

ASTM D8396에 의한 기존 및 합성 항공 터빈 연료의 탄화수소 유형 분석

Agilent Reverse Flow Modulator와 8890 GC를 사용한 흐름 조절 방식 GCxGC-FID

저자

Scott Hoy
Agilent Technologies, Inc.

개요

이 응용 자료에서는 ASTM D8396에 따라 불꽃 이온화 검출 기능이 내장된 포괄적인 다차원 가스 크로마토그래피(GCxGC-FID)로 항공 터빈 연료 및 합성 항공 터빈 연료(SATF)의 분자형 분류 분석을 수행함으로써 Agilent Reversed Flow Modulator(RFM)와 Agilent 8890 GC의 성능을 입증합니다. 수소와 헬륨 운반 가스를 모두 사용하여 분석법의 정밀도를 조사한 결과, 중량 측정 표준물질을 10회 연속 반복 주입하여 42개 화합물 중 39개, 42개 화합물 중 42개에서 각각 1.0%RSD 미만의 정량 정밀도를 얻었습니다. GCxGC 데이터 분석은 GC Image – GCxGC Edition을 사용하여 수행했으며, GC Image의 affine 변환 기능을 사용하여 GCxGC 피크 이동을 조정하는 방법도 시연했습니다. 마지막으로, 이 분석법은 기존 제트 연료, HEFA, FT-SPK SATF, 두 가지 등유 기준 물질 및 디젤-FAME 혼합물의 분자형 분류 정량화를 보여주는 데 사용되었습니다.

소개

GCxGC가 출시된 지 약 33년이 지난 현재¹, ASTM D8396은 합의 기반 표준화 기구가 내놓은 최초의 표준화된 GCxGC 분석법으로 제시됩니다. 과거 수년 동안, 대형 극저온 듀어(dewar)와 고분해능 질량 분석기에 부착된 열 조절 방식 GCxGC 시스템이 지배적인 품 팩터 및 워크플로였습니다. 이러한 GCxGC/MSD 시스템은 기존 GC에 비해 조성 정보가 엄청나게 증가했음에도 불구하고 주로 학계와 산업 기관의 연구 중심 실험실에서 사용되었습니다. 흐름 조절 방식 기술의 발달로 극저온 시설 없이도 GCxGC 분석이 가능해졌으며, 흐름 조절 방식 기술의 효과적인 개선으로 GCxGC 분석의 접근성이 크게 높아졌습니다.

RFM은 원활한 조절을 위해 추가적인 운반 가스 흐름을 활용하는 극저온 환경이 필요 없는 설계를 사용합니다. RFM은 캐필러리 흐름 기술(CFT)을 이용한 장치로, 신용카드보다 약간 작은 플레이트에 화학적으로 불활성이고 열 용량이 낮은 미세유체 유로가 포함되어 있습니다. 이를 통해 GC 오븐의 안쪽 벽에 RFM을 장착하고 추가 가스 공급 라인을 별도로 연결할 수 있습니다. 8890 GC와 결합 시 RFM GCxGC 시스템은 기존 8890 GC와 동일한 벤치탑 면적을 차지하며, 겹보기에는 둘을 시각적으로 구별할 수 없습니다. 이러한 특징은 예산을 책정할 때 장기적인 성능을 주요 요소로 고려하는 생산/품질 관리 실험실에 매력적입니다. 컬럼은 간단한 CFT 너트와 금도금 처리된 Flexible 금속 패를 사용하여 RFM에 연결되어 누출 없는 연결을 보장하고 몇 분 내에 컬럼 교체할 수 있습니다. 이 설계를 RFM의 뛰어난 머무름 시간 정밀도와 결합하면 정기적 유지보수 후 기존 GC 분석법만큼 쉽게 GCxGC 분석법을 재검증할 수 있습니다.

ASTM D8396은 제트 연료에 포함된 총 일반 파라핀, 이소파라핀, 나프텐, 1고리 방향족 화합물, 2고리(및 더 큰 크기) 방향족 화합물을 정량화하는 "분자형 분류" GCxGC 분석법입니다. ASTM D1319 및 D6379와 같은 다른 크로마토그래피 연료 시험법과 비교된 출력이 유사하지만, D8396은 실질적으로 다른 모든 표준 GC 시험법보다 훨씬 더 많은 조성 정보를 생성합니다. 이 응용 자료에 나와 있는 일부 제트 연료 시료는 GCxGC로 분리했을 때 1,000개 이상의 개별 화합물을 생성했으며, 각 크로마토그래피 피크는 용리 패턴에 따라 분류되어 최종 분자형 분류 결과를 산출했습니다. 그림 1은 기존 제트 연료의 GCxGC 크로마토그램을 3D로 렌더링한 것으로, 기존 GC 분석법을 사용하면 분리할 수 없는 많은 미량 종이 포함되어 있습니다. 이러한 관점에서 볼 때,

D8396은 D1319보다 상세한 탄화수소 분석(DHA)과 더 유사하지만, DHA와 달리 이 분석법 구성은 제트 및 디젤 연료와 호환됩니다. 실제로 D8396은 사용자에게 제공되는 조성 정보의 양 측면에서 획기적이며 GCxGC를 처음 사용하는 사용자에게 훌륭한 입문 도구 역할을 합니다.

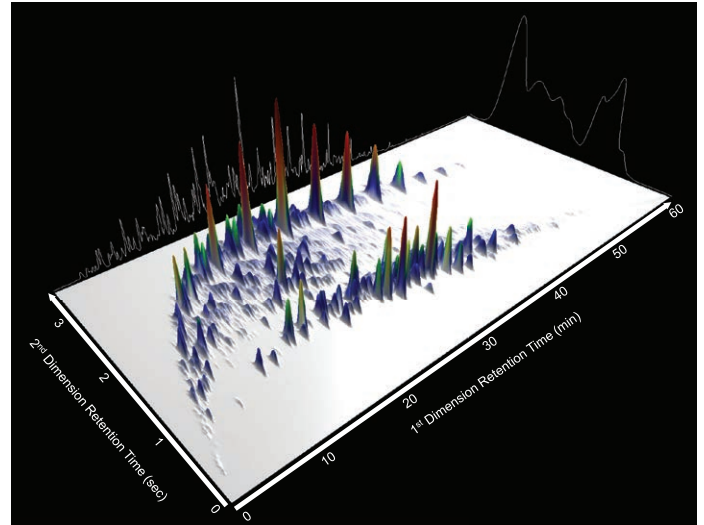


그림 1. 두 차원의 합성 투영을 사용한 기존 제트 연료 GCxGC 분리의 3D 렌더링.

GC Image GCxGC Edition 소프트웨어(GC Image, LLC, Lincoln, Nebraska)는 직관적인 사용성과 고급 기능을 결합한 다양한 기능을 제공하는 GCxGC 데이터 분석 솔루션입니다. LCxLC 버전도 제공됩니다. GC Image는 기기 수집 소프트웨어와 별도로 Agilent OpenLab CDS 및 레거시 ChemStation 데이터 파일은 물론, 오픈소스 NetCDF를 포함한 광범위한 GC 데이터 형식을 가져올 수 있습니다. D8396 워크플로에 필요한 핵심 기능 외에도 GC Image에는 식별 템플릿을 사용하는 강력한 화합물 분류 체계와 광범위한 자동 템플릿 변환 알고리즘이 포함되어 있어 기기 유지보수 후 피크 이동을 간단히 조정할 수 있습니다. 이 기능은 GCxGC 분석법의 성공적인 장기 구현을 위한 주요 기능을 제공하며 나중에 자세히 설명합니다.

실험

8890 GC는 Agilent 7693A 자동 시료 주입기, 분할/비분할(SSL) 주입구, RFM 및 두 개의 불꽃 이온화 검출기(FID)로 구성되었습니다. 두 번째 FID는 선택 사항이지만, 제한 컬럼의 배출구에 연결되어 실행 중에 조절 채널이 과도하게 채워지지 않도록 능동적으로 모니터링하고 보장하므로 사용할 것을 권장합니다. 원활한 조절을 위해 RFM을 운반 가스 공급 장치에 연결된 기체역학 스위칭 장치(PSD)와 결합했습니다. 수소와 헬륨 운반 가스 분석법 모두 "역방향 컬럼 구성"을

사용했습니다. 1차원 컬럼은 중극성 DB-17이고, 2차원 컬럼은 비극성 DB-1HT입니다. DB-17은 극성이 더 높은 상(예: 폴리에틸렌 글리콜 "왁스" 상)보다 견고하고 낮은 온도에서 무거운 다환방향족 화합물을 용리할 수 있다는 점 때문에 선택했습니다. DB-1HT는 원래 길이가 30m인 것을 5.00m 길이로 직접 절단했습니다. 수소 및 헬륨 운반 가스 분석법 모두 코팅되지 않은 비활성화 용융 실리카를 0.10mm 내경으로 각각 1.99m 및 2.64m 길이로 절단하여 제한 컬럼으로 사용했습니다. 자세한 기기 구성과 분석법 파라미터는 표 1에서 확인할 수 있으며, RFM의 사진과 흐름도는 그림 2에 나와 있습니다.

표 1. 수소 및 헬륨 운반체 분석법에 대한 Agilent 8890 GC 구성(다음 페이지에서 계속).

