

ASTM D7504에 따른 단환 방향족 용매의 미량 불순물 분석

Agilent 8860B 가스 크로마토그래프를 사용한 듀얼
동시 분석

저자

Jie Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

개요

이 연구에서는 미국재료시험협회(ASTM) D7504에 따라 단환 방향족 용매의 불순물을 분석하기 위한 듀얼 채널 Agilent 8860B 가스 크로마토그래프(GC) 시스템을 소개합니다. 분석법을 검증한 결과, 컬럼 분리능, 감도 및 정량 정확도가 표준 요구 사항을 충족하는 것으로 확인되었습니다. 달성된 질량 농도 정밀도(RSD)는 대부분의 불순물에서 1% 미만이었습니다. 두 채널 모두 ASTM D7504의 재현성 한계 범위 내에서 일관된 결과를 나타냈습니다. 이 응용 자료에서는 헬륨, 질소 및 수소 운반 가스를 사용하여 ASTM D7504 요구 사항을 충족하는 세 가지 분석법을 설명합니다. 또한 화합물의 유효 탄소수를 기반으로 하는 정규화 정량을 Agilent OpenLab CDS 소프트웨어를 사용하여 간편하게 수행할 수 있습니다. 8860B GC와 OpenLab CDS 시스템을 함께 사용하면 방향족 불순물 분석을 위한 완전하고 검증된 솔루션을 제공하며, 시료 전처리, 분리 및 검출부터 최종 보고서 생성까지 전체 워크플로우를 포괄합니다.

소개

벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌(BTEX)과 같은 고순도 단환 방향족 탄화수소의 생산은 현대 석유화학 산업의 핵심입니다. 이러한 화합물은 플라스틱, 수지 및 섬유의 합성에 필요한 주요 원료로 사용됩니다. 미량의 불순물도 후속 화학 반응과 제품 품질에 부정적인 영향을 미칠 수 있으므로, 이러한 중간체가 엄격한 상업적 규격을 충족하는지 확인하기 위한 정밀한 분석 시험이 필요합니다.

ASTM D7504는 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 가스 크로마토그래피(GC)를 사용하여 단환 방향족 탄화수소의 순도와 미량 불순물을 측정하는 업계 표준 분석법입니다.¹ 이 분석법은 간소화된 워크플로우를 제공한다는 장점 때문에 선호되며, 면적 정규화를 위해 유효 탄소수(ECN) 보정 계수를 사용합니다. 이를 통해 각 개별 불순물에 대해 노동 집약적인 다중 포인트 검량을 수행할 필요가 없으므로, 실험실에서는 높은 정밀도로 순도를 계산하고 미량의 비방향족 화합물 및 방향족 화합물을 정량할 수 있습니다.

ASTM D7504의 적용 범위는 벤젠, 톨루엔, 혼합 자일렌 및 스티렌을 비롯한 다양한 방향족 액체를 포함합니다. 이 분석법의 엄격한 성능 요구 사항을 충족하려면 GC 시스템은 다음 성능을 입증해야 합니다.

- **고감도:** 질량 기준 0.0006% 이하의 정량한계(LOQ).
- **우수한 분리능:** 중요 분리 대상(예: p-자일렌과 m-자일렌)의 경우 밸리-피크 비율을 50% 이하로 유지.
- **엄격한 정밀도:** 정확한 순도 계산을 위해 피크 면적의 높은 재현성을 확보합니다.

동일한 주입기, 컬럼 및 검출기로 구성된 두 개의 독립적인 분석 채널이 하나의 GC 오븐 내에서 작동하는 듀얼 채널 GC/FID 플랫폼에 ASTM D7504를 적용하면 다음과 같은 상당한 운영상의 이점을 얻을 수 있습니다:

1. **실험실 처리량 증대:** 두 번의 주입을 동시에 수행하므로 실험실에서는 기기 한 대당 처리할 수 있는 시료 용량을 두 배로 늘릴 수 있으며, 이를 통해 분석당 비용을 효과적으로 줄이고 장비 ROI를 극대화할 수 있습니다.
2. **분석법의 유연성 및 이중화:** 듀얼 채널 구성을 사용하면 하나의 오븐 사이클에서 서로 다른 유형의 시료(예: 전면 채널에서는 톨루엔, 후면 채널에서는 자일렌)를 분석할 수 있습니다. 또한 정기 유지보수 중에도 가동을 유지할 수 있도록 즉시 사용할 수 있는 백업 채널을 제공합니다.

시스템의 신뢰성을 확보하려면 두 채널 모두 ASTM D7504의 감도, 분리능 및 정밀도 요구 사항을 충족해야 합니다. 또한 동일한 시료에 대해 두 채널 모두 일관된 정량 결과를 제공해야 합니다. ASTM D7504의 실험실 간 시험에서 확인된 재현성 한계(R)를 사용하여 두 채널 간 결과의 일관성을 평가합니다.

ASTM D7504에서는 헬륨과 수소를 운반 가스로 권장합니다. 중국의 주요 석유화학 기업들은 고순도 화학 중간체의 수출 시험 시 자체 품질 관리 기준을 ASTM D7504에 직접 부합하도록 설정하는 경우가 많습니다. 중국에서는 질소가 일반적으로 사용되므로 ASTM D7504 분석법을 질소 운반 가스를 사용하도록 변경하여 적용하는 것이 일반적입니다.

이 응용 자료에서는 ASTM D7504에 따라 Agilent 8860B GC에서 듀얼 채널 분석을 수행하여 세 종류의 운반 가스를 사용하면서 일관되고 높은 정밀도의 데이터를 얻는 방법을 보여줍니다.

실험

Agilent 8860B GC에는 듀얼 분할/비분할 주입구와 듀얼 불꽃 이온화 검출기(FID)가 구성되었습니다. 시료 주입에는 고밀도 터렛 (16개 바이알)이 장착된 듀얼 Agilent 7693A 자동 시료 주입기 (ALS)를 사용했습니다. 분석 파라미터와 소모품을 표 1과 2에 요약했습니다. 데이터 수집 및 분석에는 Agilent OpenLab CDS 버전 2.8을 사용했습니다.

표 1. 세 가지 운반 가스를 사용한 시스템 분석 파라미터.

ALS 및 주입구			
주입 부피	0.6µL		
모드	분할, 100:1		
온도	260°C		
운반 가스	He, 2.1mL/분	H ₂ , 1.7mL/분	N ₂ , 1.2mL/분
오븐 온도			
	He 분석법	H ₂ 분석법	N ₂ 분석법
초기 온도	60°C	60°C	60°C
초기 유지	10분	10분	15분
램프 1 속도	5°C/분	5°C/분	3.5°C/분
램프 1 설정값	150°C	150°C	150°C
램프 1 유지	0분	0분	0분
램프 2 속도	30°C/분	30°C/분	30°C/분
램프 2 설정값	220°C	220°C	220°C
램프 2 유지	8분	8분	8분
분석 후 온도	0°C	0°C	0°C
분석 후 실행 시간	0분	0분	0분
검출기			
온도	260°C		
공기	400mL/분		
수소	30mL/분		
보충 가스(N ₂)	25mL/분		

표 2. 컬럼 및 소모품.

구성	
컬럼	Agilent J&W HP-INNOWax, 60m × 0.32mm, 0.5µm(부품 번호 19091N-2161)
소모품	
주입구 셉타	Agilent Nonstick Advanced Green(부품 번호 5183-4759)
주입구 라이너*	Agilent Ultra Inert, 유리솜이 포함된 low pressure drop 분할 라이너 (부품 번호 5190-2295)
ALS 시린지	Agilent Blue Line 자동 시료 주입기 시린지, 5µL, 고정 니들, 23-26s/42/콘(부품 번호 G4513-80206)
컬럼 패들	0.32mm 컬럼용 짧은 흑연 패들, 10개/팩(부품 번호 5080-8853)

* 비활성화 분할 라이너(부품 번호 5183-4647)도 검증되었으며 이 응용에 사용할 수 있습니다.

