게 칭량한 시료 100mg을 담고 글리세리드 200 µL, pyridine 200µL, MSTFA 200µL 및 butanetriol ISTD 80µL 첨가. 캡을 씌우고 충분히 혼합. 실온에서 15분간 반응. 마지막으로 heptane 8mL 추가, 충분히 혼합 후, 주입을 위해 분취액 1mL를 자동 시료 주입기 바이알로 옮김.

조건[3]

컬럼: 글리세리드용 Agilent Select 바이오디젤 컬럼, 15m×0.32mm, 0.10 µm(p/n CP9079)
 운반 가스: 헬륨, 5.6mL/분, 일정 유속
 오븐: 50°C(1분 유지), 15°C/분으로 180°C까지, 7°C/분으로 230°C까지, 30°C/분으로 380°C까지(10분 유지)
 주입: MMI 냉각 비분할, 초기 온도 88°C에서 0.1분, 250°C/분으로 350°C까지(1분 유지)
 퍼지 시간: 1.0분
 퍼지 유속: 9.6mL/분
 검출기: FID 380°C
 시료 주입기: Agilent 7693A 자동 시료 주입기, 주입량 1µL

소모품

바이알: 22mL(p/n 5183-4313), 캡(p/n 5183-4303)
 자동 시료 주입기 바이알: Amber screw-cap(p/n 5182-0716), 캡, blue screw-cap(p/n 5282-0723)
 MMI 주입구 라이너: 2mm id, 200µL dimpled 라이너(p/n 5190-2296)
 자동 시료 주입기 시린지: 5µL tapered(p/n 4513-80206)
 PTFE 팁 시린지: 250µL(p/n 5190-1517)(권장 4개)
 피펫: 8mL 용적
 튜브 커터: UltiMetal 캐필러리용(p/n CP 8099)
 확대경: 20×(p/n 430-1020)

결과 및 토의

그림 1과 2에서 볼 수 있듯이, hydroxyl 그룹을 가진 MSTFA의 반응은 우수한 대칭적인 피크 모양을 생성하며, ISTD 글리세롤 피크는 매우 균일하여 실온에서의 pyridine 유도체화 반응이 완전함을 나타냅니다. MMI 주입구 시스템에 대한 불완전한 휘발에 의한 교차 오염 평가를 위해, 시료 후에 heptane 바탕 주입으로 피크 용리가 없음을 보여주었으며 이것은, 시료 분석 동안 무거운 분획은 완전히 주입되고 컬럼에서 용리하였음을 나타냅니다. 그림 3의 추세선이 보여주듯이, 컬럼 성능 제어 비교는 glyceryl dinonadecanoate(Di C38) 대비 glyceryl trionadecanoate(Tri C57)의 비율을 그래프로 나타냈습니다. 상대 반응 계수 또는 RRF 결과는 반드시 1.8보다 낮아야 하며, 그렇지 않으면 시스템이 분석에 적합하지 않은 것으로 사용자의 개입 및 문제 해결이 필요합니다. 그림 4는 분석에서 요구하는 농도 범위의 우수한 직선성을 보여줍니다. 표 1은 동일 시료에 대해 냉각 온컬럼 및 MMI 주입구가 생성한 데이터 세트의 직접적인 비교입니다.

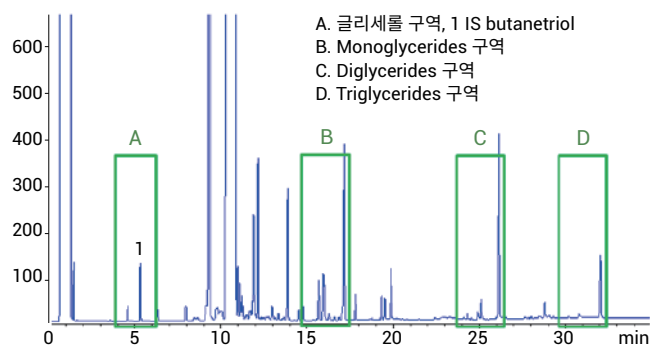


그림 1. Agilent J&W Select 바이오디젤 GC 컬럼으로 분리한 관심 구역을 보여주는 내부 표준물질 키트 솔루션을 포함한 B100 바이오디젤

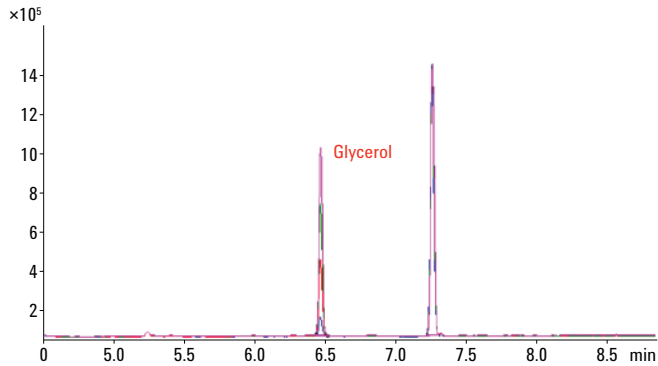


그림 2. Agilent J&W Select 바이오젤 GC 컬럼을 사용한, 단일 대칭 피크로 표시되는 MSTFA과 글리세롤의 직선성 및 완전한 반응을 보여주는 글리세롤 및 ISTD butanetriol