	수소 운반체 분석법	헬륨 운반체 분석법
샘플러	Agilent 7693A 자동 액체 시료 주입기(ALS)	Agilent 7693A 자동 액체 시료 주입기(ALS)
주입구	분할/비분할	분할/비분할
컬럼 1	Agilent DB-17, 20m × 0.18mm, 0.18μm(부품 번호 121-1722)	Agilent DB-17, 20m × 0.18mm, 0.18μm(부품 번호 121-1722)
컬럼 2	Agilent DB-1HT, 5m × 0.32mm, 0.10μm(부품 번호 123-1111) 직접 길이 절단	Agilent DB-1HT, 5m × 0.32mm, 0.10μm(부품 번호 123-1111) 직접 길이 절단
제한 컬럼	비활성화된 용융 실리카, 1.99m × 0.10mm(부품 번호 160-2635-10) 직접 길이 절단	비활성화된 용융 실리카, 2.64m × 0.10mm(부품 번호 160-2635-10) 직접 길이 절단
검출기	FID	FID
운반 가스	수소	헬륨
실행 시간	63.33분	63.33분
	소모품	
주입구 셉타	Advanced Green, 비점착성(부품 번호 5183-4759)	
주입구 라이너	애질런트 주입구 라이너, Ultra Inert, 분할형, 낮은 압력 강하, 유리솜(부품 번호 5190-2295)	
ALS 시린지	Blue Line, 5μL, 고정 니들, 23-26s/42/콘(부품 번호 G4513-80206)	
운반 가스 필터	운반 가스용 Agilent Gas Clean 정제 키트, 1/8인치(부품 번호 CP17976)	
FID 가스 필터	FID용 Agilent Gas Clean 정제 키트, 1/8인치 (부품 번호 CP736530)	
유량, 주입구 및 ALS		
컬럼 1 유속	0.3mL/분	0.3mL/분
컬럼 2 유속	15mL/분	20mL/분
제한 컬럼 유속	0.36mL/분	0.36mL/분
셉타 퍼지	6mL/분	6mL/분
주입량	0.1μL	0.1μL
모드	분할, 400:1	분할, 400:1
온도	300°C	300°C
오븐 프로그램		
초기 온도	40°C	40°C
초기 유지	0분	0분
램프 1 속도	3°C/분	3°C/분
램프 1 설정점	230°C	230°C
램프 1 유지	-	-
역방향 흐름 조절기		
변조 지연	0.01분	0.01분
변조 기간	3.5초	6초
주입 시간	0.12초	0.12초

	수소 운반체 분석법	헬륨 운반체 분석법
검출기		
데이터 속도	200Hz	200Hz
온도	300°C	300°C
공기	400mL/분	400mL/분
수소	30mL/분	30mL/분
보충 가스(N ₂)	30mL/분	30mL/분
운반 가스 유량 보정	컬럼 + 연료 = 일정	일정한 보충 가스 및 연료 유량

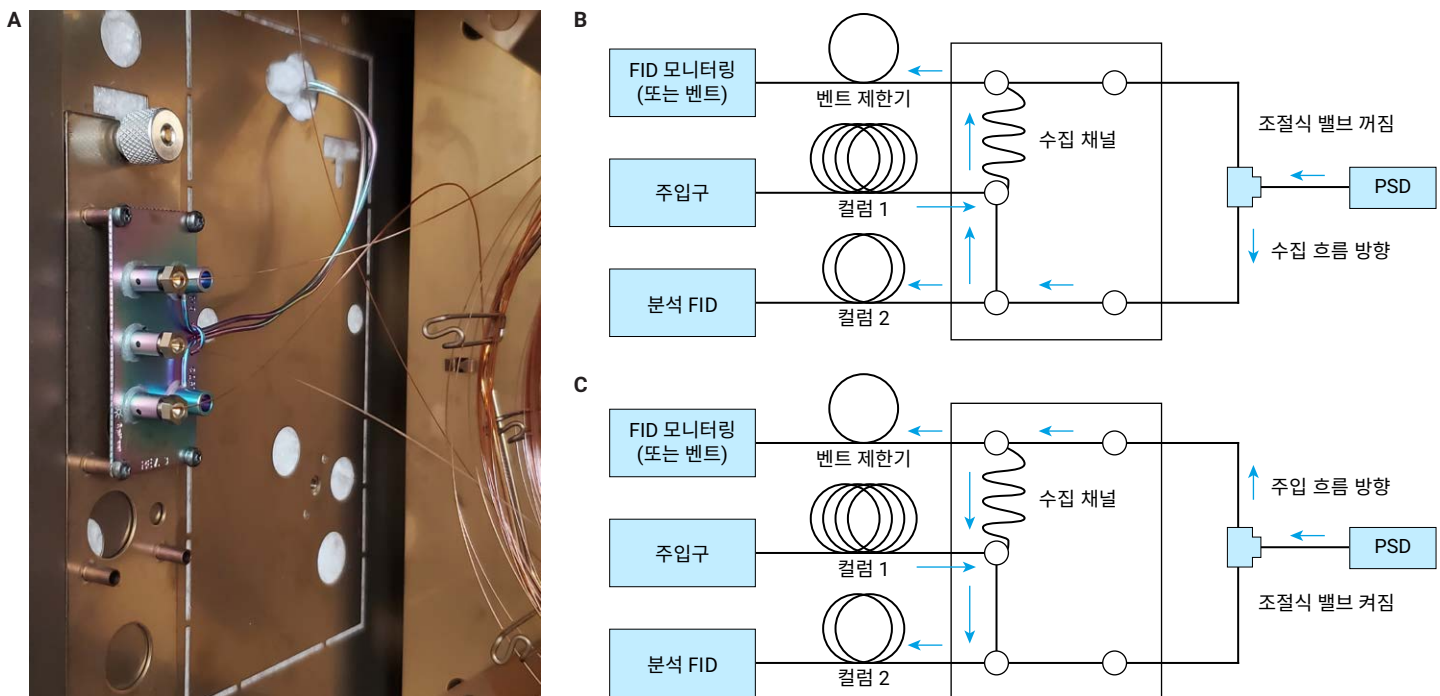


그림 2. Agilent 8890 GC 오븐 내에 장착된 애질런트 역방향 흐름 조절기(A), 수집 중 RFM을 통과하는 운반 가스 유량(B) 및 컬럼 1 용리액의 컬럼 2로의 빠른 주입(C).

중량 측정용(부품 번호 00.02.716) 및 기준용(부품 번호 00.02.717) 제트 연료 표준물질은 PAC(Petroleum Analyzer Company, Houston, Texas)에서 구입했고, 1616b 등유 내 유황 표준물질은 NIST(National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland)에서 구입했습니다. 가당 등유(부품 번호 CRMU-DEKR)는 LGC(LGC Group, Teddington, England)에서 구입했습니다. SATF 시료와 FAME 혼합물은 고객으로부터 제공받았습니다. 디젤 완제품은 델라웨어주 월밍턴의 지역 주유소에서 구입했습니다.

데이터는 Agilent OpenLab CDS 2.7을 사용하여 수집하였습니다. GCxGC 데이터는 GC Image GCxGC Edition v2024r1을 사용하여 분석하였습니다. ASTM D8396에 공개된 상대 반응 계수를 통한 정규화를 사용하여 개별 화합물과 분자 종을 정량 분석하였습니다.

결과 및 토의

중량 측정 표준물질 분석

중량 측정용 제트 연료 표준물질에는 기존 제트 연료에서 일반적으로 발견되는 많은 화합물이 포함되어 있어 정량 검사에 이용되며 ASTM D8396에 보고된 분자 종 간 초기 경계를 수립합니다. 그림 3은 각 분자 종을 구분하여 수소 운반체 분석법으로 중량 측정 표준물질로부터 얻은 크로마토그램이고, 그림 4는 헬륨 운반체 분석법을 사용하여 중량 측정

표준물질로부터 얻은 크로마토그램입니다. 역방향 컬럼 구성에서 일반적인 종별 용리 패턴은 일반 파라핀과 이소파라핀이 위에서 용리되고, 나프텐은 파라핀 아래에서 용리되며, 방향족은 나프텐 아래에서 용리되는 형태입니다. 방향족 영역 내에서는 단일 고리 물질이 위에서 용리되고, 융합 고리의 수가 증가함에 따라 다환방향족 물질은 아래쪽으로 더 멀리서 용리됩니다. 이 패턴은 나프텐에도 해당하지만, 삼환식 나프텐은 기존 연료에서는 흔하지 않으며 모노방향족 화합물과 함께 용리될 수 있습니다.

