



Agilent 멀티모드 주입구(MMI)와 GC-FID를 사용한 고감도 실현

응용 자료

모든 분야

저자

Brian Fitz and Bill Wilson
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

Paul Salverda
Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Blvd
Santa Clara, CA 95051
USA

개요

본 응용 자료는 멀티모드 주입구(MMI)의 컬럼 설치 길이가, 탄화수소에 대한 GC-FID 감도에 미치는 영향에 대해 설명합니다. MMI의 고온 분할, 고온 비분할 및 냉각 비분할 등 세 가지 서로 다른 모드에서 비점 범위가 넓은 탄화수소 시험 혼합물을 주입하였습니다. 시험 혼합물 내 각 화합물의 감도는 각각의 주입 모드와 10, 12, 14, 16mm의 컬럼 설치 길이에서 측정하였습니다. 모든 모드에서 최적의 컬럼 설치 깊이는 12~14mm이었습니다.



Agilent Technologies

서론

Agilent 멀티모드 주입구(MMI)는 애질런트의 다용도 주입구 중 하나입니다. 이 주입구로 고온 분할 및 비분할, 냉각 분할 및 비분할(최대 온도 변화 속도 900°C/분), 펄스 분할 및 비분할, 용매 배출과 직접 주입 모드를 사용할 수 있습니다. 극저온 기능(LN₂ 또는 CO₂)으로 주위 온도 이하의 냉각도 가능합니다. 각 모드에는 주입구에서 컬럼까지 관심 분석물질을 최대한 전달하기 위한 최적의 조건을 제공하는 특정 온도 또는 유속 프로파일의 어플리케이션이 있습니다[1,2].

캐필러리 GC 시스템에서 유동 경로의 중요한 부분은 주입구 라이너와 캐필러리 컬럼 사이의 인터페이스입니다. 라이너에서 분석 컬럼 헤드로 전달되는 분석물질의 양을 극대화하기 위해 다양한 종류의 라이너가 존재합니다. 컬럼이 라이너와 충분한 거리에 장착되지 않으면, 라이너에서 나온 증기가 컬럼에 제대로 들어가지 않을 수 있습니다. 이는 피크 모양 불량, 분석물질 회수율 저하 및 높은 검출한계(LOD)를 초래할 수 있습니다. 반대로 컬럼을 라이너에 너무 멀리 장착하면, 무거운 분석물질에서 차이가 발생할 수 있으며, 샘플링의 대표성이 없어질 수 있습니다. 따라서, 가장 광범위한 비점 범위에서 분석물질의 감도를 극대화하기 위해서는 최적의 길이로 컬럼을 설치해야 합니다.

컬럼 설치 길이는 주입구 너트를 설치할 때, 페룰을 지나 라이너로 돌출되는 컬럼의 길이를 말합니다. 주입구에 따른 기계적 설계가 다르므로, 사용하는 주입구에 따라 이 길이는 달라집니다. 그림 1은 황동 주입구 너트의 페룰을 지나 10mm, 컬럼 설치 길이의 예입니다. 컬럼 설치 길이로 분할/비분할(S/SL) 주입구는 4~6mm, 기화 주입구(VI)는 6mm이며, MMI는 10~12mm를 권장합니다. 라이너 설계 및 유속 패턴으로 인해 컬럼은 라이너 하단에 몇 mm 돌출되어야 합니다.

본 실험에서는 10, 12, 14, 16mm 등 네 가지 컬럼 설치 길이를 시험했습니다. 각 설치 길이에서 고온 분할, 고온 비분할 및 냉각분할 모드 등 서로 다른 세 가지 주입 모드로 시험했습니다. n-C₁₀~n-C₄₄(끓는점. 174~545°C) 범위의 16종 선형 사슬 구조의 탄화수소 시험 시료를 선택하여 준 휘발성 및 고비점 화합물의 열적 차이에 대한 주입구 시험을 수행했습니다[3]. 각 주입 모드와 각 설치 길이에서 각 화합물의 감도를 계산하면 최적의 설치 길이를 결정할 수 있습니다.