화학물질 및 시약

23종의 화학물질은 ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc.에서 구입했습니다. 이들은 단환 방향족 용매에서 흔히 발견되는 불순물로, 각 불순물을 식별하기 위해 *n*-헥산에 약 0.1% 질량 농도로 용해했습니다. 이 불순물 혼합물을 분석법 최적화에 사용했습니다. 컬럼 분리능 및 분석법 회수율 평가에는 AccuStandard Inc.에서 구매한 *p*-자일렌 확인용 표준물질 1번을 사용했습니다.

벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌에 흔히 존재하는 오염물질을 포함하는 실험실 제조 확인용 표준물질은 정밀도 시험을 위해 이전 연구의 시료 조성에 따라 제조했습니다.² 시스템 감도를 평가하기 위해 *p*-자일렌 중 벤젠 표준용액(0.0006% w/w)을 조제했습니다. 상세한 시료 조성은 표 3에 나와 있습니다.

표 3. 시험용 표준물질의 조성.

화합물	벤젠 확인용 표준물질 (질량 %)	톨루엔 확인용 표준물질 (질량 %)	<i>p</i> -자일렌 확인용 표준물질 (질량 %)	<i>p</i> -자일렌 표준물질 번호 1 (질량 %)	LOD 시험용 표준물질 (질량 %)
n-C ₆	0.032	–	0.003	–	
n-C ₉	–	–	–	0.017	
Benzene	99.91	0.016	0.003	0.02	0.0006
Toluene	0.009	99.92	0.034	0.02	
1,4-Dioxane	0.002	–	–	–	
Ethylbenzene	–	0.027	0.245	0.1	
<i>p</i> -Xylene	0.005	0.013	99.23	99.62	
<i>m</i> -Xylene	0.005	0.016	0.376	0.101	
Cumene	0.002	–	–	0.02	
<i>o</i> -Xylene	0.004	0.0020	0.09	0.102	
Propylbenzene	0.018	0.0030	–	–	
Butylbenzene	0.009	–	0.009	–	
<i>p</i> -Diethylbenzene	–	–	–	0.02	

결과 및 토의

헬륨, 질소 및 수소 운반 가스를 사용한 분석법 개발

헬륨 및 수소 기반 분석법에는 ASTM D7504에서 권장하는 오븐 온도 프로그램을 사용했습니다. 이전 연구에서 사용한 헬륨 컬럼 유량을 그대로 적용했습니다.³ 수소 컬럼 유량은 단한 방향족 용매에서 흔히 발견되는 23종의 불순물 중 19종이 베이스라인 수준의 분리를 달성하도록 최적화했습니다.

질소 분석법의 오븐 온도 프로그램은 분석법 변환기를 사용하여 헬륨 분석법을 기반으로 개발했습니다. 헬륨 분석법의 평균 선속도는 29cm/초입니다. 이론적으로 질소의 최적 선속도는 10-15cm/초입니다. 분석 속도와 분리능 간의 균형을 맞추기 위해 질소의 평균 선속도는 20cm/초에서 시작하도록 설정했으며, 그림 1과 같이 오븐 승온 속도는 헬륨 분석법의 약 70%로 설정했습니다.

질소 분석법을 23종 불순물 혼합물에 적용하여 분리 성능을 확인하기 위해 초기 온도 프로그램을 약간 조정하고, 60°C에서의 유지 시간을 14.3분에서 15분으로 연장했습니다. 또한 비표적 오염물질의 용리를 가속하기 위해 150°C에서 220°C까지의 승온 속도를 30°C/분으로 높였습니다. 이렇게 조정한 분석법을 23종 불순물 혼합물 분석에 적용하여 분리 성능을 확인했습니다. 그 결과, 질소 운반 가스를 사용할 경우 21종의 화합물이 베이스라인 수준으로 분리되는 것으로 나타났습니다.

Method Translator

Speed gain: 0.7000

Translate

Best Efficiency

Last file imported:

Original Method Parameters

Gas: He

Calculated Method Parameters

Gas: N2

Length (m): 59.7 m

Inner Diameter (μm): 320 μm

Film Thickness (μm): 0.50 μm

Phase Ratio: 159.25

Inlet Pressure (gauge): 17.523 psi

Outlet Flow (mL/min): 2.1 mL/min

Average Velocity (cm/s): 29.294 cm/sec

Outlet Pressure (abs): 14.696 psi

Holdup Time: 3.3966 min

Outlet Velocity (cm/s): 48.628 cm/sec

Calculated Method Parameters (continued):

Length (m): 59.7 m

Inner Diameter (μm): 320 μm

Film Thickness (μm): 0.50 μm

Phase Ratio: 159.25

Inlet Pressure (gauge): 11.014 psi

Outlet Flow (mL/min): 1.2398 mL/min

Average Velocity (cm/s): 20.506 cm/sec

Outlet Pressure (abs): 14.696 psi

Holdup Time: 4.8523 min

Outlet Velocity (cm/s): 28.708 cm/sec

Pressure Units: psi

Original Column Capacity: 6.99

Translated Column Capacity: 6.99

Apply To Method

Done

Help

#	Ramp Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
Init		60	10
1	5	150	0
2	30	220	12

Total Run Time: 42.33 min

#	Ramp Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
Init		60	14.29
1	3.5	150	0
2	21	220	17.14

Total Run Time: 60.48 min

그림 1. 질소 분석법은 분석법 변환 도구를 사용하여 헬륨 분석법으로부터 변환되었습니다.

헬륨, 질소 및 수소 운반 가스를 사용하여 두 채널에서 23종
 불순물 혼합물을 분석한 크로마토그램은 그림 2에 나와 있습니다.
 각 화합물의 머무름 시간(RT)은 불순물 식별에 사용할 수 있습니다
 (RT 정보는 표 4에 제시되어 있습니다).