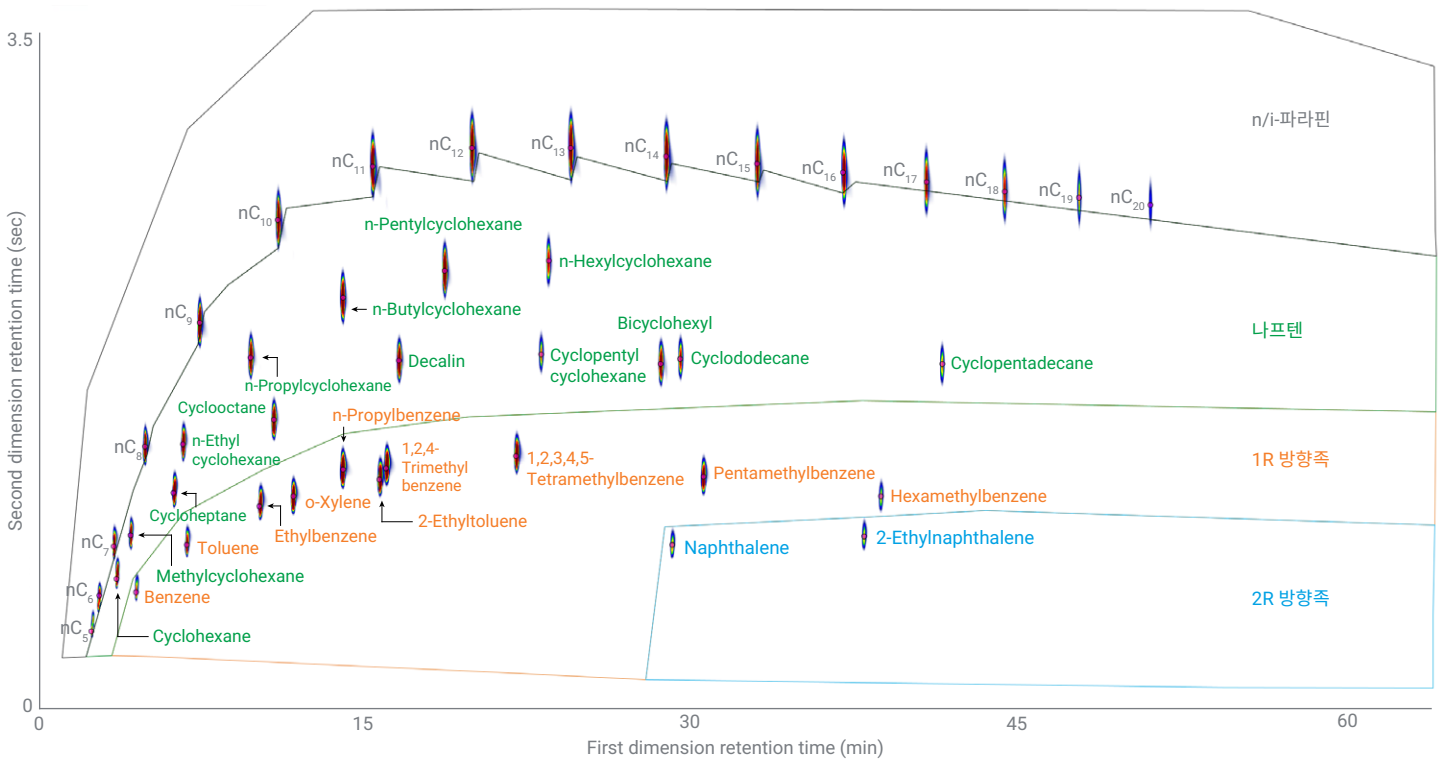


그림 3. 수소 운반체 분석법을 사용한 중량 측정 제트 연료 표준물질의 GCxGC-FID 크로마토그램.

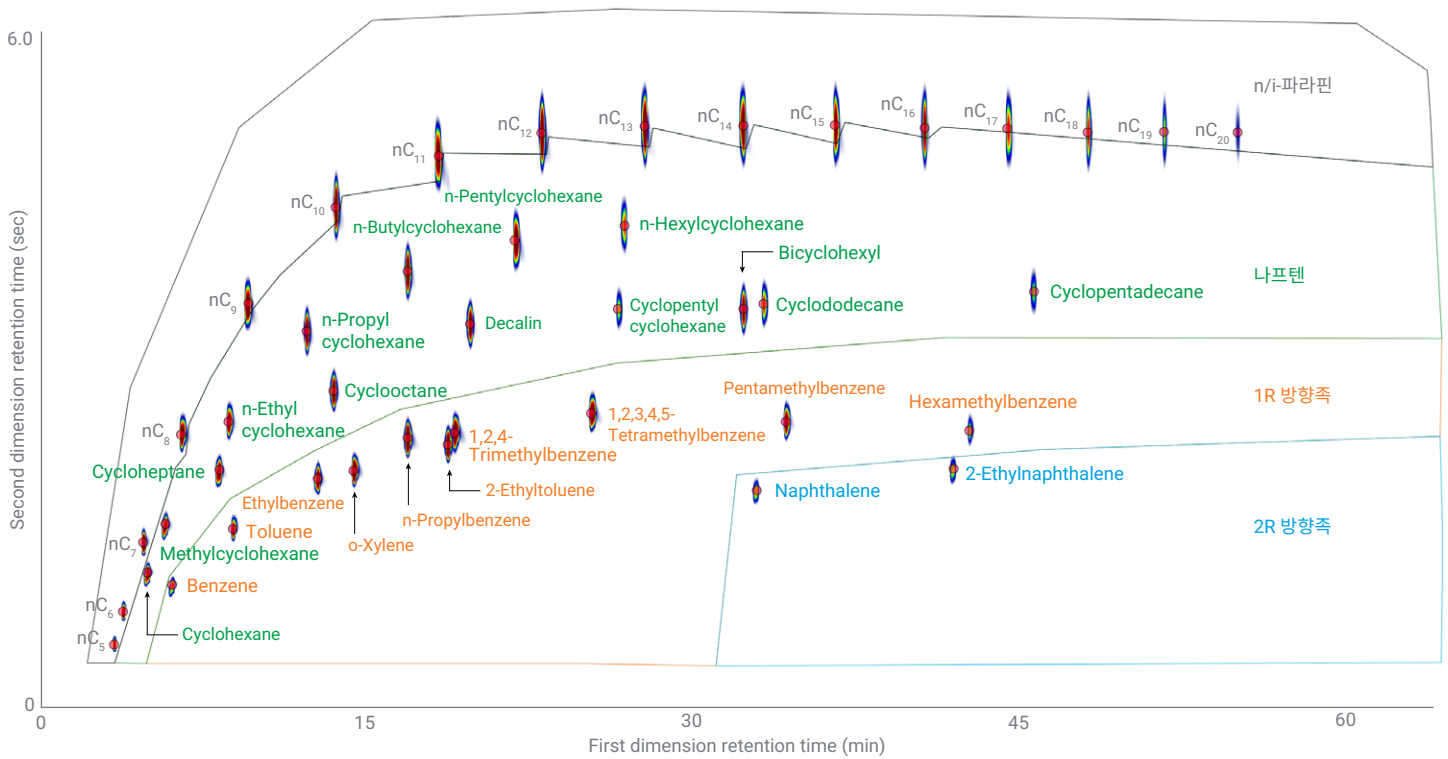


그림 4. 헬륨 운반체 분석법을 사용한 중량 측정 제트 연료 표준물질의 GCxGC-FID 크로마토그램.

RFM의 정밀도를 평가하기 위해 중량 측정 표준물질을 10회 연속 반복 주입하여 분석하였고, 두 분석법의 정밀도 결과를 표 2에 나타내었습니다. 표시된 바와 같이, 머무름 시간 반복성은 뛰어나며 x차원 머무름의 경우 완벽한 일치를 보이고 y차원 머무름의 경우 분산이 거의 0에 가깝습니다. RFM의 경우도 두 분석법 모두 10회 연속 반복에서 거의 모든 화합물의 RSD가 1.0% 미만으로 나타나 엄격한 정량 정밀도를 보여줍니다. 중량 측정 표준물질에서

2-에틸톨루엔과 1,2,4-트리메틸벤젠은 높은 농도에서 매우 근접하여 용리되므로 수동 적분에 적합한 대상입니다. 해당 결과는 D8396의 범위를 벗어나는 중요한 쌍을 정량화하고자 하는 사용자에게 지표 역할을 하도록 수소 분석법에 대한 수동 보정 없이 포함시켰습니다. 이러한 데이터는 서로 다른 날에 두 가지 다른 기기를 사용하여 헬륨 및 수소 분석법으로 재현성 있는 조건에서 수집되었다는 점을 참고하십시오.

표 2. 중량 측정 표준물질을 사용한 수소 및 헬륨 운반체 분석법에 대한 정밀도 연구(n = 10).