실험

사용한 GC-FID 시스템은 Agilent 7693 ALS가 설치된 Agilent 7890A GC입니다. 표 1은 연구에 사용한 기기 파라미터입니다. 16종 성분의 탄화수소 시험 시료는 LabCorp에서 구입하였습니다(분석물질 농도는 표 2 참조). 모든 주입은 5µL 실린지를 이용하여 시료 0.5µL를 주입하였습니다. 표 3은 각 주입 모드에서 사용한 주입구 파라미터입니다.

지정 길이의 컬럼 설치를 위해, 주입구 페룰(0.4mm id UltiMetal Plus FlexiFerrule, G3188-27501)을 Agilent column installation preswaging tool (G3440-80227)로 미리 조여 두었습니다. 페룰이 적당히 조여지면, 필요한 컬럼 길이를 손으로 조심스럽게 조절하고 캘리퍼로 길이를 측정했습니다. 컬럼이 움직이지 않도록 페룰을 조인 후, 주입구에 설치하였습니다. 10, 12, 14, 16mm 등 네 종류의 페룰을 지난 컬럼 길이를 시험했습니다. 각 길이를 고온 분할(10:1 분할비), 고온 비분할 및 냉각 비분할 모드 등 서로 다른 세 가지 주입 모드로 4회 반복 주입하였습니다. 고온 및 냉각 비분할 주입에는 비분할 라이너(5190-2293)를 사용하였습니다. 분할 주입에서는 라이너를 범용 분할 라이너(5190-2275)로 변경했습니다. 냉각 비분할 주입에서는 분석 간 시간 절약을 위해, 압축 공기를 냉각제로 사용하는 LN₂ cryo로 MMI를 구성했습니다[4].

표 1. 기기 파라미터

파라미터	값
GC	Agilent 7890A
컬럼	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert, 15m×0.25mm, 0.25µm(19091S-431UI)
컬럼 유속	3mL/분 헬륨
페룰	0.4mm id UltiMetal Plus FlexiFerrule(G3188-27501)
MMI 모드	고온 분할, 고온 비분할, 냉각 비분할
주입구 라이너	고온 분할 주입 용 5190-2275 (Universal Split/Splitless, taper, glass wool) 고온 및 냉각 비분할 주입 용 5190-2293 (UI, splitless, single taper, glass wool)
샘플	Advanced Green(5183-4759)
샘플 퍼지	3mL/분
ALS	Agilent 7693
실린지	5µL tapered, FN23-26s/42/HP(G4513-80206)
오븐	40°C, 2분 유지 20°C/분으로 325°C까지 승온 5분 유지
검출기	FID, 350°C

표 2. 분석물질 농도

16n-Alkanes in hexane

200ppm C₁₀, C₁₄, C₂₃

100ppm C₁₂, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₄₄

표 3. 멀티모드 주입구(MMI) 파라미터

파라미터	고온 분할 10:1	고온 비분할	냉각 비분할
최초 온도	350°C	350°C	50°C
최초 시간	-	-	0.1분
속도	-	-	900°C/분
최종 온도	-	-	350°C
퍼지 시간	-	1분	1분
퍼지 유속	-	60mL/분	60mL/분
주입량	0.5µL	0.5µL	0.5µL
주입 속도	빠름	빠름	빠름
극저온	-	-	켜짐(공기)

결과 및 토의

그림 1은 페를 끝을 지나 10mm 돌출된 컬럼을 측정한 캘리퍼입니다. MMI는 용접물 바깥부분 나사산에 나사로 고정된 자유 스피너트가 있다는 점이 독특합니다(그림 1, 캘리퍼 상단 표시). 용접물은 보통 MMI의 가열 영역 하단에 부착되며, 여기서는 명확한 확인을 위해 분리하였습니다. 자유 스피너트에 컬럼 너트를 고정하면, 페를 용접물 하단을 밀봉하여 그림 2와 같은 유동 경로를 완성합니다. 10mm에서, 용접물 끝에 돌출된 컬럼은 주입구 라이너에 충분히 들어가지 않습니다. 많은 분할 주입구 라이너(예: 5190-2275)는 라이너 하단에 위치 지정 비드가 있어, 더 많은 가스가 분할 배출구로 배출되도록 밀봉된 표면에서 라이너를 들어 올립니다. 그러나, 10mm에서는 비드가 라이너를 충분히 들어 올리면, 컬럼 끝이 라이너에 들어가지 않습니다.

