새 Polyethylene Glycol 기반 GC 컬럼을 사용한 산업 응용 분석

응용 자료

저자

Taylor Hayward[1], Yujuan Hua[1], Ronda Gras[1,2], and Jim Luong[1,2]

[1] Dow Chemical Canada ULC
PO BAG 16, Highway 15,
Fort Saskatchewan,
Alberta, T8L 2P4

[2] Australian Centre for Research on Separation Science (ACROSS)
University of Tasmania,
Private Bag 75, Hobart,
Tasmania 7001, Australia

Gary Lee, Allen Vickers, and Ngoc A Dang
Agilent Technologies, Inc.

개요

활성 분석물질에 대한 감도 높고 재현성 있고 신뢰할 수 있는 분석의 필요성이 증가하면서 GC 컬럼 기술에 대한 수요가 커지고 있습니다. 이러한 분석물질은 GC 유동 경로에서 활성부위가 흡착할 수 있기 때문에 분석이 어렵습니다. Agilent Technologies는 최근 Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 생산했습니다. 이 높은 비활성 캐필러리 컬럼은 혁신적인 새 polyethylene glycol(PEG) 고정상으로 코팅됩니다. 이 응용 자료는 극성 작용기를 가진 화합물 분석에서 이 고정상의 우수한 비활성 성능을 보여줍니다. 이 컬럼은 많은 까다로운 산업 응용 분석에 적합한 것으로 확인되었습니다.

소개

가스 크로마토그래피에서 컬럼은 분석물질과 고정상 사이의 상호작용을 통해 시료 성분이 분리되는 시스템의 핵심입니다. polyethylene glycol(PEG) 고정상을 이용하는 GC 컬럼은 극성 작용기가 있는 화합물 분석에 널리 사용됩니다. PEG 상은 수소 결합에 기초한 고유한 분리 메커니즘과 산 기반 상호작용을 보여주므로 많은 산업 응용 분석에 적합합니다. GC-GC 또는 GC×GC 같은 기술에서 또 다른 선택성의 상(phase)을 제공하는 좋은 옵션이기도 합니다. 그러나 PEG 기반 컬럼은 안정성 및 견고성이 낮으며 대부분의 polysiloxane 기반 컬럼과 비교할 때 최고 작동 온도가 더 낮습니다. 이 컬럼은 수명이 짧으며 과열이나 산소 노출 시 큰 손상을 입을 수 있습니다.

Agilent Technologies

기존 PEG 컬럼은 전체 고정상 비활성이 부족해서 알코올, 알데하이드 및 유기산과 같은 활성 극성 화합물에 특히 제약이 있습니다[1]. 이런 분자들은 고정상에서 활성 부위를 흡수하거나 활성 부위에 흡착되어 더 낮은 반응과 테일링 피크를 유발함으로써 시스템 안정성과 성능을 저하할 수 있습니다.

최근 표면 불활성화 기술과 고효율 정적 코팅 기술이 발전함으로써 PEG 컬럼의 개발, 상업화 및 적용이 향상되었습니다. 이런 컬럼에는 비활성 정도가 높은 Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼이 포함됩니다[1-4].

이 응용 자료에서는 다양하고 까다로운 산업 응용 분석에 대한 효율성, 반응성 및 전체 비활성 측면에서 Agilent DB-WAX Ultra Inert 컬럼을 평가합니다. 알코올, 알데하이드, 유기산 등 문제가 될 수 있는 화합물을 함유한 까다로운 시험 프로브를 사용하여 수행한 컬럼 시험은 컬럼의 비활성 성능이 높다는 것을 입증했습니다.

실험

기기

이 연구에서는 1개의 Agilent 7693 자동 시료 주입기, 2개의 분할/비분할 주입구 및 1개의 불꽃이온화 검출기가 장착된 Agilent 7890A+ 네트워크 GC를 사용했습니다. 표 1은 기기 및 조건을 요약한 것입니다. 크로마토그래피 데이터는 Agilent ChemStation 소프트웨어 버전 B.04.03.SP를 사용하여 얻었습니다.