화합물	1차원 머무름(n = 10)				2차원 머무름(n = 10)				%Mass(n = 10)				
	수소 분석법		헬륨 분석법		수소 분석법		헬륨 분석법		수소 분석법		헬륨 분석법		예상 (%Mass)
	평균 (분)	시그마 (최소)	평균 (분)	시그마 (최소)	평균 (초)	시그마 (초)	평균 (초)	시그마 (초)	평균 (%Mass)	%RSD	평균 (%Mass)	%RSD	
nC ₅	2.92	0.0000	3.80	0.0000	0.46	0.0000	0.68	0.0016	0.46	1.14	0.52	0.84	0.5
nC ₆	3.27	0.0000	4.20	0.0000	0.64	0.0026	0.95	0.0026	0.96	0.74	1.01	0.89	1.0
nC ₇	3.91	0.0000	5.10	0.0000	0.87	0.0000	1.53	0.0021	1.93	0.52	2.07	0.36	2.0
nC ₈	5.31	0.0000	6.80	0.0000	1.36	0.0021	2.42	0.0000	2.42	0.28	2.53	0.44	2.5
nC ₉	7.76	0.0000	9.80	0.0000	1.96	0.0024	3.50	0.0016	3.45	0.17	3.52	0.27	3.5
nC ₁₀	11.26	0.0000	13.70	0.0000	2.45	0.0016	4.31	0.0024	3.99	0.18	4.04	0.64	4.0
nC ₁₁	15.52	0.0000	18.30	0.0000	2.71	0.0024	4.73	0.0026	4.74	0.62	4.73	0.28	4.75
nC ₁₂	19.95	0.0000	22.90	0.0000	2.81	0.0021	4.92	0.0024	5.24	0.53	5.26	0.43	5.25
nC ₁₃	24.38	0.0000	27.50	0.0000	2.80	0.0021	4.97	0.0024	5.47	0.16	5.48	0.23	5.5
nC ₁₄	28.64	0.0000	31.90	0.0000	2.77	0.0033	4.98	0.0026	4.95	0.54	4.91	0.68	5.0
nC ₁₅	32.72	0.0000	36.00	0.0000	2.72	0.0037	4.98	0.0024	4.22	0.25	4.03	0.44	4.25
nC ₁₆	36.57	0.0000	40.00	0.0000	2.68	0.0024	4.96	0.0021	3.42	0.54	3.37	0.87	3.5
nC ₁₇	40.31	0.0000	43.70	0.0000	2.64	0.0026	4.96	0.0034	2.70	0.49	2.48	0.52	2.75
nC ₁₈	43.81	0.0000	47.30	0.0000	2.60	0.0039	4.93	0.0035	1.95	0.48	1.87	0.98	2.0
nC ₁₉	47.13	0.0000	50.70	0.0000	2.56	0.0034	4.92	0.0044	0.96	0.40	0.92	0.48	1.0
nC ₂₀	50.34	0.0000	54.00	0.0000	2.53	0.0035	4.92	0.0057	0.47	0.62	0.41	0.81	0.5
Methylcyclohexane	4.67	0.0000	6.10	0.0000	0.93	0.0026	1.68	0.0016	1.28	0.36	1.29	0.41	1.25
n-Ethylcyclohexane	7.00	0.0000	8.90	0.0000	1.37	0.0021	2.52	0.0024	1.99	0.20	2.05	0.29	2.0
n-Propylcyclohexane	10.03	0.0000	12.40	0.0000	1.79	0.0000	3.28	0.0016	2.74	0.15	2.81	0.41	2.75
n-Butylcyclohexane	14.17	0.0000	16.90	0.0000	2.08	0.0021	3.77	0.0024	3.54	0.18	3.60	0.56	3.5
n-Pentylcyclohexane	18.72	0.0000	21.70	0.0000	2.21	0.0000	4.03	0.0000	3.93	0.17	4.00	0.21	4.0
n-Hexylcyclohexane	23.39	0.0000	26.60	0.0000	2.26	0.0026	4.15	0.0016	1.47	0.15	1.46	0.40	1.5
Cyclohexane	4.02	0.0000	5.30	0.0000	0.72	0.0000	1.27	0.0000	1.22	0.50	1.30	0.42	1.25
Cycloheptane	6.59	0.0000	8.50	0.0000	1.13	0.0024	2.12	0.0016	2.01	0.28	2.07	0.40	2.0
Cyclooctane	11.08	0.0000	13.60	0.0000	1.49	0.0021	2.78	0.0000	2.78	0.23	2.84	0.43	2.75
Cyclododecane	29.28	0.0000	32.80	0.0000	1.79	0.0021	3.50	0.0026	1.28	0.35	1.27	0.49	1.25
Cyclopentadecane	41.01	0.0000	44.90	0.0000	1.76	0.0026	3.61	0.0024	0.75	0.52	0.72	0.45	0.75
Decalin	16.68	0.0000	19.70	0.0000	1.77	0.0016	3.34	0.0026	2.82	0.23	2.79	0.31	2.75
Cyclopentylcyclohexane	23.04	0.0000	26.30	0.0000	1.81	0.0016	3.46	0.0021	0.80	0.57	0.75	0.99	0.75
Bicyclohexyl	28.41	0.0000	31.90	0.0000	1.76	0.0024	3.46	0.0026	2.47	0.57	2.42	0.32	2.35
Benzene	4.90	0.0000	6.40	0.0000	0.65	0.0000	1.17	0.0000	0.51	0.93	0.51	0.63	0.5
Toluene	7.17	0.0000	9.10	0.0000	0.88	0.0000	1.63	0.0016	1.07	0.49	1.06	0.36	1.05
o-Xylene	11.96	0.0000	14.50	0.0000	1.12	0.0000	2.12	0.0000	2.79	0.19	2.79	0.38	2.75
Ethylbenzene	10.44	0.0000	12.90	0.0000	1.07	0.0000	2.06	0.0021	2.05	0.26	2.05	0.52	2.0
2-Ethyltoluene	15.81	0.0000	18.70	0.0000	1.20	0.0000	2.34	0.0016	2.91	2.23	2.94	0.40	3.0
n-Propylbenzene	14.17	0.0000	16.90	0.0000	1.25	0.0016	2.39	0.0016	4.04	0.15	4.09	0.29	4.0
1,2,4-Trimethylbenzene	16.10	0.0000	19.00	0.0000	1.26	0.0016	2.44	0.0016	3.77	1.72	3.69	0.31	3.5
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	21.93	0.0000	25.10	0.0000	1.32	0.0016	2.60	0.0016	2.82	0.30	2.76	0.31	2.75
Pentamethylbenzene	30.33	0.0000	33.80	0.0000	1.22	0.0024	2.52	0.0021	2.03	0.27	1.99	0.35	2.0
Hexamethylbenzene	38.27	0.0000	42.00	0.0000	1.12	0.0026	2.45	0.0024	0.52	0.28	0.50	0.44	0.5
Naphthalene	28.93	0.0000	32.50	0.0000	0.89	0.0024	1.96	0.0021	0.55	0.12	0.53	0.48	0.55
2-Ethyl-naphthalene	37.51	0.0000	41.24	0.0000	0.92	0.0000	2.12	0.0097	0.55	0.23	0.51	0.50	0.55

이러한 결과는 애질런트의 6세대 EPC 기술로 용리액의 주입 및 재주입이 제어되는 RFM의 주된 이점을 보여줍니다. RFM으로의 운반 가스 흐름을 제어하는 PSD는 주입구 EPC와 연동하여 조절 장치에서 실시간으로 압력을 조정함으로써 GCxGC 응용에서 뛰어난 머무름 시간 반복성을 제공합니다. RFM을 GC Image의 템플릿 변환 기능(나중에 설명)과 결합하면 기기에서 컬럼을 변경하는 작업과 데이터 분석 중에 관찰되는 미세한 피크 움직임을 조정하는 과정이 모두 크게 빨라집니다.

RFM이 제공하는 높은 수준의 머무름 정밀도 외에도 이 시스템 구성은 짧은 변조 주기와 낮은 최종 오븐 온도를 사용하여 추가적인 머무름 공간을 제공하도록 설계되었습니다. 표 2의 중량 측정 표준물질에 대한 2차원 머무름 데이터와 그림 3, 4의 크로마토그램에서 수직 머무름 공간의 약 1/3은 사용되지 않습니다. 이는 특정 요구 사항을 충족시키기 위해 오븐 램프 속도와 변조 시간을 약간 변경하여 분리를 미세하게 조정하려는

사용자에게 유연성을 제공합니다. 또한, DB-17 상은 제트 연료 분석법의 최종 오븐 온도 230°C에 비해 최대 300°C의 프로그래밍 가능 온도를 가지고 있으며, 더 무거운 시료도 최종 오븐 온도를 높이기만 하면 분석이 가능합니다.

수소와 헬륨 분리 비교

그림 5는 수소 분석법을 사용하여 제트 연료 기준 표준물질을 분리하는 방법을 보여줍니다. 음영이 진 각 원은 적분 피크의 정점을 나타내고, 마커의 색상은 할당된 분자 종류를 나타냅니다 (빨간색 마커는 중량 측정 혼합물에도 존재하는 화합물). 좁은 파란색 수직 "얼룩"은 크로마토그래피 피크이고 Z축(리더 방향)에서 해당 검출기 반응의 강도는 파란색(낮은 신호)에서 빨간색(높은 신호)으로 진행되는 무지개 색조 변화를 사용하여 표시됩니다. 나타낸 바와 같이 RFM은 뚜렷한 피크를 생성하는데, 이를 통해 뚜렷한 분자 영역이 나타나고 제트 연료에 존재하는 거의 모든 화합물이 명확하게 분류됩니다.