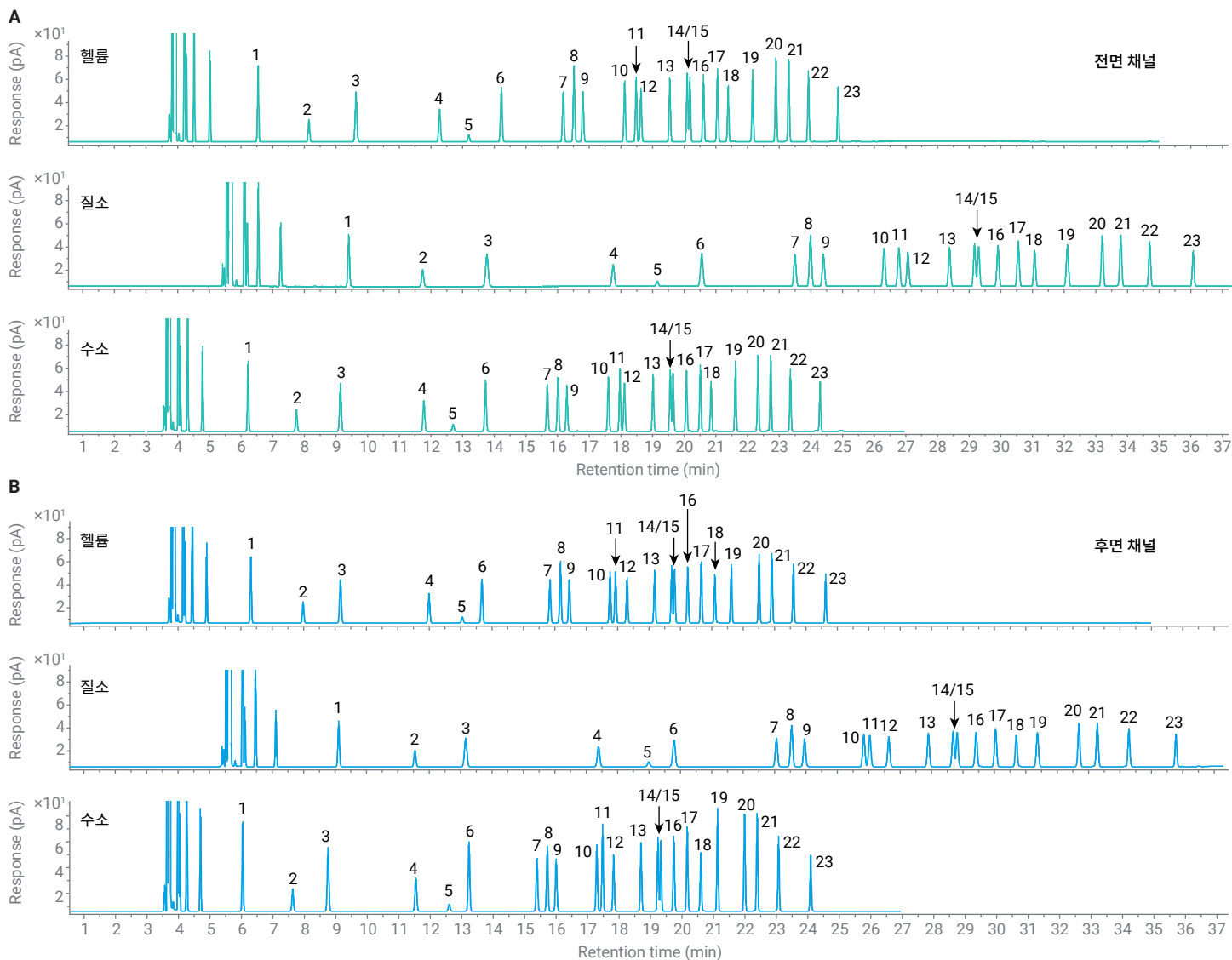


그림 2. (A) 헬륨, 질소 및 수소 운반 가스를 사용하여 전면 채널에서 23종 불순물 혼합물을 분석한 크로마토그램. (B) 헬륨, 질소 및 수소 운반 가스를 사용하여 후면 채널에서 23종 불순물 혼합물을 분석한 크로마토그램.

표 4. 세 가지 운반 가스를 사용하여 전면 및 후면 채널에서 분석한 23종 불순물의 머무름 시간.

피크 번호	화합물명	RT-He-전면(분)	RT-He-후면(분)	RT-N ₂ -전면(분)	RT-N ₂ -후면(분)	RT-H ₂ -전면(분)	RT-H ₂ -후면(분)
1	<i>n</i> -Nonane	6.541	6.318	9.403	9.116	6.222	6.038
2	Benzene	8.146	7.983	11.738	11.545	7.752	7.630
3	Decane	9.634	9.173	13.768	13.161	9.142	8.764
4	Toluene	12.273	11.992	17.756	17.392	11.776	11.543
5	1,4-dioxane	13.193	13.053	19.147	18.990	12.702	12.603
6	Undecane	14.226	13.678	20.554	19.799	13.723	13.233
7	Ethylbenzene	16.179	15.846	23.496	23.060	15.676	15.390
8	<i>p</i> -Xylene	16.519	16.179	23.989	23.542	16.013	15.721
9	<i>m</i> -Xylene	16.799	16.461	24.397	23.955	16.292	16.022
10	Cumene	18.118	17.760	26.315	25.842	17.604	17.293
11	Dodecane	18.482	17.934	26.779	26.030	17.97	17.478
12	<i>o</i> -Xylene	18.632	18.301	27.064	26.635	18.111	17.827
13	Propylbenzene	19.544	19.179	28.38	27.898	19.107	18.698
14	<i>p</i> -Ethyltoluene	20.093	19.724	29.169	28.685	19.56	19.237
15	<i>m</i> -Ethyltoluene	20.18	19.813	29.296	28.813	19.646	19.326
16	<i>t</i> -Butylbenzene	20.607	20.232	29.912	29.418	20.07	19.742
17	<i>sec</i> -Butylbenzene	21.052	20.664	30.549	30.038	20.508	20.167
18	Styrene	21.388	21.097	31.067	30.696	20.848	20.600
19	Tridecane	22.162	21.621	32.102	31.373	21.62	21.133
20	1,3-Diethylbenzene	22.895	22.506	33.205	32.693	22.333	21.989
21	<i>n</i> -Butylbenzene	23.301	22.912	33.788	33.277	22.731	22.389
22	α -Methylstyrene	23.922	23.598	34.701	34.283	23.353	23.069
23	Phenylacetylene	24.861	24.625	36.074	35.783	24.291	24.010

컬럼 분리능 평가

p-자일렌 확인용 표준물질 1번은 고순도 *p*-자일렌으로 희석하여 *m*-자일렌 농도가 약 0.03%가 되도록 한 후 세 가지 분석법으로 분리했습니다. *m*-자일렌과 *p*-자일렌 간의 분리 양상을 바탕으로 컬럼 분리능을 평가했습니다. ASTM D7504에서는 두 피크 사이의 골에서 베이스라인까지의 높이가 더 낮은 피크 높이의 50%를 초과하지 않도록 요구합니다. *p*-자일렌 용매에 포함된 *m*-자일렌 불순물의 경우, *m*-자일렌 피크 높이와 골에서 베이스라인까지의 높이의 비율이 2:1 이상이어야 합니다. 크로마토그램(그림 3)에 나타난 바와 같이, 선정된 Agilent J&W HP-INNOWax 컬럼의 H/V 비율은 5:1을 초과하여 분리능 기준을 충분히 충족했습니다.

시스템 정밀도

ASTM D7504에 따른 시스템 정밀도는 실험실에서 제조한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질을 사용하여 평가했습니다. 각 운반 가스 조건에서 확인용 표준물질을 두 분석 채널에 동시에 10회 연속 주입했습니다. 두 분석 채널에서 헬륨 운반 가스를 사용하여 얻은 대표적인 크로마토그램은 그림 4에 나와 있습니다. 헬륨 운반 가스를 사용한 두 채널 모두에서 피크 응답 및 이에 상응하는 질량 농도의 정밀도가 우수했으며, 농도가 낮은 1,4-디옥산과 큐멘을 제외한 모든 화합물의 피크 면적 %RSD가 1.0% 미만이었습니다. 모든 불순물 중 벤젠에 포함된 1,4-디옥산의 응답 정밀도가 두 채널 모두에서 가장 낮았으며, 2.9%-5.2%였습니다. 이 물질의 질량 농도는 약 0.0022%였으며, 검출을 위해 컬럼에 주입된 1,4-디옥산의 양은 0.11ng이었습니다. 1,4-디옥산의 ECN은 3.07로, 이는 절대 응답 계수(응답/질량)가 탄화수소 및 단환 방향족 용매의 1/3 미만임을 의미합니다. 1,4-디옥산의 미량 주입량과 낮은 응답 특성으로 인해 피크가 작게 나타났으며, 피크 면적 정밀도도 다른 화합물보다 낮았습니다.