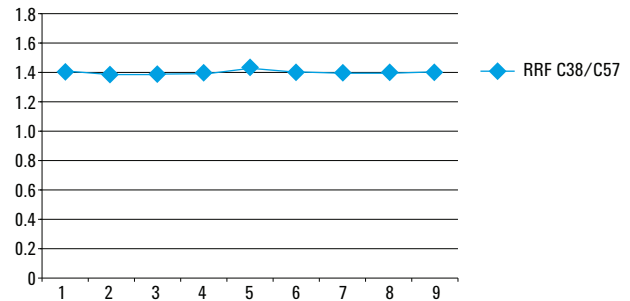


그림 3. Glyceryl trionadecanoate(Tri C57) 대비 glyceryl dinonadecanoate(Di C38)의 비율에 대한 상대 반응 계수 (RRF) 추세선

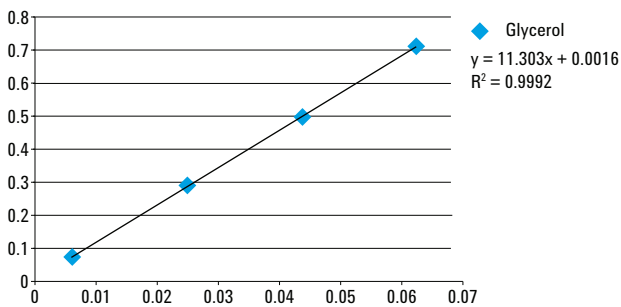


그림 4. EN14105:2011-07에 따른 허용 가능한 성능의 MMI 주입구를 사용한 글리세롤 직선성 감응

표 1. 각 설정에서의 중복 칭량을 거친 시료 분석으로 냉각 온컬럼과 멀티모드 주입구의 우수한 일치를 확인할 수 있었습니다. 또한, MMI 반복성 측정, $r(\text{calc})$ 은 EN14105 사양, $r(\text{spec})$ 을 초과합니다.

	Glycerol 무게%		Monoglycerides 무게%		Diglycerides 무게%		Triglycerides 무게%		총 글리세린 무게%	
	COC	MMI	COC	MMI	COC	MMI	COC	MMI	COC	MMI
분석 1	0.146	0.147	0.25	0.25	0.10	0.10	0.05	0.04	0.230	0.231
분석 2	0.146	0.146	0.24	0.25	0.10	0.10	0.05	0.04	0.227	0.231
평균	0.146	0.147	0.25	0.25	0.10	0.10	0.05	0.04	0.229	0.231
$r(\text{calc})$	0.000	0.001	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.003	0.000
$r(\text{spec})$	0.024	0.024	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.028	0.041

결론

Agilent MMI 주입구는 높은 신뢰성으로 B100 바이오디젤의 글리세린 함량 분석을 위해 냉각 온컬럼을 대체하여 사용할 수 있습니다. UltiMetal 및 테스트 솔루션을 포함한 글리세리드 GC 컬럼인 Agilent J&W Select 바이오디젤을 사용하여, 바이오 연료 글리세리드 함량의 정량 작업이 크게 간소화되었습니다. 더러운 시료 도입 후, 일상적인 유지보수로는 주입구 라이너 및 페룰 교체와 금속 컬럼의 주입구 쪽 끝단 자름이 필요합니다. 금속 캐필러리 튜빙 커터를 포함한 모든 필요한 도구 및 부품은 동일한 공급업체에서 쉽게 구할 수 있어, 가동 시간 및 처리량을 향상할 수 있습니다.

감사의 글

저자는 기기 시간 기증, 전처리 workbench의 표준물질 전처리 지원 및 주입구와 컬럼 시스템 평가에 사용한 100% 대두 기반 바이오디젤(B100) 연료를 제공한 James McCurry님께 감사합니다.

참고 문헌

1. CEN. DIN EN 14214 "Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines, Requirements and Test Methods" European Committee for Standardization, Management Centre, Brussels, Belgium (2009).
2. J. Oostdijk "Analysis of Free and Total Glycerol in B-100 Biodiesel Methyl Esters Using Agilent Select Biodiesel for Glycerides" Application note, Agilent Technologies, Inc., Publication number 5990-8993EN (2011).
3. ASTM. D6751 "Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuel" ASTM International, West Conshohocken, PA, USA (2012).

자세한 정보

본 데이터는 일반적인 결과를 나타냅니다. 애질런트 제품과 서비스에 대한 보다 자세한 정보는 www.agilent.com/chem을 방문하십시오.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 문서에 포함된 오류나 이 문서의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 공지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2013
2013년 9월 23일,
한국에서 인쇄
5991-3224KO

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



Agilent Technologies