

FID가 포함된 Agilent 8850 GC를 이용한 초고속 총 석유계 탄화수소 분석

저자

Zhang Jie
Agilent Technologies, Inc.

개요

이 연구에서는 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 Agilent 8850 GC를 사용하여 토양 및 물 시료에서 총 석유계 탄화수소(TPH)를 초고속으로 스크리닝했습니다. 이 고속 분석은 빠른 오븐 램프 속도에서 5m Agilent J&W DB-5ht 분석 컬럼으로 수행했으며 헬륨(He) 또는 수소(H₂)를 운반 가스로 사용하여 2.5분 이내에 *n*-tetracontane(*n*-C₄₀)을 성공적으로 용출시켰습니다. (A) 높은 비등점 화합물의 효과적인 분석을 위한 주입구 분별, (B) 머무름 시간과 반응 정밀도, (C) 직선성 측면에서 HJ 1021-2019, HJ 894-2017 및 ISO 16703 표준에 따라 시스템의 성능을 평가했으며 만족스러운 결과를 얻었습니다. 또한 주입구 라이너 성능을 자동으로 모니터링하는 기능을 통해 8850 GC의 스마트 기능 중 하나인 피크 평가를 보여주었는데, 이는 8850 GC를 실제 시료에서 TPH 스크리닝에 사용할 경우 실험실 생산성을 향상시킬 수 있습니다.

소개

TPH는 원유나 휘발유, 디젤, 윤활유와 같은 정제된 제품에서 발견되는 광범위한 종류의 탄화수소를 말합니다. 석유계 탄화수소는 산업 활동, 유출 또는 자연 발생으로 인해 환경에 존재합니다. 토양과 먹는물은 총 석유계 탄화수소(TPH)로 오염될 수 있으며, 토양 오염은 토지 개발의 활용성을 저해합니다. TPH 분석은 토양, 물 및 퇴적물 시료의 탄화수소를 측정하는 데 사용되며, 이는 토양 및 수자원 개발 시 위험 평가 및 관리의 핵심 요소입니다.

가스 크로마토그래피(GC)는 물, 토양 및 퇴적물 내 TPH를 정량적으로 분석하는 가장 일반적인 기술입니다. ISO 16703¹ 및 중국 HJ 1021-2019² 표준 분석법은 FID(GC-FID)를 갖춘 GC를 사용하여 토양과 퇴적물의 TPH를 측정하는 방법을 설명합니다. HJ 894-2017³은 GC-FID를 이용한 물 시료 내 TPH 분석을 설명합니다. 이러한 분석법에서는 Agilent J&W DB-1 및 DB-5, HP-5와 같이 비극성 고정상으로 코팅된 10-30m 컬럼이 분리에 자주 권장됩니다. 일반적으로 사용되는 오븐 램프 속도는 20-40°C/분이고, 컬럼내 가스유량은 1.5-3mL/분입니다. GC 분리를 수행하는 데는 15-40분이 걸립니다. TPH 정량 분석은 *n*-decane(*n*-C₁₀) 및 *n*-tetracontane(*n*-C₄₀) 피크 사이의 면적을 적분한 다음, *n*-alkanes 검량 표준물질(HJ 분석법) 또는 미네랄 오일 검량 표준물질(ISO 16703)로 개발된 외부 검량선을 기반으로 해당 TPH 농도를 계산하는 식으로 수행됩니다. HJ 1021 및 HJ 894 분석법에서 TPH 추출물의 적분 머무름 시간(RT) 범위는 *n*-alkanes 검량 표준물질에서 얻은 해당 RT를 참조하여 *n*-C₁₀ 피크 바로 앞에서 시작하고 *n*-C₄₀ 피크 뒤에서 끝납니다. ISO 16703 분석법에서 검량 표준물질은 *n*-alkanes 대신 농도가 알려진 미네랄 오일입니다. 미네랄 오일 검량액과 TPH 추출물에 적분을 위한 RT 창 지표로 *n*-C₁₀ 및 *n*-C₄₀를 첨가해야 합니다. TPH 적분에는 *n*-C₁₀ 및 *n*-C₄₀가 포함되지 않습니다.

TPH 추출물은 일반적으로 크로마토그램 전반에 걸쳐 넓게 퍼진 신호 신호를 나타냅니다. 넓게 퍼진 신호의 크로마토그램을 기반으로 한 정량 분석으로 TPH 양이 규제 한도를 초과하는지 여부가 판별됩니다. 일부 테스트 실험실에서는 규제 한도를 초과하는 TPH 반응을 명확히 나타내는 시료를 빠르게 식별하기 위해 스크리닝 테스트를 수행합니다. 이후, 이러한 시료는 TPH의 양을 확인하기 위해 두 번째로 보다 포괄적인 분석을 거칩니다. 이러한 과정을 거치는 이유는 TPH 추출물 정제에 1시간 이상 걸리기 때문에 정제되지 않은 시료를 스크리닝하면 시료 전체 시간 동안 절약을 할 수 있기 때문입니다. 신속한 스크리닝 테스트를 실시하면 일일 시료 처리량이 향상되고 오염된 시료 분석에 소요되는 시간이 절약되어 실험실 생산성이 더욱 높아질 수 있습니다.

빠른 스크리닝을 위해 일반적으로 짧은 분석 컬럼을 사용하고, 컬럼내 가스유량을 늘리고, 오븐 가열 속도를 높이는 등의 방법이 이용됩니다. 이 중에서 가장 구현하기 어려운 측면은 빠른 가열 속도입니다. 8850 GC는 하나의 캐필러리 컬럼을 수용할 수 있고 최대 300°C/분(200-240V 전원 옵션)의 빠른 램핑 속도로 작동하는 소형 공기조 오븐 설계로 이 문제를 해결합니다. 한편, 이렇게 높은 램핑 속도에서도 8850 GC의 전력 소비량은 시중에 나와 있는 대부분 공기조 오븐 GC에 사용되는 전력 소비량의 50-70%에 불과합니다.

지속적으로 많은 시료를 처리하는 테스트 실험실의 경우, 8850 GC는 지정된 시간에 더 많은 시료를 분석할 수 있으므로 전기 및 가스 소모를 크게 줄이는 데 도움이 될 수 있습니다. 시료 수가 많지 않은 경우에도 전력 사용량을 줄여 더 짧은 시간 안에 분석을 완료하면 실험실의 지속 가능성이 향상됩니다.

주력 제품인 Agilent 8890 GC와 유사하게 8850 GC에는 GC 인텔리전스가 포함되어 있습니다. 여기에는 자체 안내식 유지보수, 검출기 및 피크 평가 기능, 온보드 도움말 등이 포함됩니다. 이러한 지능형 기능은 사용자에게 기기 성능 저하를 신속하게 알리고 장시간의 가동에도 기기 성능을 유지하는 데 도움을 줍니다. 지능형 기능의 대표적 응용 중 하나는 주입구 성능 모니터링에 피크 평가를 사용하는 것입니다.

ISO 16703 분석법에서 요구하는 대로 실제 시료를 분석하기 전에 시스템 성능을 검증하기 위해 적합성 테스트를 실행해야 합니다. 이 분석법을 사용하려면 동일 농도에서 *n*-C₄₀ 대 *n*-C₂₀의 감응 비율이 0.8 이상이어야 합니다. 일반적으로 이러한 검증은 분석자가 수작업으로 수행합니다. 8850 GC 피크 평가 기능은 사전 설정된 분석법을 사용하여 이러한 평가를 자동으로 수행하고 분리가 완료되면 결과를 생성합니다. 이를 통해 안정적인 성능을 갖춘 GC에서 분석을 수행하여 효율성과 안정성을 높일 수 있습니다.

이 응용 자료에서는 8850 GC에서 빠른 TPH 분석법을 구현하고 검증했습니다. ISO 16703, HJ 1021-2019 및 HJ 894-2017 요구 사항에 따라 시스템 성능을 평가했습니다. 또한 피크 평가 기능을 사용하여 *n*-C₄₀ 회수율을 자동으로 평가하는 방법도 보여줍니다.