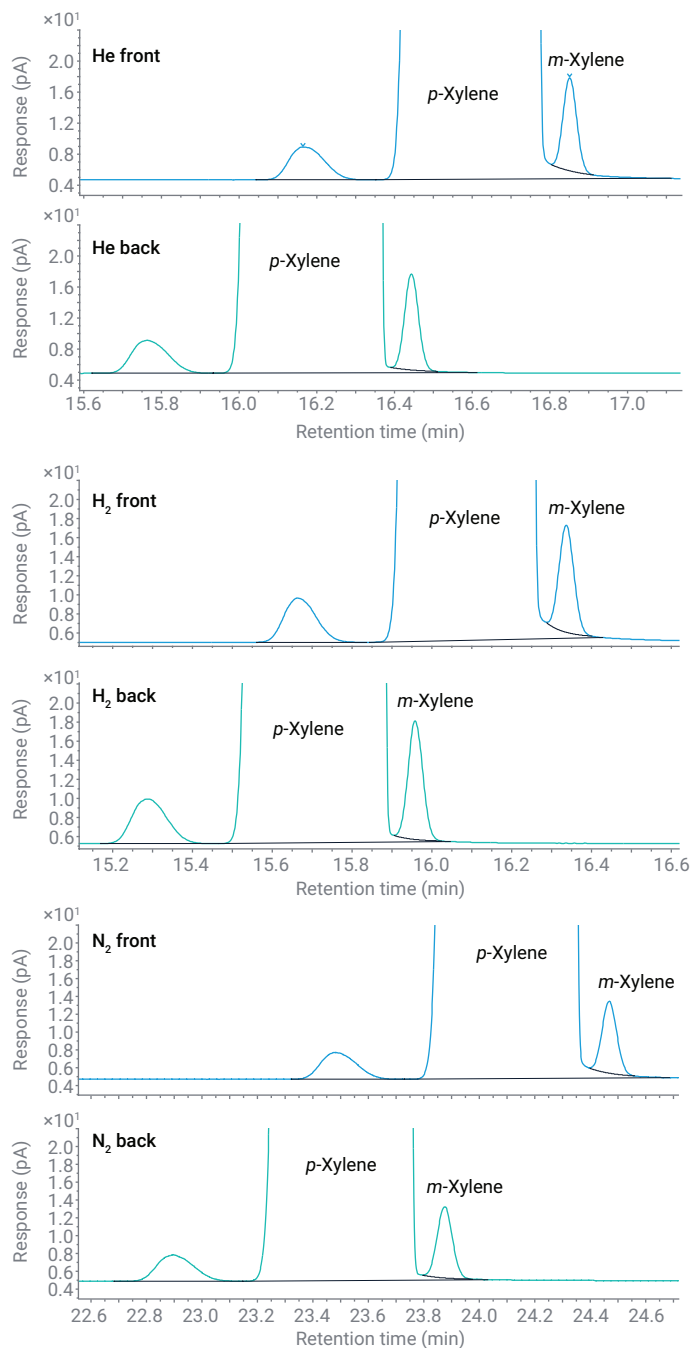


그림 3. 세 가지 분석법을 사용한 듀얼 채널의 *p*-자일렌과 *m*-자일렌 분리능.

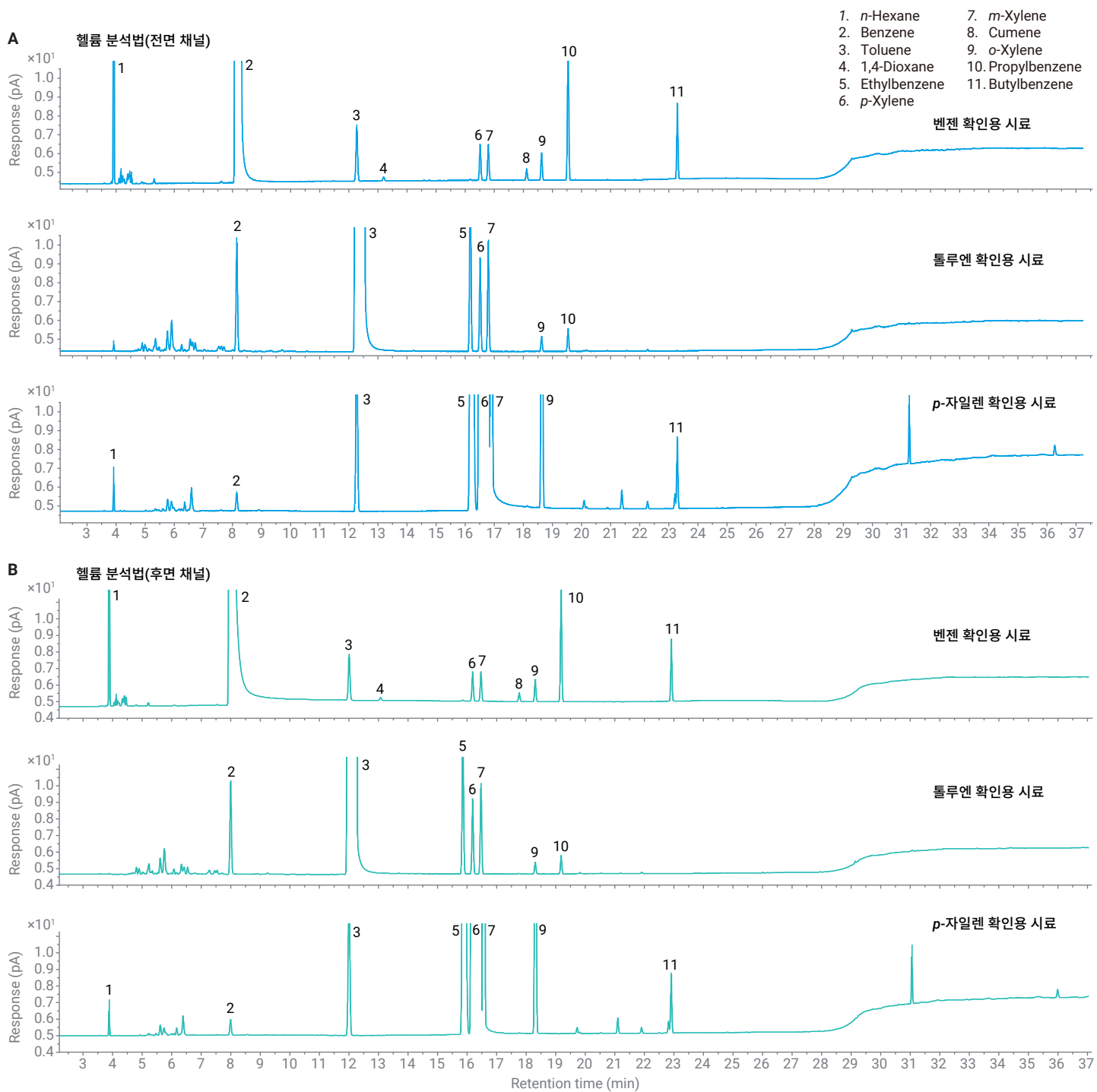


그림 4. (A) 헬륨 운반 가스를 사용하여 전면 채널에서 분석한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질. (B) 헬륨 운반 가스를 사용하여 후면 채널에서 분석한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질.

헬륨 분석법으로 세 가지 확인용 표준물질을 분석했을 때의 머무름 시간 정밀도는 표 6에 나와 있습니다. 전면 채널의 RT %RSD는 0.003-0.015%였으며, 후면 채널의 RT %RSD는 0.003-0.05%였습니다.

질소 및 수소 분석법에서도 헬륨 분석법과 유사한 정밀도 결과를 얻었습니다. 질소 및 수소 운반 가스를 사용하여 얻은 크로마토그램과 정밀도 요약 결과는 부록에 나와 있습니다.

표 5. 헬륨 운반 가스를 사용한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질의 불순물 응답 및 정량 정밀도.