표 1. GC 조건

파라미터	값
GC 시스템:	Agilent 7890A+/FID
컬럼:	Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert, 20m × 0.18mm, 0.3µm(p/n 121-7023UI)
오토샘플러:	Agilent 7693, 1.0µL 주입량
캐리어 가스:	헬륨, 일정 유속 모드, 28cm/sec
주입구:	분할/비분할, 250°C, 분할비 25:1, Agilent Ultra Inert inlet linear (p/n 5190–2294) 장착
오븐:	40°C(1분)에서 250°C로, 20°C/min의 속도
FID	250°C, H_2 30mL/min, 공기 350mL/min, N_2 30mL/min (일정한 컬럼 + 메이크업 유속)

시료, 화학물질 및 시약

3개의 시험 혼합물: DRO/ORO 범위 검량 표준물질, 극성 ISO 시험 혼합물 및 Grob 시험 혼합물은 Restek Corporation(Bellefonte, Pennsylvania)에서 입수했습니다. 8가지 성분의 페놀 혼합물은 Cyclohexane에 녹여 준비했습니다. 공정 용수의 염소계 탄화수소는 피스톤 추출 장치를 사용하여 cyclohexane과 1:1로 추출했습니다[5]. Butyl phenyl ether, dimethoxybenzene, trimethoxybenzene은 100µg/mL의 hexane에 녹여 준비했습니다. 표준물질 및 시료 전처리에 사용한 화학물질과 용액은 Sigma-Aldrich에서 입수했습니다.

결과 및 토의

시험 방법과 표준물질

새 고정상의 전체 성능을 평가하기 위해 3개의 시험 혼합물을 분석했습니다.

- **12가지 성분의 DRO/ORO 범위 검량 표준물질:** 탄소 번호가 C10부터 C32까지인 12가지 성분의 DRO/ORO 범위 검량 표준물질은 탄화수소 범위를 평가하기 위해 DB-WAX Ultra Inert 컬럼에서 분석했습니다. 그림 1의 크로마토그램은 모든 탄화수소 화합물이 샤프한 대칭성 피크로 용리 되었음을 보여줍니다.

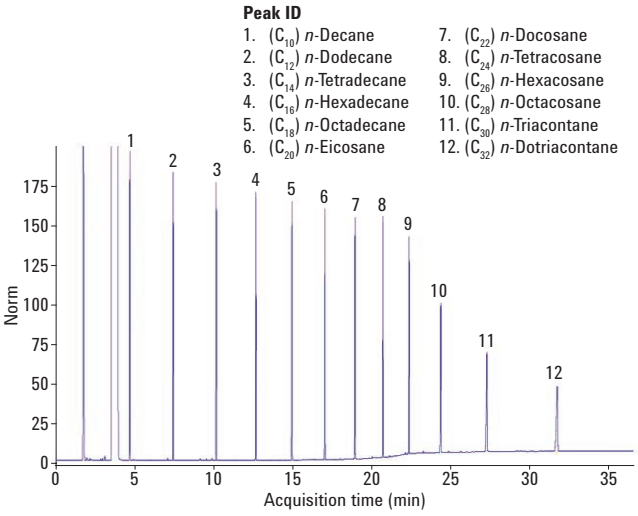


그림 1. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용하여 분리한, 탄소 번호가 C10부터 C32까지인 hydrocarbon 혼합물의 분석

- **극성 ISO 컬럼 시험 혼합물:** 극성 ISO 컬럼 시험 혼합물은 컬럼 활동을 감지하기 위해 사용했습니다. 이 혼합물에는 aniline, chlorophenol, alcohol, ester 및 탄화수소 사슬이 긴 ketone 등 극성 작용기가 다른 대표적인 화합물들이 포함되었습니다. 그림 2는 기본 화합물 aniline(피크 3)을 포함하여 DB-WAX Ultra Inert 컬럼의 높은 비활성 수준을 나타내는 모든 활성 성분의 대칭성 피크 모양을 보여줍니다.