실험

Agilent 8850 GC는 Agilent 7650A 자동 시료 주입기, 분할/비분할(S/SL) 주입구 및 FID로 구성되었습니다. 빠른 분석법을 위한 기기 구성, 분석 파라미터 및 소모품은 표 1에서 확인할 수 있습니다.

ISO 16703의 검량 표준물질은 미네랄 오일 A(4,000mg/L), 미네랄 오일 B(4,000mg/L), $n\text{-C}_{40}$ (30mg/L), 및 $n\text{-C}_{10}$ (0.03mg/L) $n\text{-heptane}$ 용액(Anpel Inc.에서 생산)의 혼합물이었습니다. HJ 1021-2019 및 HJ 894-2017의 검량 표준물질은 $n\text{-alkanes}$ 의 $n\text{-hexane}$ 혼합 용액($n\text{-C}_{10}$ 에서 $n\text{-C}_{40}$ 까지, 31개 성분, 알케인당 1,000mg/L)이었습니다. ISO 및 HJ 분석법에 대한 검량 표준물질은 표 2에 표시된 농도로 준비되었습니다. 각 알케인에 대해 30 및 10mg/L의 $n\text{-alkanes}$ 검량액이 각각 시스템 적합성 및 정밀도 테스트에 사용되었습니다.

실제 물과 토양 시료에서 추출한 TPH 추출물은 협력 실험실에서 제공했습니다. HJ 894-2017 및 HJ 1021-2019에서 권장하는 절차에 따라 TPH를 추출했습니다. 데이터 수집 및 분석은 Agilent OpenLab CDS 소프트웨어 버전 2.8을 사용하여 수행했습니다.

표 1. Agilent 8850 GC 기기 조건 및 소모품.

파라미터	값
Agilent 8850 GC	
주입량	0.5µL
주입구	310°C에서 비분할
퍼지 유속	0.3분에서 60mL/분
운반 가스	He
컬럼	Agilent J&W DB-5ht, 5m × 0.32mm, 0.1µm (품번 100-2000, 맞춤형 5인치 컬럼)
컬럼내 가스유량	6.0mL/분, 일정 유량; H ₂ 의 경우 5.5mL/분
오븐 프로그램	40°C(0.5분 유지), 250°C/분 속도로 120°C까지 승온, 150°C/분 속도로 250°C까지 승온, 100°C/분 속도로 320°C까지 승온(0.7분 유지)
검출기	340°C
데이터 속도	100Hz
소모품	
주입구 셉타	애질런트 주입구 셉타, 고온, 낮은 블리딩, 비점착성(품번 5183-4757)
주입구 라이너	애질런트 주입구 라이너, Ultra Inert, 낮은 압력 저하, 분할형, 유리솜(품번 5190-2295)
자동 시료 주입기 (ALS) 시린지	애질런트 ALS 시린지, Gold Standard, 23-26초 테이퍼형 니들 (품번 5181-1273)

표 2. 검량 표준물질.

검량 수준	총 농도(mg/L)	
	ISO 16703의 경우 $n\text{-C}_{10}$ 및 $n\text{-C}_{40}$ 를 포함한 미네랄 오일 혼합물	HJ 894-2017 및 HJ 1021-2019의 경우 $n\text{-Alkanes}$ 혼합물
1	100	31
2	500	93
3	1,000	310
4	2,000	930
5	4,000	3,100
6	8,000	9,300

결과 및 토의

헬륨 운반 가스를 이용한 초고속 TPH 분석

이전 응용 자료⁴를 기반으로 8850 GC에 He 운반 가스를 사용한 초고속 TPH 분석법을 구현했으며, 오븐 프로그램을 8850 GC에 맞게 최적화시켰습니다. 다음 지표를 기반으로 8850 GC 성능을 평가 및 시연했습니다.

- 시스템 적합성
- 분석 속도
- 감응 및 RT 정밀도
- 직선성
- 교차 오염

시스템 적합성 테스트

ISO 16703 분석법에 따라 *n*-alkanes 분리능과 검출기 감응을 평가하기 위해 기기 적합성 테스트를 수행해야 합니다. 이 테스트에는 30mg/L *n*-alkanes 검량액이 사용되었습니다. 그림 1의 크로마토그램에서 볼 수 있듯이 모든 피크는 베이스라인 분리를 보여주고 *n*-C₁₀은 *n*-C₆ 용매에서 잘 분리되었습니다. *n*-tetracontane(*n*-C₄₀)의 감응은 *n*-eicosane (*n*-C₂₀) 감응의 96%로 ISO 16703 분석법 한계인 80%를 초과하여 비등점 분별 측면에서 우수한 주입구 성능을 보여주었습니다.

분석 속도

8850 GC는 열용량이 낮은 소형 GC 오븐, 최적화된 오븐 팬 및 공기 덕트를 갖추고 있어 초고속 분석이 가능합니다. 이러한 특징은 오븐의 가열 및 냉각 시간을 단축하고 분리 속도를 효과적으로 높이는 데 효과적입니다. 이 연구에 사용된 오븐 온도 램핑 속도는 8850 GC(200-240V) 고속 오븐 옵션에서 얻을 수 있습니다. 단일 분석 사이클은 약 8.5분이 소요되며, 여기에는 오븐 초기 평형에 1분, 분리에 3분(2.5분 이내에 *n*-C₄₀ 용출), 컬럼에서 시료 매트릭스를 제거하기 위한 후속 실행에 2분, 오븐을 식히는 데 2.5분(주변 온도 22°C)이 포함됩니다. 이 중, 사후 실행 시간은 시료 매트릭스 복잡도에 따라 조정할 수 있습니다.

8850 GC 120V 옵션의 경우 오븐 램핑 속도는 200-240V 옵션보다 느립니다. 120V 고속 오븐 램핑 속도를 사용한 *n*-alkanes 분리 크로마토그램이 부록에 나와 있습니다. *n*-C₄₀의 머무름 시간은 2.4분에서 3.0분으로 증가했지만, 여전히 빠른 속도이며 약 9분의 분석 주기가 가능합니다.

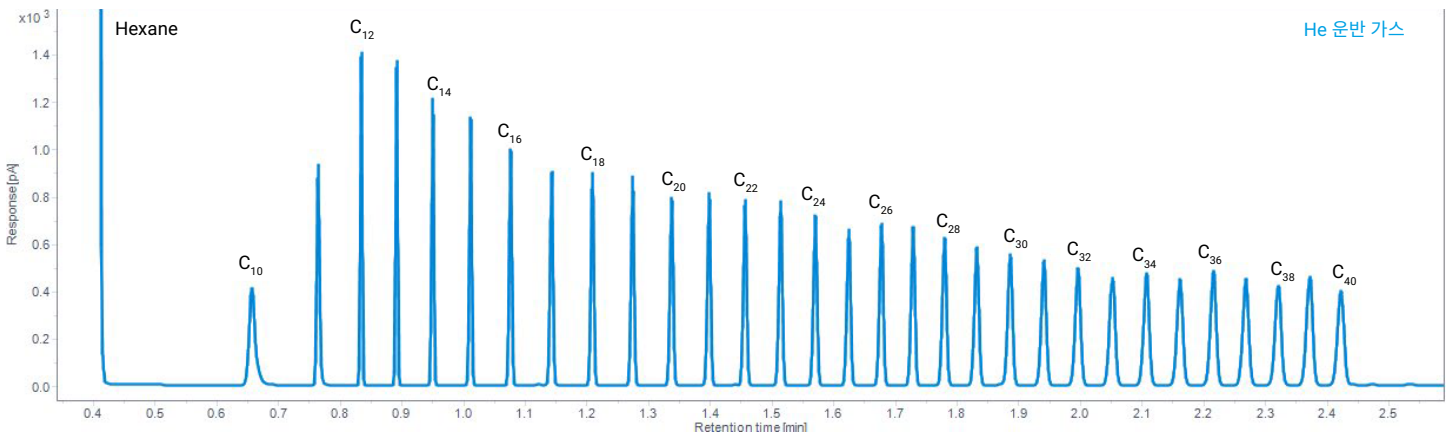


그림 1. 빠른 He 분석법을 사용한 30mg/L *n*-alkanes 표준물질의 크로마토그램.