벤젠 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	%질량	%질량 %RSD	면적	면적 %RSD	%질량	%질량 %RSD	면적	면적 %RSD		
n-C ₆	0.031794	0.408	36.974	0.402	0.031695	0.355	34.135	0.544	-9.9E-05	
Benzene	99.90796	0	127,747.027	0.454	99.913267	0	117,592.951	0.652	0.005307	0.0247
Toluene	0.008925	0.267	11.288	0.546	0.009076	0.346	10.631	0.632	0.000151	0.011
1,4-Dioxane	0.002144	3.349	0.81	3.559	0.00222	5.157	0.777	5.102	7.6E-05	
<i>p</i> -Xylene	0.004996	0.26	6.266	0.608	0.005084	0.642	5.943	0.934	8.8E-05	
<i>m</i> -Xylene	0.004998	0.313	6.27	0.645	0.005089	0.567	5.912	0.921	9.1E-05	
Cumene	0.001592	1.62	1.985	1.73	0.001615	1.391	1.864	1.691	2.3E-05	
<i>o</i> -Xylene	0.003677	0.512	4.613	0.737	0.003735	1.01	4.339	1.223	5.8E-05	
<i>n</i> -Propylbenzene	0.018387	0.365	22.92	0.656	0.018692	0.47	21.579	0.907	0.000305	
<i>n</i> -Butylbenzene	0.009153	0.36	11.353	0.658	0.009249	0.503	10.624	0.951	9.6E-05	
톨루엔 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	%질량	%질량 %RSD	면적	면적 %RSD	%질량	%질량 %RSD	면적	면적 %RSD		
Benzene	0.015738	0.131	18.12	0.436	0.015988	0.2	18.711	0.362	0.00025	0.0022
Toluene	99.924051	0	113979.546	0.397	99.923686	0	115961.321	0.361	-0.000365	0.0131
Ethylbenzene	0.026454	0.165	29.927	0.398	0.026501	0.136	30.424	0.374	4.7E-05	0.0029
<i>p</i> -Xylene	0.013029	0.22	14.727	0.39	0.01305	0.217	14.982	0.435	2.1E-05	0.0029
<i>m</i> -Xylene	0.01564	0.157	17.679	0.432	0.01567	0.246	17.99	0.41	3E-05	0.0037
<i>o</i> -Xylene	0.002061	0.67	2.33	0.8	0.002074	0.878	2.381	1.037	0.000013	0.002
<i>n</i> -Propylbenzene	0.003027	0.618	3.401	0.745	0.00303	0.844	3.457	0.976	3E-06	0.0028
<i>p</i> -자일렌 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	%질량	%질량 %RSD	면적	면적 %RSD	%질량	%질량 %RSD	면적	면적 %RSD		
n-C ₆	0.002626	0.697	2.993	0.817	0.002631	0.971	2.818	1.043	5E-06	0.0043
Benzene	0.002712	0.744	3.398	0.725	0.002729	0.453	3.214	0.542	1.7E-05	0.0013
Toluene	0.033612	0.128	41.658	0.428	0.033803	0.181	39.379	0.416	0.000191	0.0027
Ethyl benzene	0.245836	0.025	305.307	0.484	0.246874	0.026	285.238	0.326	0.001038	0.001
<i>p</i> -Xylene	99.229175	0.001	121973.152	0.482	99.22707	0	114646.657	0.342	-0.002105	0.0173
<i>m</i> -Xylene	0.376303	0.123	462.555	0.548	0.377201	0.12	435.817	0.377	0.000898	0.0165
<i>o</i> -Xylene	0.087991	0.042	108.159	0.505	0.088478	0.065	102.228	0.319	0.000487	0.0024
<i>n</i> -Butylbenzene	0.008862	0.182	10.771	0.575	0.008878	0.224	10.143	0.297	1.6E-05	0.0017

표 6. 헬륨 분석법에서 세 가지 확인용 표준물질의 머무름 시간(RT) 및 RT %RSD.

벤젠 확인용 표준물질				
화합물	전면 채널		후면 채널	
	RT	RT RSD%	RT	RT RSD%
n-C ₆	3.916	0.008	3.884	0.006
Benzene	8.256	0.011	8.099	0.011
Toluene	12.273	0.009	12.010	0.008
1,4-Dioxane	13.198	0.014	13.073	0.010
p-Xylene	16.515	0.005	16.191	0.005
m-Xylene	16.796	0.006	16.473	0.005
Cumene	18.114	0.005	17.769	0.004
o-Xylene	18.627	0.004	18.311	0.004
n-Propylbenzene	19.539	0.004	19.187	0.004
n-Butylbenzene	23.295	0.002	22.917	0.003
톨루엔 확인용 표준물질				
화합물	전면 채널		후면 채널	
	RT	RT RSD%	RT	RT RSD%
Benzene	8.148	0.009	7.999	0.007
Toluene	12.505	0.010	12.240	0.010
Ethylbenzene	16.177	0.005	15.859	0.005
p-Xylene	16.517	0.004	16.190	0.004
m-Xylene	16.797	0.004	16.472	0.004
o-Xylene	18.628	0.003	18.309	0.005
n-Propylbenzene	19.539	0.003	19.185	0.004
p-자일렌 확인용 표준물질				
화합물	전면 채널		후면 채널	
	RT	RT RSD%	RT	RT RSD%
n-C ₆	3.917	0.010	3.884	0.012
Benzene	8.148	0.015	7.995	0.047
Toluene	12.274	0.009	12.005	0.050
Ethylbenzene	16.212	0.014	15.891	0.037
p-Xylene	16.800	0.012	16.461	0.032
m-Xylene	16.903	0.009	16.568	0.031
o-Xylene	18.638	0.006	18.315	0.026
n-Butylbenzene	23.294	0.005	22.911	0.017

검출 한계 및 정량 한계

분석법의 감도는 세 가지 운반 가스 조건에서 두 채널 모두에 0.0006% 벤젠을 연속 10회 주입하여 평가했습니다. LOD(SNR 3:1) 및 LOQ(SNR 10:1)는 벤젠의 평균 SNR을 사용하여 계산했습니다(표 7). 달성된 LOD 및 LOQ는 ASTM D7504에서 요구하는 각각 0.0002% 및 0.0006%보다 우수했습니다. 동일한 분석법을 사용했을 때 두 채널의 감도는 서로 매우 유사했습니다. 헬륨 분석법의 정량 한계가 가장 우수했는데, 이는 질소 분석법에 비해 피크가 더 뚜렷하고 수소 분석법에 비해 베이스라인이 더 깨끗하기 때문입니다.

표 7. 벤젠의 평균 신호 대 잡음비를 기준으로 계산한 LOD 및 LOQ.

운반 가스	He 분석법		N ₂ 분석법		H ₂ 분석법	
채널	전면	후면	전면	후면	전면	후면
평균 SNR	43:1	40.2:1	32.0:1	28.9:1	40:1	36:1
평균 면적	0.838	0.818	0.722	0.725	0.758	0.717
면적 %RSD	2.336	2.623	2.464	4.779	3.973	3.895
LOD(질량 %)	0.000042	0.000045	0.000056	0.000062	0.000045	0.00005
LOQ(질량 %)	0.00014	0.00015	0.00019	0.00021	0.00015	0.00017

듀얼 동시 주입의 결과 일관성

세 가지 실험실 제조 확인용 표준물질에 포함된 불순물의 정량 결과 일관성을 두 채널 간에 비교했습니다. ASTM D7504에 따르면, ASTM D7504의 실험실 간 비교시험(ILS) 결과에서 도출된 재현성(R) 한계값 이하의 차이를 보일 경우, 두 채널의 분석 결과가 95% 신뢰수준에서 서로 일치한다고 판단할 수 있습니다. 표 5에 나와 있듯이 헬륨 분석법에서는 p-자일렌 내 에틸벤젠을 제외한 각 대상 불순물의 두 채널 간 정량 차이(열 10)가 통계적 R 값(열 11)보다 작았습니다. 실험실에서 제조한 p-자일렌 확인용 표준물질의 에틸벤젠 질량 농도는 0.245%였으며, ASTM D7504 ILS 연구 결과에는 이에 해당하는 R 값이 없습니다. D7504에서는 p-자일렌 내 에틸벤젠 불순물의 농도가 0.0085%일 때 R 값이 0.001%임을 보여줍니다. 불순물의 질량 농도가 높을수록 R 값도 커집니다. 따라서 0.245% 에틸벤젠에 대한 R 값은 0.001%보다 몇 배 더 클 것으로 예상됩니다. 이는 ASTM D7504에 제시된 톨루엔 내 에틸벤젠 농도 0.0265%에 대한 R 값이 0.002%라는 사실을 통해 확인할 수 있습니다. 두 채널 간 0.245% 에틸벤젠의 정량 차이는 0.0011%로, 0.0265% 에틸벤젠에 대한 R 값보다 훨씬 작았습니다. 이는 두 채널 간 에틸벤젠 정량 결과도 일관됨을 의미합니다.