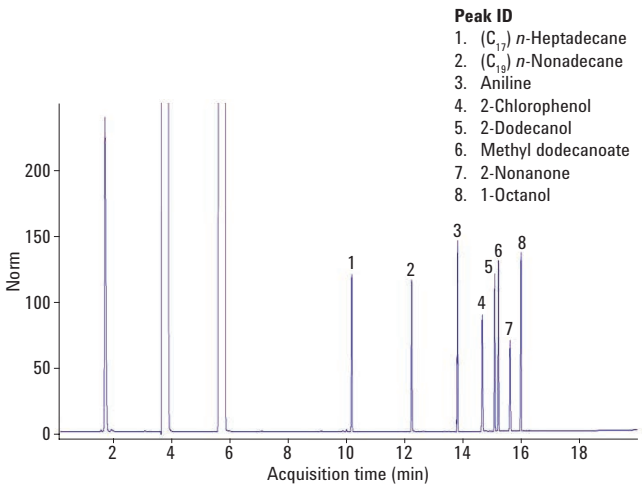


그림 2. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용하여 분리한 극성 ISO 시험 혼합물의 분석

- **Grob 시험 혼합물(12가지 성분):** 극성 ISO 컬럼 시험 혼합물 외에도 DB-WAX Ultra Inert 컬럼의 비활성 성능을 추가 평가하기 위해 더 까다로운 시험 혼합물인 Grob 혼합물을 분석했습니다. 이 혼합물에는 2,3-butanediol, dicyclohexylamine, 2-ethylhexanoic acid처럼 더 까다로운 시험 프로브가 포함되었습니다. 새 컬럼은 그림 3에서 설명한 것처럼 우수한 분리 기능 및 피크 효율성을 보여주었습니다. Dicyclohexylamine, 2,3-butanediol, 2-ethylhexanoic acid와 같은 화합물은 참고문헌에서 보고된 것처럼 크로마토그래피 성능이 우수하지 못할 수 있습니다. 그림 3은 이런 활성 성분들이 DB-WAX Ultra Inert 컬럼과 훌륭한 피크 대칭성을 보였다는 것을 보여줍니다.

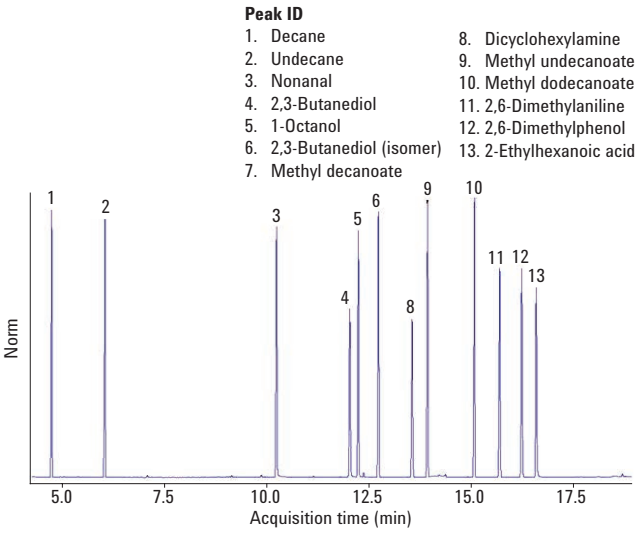


그림 3. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용하여 분리한 Grob 시험 혼합물의 GC/FID 크로마토그램

가수분해 및 swelling 연구

기존의 일부 PEG 고정상은 수분을 함유한 물질의주입 시 불안정해져서 컬럼 변성, 수명 단축 및 재현성 부족으로 이어질 수 있습니다. 수분 주입에 대한 DB-WAX Ultra Inert 컬럼을 평가하기 위해, 시료 주입 사이에 물을 30회 주입(1µL)하여 극성 ISO 시험 혼합물을 반복하여 분석했습니다. 결과는 반복적인 물 주입으로 인한 머무름 시간 안정성 드리프트가 없다는 것을 보여주었습니다. 분리 및 피크 모양은 물을 150회 주입하는 동안에도 유지되었습니다 (그림 4). DB-WAX Ultra Inert 컬럼은 수분 주입에 대해 우수한 비활 및 상 안정성을 보여주었습니다. 물에 대한 내성이 높아 수용성 시료를 직접 주입할 수 있어서 지루한 시료 전처리 과정 없이 빠르게 분석할 수 있습니다.