정밀도

시스템 정밀도는 10mg/L *n*-alkanes 검량액과 1,000mg/L 미네랄 오일 혼합물을 6회 연속 주입하여 테스트했습니다(그림 2). ISO 16703, HJ 894-2017 및 1021-2019 분석법에서는 *n*-C₁₀ 및 *n*-C₄₀ 피크가 TPH 적분의 RT 지표로 사용됩니다. TPH 면적을 정확하고 반복 가능하게 측정하려면 높은 RT 정밀도가 중요합니다. 1,000mg/L 미네랄 오일 표준물질을 6회 반복 분석한 결과, *n*-C₁₀ 및 *n*-C₄₀ 피크의 RT 범위는 각각 0.0003분과 0.005분이었습니다. 10mg/L *n*-alkanes 표준물질을 6회 반복 분석한 결과, *n*-C₁₀ 및 *n*-C₄₀ 피크의 RT 범위는 각각 0.0008분과 0.0042분이었습니다. 미네랄 오일 혼합물에 포함된 두 가지 마커 화합물의 RT 통계

결과를 그림 2의 표에 나타내었습니다. 2.5분 내에 *n*-C₄₀을 용출시킨 빠른 분리를 고려하면 RT 정밀도는 좋았습니다. 정확하고 반복 가능한 오븐 열 제어와 주입구 공압 제어 덕분에 높은 RT 정밀도 성능을 얻을 수 있었습니다.

그림 3에 나타낸 바와 같이 각 *n*-alkane의 감응 상대 표준 편차(%RSD)는 0.599-0.911%였습니다. *n*-C₁₀에서 시작하여 *n*-C₄₀ 이후에 끝나는 적분에 대한 감응 %RSD는 0.685%였습니다(HJ 분석법에 따라 적분이 필요함). 1,000mg/L 미네랄 오일의 감응 %RSD(*n*-C₁₀ 이후에 시작하여 *n*-C₄₀ 이전에 끝남)는 0.322%였습니다. 반복성 결과는 ISO 16703 분석법에서 요구하는 5%를 초과합니다.

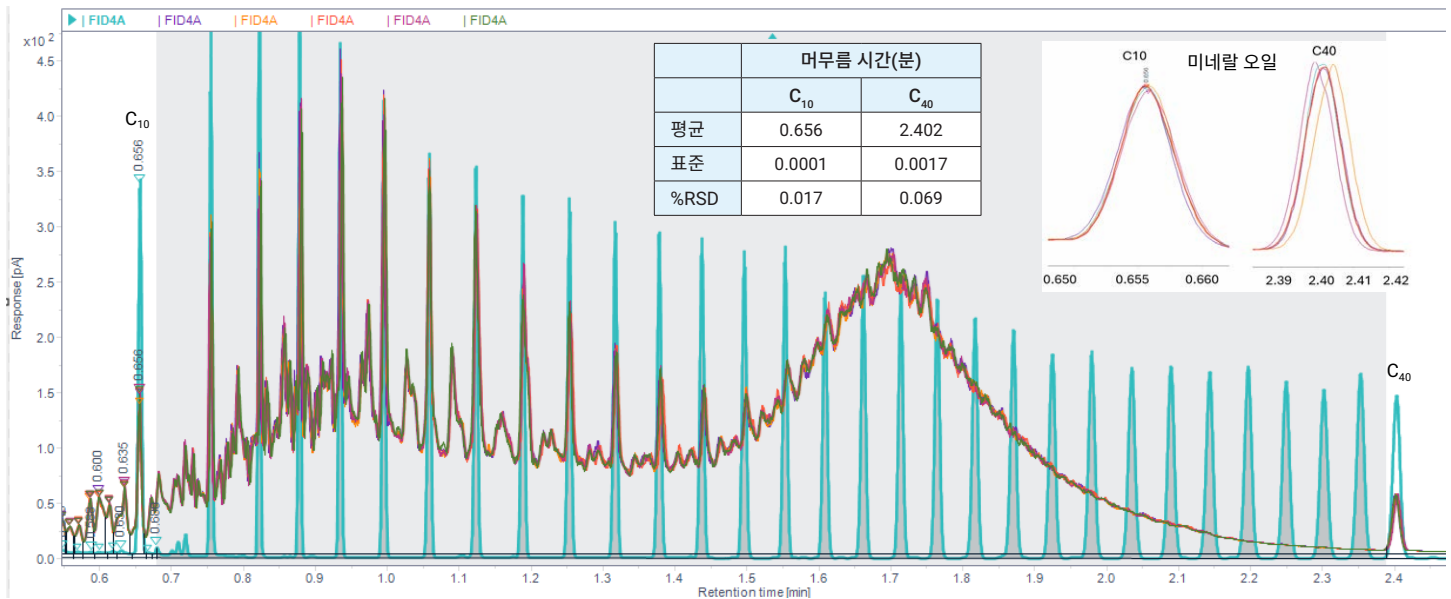


그림 2. 1,000mg/L 미네랄 오일과 10mg/L *n*-alkanes 혼합물의 크로마토그램 오버레이.

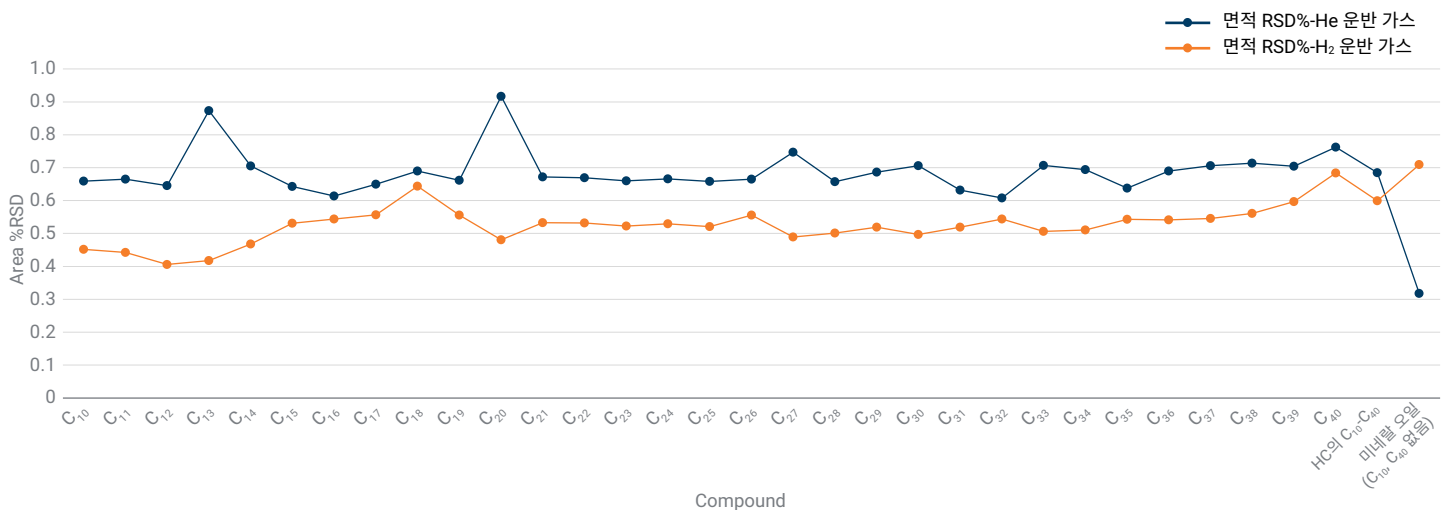


그림 3. 개별 *n*-alkanes의 면적 반복성, *n*-alkanes 검량액의 *n*-C₁₀에서 *n*-C₄₀까지의 결합 피크 및 미네랄 오일 표준물질의 총 면적.