질소 및 수소 분석법에서도 두 채널 간 결과의 일관성을 평가하였으며, 부록 표 A1 및 A2에 제시된 바와 같이 동일한 결론이 도출되었습니다. 전면 및 후면 분석 채널 간 정량 결과의 일관성이 우수하다는 사실은 고처리량 시료 분석에 듀얼 채널 동시 분석 모드를 적용하거나, 검량 표준물질 없이 한 채널을 다른 채널의 예비 채널로 사용할 수 있게 합니다.

결과 정확도

ASTM에서는 이 시험법의 편향을 확인하기 위한 표준물질을 권장하지 않습니다. 따라서 이 시스템을 사용하여 정량 정확도를 평가하기 위한 회수율 시험을 수행했습니다. 불순물이 존재하지 않거나 극미량만 함유된 고순도 *p*-자일렌 용매에 불순물 8종을 정밀하게 칭량하여 첨가했습니다. 그런 다음 첨가한 불순물을 측정했습니다. 시험값을 기준으로 계산한 회수율 결과는 92-105%였으며, 표 8과 그림 5에 나와 있습니다. 세 가지 분석법 모두에서 다른 불순물에 비해 *m*-자일렌의 회수율이 가장 낮았습니다. 이는 *m*-자일렌 불순물과 *p*-자일렌 용매 간의 분리능이 베이스라인 분리 수준에 미치지 못하기 때문입니다. 나머지 7종의 화합물은 세 가지 분석법에서 우수하고 서로 유사한 회수율을 나타냈습니다. ppm 수준의 불순물도 만족스러운 회수율로 검출되었으며, 이는 8860B GC 시스템이 방향족 용매 중 불순물의 정확한 품질 관리를 위한 신뢰성 높은 플랫폼임을 보여줍니다.

표 8. *p*-자일렌에 첨가한 불순물의 회수율.

화합물	첨가 질량 %	*측정 질량 %			결과 회수율(%)		
		He	N ₂	H ₂	He	N ₂	H ₂
n-C ₉	0.0048	0.0048	0.0046	0.0045	98.9	96.2	92.9
Benzene	0.0048	0.0050	0.0048	0.0049	103.7	100.1	102.4
Toluene	0.0041	0.0042	0.0042	0.0042	103.9	102.9	103.1
Ethylbenzene	0.0233	0.0240	0.0240	0.0239	103.3	103.1	102.8
<i>m</i> -Xylene	0.0288	0.027	0.027	0.027	92.7	93.8	93.9
Cumene	0.0052	0.005	0.005	0.005	99.0	100.6	98.6
<i>o</i> -Xylene	0.0241	0.024	0.024	0.024	100.0	100.8	100.0
<i>p</i> -Diethylbenzene	0.0052	0.005	0.005	0.005	98.1	100.6	98.1

* 측정 질량 %는 각 분석법에서 두 채널의 결과를 평균한 값입니다.

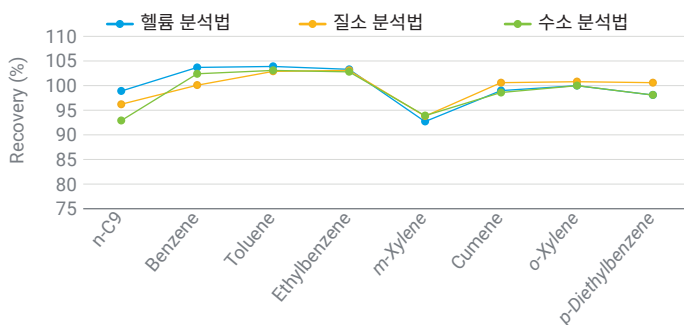


그림 5. *p*-자일렌에 첨가한 불순물의 회수율 그래프.

OpenLab CDS를 사용한 정량 및 보고서 작성

ASTM D7504에서는 각 피크의 ECN에 따라 보정된 응답을 정규화하여 시료의 불순물을 정량합니다. OpenLab CDS 소프트웨어에서는 사전 설정된 분석법을 사용하여 원본 데이터를 처리함으로써 피크 면적 보정, 정규화 및 보고서 생성을 간편하게 수행할 수 있습니다. 데이터 처리 방법의 주요 설정은 다음과 같습니다.

- 각 불순물의 ECN을 사용하여 응답을 보정할 수 있도록 검량 테이블에서 수동 계수 모드를 활성화합니다.

Name	Use in normalization	Mode	Manual factor
Toluene-B	☒	Manual factor	0.919500000
Toluene-F	☒	Manual factor	0.919500000
1,4-dioxane-B	☒	Manual factor	3.077400000
1,4-Dioxane-F	☒	Manual factor	3.077400000

- 검량 유형 설정에서 정규화 기능을 활성화하고, 보정된 면적을 기반으로 정규화를 수행할 수 있도록 **정규화된 농도에 보정 계수 적용**을 선택합니다.

☒ Normalize to

100.00 %

☐ Include ISTD amount

☒ Apply correction factors to normalized concentrations

- 대상 신호의 정규화 보고서를 생성하기 위해 **NormAmount** 템플릿 또는 사용자가 정의한 템플릿을 선택합니다.

Report template

NormAmount.rdl

Report selected signals

FID1A; FID2B

이러한 분석법 설정을 적용하고 해당 분석법을 수집된 데이터에 연결하면 데이터 처리가 완료될 때 정규화 보고서가 생성됩니다. 전면 채널의 벤젠 확인용 표준물질에 대한 정량 보고서를 예로 들어 그림 6에 나타냈습니다.

화합물 및 미지 피크 결과						
RT (min)	유형	명칭	그룹 명칭	Area	Amount	Norm. amount (%)
3.917	VB	n-C6		36.876	36.88	0.03189
8.257	BB	Benzene		127023.695	115528.05	99.90772
12.274	BB	Toluene		11.226	10.32	0.00893
13.202	BB	1,4-Dioxane		0.762	2.34	0.00203
16.515	BB	p-Xylene		6.207	5.75	0.00498
16.796	BB	m-Xylene		6.203	5.75	0.00497
18.114	BB	Cumene		1.975	1.84	0.00159
18.627	BB	o-Xylene		4.565	4.23	0.00366
19.538	BB	n-Propylbenzene		22.803	21.27	0.01840
23.295	BB	n-Butylbenzene		11.288	10.58	0.00915
합계:						99.99
그룹 결과						
명칭	그룹 유형	총면적	Amount	Norm. amount		
비방향족	시간 지정 그룹					
비방향족	시간 지정 그룹(3.5분:16분)	7.734	7.73	0.00669		

그림 6. 벤젠 확인용 표준물질의 정량 보고서(전면 채널).

결론

두 개의 동일한 분석 채널로 구성된 Agilent 8860B 가스 크로마토그래피 시스템을 세 가지 운반 가스를 사용하여 단환 방향족 용매의 불순물 분석에 적용했습니다. 각 분석 채널을 ASTM D7504 분석법에 따라 분리능, 감도, 정량 정밀도 및 회수율 측면에서 평가했으며, 만족스러운 결과를 얻었습니다. 두 채널 간 정량 결과는 서로 일관되었습니다.