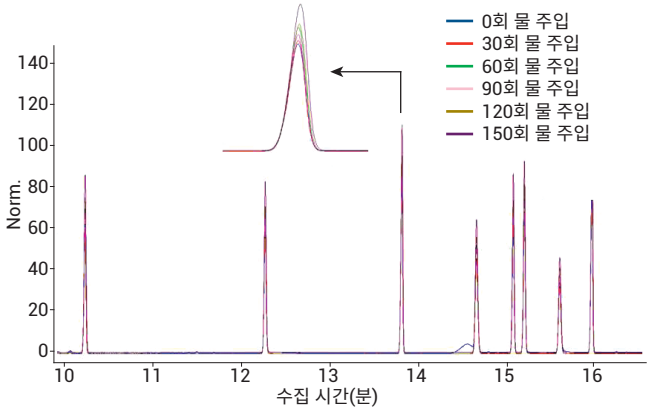


그림 4. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼에서 시료 주입 사이에 물을 30회 주입(1µL)하여 실행한 극성 ISO 혼합물의 반복적인 분석

응용 자료

공정 용수의 염소계 탄화수소

염소계 탄화수소는 산업용 용매와 농약의 제조를 포함하여 많은 산업 응용 분야에서 사용됩니다. 이 화합물의 부적절한 폐기 행위나 우발적인 누출은 환경 건강에 위협이 될 수 있습니다. 따라서 이런 화합물에 대한 효과적인 모니터링과 관리가 필수적입니다. 그림 5는 공정 용수의 chlorinated hydrocarbons 분석을 보여줍니다. 5개의 chlorinated hydrocarbon 화합물이 검출되었고, 모두 샤프한 대칭성 피크를 가진 상태로 용리되었습니다.

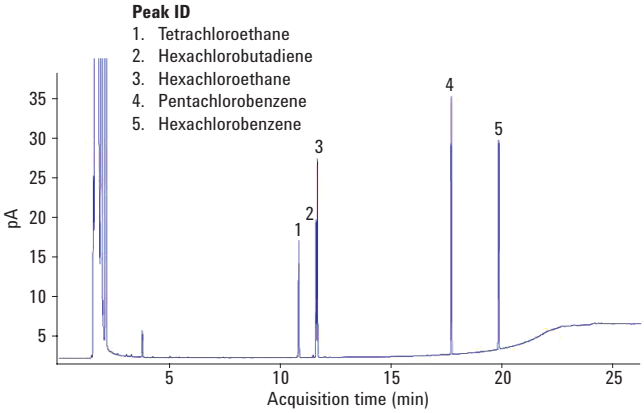


그림 5. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용한 공정 용수의 염소계 탄화수소 화합물의 분리

연료 및 윤활유의 페놀 분석

페놀과 *tert*-butyl phenol을 포함하는 광범위한 페놀 화합물이 연료 및 윤활유의 산화방지제 패키지에서 발견되었습니다. 그림 6은 cyclohexane(w/w 각각 100ppm)의 8가지 일반 페놀 성분을 함유한 페놀 표준물질 혼합물 분리의 3개 크로마토그램 오버레이를 보여줍니다. 이들 화합물의 우수한 분리 및 피크 비대칭성을 확인할 수 있었습니다. 3회 반복 주입으로 오버레이된 크로마토그램은 모든 화합물에 대한 머무름 시간을 훌륭하게 재현했습니다. 이들 페놀 화합물은 펄프와 종이, 염료 및 직물과 같은 다양한 산업 공정에서도 흔히 볼 수 있습니다.