직선성

직선성 성능은 그림 4의 두 가지 검량선에서 입증됩니다. 곡선 1은 ISO 16703 요건에 따라 미네랄 오일 표준물질을 사용하여 생성되었습니다(TPH 영역에 $n\text{-C}_{10}$ 및 $n\text{-C}_{40}$ 피크가 포함되지 않음). 곡선 2는 HJ 894-2017 및 HJ 1021-2019 분석법에 따라 $n\text{-alkanes}$ 혼합물을 사용하여 생성되었습니다(TPH 영역에 $n\text{-C}_{10}$ 및 $n\text{-C}_{40}$ 피크가 포함됨). 각 직선성 곡선의 상관 계수는 0.9998보다 컸으며, 이는 해당 분석법 요건을 능가하는 것으로, FID가 테스트 농도 범위 전체에서 우수한 선형 반응을 나타냄을 보여줍니다.

검량선의 정확성을 검증하기 위해 두 가지 미네랄 오일 검량선은 $n\text{-alkanes}$ 검량선을 사용하여 정량했습니다. 알케인 직선성 곡선은 $n\text{-C}_{10}$ 피크의 끝점에서 $n\text{-C}_{40}$ 피크의 시작점까지 적분하여 재구성했습니다. 500 및 4,000mg/L 미네랄 오일 표준물질은 각 농도 수준에서 3회 주입하여 측정했습니다. 정량 결과는 표 3에 나타내었습니다. 측정된 농도는 공칭값의 106.9%와 102.7%로 우수한 직선성 정확도를 보여주었습니다.

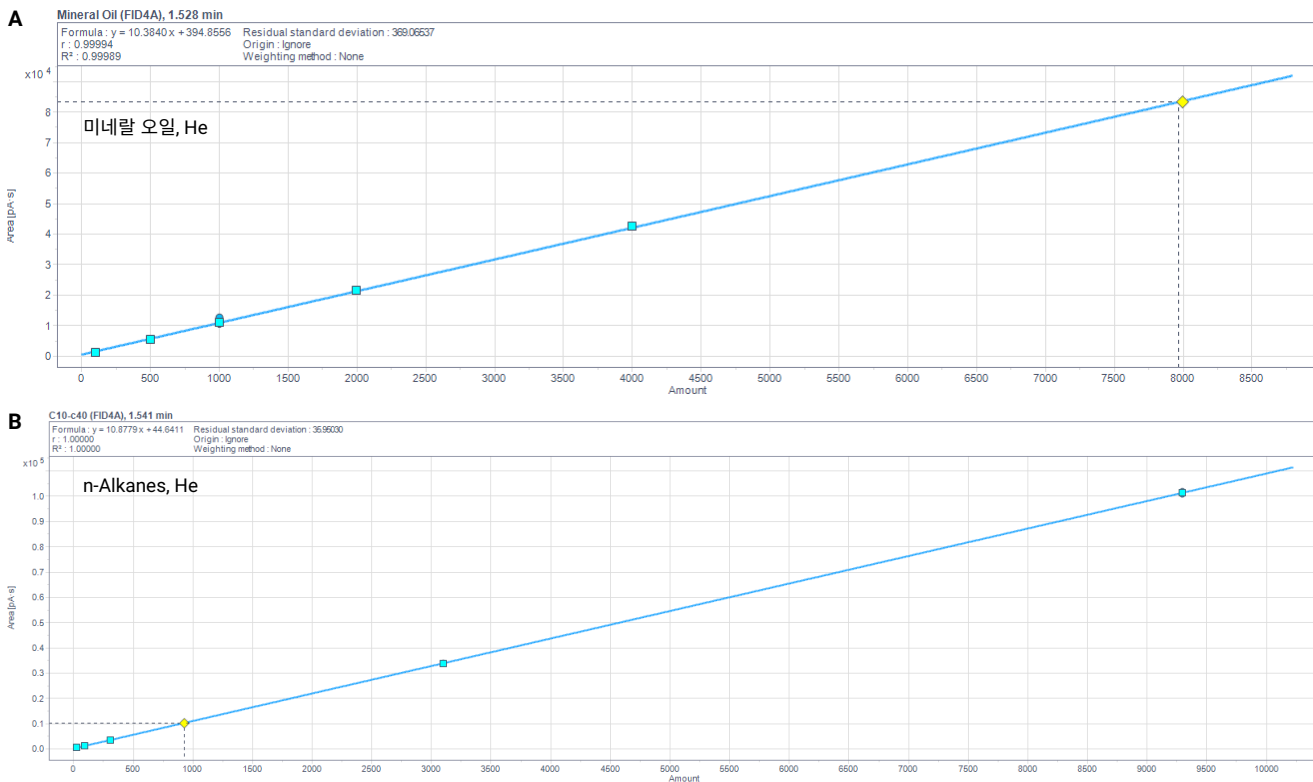


그림 4. 미네랄 오일(A) 및 $n\text{-alkane}$ (B) 검량액을 사용한 검량선(He 분석법).

표 3. 검량 정확도 검증: $n\text{-alkanes}$ 검량선을 이용한 미네랄 오일 표준물질 정량.

	미네랄 오일 표준물질	
	500mg/L	4,000mg/L
주입 1	539.4	4099.2
주입 2	535.6	4120.9
주입 3	528.4	4,105.2
평균	534.5	4108.4
SD	2.69	15.34
%RSD	0.50%	0.37%
정확도	106.9%	102.7%

교차 오염 성능

시스템 교차 오염 성능은 그림 5에 표시된 대로 9,300mg/L *n*-alkanes(파란색)과 다음 바탕 용매(수성)의 크로마토그램을 비교하여 평가했습니다. 두 번의 주입에서 *n*-C₁₀에서 *n*-C₄₀까지 RT 창을 포괄하는 영역을 비교했으며 비율(영역_{바탕 용매}/영역_{시료})은 0.05%였습니다. 이러한 탁월한 교차 오염 성능은 깨끗한 표준 시료를 기반으로 합니다.

실제 시료 추출물의 경우 시스템 바탕 시료는 주로 시료 매트릭스의 영향을 받습니다. 충분히 깨끗한 시스템 바탕 시료를 얻으려면 적절한 시료 정제와 GC 주입구 및 컬럼의 시기 적절한 유지보수가 필요합니다. 8850 GC는 GC 소모품 사용을 추적하여 유지보수 프로세스를 안내하는 지능형 기능을 갖추고 있어 기기 가동 시간을 늘리는 데 도움이 될 수 있습니다.

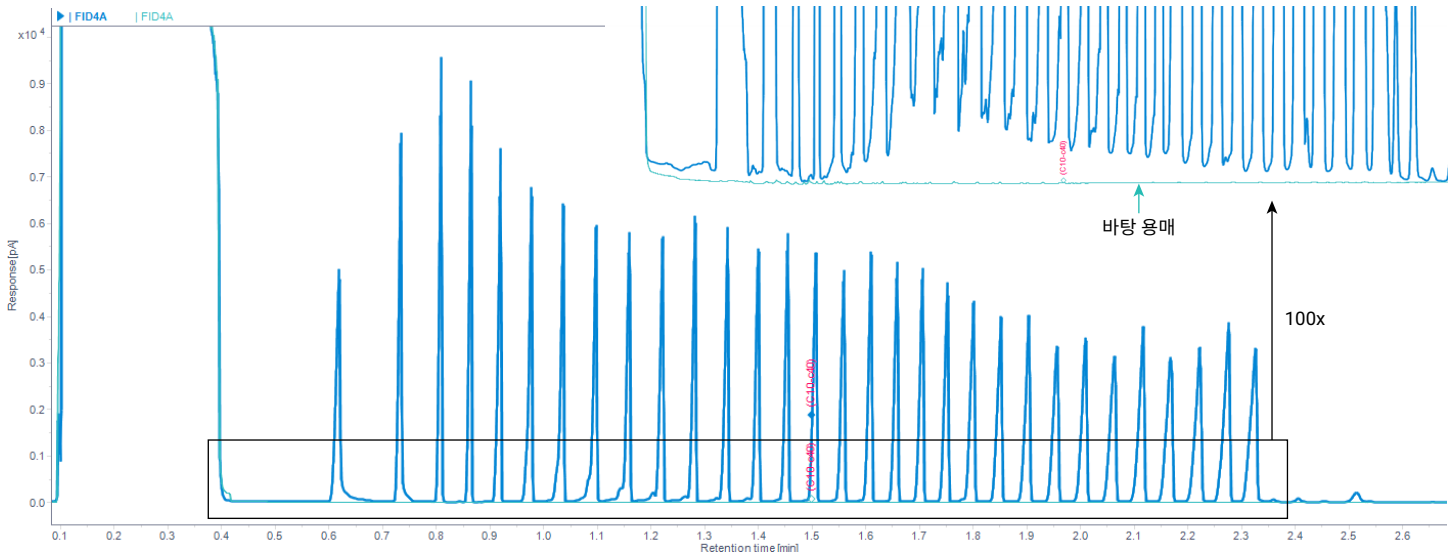


그림 5. 9,300mg/L *n*-alkanes 표준물질 분석 후 바탕 용매.