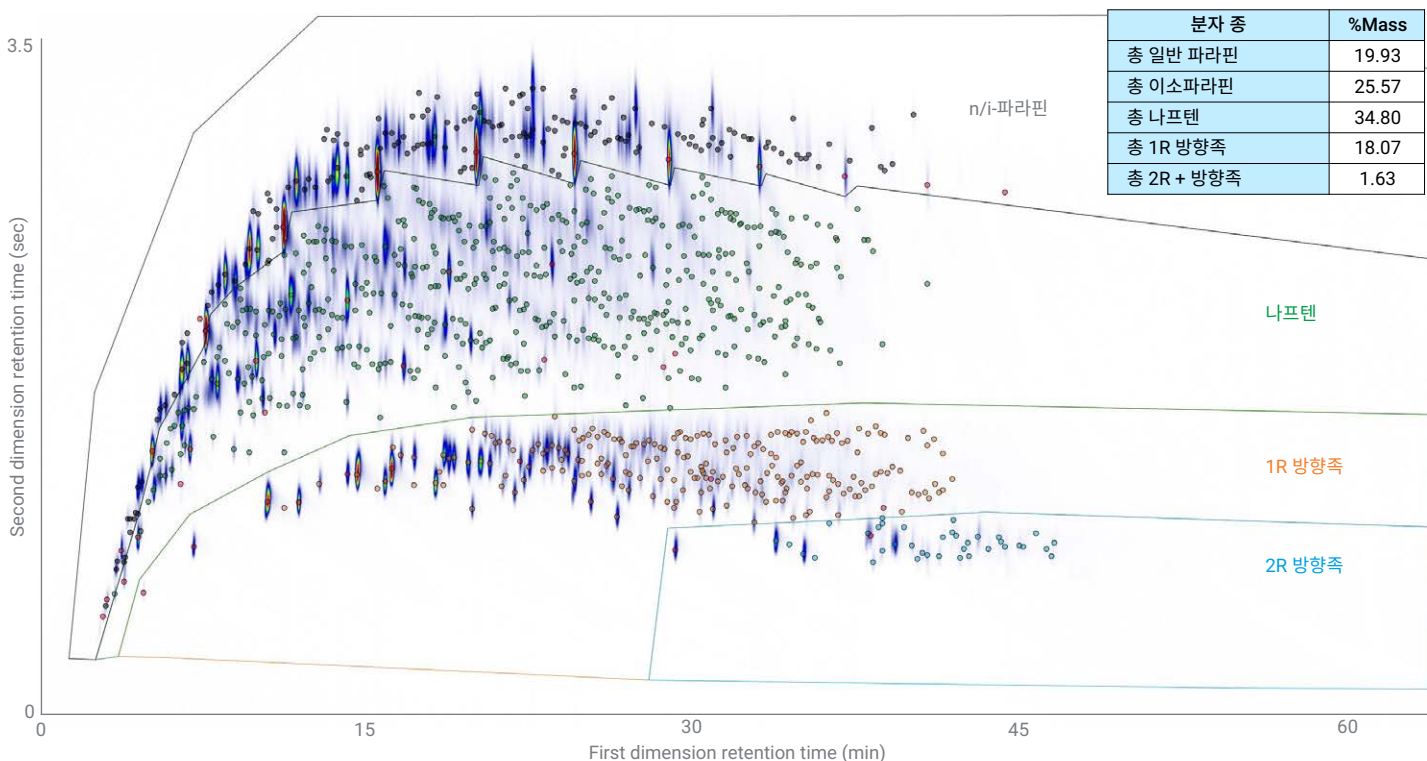


그림 5. 수소 운반체 분석법을 사용한 717 제트 연료 기준 시료의 GCxGC-FID 크로마토그램.

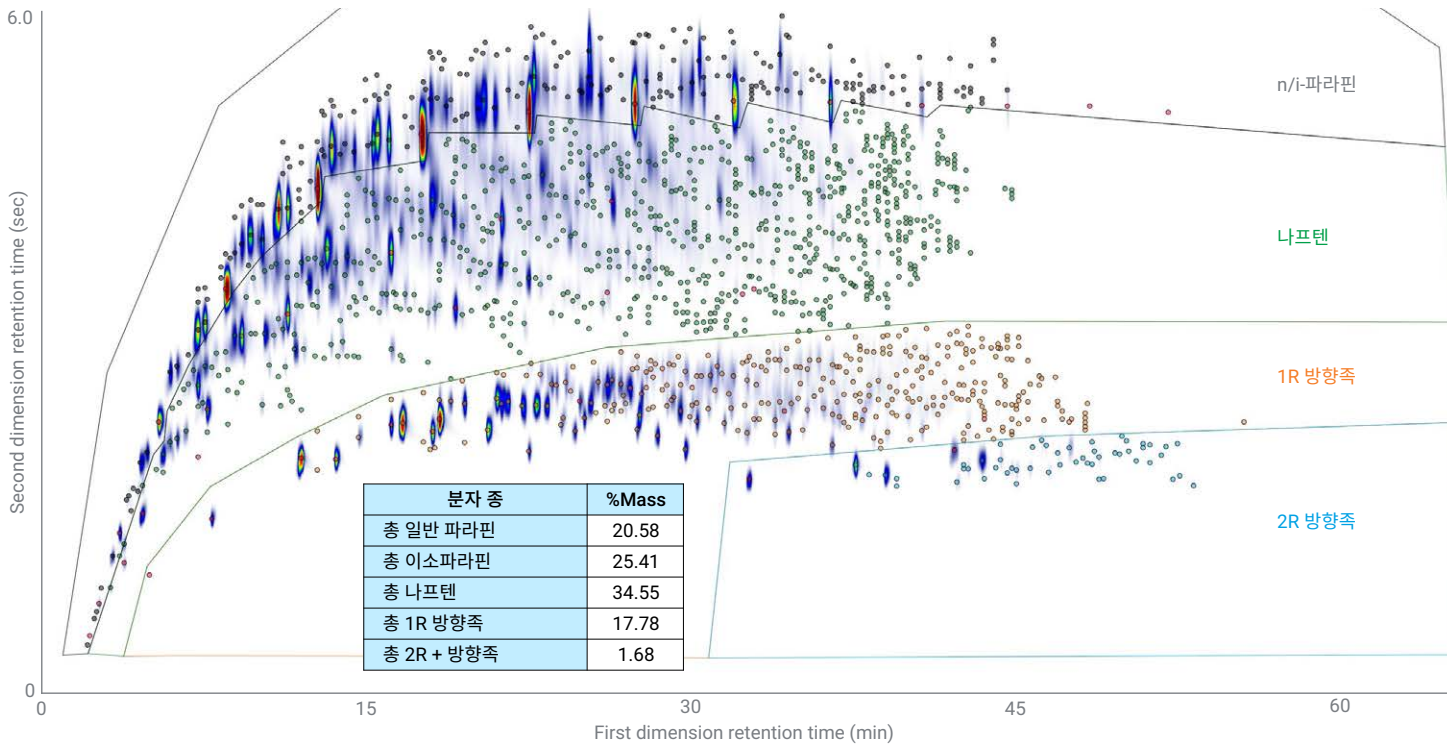


그림 6. 헬륨 운반체 분석법을 사용한 717 제트 연료 기준 시료의 GCxGC-FID 크로마토그램.

선명한 피크를 생성하기 위해 RFM(및 일반적인 흐름 조절 방식)에서는 수집된 컬럼 1 용리액을 컬럼 2로 빠르게 재주입해야 하며, 이를 위해 높은 컬럼 2 유량이 이용됩니다. 그러나 이러한 높은 유량으로 인해 컬럼 2에서 선형 속도가 매우 빨라지며, 수소는 높은 선형 속도에서 헬륨보다 훨씬 적은 락 확산을 보입니다. 따라서 수소가 흐름 조절 방식 GCxGC에 적합한 운반 가스입니다.

717 기준 제트 연료의 헬륨 운반체 분리를 그림 6에 나타내었으며, 그림 5의 수소 운반체 분리와 시각적으로 유사합니다. 그러나 헬륨 분석법은 변조 주기를 3.5초에서 6.0초로 늘려야 하고, 1차원 분해능이 같은 비율로 감소합니다. 이는 두 분리물에서 주어진 일반 파라핀 사이의 분리된 이소파라핀 피크(원형 마커)의 수를

시각적으로 비교하여 확인할 수 있습니다. ASTM D8396과 같은 분자형 분류 분석의 경우, 이러한 분리능 손실은 일반 파라핀을 정량화할 때 아주 작은 편향을 일으킬 수 있지만 그 외에는 수소를 사용하여 얻은 결과와 거의 일치합니다.

Agilent 8890 GC는 수소를 운반 가스로 사용하도록 설계되었으며 수소 운반 가스의 안전한 사용을 지원하기 위해 여러 가지 안전 기능이 내장되어 있습니다. 이러한 표준 기능 외에도 8890에는 오븐의 자유 수소를 능동적으로 모니터링하고 레벨이 보고된² 최소 인화성 한계인 4%와 최소 폭발 한계인 18.3%보다 훨씬 낮은 1%에 도달하면 모든 수소 흐름 모듈을 차단하는 수소 센서 모듈 시리즈 2(부품 번호 G6598A)를 옵션으로 장착할 수 있습니다.

GC Image 템플릿

때로 수천 개의 개별 피크를 포함하는 GCxGC 데이터 분석은 GC Image에서 식별 템플릿을 사용하여 간편하게 수행할 수 있습니다. 도시와 국가 간 국경이 있는 지도와 마찬가지로 템플릿은 점, 선, 도형을 조합하여 화합물을 식별하고 분자 그룹과 종을 구분합니다. GC Image에서 크로마토그램에 템플릿을 적용하면 기록된 템플릿 정보(화합물 ID, 분자 종, 내부 표준물질 연관 등)가 크로마토그래피 데이터에 복사됩니다. 기존 GC와 마찬가지로 이러한 경계는 일반적으로 화학 표준물질을 사용하여 결정되며 기기 유지보수 후 재검증이 필요할 수 있습니다. GC Image는 일련의 affine 변환을 사용하여 템플릿을 새로운 분리에서 맞게 조정하고 맞추는 직관적인 워크플로를 사용하여 이 프로세스를 크게 단순화합니다. D8396 워크플로의 경우, 크로마토그램 모서리 근처의 중량 측정 혼합물에서 4-8개의 피크를 수동으로 할당하면 1분 이내에 정렬되고 변환된 템플릿을 생성할 수 있습니다.