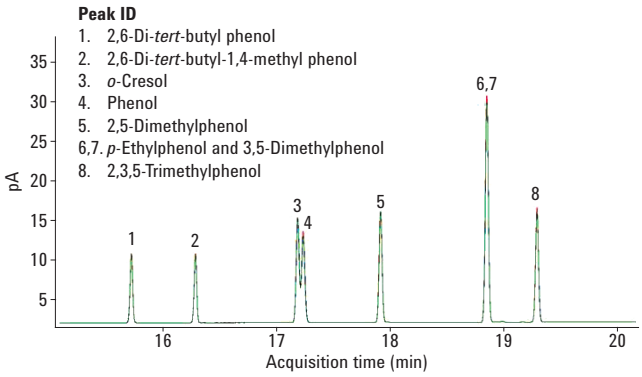


그림 6. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용한 연료 및 윤활유의 페놀 분석

비방사능 벌크 전달 화합물

비방사능 벌크 전달 화합물은 위조품에 대한 그리고 제품 신뢰성을 위한 고유한 제품 마커로 제품에 추가할 수 있습니다. 3개의 화합물은 복합 혼합물에 추가할 수 있고 시료 무결성 및 소스 식별 평가를 위해 사용합니다. 이들 화합물은 종종 기능적으로 사용되며 분석물질과 유동 경로 표면 사이의 상호작용으로 인해 분석을 어렵게 만듭니다. 그림 7은 butyl phenyl ether, dimethoxybenzene, trimethoxybenzene의 분리를 보여줍니다. 이들은 다른 연료 및 오일을 위한 마커 화합물뿐만 아니라 석유 탄화수소를 위한 마커 화합물로도 흔히 사용됩니다. DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼은 3개의 화합물에 대해 샤프한 대칭성 피크 모양을 재현했습니다. 머무름 시간과 피크 모양은 butyl phenyl ether의 삽도에서 설명한 것처럼 3번의 주입에서 일정하였으며, DB-WAX Ultra Inert 컬럼의 안정성과 비활성을 보여주었습니다.

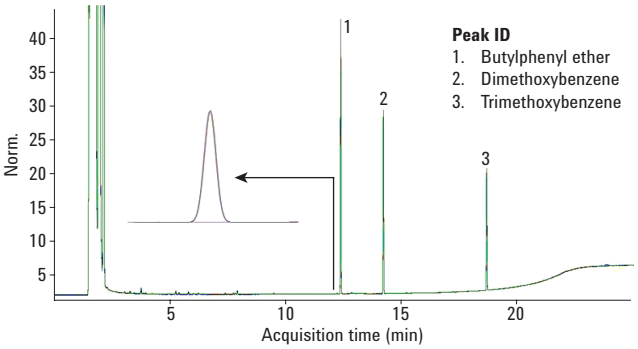


그림 7. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용한 연료 마커 화합물의 페놀 분석

휘발성 유기 화합물의 선택

산업적으로 중요한 가벼운 탄화수소는 활성 및 흡착성이 있어서 테일링 피크와 반응의 손상으로 인해 이런 분자들의 분석에 문제가 있을 수 있습니다. 따라서 비활성 컬럼은 특히 극미량 성분의 정확한 정량에 중요합니다. 그림 8은 새로운 고정상이 acetaldehyde(피크 6)와 같이 활성이 높은 화합물과 결합하는 경우에도 휘발성 화합물에 대한 비활성 정도가 높았음을 보여줍니다. 이 비활성 컬럼은 낮은 농도(0.5~1ppm, 파란색 선)에서도 우수한 피크 모양을 제공하므로 낮은 수준에서 쉬운 통합과 안정적인 정량이 가능합니다.

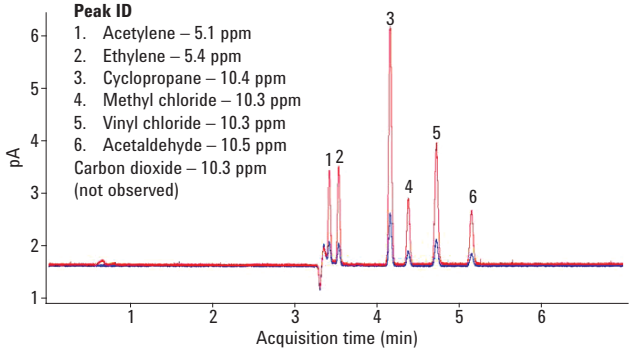


그림 8. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용한 휘발성 유기 화합물의 분석. 농도는 빨간색 선 크로마토그램의 것입니다. 파란색 선은 가스 표준물질(0.5~1ppm 범위)의 1~10 희석을 나타냅니다

제약 – 염기성이 강한화합물

Amine과 같은 화합물의 분석은 활성 표면에 대한 반응성 및 흡착성으로 인해 크로마토그래프 응용 분석이 어렵습니다. 그림 9에서 설명한 것처럼 mono-ethanolamine(MEA)과 methyl diethanolamine(MDEA)은 분석물질과 고정상 사이의 상호작용으로 인해 심각한 피크 테일링을 보여주었습니다.