실제 시료 분석

물과 토양 시료에서 추출한 TPH 추출물(두 크로마토그램 모두 그림 6에 표시)을 초고속 분석법을 사용하여 분석했습니다. 물 시료 중 TPH는 703mg/L로 측정되었습니다(실제 시료에서는 70.3mg/kg에 해당). 토양 추출물 중 TPH는 21,575.6mg/L (약 2,157.5mg/kg)로 추정되었으며, 이는 검량 범위를 초과하는 값입니다. 일반적인 상황에서는 심하게 오염된 시료에 대한 정확한 정량이 필요한 경우, 적은 양의 시료를 재분석하거나 재추출하기 위해 희석이 필요할 것입니다. 그러나 본 연구에서는 재분석을 수행하지 않았으며 대신, 다양한 농도에서 테스트 결과의 반복성을 입증했습니다. 표 4에 나타낸 바와 같이 실제 시료의 정량 정밀도(HJ 분석법에 따른 정량)는 *n*-alkanes 및 미네랄 오일 표준물질들 기반으로 한 위에 언급된 정밀도 성능과 일치했습니다.

표 4. 물과 토양 시료의 정량 정밀도.

	물 시료(mg/L)	토양 시료(mg/L)
Run1	696.835	21613.108
Run2	710.080	21538.217
Run3	706.085	21734.649
평균	703.457	21575.663
SD	6.794	99.135
%RSD	0.965	0.459

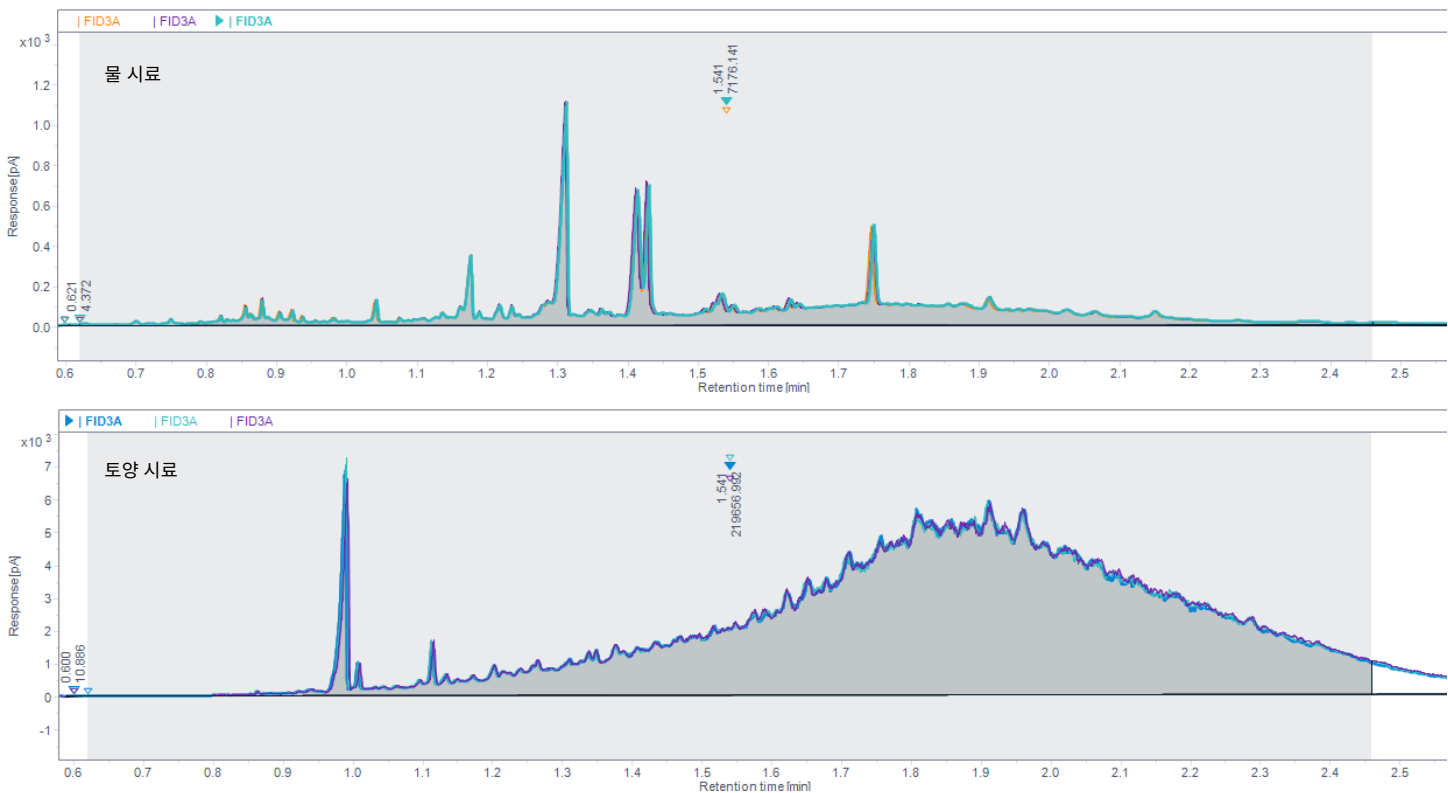


그림 6. 물과 토양 시료에서 얻은 TPH 추출물을 He 분석법으로 분석한 크로마토그램.

수소 운반 가스를 이용한 초고속 TPH 분석

He 부족 문제를 해결하기 위해 점차 많은 실험실에서 GC 분석법을 He에서 H₂ 운반 가스로 전환하고 있습니다. 본 연구에서는 일부 테스트 실험실에서 이러한 분석법 전환이 필요한 경우를 위해 H₂ 운반 가스를 사용한 TPH 분석을 평가했습니다.

H₂ 분석법의 파라미터는 OpenLab CDS 소프트웨어의 애질런트 분석법 변환기 도구를 사용하여 He 분석법에서 변환되었습니다. 이 분석법을 변환할 때 속도 계인을 1.0으로 선택했으므로 오븐

램프 프로그램은 변경되지 않았고 결과적으로 컬럼내 가스유량은 5.5mL/분으로 변환되었습니다. H₂와 He 운반 가스를 사용한 크로마토그램을 그림 7에 나타내었습니다. 속도 계인을 1.0으로 선택했기 때문에 두 분석법에서 각 *n*-alkane의 RT는 서로 매우 근사합니다. H₂ 운반 가스를 사용한 피크 모양은 He 분석법으로 얻은 피크 모양보다 약간 더 좋았는데, 이는 H₂가 He에 비해 높은 선형 속도에서 플레이트 높이가 낮고 Golay 곡선이 더 평평하기 때문입니다.