GC Image에서 **Interactive Match and Transform(대화형 매칭 및 변환)** 옵션을 열고 **Affine Transform(아핀 변환)**을 선택하면

사용자가 템플릿의 피크를 새로운 분리에서 알려진 피크(예: 중량 측정 표준물질 피크)에 할당할 수 있습니다. 개별 피크가 할당되면 GC Image에 새로운 위치를 표시하는 원과 원래 위치를 표시하는 원을 연결하는 리드 선으로 모든 템플릿 피크에 대해 계산된 새로운 위치가 실시간 그래픽 피드백으로 나타납니다. 모든 피크를 할당할 필요는 없으며, 원하는 변환이 이루어지면 언제든지 프로세스를 중단할 수 있습니다. 그림 7은 수소 분석법 템플릿(자홍색)과 헬륨 분석법 중량 측정 분리(그림 7A)를 조정하여 헬륨 분석법 템플릿을 만드는 데 이용되는 '대화형 매칭 및 변환' 프로세스를 보여줍니다. 작은 속이 빈 자홍색 마커는 수소 분석법 템플릿 피크의 원래 위치를 나타내며, 연결 선은 더 많은 피크가 수동으로 할당됨에 따라 계산된 새로운 위치를 보여줍니다. 그림 7B에 나타난 바와 같이, 나프탈렌과 nC_{20} 피크만 수동으로 할당하면 대부분의 피크 ID가 시각적으로 조정되어 나머지를 수동으로 조정하는 작업이 훨씬 수월해집니다. nC_7 , nC_{10} 및 에틸벤젠을 추가로 할당하여 분리 앞부분의 나머지 피크가 더 잘 조정된 모습을 그림 7C에 나타내었고, 완전히 조정된 템플릿은 그림 7D에 나타내었습니다.

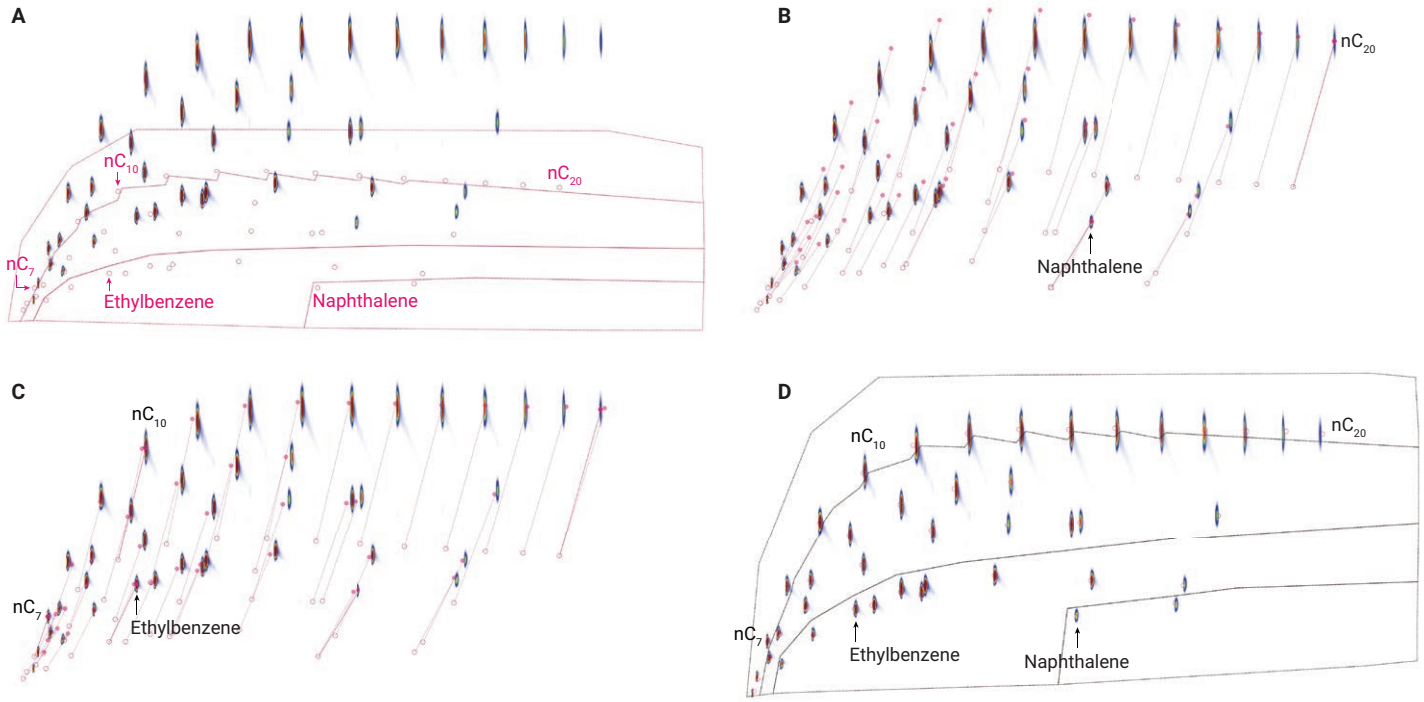


그림 7. (A) 수소 운반체 템플릿(자홍색)과 헬륨 운반체 분석법 중량 측정 표준물질 크로마토그램의 오버레이. (B) nC_{20} 과 나프탈렌을 할당한 후 수소 운반체 템플릿 피크의 계산된 affine 변환. (C) 에틸벤젠, nC_7 및 nC_{10} 을 할당한 후 수소 운반체 템플릿 피크의 계산된 affine 변환. (D) GC Image의 대화형 매칭 및 변환 기능을 사용하여 수소 운반체 템플릿을 조정한 후 생성된 헬륨 운반체 템플릿(검정색).

SATF 및 기존 제트 연료 크로마토그램 예시

중량 측정 및 기준 제트 연료를 사용하여 개발된 분자 종 식별 템플릿은 SATF와 같은 비전통적인 혼합물을 분석할 때도 사용됩니다. 그림 8은 협력 연구의 일환으로 획득한 Fischer-Tropsch 합성 파라핀 등유(FT-SPK)의 수소 운반체 분리를 보여줍니다. 조성이 크게 바뀌면 피크가 약간 움직일

수 있지만 RFM의 높은 정밀도 덕분에 사용자는 분자 종을 구분해 정량화에 도움을 얻게 됩니다. FT-SPK 시료는 대부분 파라핀계이지만 파라핀과 나프텐 영역 사이의 분리가 명확하고 중량 측정 혼합물에서 확인된 여러 화합물도 존재합니다(자홍색 피크 마커).

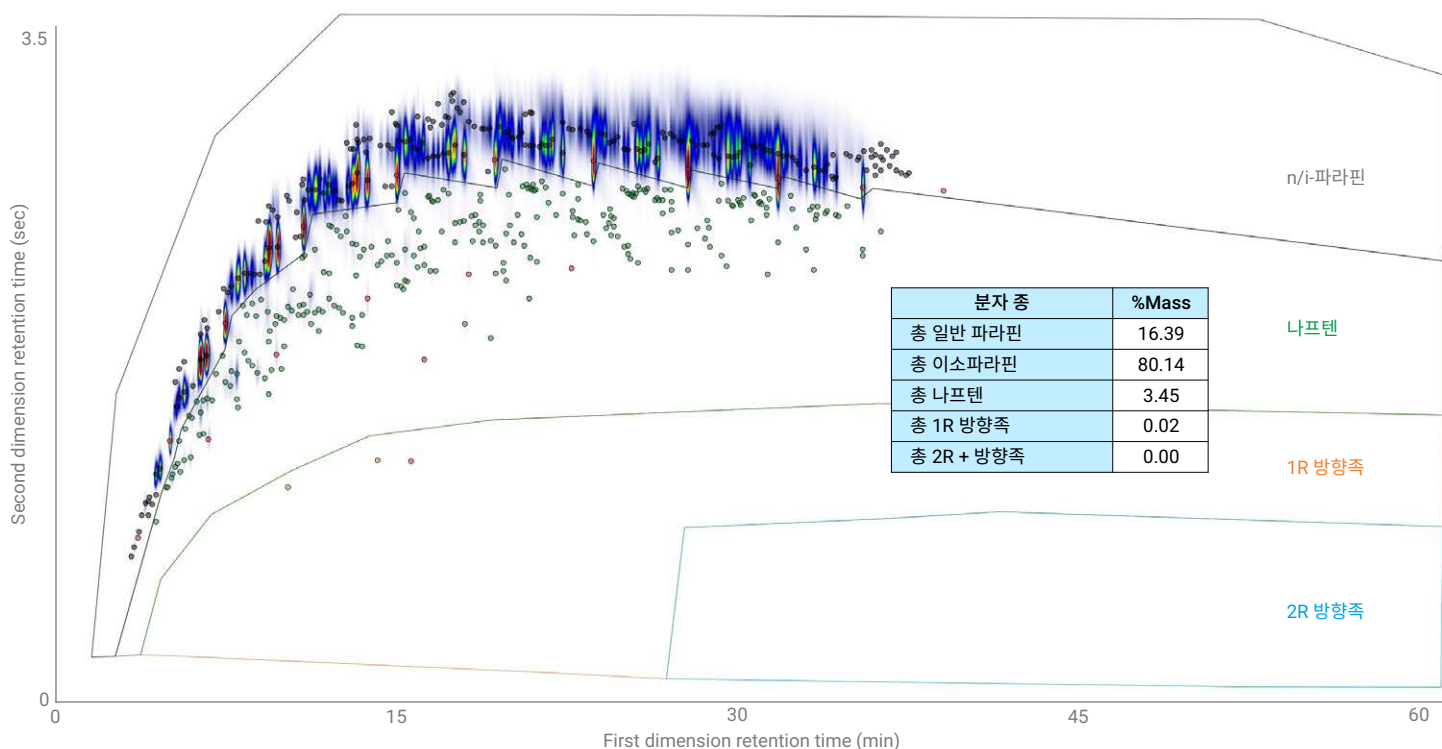


그림 8. FT-SPK 시료의 GCxGC-FID 크로마토그램.

그림 9는 가수소처리된 에스테르 및 지방산(HEFA) SATF에 대한 GCxGC-FID 크로마토그램을 보여줍니다. 이 물질은 거의 전부 파라핀계라는 점에서 FT-SPK와 조성이 유사합니다. 하지만 크로마토그램을 보면 이 HEFA 시료의 종 분포가 이소파라핀에 더

가깝고 C₁₆과 C₁₇을 중심으로 한다는 것을 알 수 있습니다. 이러한 세부적인 정보는 새로운 SATF 물질을 개발하는 사용자에게 귀중한 프로세스 통찰력을 제공할 수 있습니다.