그림 3은 비분할 라이너 가까이에 위치한 자유 스피너트와 연결된 설치 길이 14mm인 컬럼 너트입니다. 14mm에서, 컬럼은 라이너 하단의 채널 중앙에 바로 위치합니다. 이 컬럼 위치는 권장되는 6mm 설치 깊이에서 분할/비분할 주입구에 설치된 컬럼의 길이와 유사합니다.

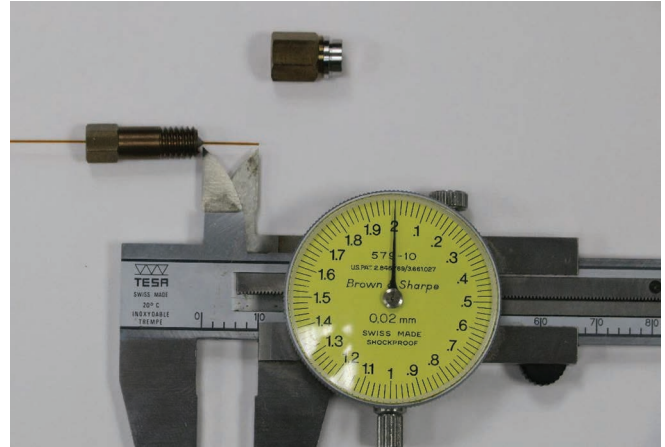


그림 1. 페를 지난 컬럼 설치 길이 10mm. 용접물 끝에 부착되는 자유 스피너트(밝은 은색), 캘리퍼 상단

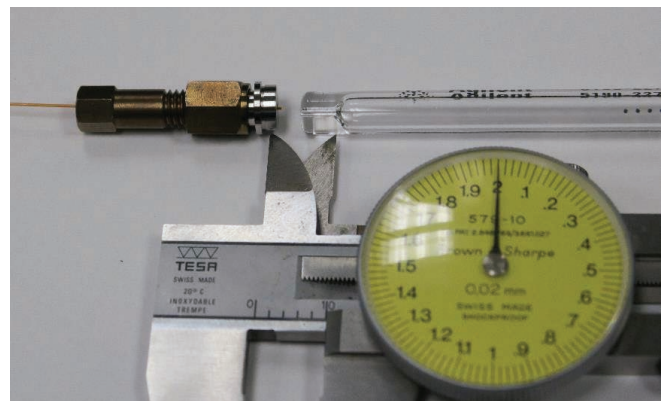


그림 2. 길이 확인을 위한 애질런트 라이너(5190-2270)와 설치 길이 10mm인 자유 스피너트 및 용접물에 연결된 컬럼 너트 라이너에 충분히 들어가지도록 컬럼이 용접물을 지나 충분히 돌출되지 않음

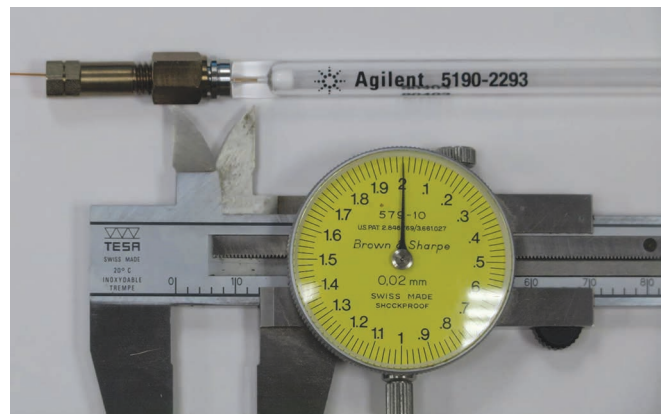


그림 3. 애질런트 라이너(5190-2293)와 설치 길이 14mm인 자유 스피너트 및 용접물에 연결된 컬럼 너트 컬럼이 라이너 taper 중앙에 이상적으로 위치합니다.