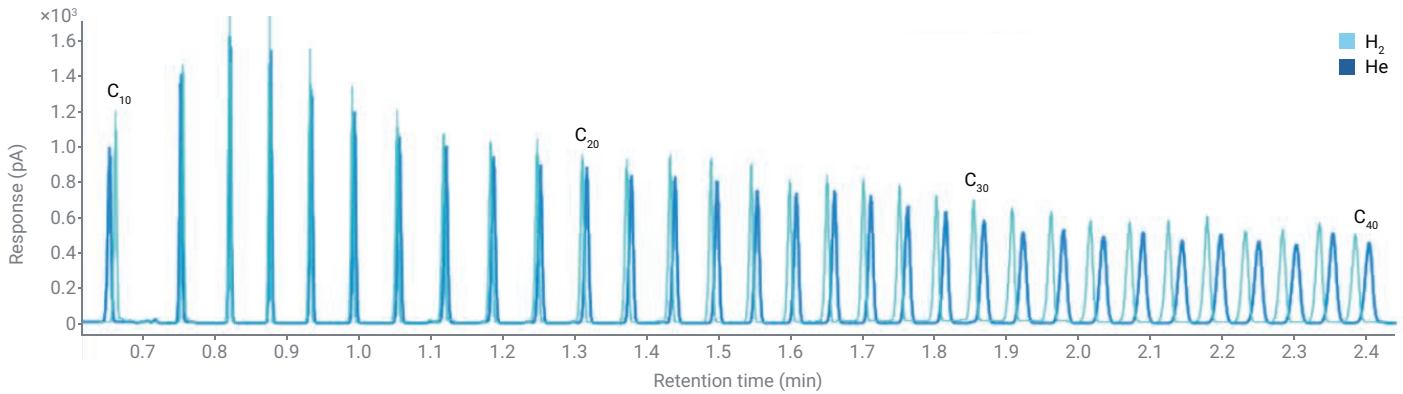


그림 7. H₂ 및 He 분석법을 사용한 30mg/L *n*-alkanes의 분리.

시스템 반복성과 직선성은 He 분석법에 사용된 것과 동일한 접근 방식을 기반으로 평가되었습니다. 두 분석법 간의 감응 반복성 결과는 그림 3에서 볼 수 있듯이 비슷했습니다. 직선성 성능도 만족스러웠는데, 두 검량선 모두의 R²가 0.999를 넘었습니다 (그림 8).

피크 평가를 이용한 적합성 테스트 결과의 자율적 평가

TPH 시료의 일상 분석에서는 시스템 적합성 평가를 위해 *n*-alkanes 표준물질이 시료 배치에 포함됩니다. 적합성 테스트 결과, 특히 *n*-C₄₀ 대 *n*-C₂₀의 감응 비율에 대한 평가는 일반적으로 크로마토그램을 데이터 분석 소프트웨어로 처리한 후 분석자가 수행합니다. 감응 비율이 80% 미만으로 떨어지면 실제 시료를

분석하기 전에 기기 성능을 복구하기 위한 시정 조치가 필요합니다. Agilent 88x0 시리즈 GC의 피크 평가 기능을 사용하면 적합성 테스트 결과를 GC 자체에서 자동으로 평가할 수 있습니다. 적합성 시료와 실제 시료를 포함하는 시퀀스를 실행하면 적합성 시료 수집이 완료될 때 8850 GC가 *n*-C₂₀ 및 *n*-C₄₀ 피크를 자동으로 찾아서 적분할 수 있습니다. 8850 GC는 또한 감응 비율을 계산하고 이를 분석법에 사전 설정된 한계와 비교할 수 있습니다. 비율이 80% 미만으로 떨어지면 GC가 적색 경고를 생성하고 피크 평가 방법의 사전 구성된 Action on Failure 설정에 따라 시퀀스 중에 조치를 취합니다.

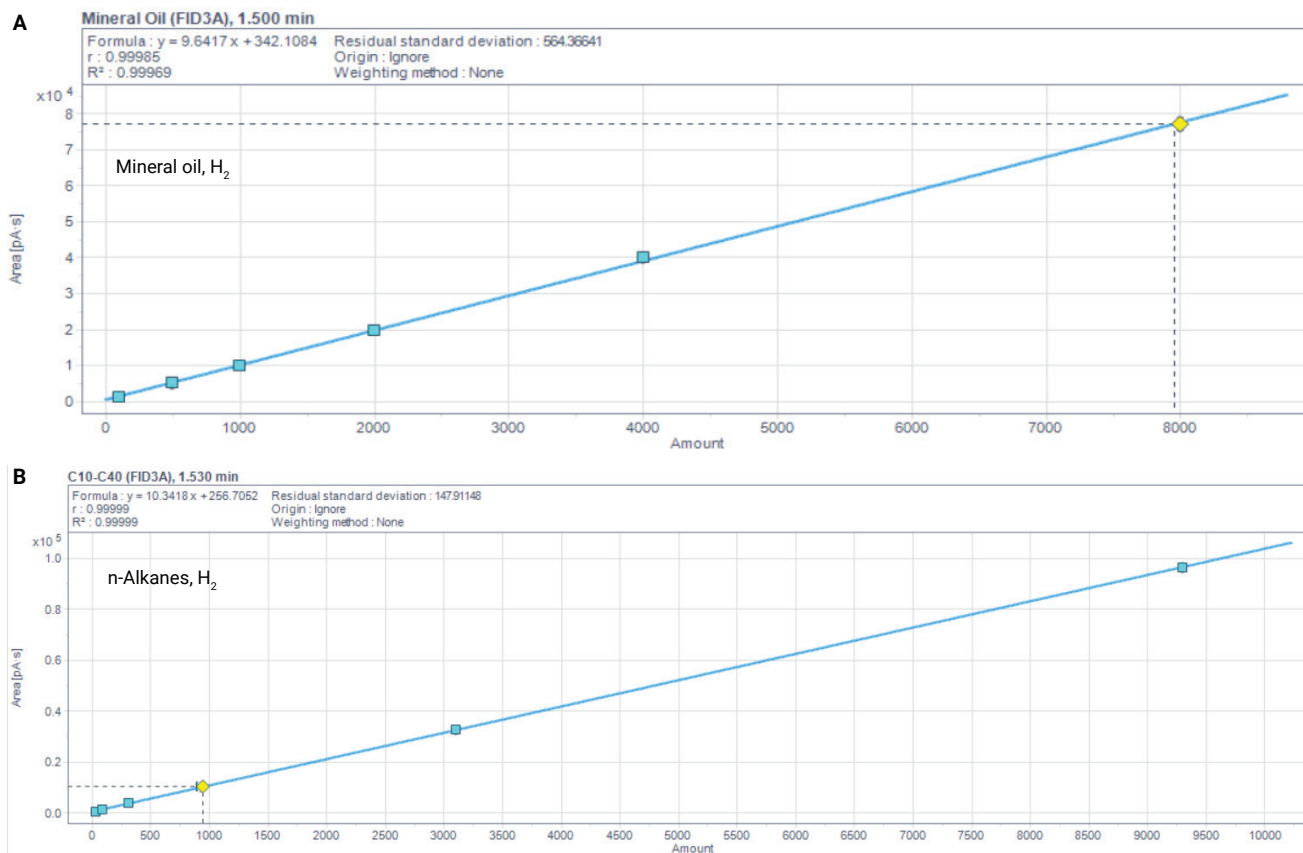


그림 8. H₂ 운반 가스를 사용한 *n*-alkanes과 미네랄 오일 검량액의 검량선.

피크 평가를 실시하기 위해서는 다음과 같이 참조 크로마토그램과 평가 방법을 설정해야 합니다.

1단계 - 참조 크로마토그램 생성: 목표 평가의 기준점을 확립하기 위해 참조 크로마토그램을 생성했습니다. 참조 크로마토그램은 Openlab CDS의 GC 플러그인 도구인 Peak Evaluation Setup을 통해 수집됩니다. 획득한 크로마토그램은 Integrations Settings 탭의 설정에 따라 GC에서 적분될 수 있습니다. 생성된 피크 목록은 나중에 사용하도록 GC에 저장됩니다. 그림 9는 참조 크로마토그램 및 GC에 의한 온보드 적분 후 크로마토그램에서 생성된 피크 목록을 보여줍니다.