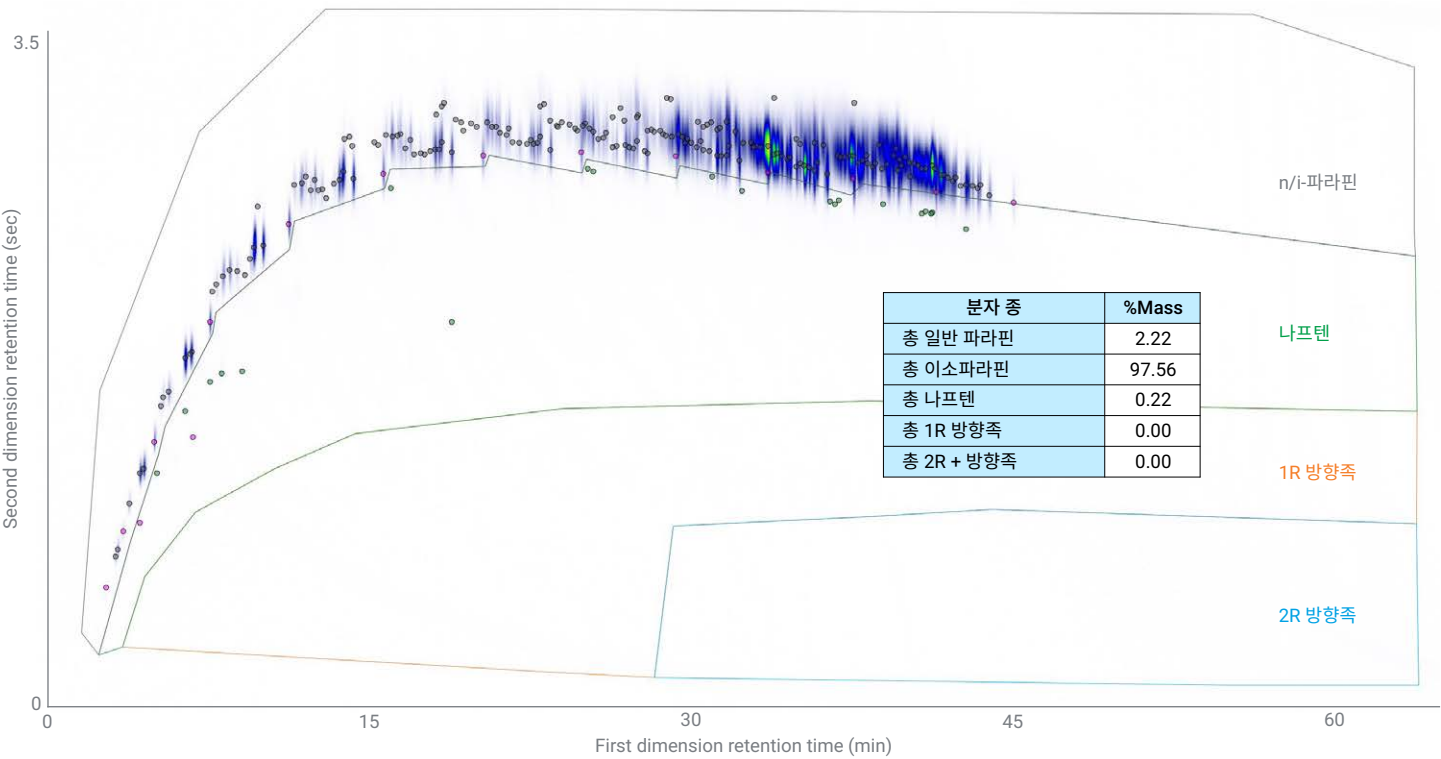


그림 9. HEFA-SPK 시료의 GCxGC-FID 크로마토그램.

NIST 1616b 등유 내 유황 표준물질은 제트 연료 기준 표준물질보다 약간 더 무겁고, 방향족 함량은 높은 대신 파라핀 함량은 낮습니다. 수소 운반체를 사용한 1616b 표준물질의 GCxGC-FID 크로마토그램을 그림 10에 나타내었습니다. D8396에 의한 정량적 결과 외에도 1616b 표준물질의 GCxGC

크로마토그램은 그림 5의 제트 연료 기준 표준물질과 비교했을 때 분자 분포의 미묘한 차이를 보여줍니다. 1616b 표준물질은 nC_{12} 를 중심으로 파라핀계 분포 최대값을 갖고, 대략 펜타메틸벤젠에서 방향족 분포 최대값을 갖는 반면, 기준 제트 연료는 nC_{10} 과 n -프로필벤젠에서 최대값을 갖습니다.

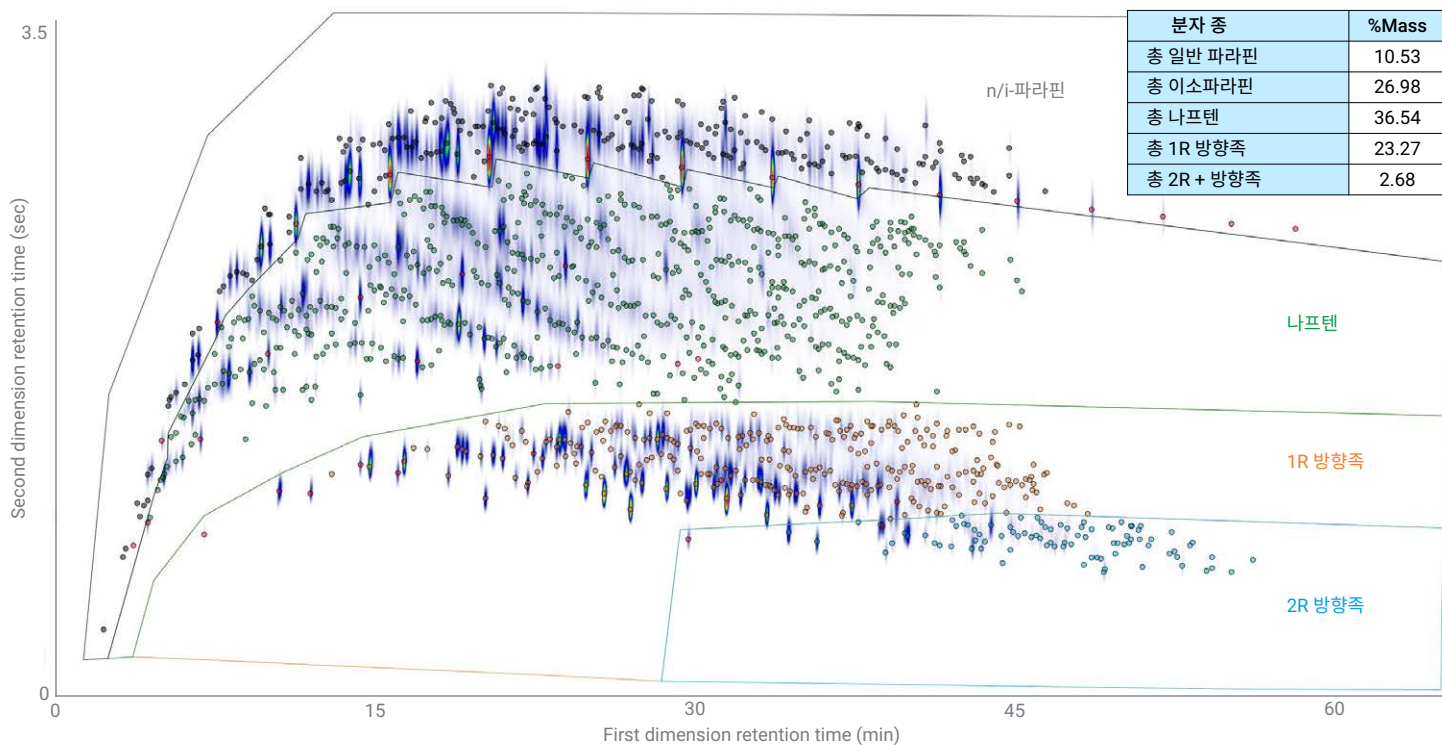


그림 10. NIST 1616b 등유 내 유황 표준물질에 대한 GCxGC-FID 크로마토그램.

LGC의 CRMU-DEKR 시료는 밀도 테스트를 위한 기준 물질이며, 제트 연료 전구체나 혼합 성분을 지칭하는 일반적인 용어인 가당 등유로 만들어졌습니다. 가당 등유의 GCxGC-FID 크로마토그램은 그림 11과 같으며, 그림 5에 나타난 제트 연료 기준 표준물질과 조성이 유사합니다. GC Image에는 시료 데이터를 비교하기 위한 여러 가지 도구가 기본 내장되어 있으며, 그림 12는 DEKR 가당 등유(빨간색)와 1616b 저유황 등유(파란색)를 나란히 비교한

내용을 보여줍니다. 시각적인 비교 외에도 개별 화합물 피크(GC Image에서는 "블롭"이라고 함) 간의 차이점이 머무름 및 검출기 반응에 대해 모두 표로 정리되어 보다 세부적인 분석이 가능합니다. 비교 기능에는 그림 7에 표시된 affine 변환 기능도 포함되어 있어 컬럼 노화로 인해 약간 이동된 시료, 몇 년 전에 생성된 시료 데이터 또는 다른 기기에서 실행한 시료를 정렬하고 비교할 수 있습니다.