그림 4는 설치 길이 14mm에서 고온 비분할 모드를 사용한 C₁₀₋₄₄ 혼합물의 4회 반복 크로마토그램 오버레이입니다. 간결하게, 한 세트의 크로마토그램만 표기하였습니다. 각 분석물질의 감도는 피크 면적(밀리암페어 초, mA.sec로 측정)을 주입한 탄소 질량(그램 단위)으로 나누어 계산합니다. 그런 다음 각 분석물질의 감도(mA.sec/g carbon)를 시료 내 모든 탄화수소의 평균 감도로 표준화합니다. FID는 질량에 민감한 검출기이므로, 감도 하락은 컬럼에 주입되는 실제 시료 양의 손실 때문일 수 있습니다.

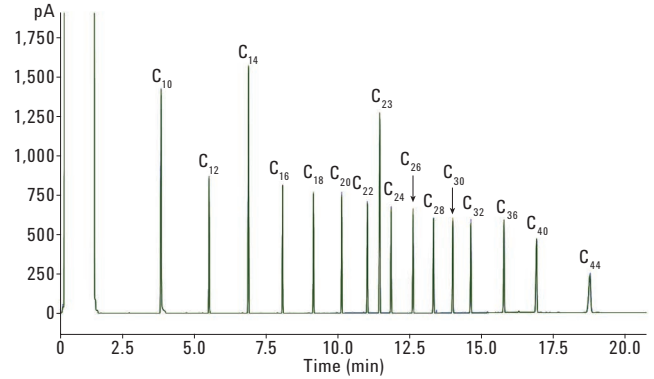


그림 4. 14mm 설치 길이, 고온 비분할 모드의 C₁₀₋₄₄ 혼합물의 4회 반복 크로마토그램 오버레이

그림 5는 C₁₀₋₄₄ 시료의 표준화된 감도 비율 대 고온 분할 주입에서의 컬럼 설치 길이에 대한 플롯입니다. 각 라인의 색은 설치 길이에 해당합니다(검은색=10mm, 파란색=12mm, 녹색=14mm, 빨간색=16mm). 각 라인은 화합물 비점이 높아질수록 감도는 조금씩 감소하는 유사한 경향을 보입니다. 무거운 분석물질인 C₄₀와 C₄₄의 감도 손실은 5~8%입니다. 14mm 길이는 C₄₄의 경우, 다른 세 가지 길이보다 조금 높은 감도(2~3%)를 가집니다.

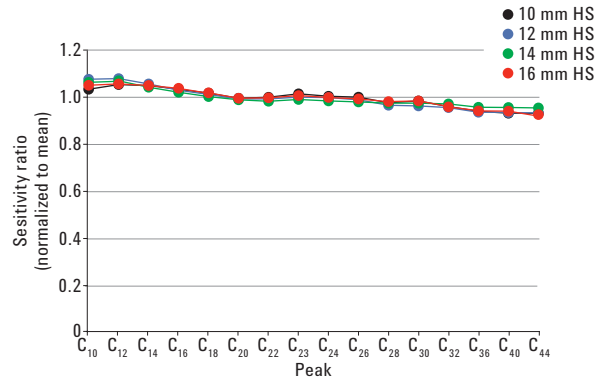


그림 5. 고온 분할 모드(10:1 분할비)에서 각 컬럼 설치 길이에 대한 C₁₀₋₄₄ 시료의 표준화된 감도 비율 플롯

그림 6은 C₁₀₋₄₄ 시료의 표준화된 감도 비율 대 고온 비분할 주입에서의 컬럼 설치 길이에 대한 플롯입니다. 10mm 설치(검은색 라인)에서는, 상당한 양의 무거운 분석물질의 손실이 분명했습니다(C₄₄ 회수율은 ~60%에 불과). 그림 2와 같이, 10mm에서는 컬럼이 라이너에 충분히 들어가지 않았습니다. 나머지 길이인 12, 14, 16mm의 경우, 모든 분석물질의 회수율은 양호했습니다.