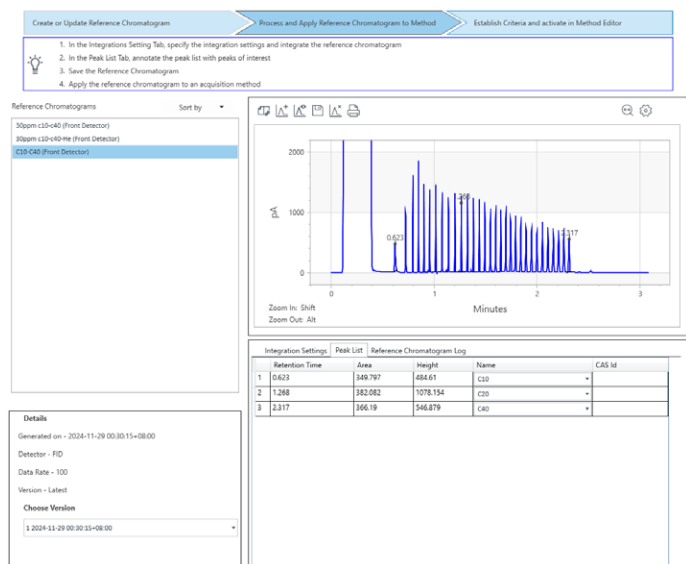


그림 9. 10mg/L *n*-alkanes의 참조 크로마토그램과 사전 설정된 적분 이벤트에 따른 적분 결과.

2단계 - 평가를 위해 피크 목록에서 표적 화합물을 선택: 참조 크로마토그램을 적분하면 피크 목록이 생성되고 수집 방법의 Peak Evaluation 창에 있는 Peak List 검토 테이블에 표시됩니다. 추가적인 평가를 위해 이 표에서 관심 피크를 선택할 수 있습니다. 여기서는 *n*-C₂₀ 및 *n*-C₄₀이 평가를 위해 선택되었습니다(그림 10).

8850 GC Links

[Help & Information](#)

[Browser Interface](#)

ALS

Injector

Tray / Other

Inlets

Columns

Oven

Detectors

Events

Signals

GC Performance

Blank Evaluation

Detector Evaluation

Peak Evaluation

Setpoints

Peak List

Limits

Peak List Review

Reference Chromatogram Used: C10-C40 (#1) 2024-11-29 00:30:15-08:00

Evaluate	Compound Name	Retention Time (min)	Peak Height (µg)	Peak Width (min)	Peak Area (µg*min)	Symmetry
<input type="checkbox"/>	C10	0.623	484.61	0.01	349.797	0.71
<input checked="" type="checkbox"/>	C20	1.268	1,078.154	0.01	382.082	0.94
<input checked="" type="checkbox"/>	C40	2.317	546.879	0.01	366.19	1.01

그림 10. 참조 크로마토그램의 피크 목록에서 프로브 화합물 피크 선택.

3단계 - 평가가 필요한 피크 속성을 선택하고 평가 한계를 설정:

Peak Evaluation 창의 Limits 탭에서 피크 속성과 허용 한계를 설정할 수 있습니다. 그림 11에서 볼 수 있듯이, Retention Time과 Relative Peak Area의 두 가지 지표를 선택하고, *n*-C₄₀에 대한 해당 한계값을 설정합니다. GC는 다음 적합성 분석에서 참조 RT를 사용하여 *n*-C₄₀ 피크를 식별합니다. 상대 피크 면적 계산을 위해 *n*-C₂₀을 비교 화합물로 선택했습니다. 감응 비율의 하한은 80%가 아닌 16.52%로 설정되었는데, 그 이유는 한계 설정점(%)이 참조 크로마토그램에서 얻은 값과 비교한 상대적인 값이기 때문입니다. 여기서, 참조 크로마토그램의 *n*-C₄₀/*n*-C₂₀ 감응 비율(0.9580)보다 16.52% 낮다는 것은 절대 감응 비율 하한이 약 80%임을 의미합니다(계산은 수식 1을 따름). *n*-eicosane 피크를 확인하기 위해 *n*-C₂₀의 머무름 시간 지표를 선택했습니다.

8850 GC Links

[Help & Information](#)

[Browser Interface](#)

ALS

Injector

Tray / Other

Inlets

Columns

Oven

Detectors

Events

Signals

GC Performance

Blank Evaluation

Detector Evaluation

Peak Evaluation

Configuration

Miscellaneous

Columns

Modules

ALS

Readiness

GC Calculators

Setpoints | Peak List | Limits

Reference Chromatogram Used: C10-C40 (#1) 2024-11-29 00:30:15-08:00

☒ Set limits for each peak individually (Advanced)

☐ Enable Baseline Attributes

Advanced Peak Attributes

Compound Name: C40

Enable	Metric	Lower Limit (%)	Upper Limit (%)	Comparison Peak
<input checked="" type="checkbox"/>	Retention Time	5	5	
<input type="checkbox"/>	Peak Height	15	15	
<input type="checkbox"/>	Peak Width	20	20	
<input type="checkbox"/>	Peak Area	15	15	
<input type="checkbox"/>	Symmetry	10	10	
<input type="checkbox"/>	Resolution	15	15	
<input type="checkbox"/>	Relative Retention Time	5	5	
<input type="checkbox"/>	Relative Peak Height	15	15	
<input type="checkbox"/>	Relative Peak Width	20	20	
<input checked="" type="checkbox"/>	Relative Peak Area	16.52	15	C20

그림 11. *n*-C₄₀ 피크에 대한 피크 평가 한계.

수식 1.

$n\text{-C}_{40}/n\text{-C}_{20}$ 감응 비율의 절대 하한 = 참조 크로마토그램의 $\frac{\text{면적}_{C40}}{\text{면적}_{C20}}$ 비율 $\times [1 - \text{하한}(\%)]$

4단계 – Action on Failure 설정

평가 결과가 실패하면 Abort 및 Continue 두 가지 작업 옵션이 실행됩니다. Abort 동작은 $n-C_{40}$ 대 $n-C_{20}$ 상대 피크 면적 평가 결과가 80% 미만일 경우 시퀀스가 중단됨을 의미합니다. Continue 동작은 시퀀스가 계속 진행됨을 의미하지만, GC 터치스크린과 소프트웨어 인터페이스에 빨간색 경고 표시가 생성되어 시스템 성능에 시정이 필요하다는 것을 나타냅니다. 본 연구에서는 **Abort**가 선택되었습니다(그림 12).

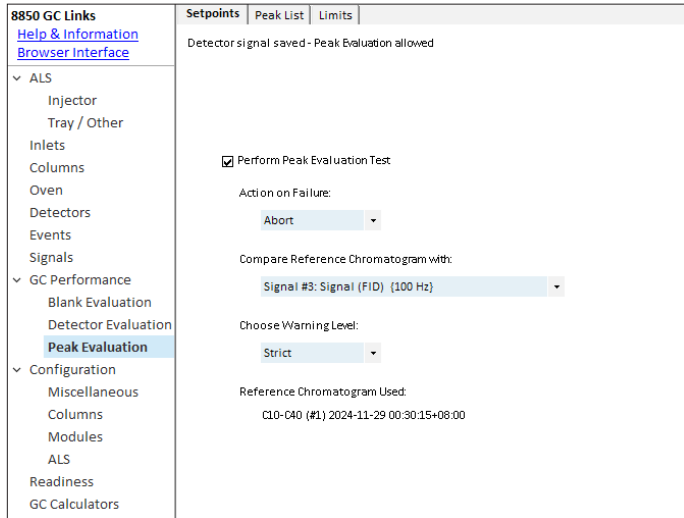


그림 12. 피크 평가 테스트 실패 시 조치 설정.