- 컬럼 분리능 평가 대상 화합물 쌍은 300ppm *m*-자일렌과 *p*-자일렌 용매에서 H/V가 5:1 이상으로 우수한 분리 성능을 나타냈습니다.
- 각 분석 채널에서 벤젠에 대해 달성한 LOD는 0.0001% 미만으로, ASTM D7504에서 요구하는 0.0002%의 LOD를 충족하는 수준을 넘어섰습니다.
- 확인용 표준물질에 포함된 대부분의 불순물에서 응답 및 질량 농도 정밀도가 1% 미만으로 나타나 D7504의 정밀도 요구 사항을 충족하거나 상회했습니다.
- 첨가한 불순물에서 93-105%의 우수한 회수율을 얻었으며, 이는 8860B GC 시스템을 기반으로 한 정량 정확도가 우수함을 보여줍니다.
- 두 채널 간 모든 대상 불순물의 정량 차이가 재현성 한계(R)보다 작아 채널 간 결과의 일관성이 우수함을 확인했습니다.

우수한 기기 성능과 더불어, Agilent OpenLab CDS 소프트웨어는 ECN 기반 정규화를 지원하므로 정량 및 보고서 생성을 간편하고 신속하게 수행할 수 있습니다.

8860B 듀얼 채널 GC 시스템과 OpenLab CDS 소프트웨어를 함께 사용하면 만족스러운 정밀도로 단환 방향족 용매의 불순물을 정확하고 신뢰성 있게 분석할 수 있습니다. 단일 채널 분석 시스템에 비해 실험실 생산성을 크게 향상할 수 있습니다.

참고 자료

- ASTM D7504-23. Standard Test Method for Trace Impurities in Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography and Effective Carbon Number. *ASTM International*, **2023**.
- Scott, H. Agilent 8850 GC 시스템에서 ASTM D7504를 사용한 단환 방향족 탄화수소 분석. *Agilent Technologies 응용 자료*, 5994-7409KO, **2024**.
- Zhang, Y. Agilent 8860 GC 및 DA Express 소프트웨어를 이용한 단환 방향족 용매를 분석하기 위한 통합 분석법. *Agilent Technologies 응용 자료*, 5994-1586KO, **2022**.

부록

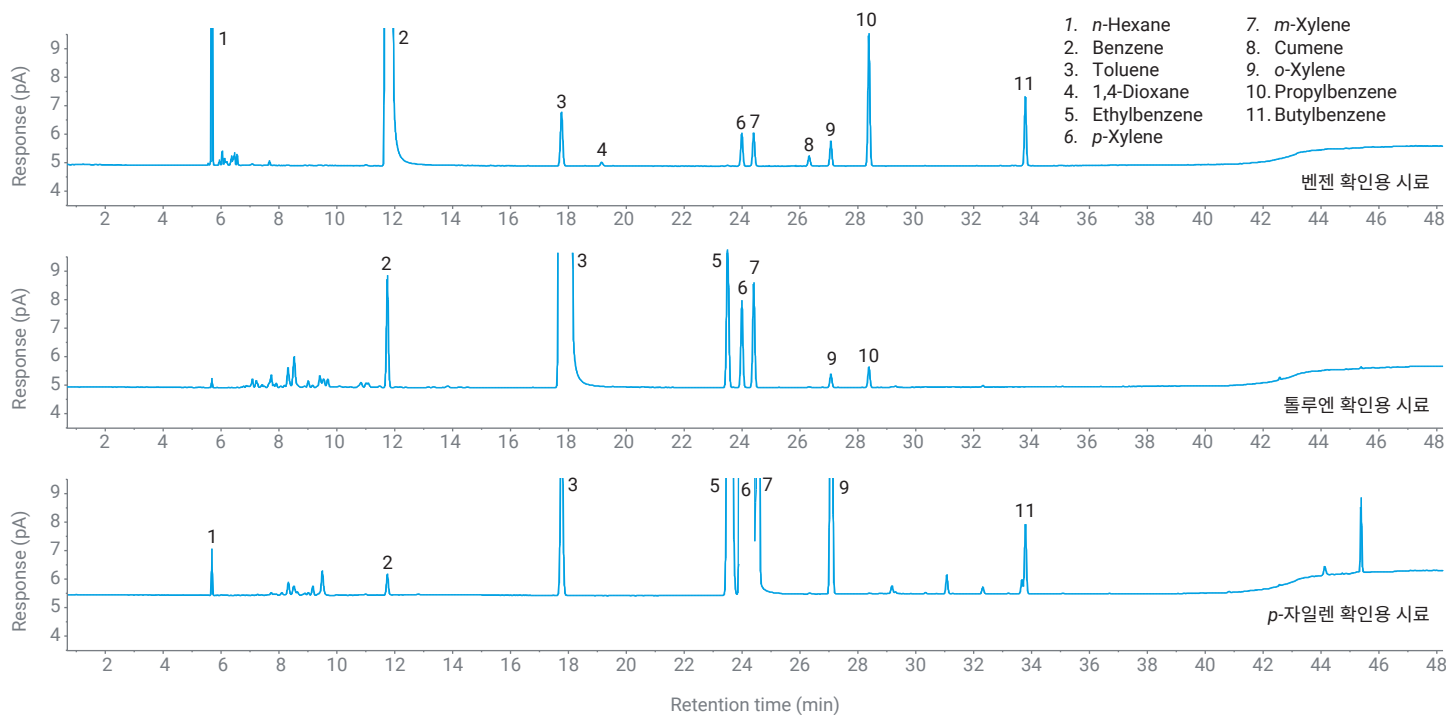


그림 A1. 질소 운반 가스를 사용하여 전면 채널에서 분석한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질.

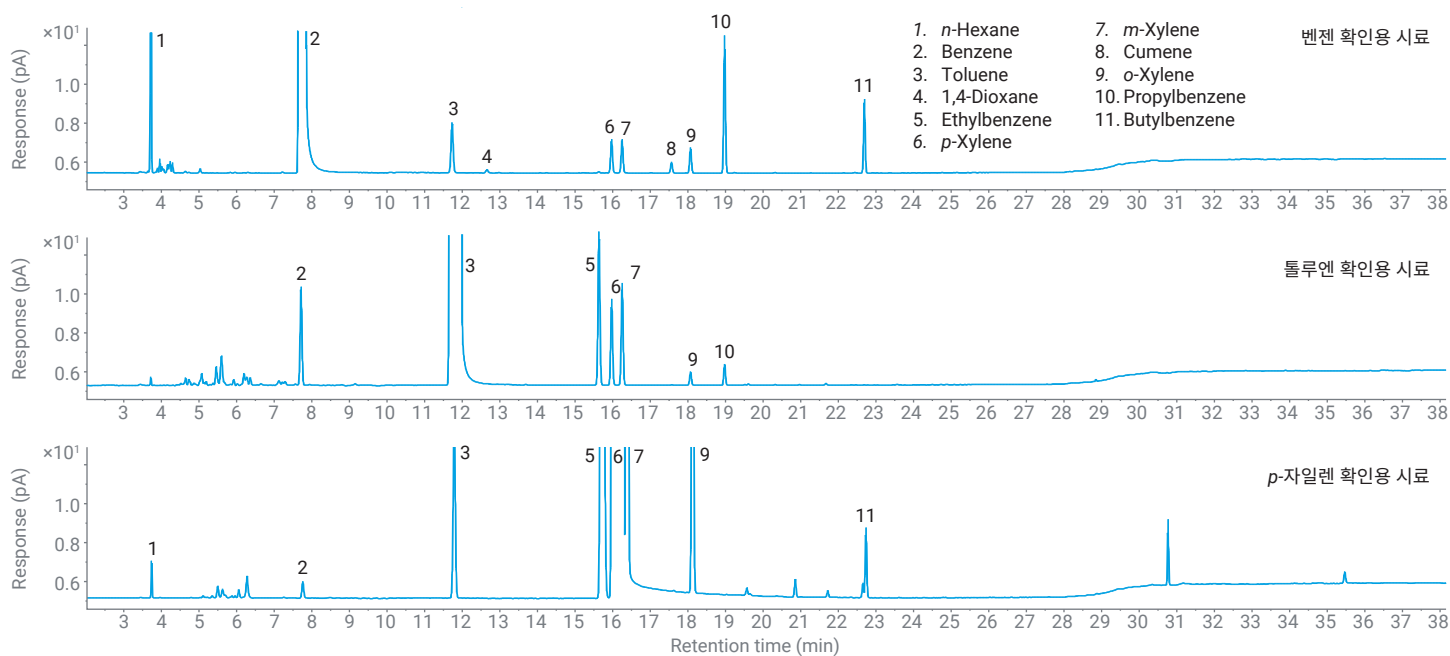


그림 A2. 수소 운반 가스를 사용하여 전면 채널에서 분석한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질.