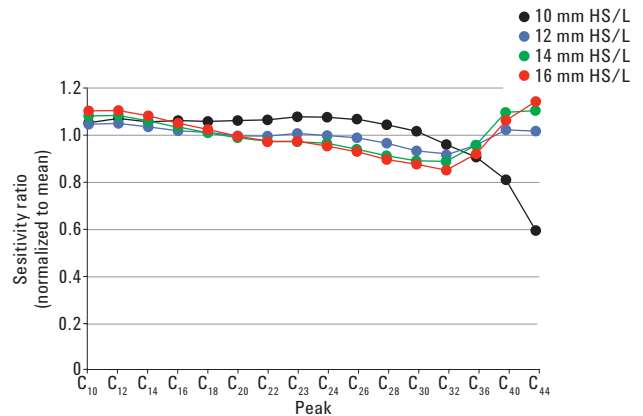


그림 6. 고온 비분할 모드에서 각 컬럼 설치 길이에 대한 C₁₀₋₄₄ 시료의 표준화된 감도 비율 플롯

그림 7은 C₁₀₋₄₄ 시료의 표준화된 감도 비율 대 냉각 비분할 주입에서의 컬럼 설치 길이에 대한 플롯입니다. 냉각 비분할 주입의 MMI는 50°C로 시작해 900°C/분의 승온 속도로 350°C까지 승온 후, 나머지 분석 시간 동안 그 온도를 유지하였습니다. 이 주입 모드는 세 가지 모드 중 가장 뛰어난 성능을 보입니다. 감도 비율은 혼합물의 화합물 범위에 걸쳐 거의 일정합니다. 10mm 라인(검은색)은 무거운 화합물의 감도 손실을 다시 보여주며, 12, 14, 16mm에서 모든 분석물질의 회수율이 양호했습니다.

결론

본 데이터는 페를 끝을 지난 컬럼 설치 길이 범위가 12~14mm인 것이 MMI에서 컬럼이 돌출해야 하는 최적의 길이임을 보여줍니다. 길이가 짧아질수록, 컬럼이 라이너에 충분히 들어가지 않고, 무거운 분석물질(C₄₀ 및 C₄₄)에서 차이가 발생합니다. 14mm 이상의 컬럼 설치 길이는 컬럼이 라이너로 너무 깊이 들어갈 위험이 있으며, 특정 라이너 하단의 유리솜의 기능을 방해할 수 있습니다. 본 데이터는 탄화수소에 대한 결과이지만, 컬럼 설치 길이는 다른 분야에서의 MMI 사용에도 적용되어야 합니다.

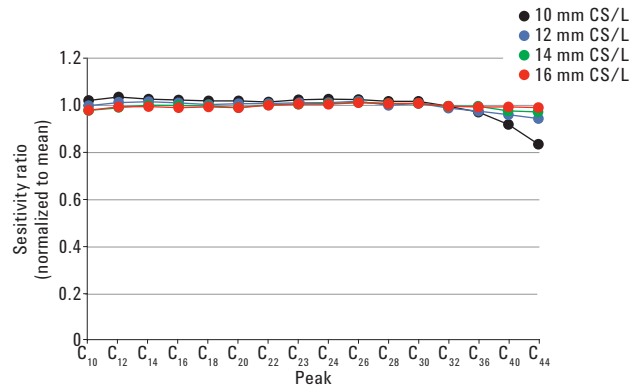


그림 7. 저온 비분할 모드에서 각 컬럼 설치 길이에 대한 C₁₀₋₄₄ 시료의 표준화된 감도 비율 플롯 분석물질의 컬럼 전달을 위해 900°C/분으로 가열된 MMI

참고 문헌

1. Agilent Multimode Inlet for Gas Chromatography, *Agilent Technologies Technical Note*, publication 5990-3954EN (2009).
2. Bill Wilson, Chin-Kai Meng, Achieving Lower Detection Limits Easily with the Agilent Multimode Inlet (MMI), *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5990-4169EN (2009).
3. ASTM D6352 "Boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 °C to 700 °C by gas chromatography".
4. Restrictor for Air Cooling the LN₂ Version of the MMI, *Agilent Technologies Installation Guide*, publication number G3510-97000 (2012).

자세한 정보

이러한 데이터는 일반적인 결과를 나타냅니다. 애질런트의 제품 및 서비스에 대한 자세한 정보는 애질런트 웹사이트 (www.agilent.com/chem)를 방문하십시오.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 자료의 오류 또는 장비의 설치, 성능, 이 자료의 사용 등과 관련된 사고나 결과적 손상에 대해 법적 책임을 지지 않습니다.

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

© Agilent Technologies, Inc., 2016
2016년 11월 28일
한국에서 인쇄
5991-7619KO

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



Agilent Technologies