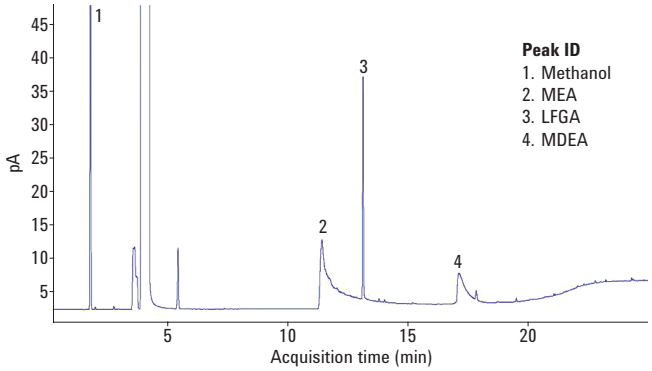


그림 9. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert GC 컬럼을 사용한 매우 기본적인 화합물의 분석. LFGA: 저동결 등급 amine, MEA: mono-ethanolamine, MDEA: methyl diethanolamine

결론

Agilent DB-WAX Ultra Inert 컬럼은 전통적인 PEG 고정상보다 향상된 성능을 제공하며, 활성 화합물에 대해 더 나은 피크 모양과 향상된 감도를 제공합니다. 비활성이 향상되면 전체 비활성 유동 경로가 개선됩니다. 수분 주입 시 고정상의 가수분해 및 부종 분석은 비활성의 손상이 없음을 보여주었고 그 결과 직접적인 수용성 시료의 분석이 가능했습니다. DB-WAX Ultra Inert 컬럼은 비활성 정도가 높아서 산업적으로 중요한 다양한 응용 분야에 극성 화합물 분석을 사용하는 게 적합한 것으로 밝혀졌습니다. 이 응용 분야에는 연료 및 윤활유, 연료 마커 화합물과 같은 비방사능 벌크 전달 화합물 및 휘발성 유기 화합물에서 산화방지제로 사용된 페놀 및 알킬화 페놀의 결정이 포함되었습니다. 컬럼 상은 감도 향상과 시간당 크로마토그래피 시스템 피크 용량을 향상시키기 위해 다차원 및 종합적인 가스 크로마토그래피 둘다에 사용할 수도 있습니다.

감사의 글

Dr. Janice Perez, Agilent Technologies, Middelburg, the Netherlands, Dr. Tonya Stockman은 지원과 격려를 아끼지 않았습니다. 이 프로젝트는 2016 Analytical Technology Center의 기술 혁신 및 개발 기금(Technology Renewal and Development Funds)으로부터 일정 부분 지원금을 받았습니다.

참고문헌

1. Dang, N.; Vickers, A. K. *A New PEG GC Column with Improved Inertness Reliability and Column Lifetime*; Competitive Comparison, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-6683EN, **2016**.
2. Zou, Y. *Lavender Oil analysis using Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Columns*; Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-6635EN, **2016**.
3. Zou, Y. *GC Analysis of Glycols in Toothpaste*; Agilent Technologies, application note. Publication number 5991-6637EN, **2016**.
4. Lynam, K.; Zou, Y. *Analysis of Distilled Spirits using Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column*; Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-6638EN, **2016**.
5. J. Luong, R. Gras, K. Gras, R. A. Shellie. Piston-cylinder-based micro liquid-liquid extraction with GC-qMS for trace analysis of targeted chlorinated compounds in water. *Canadian Journal of Chemistry* **2015**, *93(11)*, 1283-1289.

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., 2017
2017년 3월 23일
한국에서 발행
5991-7961KO

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

Agilent Technologies