표 A1. 질소 운반 가스를 사용한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질의 불순물 응답 정밀도.

벤젠 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%		
n-C ₆	0.030945	0.657	33.124	0.683	0.031025	0.599	32.662	0.684	-8E-05	
Benzene	99.913267	0	117,932.271	0.652	99.913796	0	115,654.795	0.699	-0.000529	0.0247
Toluene	0.009157	0.504	10.66	0.89	0.009046	0.414	10.357	0.877	0.000111	0.011
1,4-Dioxane	0.002134	4.828	0.742	5.076	0.002093	3.639	0.716	3.771	4.1E-05	
<i>p</i> -Xylene	0.00518	0.476	5.981	0.95	0.005123	0.741	5.818	1.17	5.7E-05	
<i>m</i> -Xylene	0.005188	0.791	5.991	1.336	0.005129	0.737	5.824	0.858	0.000059	
Cumene	0.001633	0.844	1.874	1.208	0.001639	1.403	1.85	1.441	-6E-06	
<i>o</i> -Xylene	0.0038	0.599	4.387	1.028	0.003772	0.759	4.283	1.111	2.8E-05	
Propylbenzene	0.019166	0.556	21.992	0.95	0.018928	0.48	21.36	0.938	0.000238	
Butylbenzene	0.009529	0.607	10.879	1.006	0.00945	0.724	10.611	1.092	7.9E-05	
톨루엔 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%		
Benzene	0.015697	0.2	18.12	0.419	0.015303	0.16	17.36	0.501	3.94E-04	0.0022
Toluene	99.923097	0	114,391.735	0.471	99.922945	0	112,292.422	0.524	1.52E-04	0.0131
Ethylbenzene	0.026886	0.108	30.357	0.532	0.027108	0.151	30.172	0.556	-0.000222	0.0029
<i>p</i> -Xylene	0.013231	0.164	14.94	0.561	0.013321	0.243	14.827	0.504	-9E-05	0.0029
<i>m</i> -Xylene	0.015919	0.215	17.974	0.562	0.016052	0.197	17.866	0.42	-0.000133	0.0037
<i>o</i> -Xylene	0.002093	1.467	2.364	1.624	0.002121	1.626	2.361	1.884	-2.8E-05	0.002
<i>n</i> -Propylbenzene	0.003077	0.58	3.453	0.697	0.00315	0.858	3.485	1.155	-7.3E-05	0.0028
<i>p</i> -자일렌 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%		
n-C ₆	0.002571	0.879	2.718	0.794	0.002583	0.88	2.856	1.241	-1.20E-05	0.0043
Benzene	0.002684	0.51	3.121	0.74	0.00269	0.937	3.272	1.493	-6.00E-06	0.0013
Toluene	0.033585	0.218	38.62	0.851	0.033417	0.122	40.195	0.751	0.000168	0.0027
Ethylbenzene	0.247285	0.025	282.044	0.774	0.246304	0.031	293.827	0.706	0.000981	0.001
<i>p</i> -Xylene	99.238055	0.002	113,187.456	0.791	99.234597	0	118,381.161	0.718	0.003458	0.0173
<i>m</i> -Xylene	0.376102	0.543	428.981	1.243	0.377082	0.101	449.835	0.642	-0.00098	0.0165
<i>o</i> -Xylene	0.088837	0.075	101.324	0.801	0.088327	0.053	105.368	0.682	0.00051	0.0024
<i>n</i> -Butylbenzene	0.00902	0.3	10.173	0.817	0.008986	0.24	10.6	0.913	3.40E-05	0.0017

표 A2. 수소 운반 가스를 사용한 벤젠, 톨루엔 및 *p*-자일렌 확인용 표준물질의 불순물 응답 정밀도.

벤젠 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%		
n-C ₆	0.02997	0.621	31.931	1.237	0.029843	0.565	30.028	0.628	0.000127	
Benzene	99.904905	0.001	117,028.727	0.736	99.907062	0	110,530	0.359	-0.002157	0.0247
Toluene	0.009356	0.394	10.841	0.639	0.009212	0.395	10.081	0.48	0.000144	0.011
1,4-Dioxane	0.002477	2.937	0.847	2.989	0.002246	3.088	0.734	2.94	0.000231	
<i>p</i> -Xylene	0.005357	0.69	6.156	0.614	0.005266	0.508	5.716	0.653	9.1E-05	
<i>m</i> -Xylene	0.005377	0.617	6.179	0.559	0.005278	0.633	5.728	0.722	9.9E-05	
Cumene	0.001722	1.144	1.967	1.295	0.001695	0.861	1.828	0.963	2.7E-05	
<i>o</i> -Xylene	0.003959	0.629	4.55	0.679	0.00388	0.52	4.211	0.627	7.9E-05	
Propylbenzene	0.019965	0.736	22.799	0.639	0.019564	0.554	21.101	0.668	0.000401	
Butylbenzene	0.00996	0.946	11.317	0.96	0.009792	0.539	10.508	0.652	0.000168	
톨루엔 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%		
Benzene	0.015375	0.74	17.831	1.405	0.015102	0.752	16.678	0.823	2.73E-04	0.0022
Toluene	99.922293	0	114,619.152	0.99	99.9226	0	1.09153	0.481	-3.07E-04	0.0131
Ethylbenzene	0.027282	0.357	31.038	1	0.027268	0.348	29.542	0.644	1.4E-05	0.0029
<i>p</i> -Xylene	0.01345	0.465	15.302	0.961	0.013394	0.336	14.512	0.582	5.6E-05	0.0029
<i>m</i> -Xylene	0.016169	0.341	18.395	1.026	0.016219	0.546	17.571	0.798	-5E-05	0.0037
<i>o</i> -Xylene	0.002212	2.805	2.516	3.015	0.002186	2.964	2.368	2.833	0.000026	0.002
<i>n</i> -Propylbenzene	0.003219	1.264	3.639	1.115	0.003231	3.479	3.401	1.215	-1.2E-05	0.0028
<i>p</i> -자일렌 확인용 표준물질										
불순물	전면 채널				후면 채널				두 채널 간 차이	재현성 한계(R)
	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%	질량%	질량% RSD	면적	면적 RSD%		
n-C ₆	0.002232	1.022	2.459	1.129	0.002407	0.489	2.398	1.076	-1.75E-04	0.0043
Benzene	0.002439	0.47	2.954	1.033	0.002565	0.538	2.81	1.195	-1.26E-04	0.0013
Toluene	0.032358	0.218	38.763	0.869	0.032849	0.16	35.597	0.972	-0.000491	0.0027
Ethylbenzene	0.248691	0.016	295.476	0.928	0.247325	0.071	265.823	1.039	0.001366	0.001
<i>p</i> -Xylene	99.225286	0.001	117,891.859	0.933	99.215055	0.006	1.06636	1.088	0.010231	0.0173
<i>m</i> -Xylene	0.378024	0.197	449.142	1.032	0.390048	1.702	419.274	2.615	-0.012024	0.0165
<i>o</i> -Xylene	0.090252	0.075	107.23	1.04	0.08917	0.063	95.839	1.04	0.001082	0.0024
<i>n</i> -Butylbenzene	0.009438	0.153	11.087	0.982	0.009155	0.268	9.73	0.915	2.83E-04	0.0017

www.agilent.com

DE-015090

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2026
2026년 7월 3일, 한국에서 인쇄
5994-9316KO

한국에지먼트테크놀로지스주
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