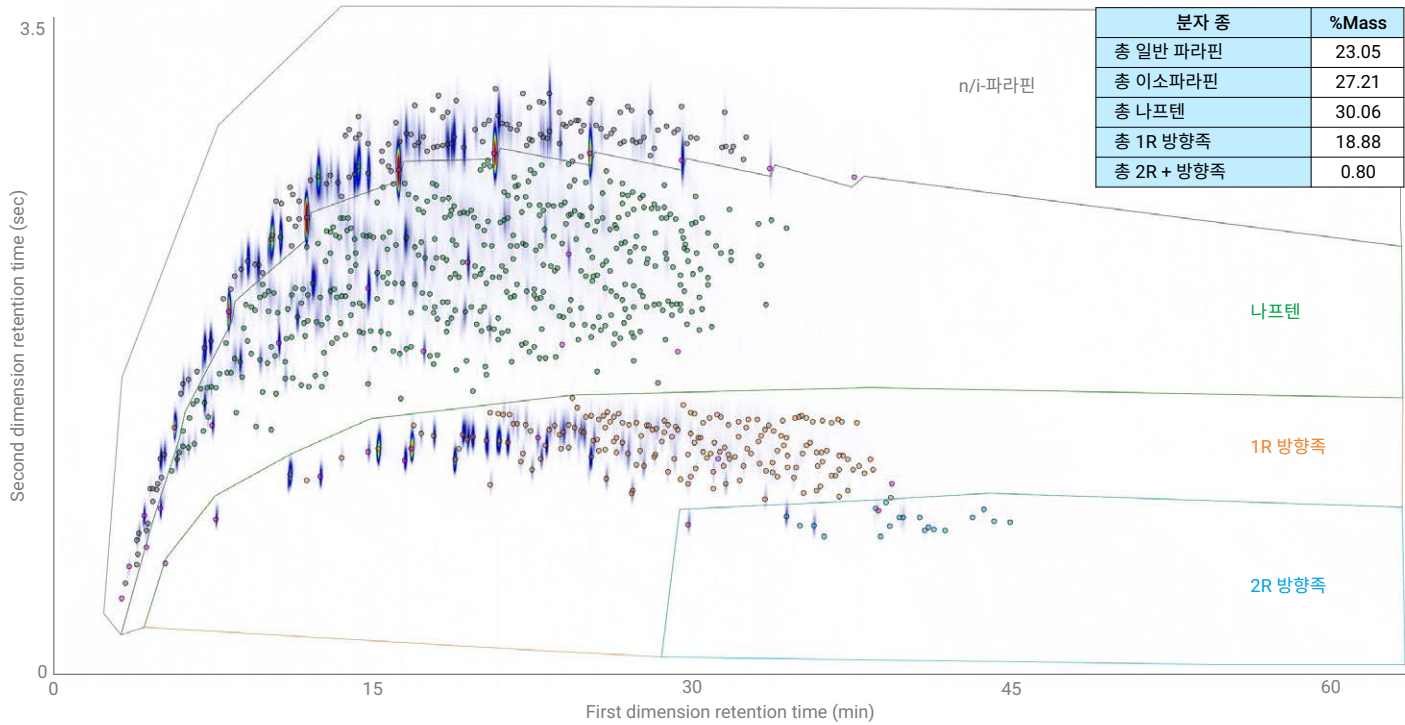


그림 11. CRMU-DEKR 가당 등유 시료의 GCxGC-FID 크로마토그램.

디젤로 분석법 확장

ASTM D8396의 범위는 아니지만, 이 구성은 최종 오븐 온도를 230°C에서 300°C(DB-17 컬럼의 최대 온도)로 확장하는 것만으로 디젤 시료에도 적용할 수 있습니다. 이를 통해 3개와 4개의 방향족 고리를 갖는 다환방향족 화합물 종이 시스템에서 용리되고

바이오디젤에 존재하는 FAME도 분리됩니다. 그림 13은 최종 오븐 온도를 300°C로 하여 수소 운반체 분석법으로 분석한 바이오디젤 혼합물을 보여줍니다. FAME 함량은 자홍색 주석으로 표시된 모노방향족 영역에서 확인 가능합니다.

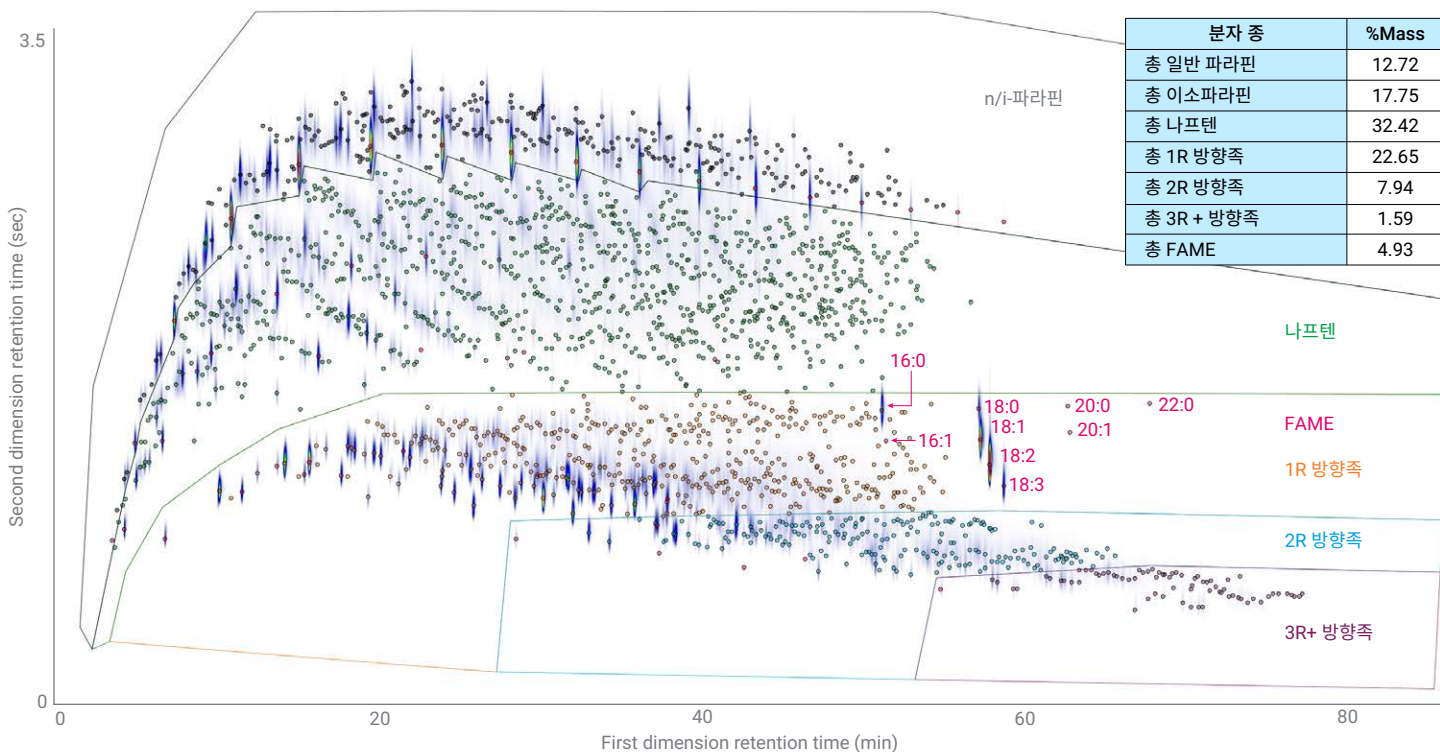


그림 13. FAME 함량이 포함된 혼합 디젤 시료의 GCxGC 크로마토그램.

결론

수소와 헬륨 운반체 모두의 경우에 ASTM D8396을 적용한 결과, Agilent Reversed Flow Modulator(RFM)로 구성된 Agilent 8890 GC는 간단하고 정밀하며 견고한 GCxGC 흐름 조절기인 것으로 입증되었습니다. GC Image 내의 템플릿 기반 식별 프로토콜을 사용하여 마커 화합물을 식별하고 분자 종을 구분할 수 있었습니다. 기존 제트 연료, FT-SPK 및 HEFA-SPK 형태의 SATF, 등유, 디젤-FAME 혼합물에 대해 분자형 분류 정량화를 입증했습니다. 중량 측정 혼합물을 10회 연속 반복 주입하여 정밀도 연구를 수행한 결과, 농도 범위 0.50-5.50% 질량에 걸쳐 사실상 42가지 화합물 모두에 대해 1.0 %RSD 미만의 정량 정밀도가 얻어졌습니다. 애질런트의 6세대 EPC 기술이 제공하는 뛰어난 머무름 시간 반복성과 GC Image의 직관적인 첨단 이미지 변환 기능의 결합으로 D8396 및 향후 GCxGC 시험법에서 장기적으로 성공할 수 있는 기반을 마련할 수 있습니다.

감사의 말

이 응용 자료 제작에 사용된 GC Image GCxGC Edition 소프트웨어를 제공해 준 GC Image, LLC에 감사의 말을 전합니다.

참고 자료

1. Liu, Z.; Phillips, J. B. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. *J. Chromatog. Sci.* **1991**, 29(6), 227–231. doi:10.1093/chromsci/29.6.227. ISSN 0021-9665
2. Hydrogen Safety. *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy*. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_safety_fsheets.pdf

www.agilent.com

DE-002933

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 11월 25일, 한국에서 인쇄
5994-7929KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com