위의 설정을 완료하고 저장하면 피크 평가 방법을 적합성 시료 테스트에 적용할 수 있습니다. 이 연구에서는 3개의 바탕 용매, 1개의 적합성 시료, 10개의 실제 시료 시퀀스를 반복하여 피크 평가 기능이 주입구 성능을 효과적으로 모니터링하고 예상대로 시퀀스를 중지할 수 있는지 테스트했습니다. TPH 추출물을 처음 30회 주입하는 동안 $n-C_{40}/n-C_{20}$ 감응 비율은 처음 4회 적합성 테스트의 피크 평가 보고서(그림 13)에서 볼 수 있듯이 0.9423에서 0.8365로 감소했습니다. $n-C_{40}/n-C_{20}$ 감응 비율이 0.7806으로 감소하면서 5회 적합성 테스트가 실패하자 시퀀스가 중단되었습니다. 시스템 성능이 적합성 테스트 성능 요구 사항 이하로 저하되기 전에 40개의 시료가 분석된 것으로 나타났습니다.

$n-C_{40}$ 회수율 실패의 주요 원인 중 하나는 주입구 라이너 오염입니다. 라이너를 교체했을 때, $n-C_{40}/n-C_{20}$ 감응 비율은 0.9652로 회복되었습니다. 여기서 사용된 TPH 추출물은 심하게 오염된 토양 시료에서 얻은 것입니다(실제 TPH 농도는 검량 최대 한도의 5-20배였음). 따라서 단 40회 주입만으로 라이너의 성능이 부적합한 수준으로 저하되었습니다. 시료 매트릭스가 깨끗하면 라이너는 더 많은 주입을 견딜 수 있습니다. 사실, 테스트 실험실에서 시료 매트릭스의 복잡성을 파악하고 라이너/셉타를 교체하기 전에 얼마나 많은 주입이 가능한지 예측하기는 어렵습니다. 일반적으로 테스트 실험실에서는 라이너/셉타 유지보수 빈도를 정의하는데, 이는 종종 이전 경험을 바탕으로 하며 분석 SOP의 일부로 이루어집니다.

피크 평가 도구는 라이너 성능을 추적하고 이 경우 주입구 유지보수 수행 시기에 대한 보다 정확한 추정 결과를 제공할 수 있습니다. 또한, 피크 평가 작업을 Abort로 설정하여 밤새 실행되는 시퀀스의 경우, 평가 결과가 "failed"로 표시되면 시퀀스가 중단됩니다. 저장된 시료는 주입구 유지보수를 통해 시스템 성능이 복구된 후에 분석할 수 있습니다.

1	바탕 용매	4	바탕 용매	7	바탕 용매	10	바탕 용매	13	바탕 용매
2	적합성 검사 (합격, 0.9423)	5	적합성 검사 (합격, 0.9406)	8	적합성 검사 (합격, 0.9029)	11	적합성 검사 (합격, 0.8365)	14	적합성 검사 (실패, 0.7806), 시퀀스 중단
3	10 TPH 추출물	6	10 TPH 추출물	9	10 TPH 추출물	12	10 TPH 추출물		

새 값	평가	새 값	평가	새 값	평가	새 값	평가	새 값	평가
0.9423	통과	0.9406	통과	0.9029	통과	0.8365	경고	0.7806	실패

그림 13. 라이너 성능을 모니터링하기 위해 적합성 테스트에 사용된 피크 평가.

결론

이 응용 자료에서는 Agilent 8850 GC에서의 초고속 TPH 분석을 보여주었습니다. 분리능, 시스템 적합성, 반복성, 직선성 및 교차 오염을 포함하여 ISO 16703, HJ 1021-2019 및 HJ 894-2017 분석법에 따라 He 운반 가스를 사용한 시스템 성능을 검증했습니다. 이 시스템은 모든 측면에서 뛰어난 성능을 보였습니다.

또한 H₂ 운반 가스를 사용한 초고속 분석도 시연했습니다. H₂ 분석법은 $n\text{-C}_{40}/n\text{-C}_{20}$ 회수율, 직선성 범위, 및 RT/감응 정밀도 측면에서 동등한 성능을 보였습니다.

자율적 시스템 적합성 검증을 적용하여 8850 GC의 피크 평가 기능을 시연했습니다. 이는 GC 주입구 성능을 효과적으로 추적하고 유지보수가 필요한 시기를 파악하는 데 도움이 될 수 있습니다.

전반적으로 이 응용 자료는 Agilent 8850 GC가 신뢰할 수 있는 TPH 분석 결과를 생성하고 실험실 생산성을 지능적으로 크게 향상시킬 수 있음을 보여주었습니다.

참고 자료

1. Soil Quality-Determination of Content of Hydrocarbon in the Range C10 to C40 by Gas Chromatography. ISO 16703:2004.
2. Soil and sediment- Determination of Petroleum hydrocarbons (C10-C40)-Gas Chromatography. HJ 1021-2019.
3. Water quality -Determination of Extractable Petroleum Hydrocarbons (C10-C40)-Gas Chromatography. HJ 894-2017.
4. McCurry, J. D. Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Environmental Samples Using Ultrafast Gas Chromatography, *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-7367EN, **2018**.

부록

최대 120V 고속 오븐 램핑 속도를 사용하여 Agilent 8850 GC에서 수행한 초고속 TPH 분석

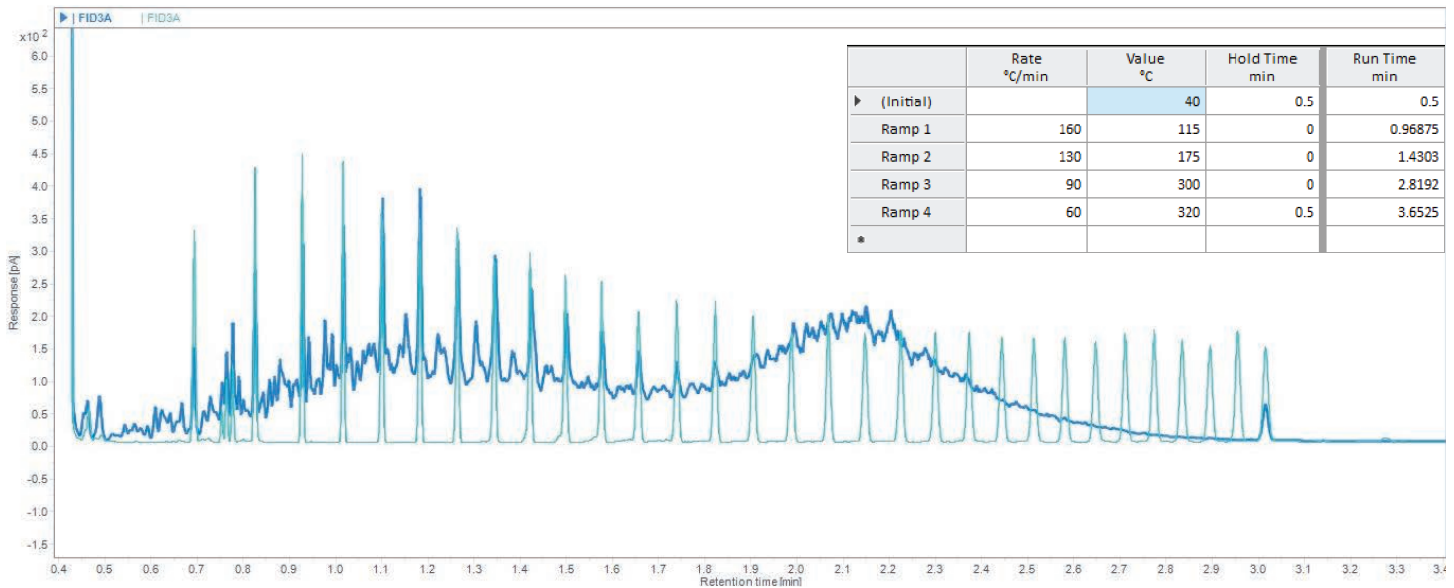


그림 A1. 120V 고속 오븐 램핑 속도를 이용한 n-Alkanes 분리.

www.agilent.com

DE-004360

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 4월 10일, 한국에서 인쇄
5994-8150KO

한국에질런트테크놀로지스(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