

# Agilent 8890 GC 시스템에서 백플러시를 위한 PSD 이용

## 저자

Brian Fitz  
Agilent Technologies, Inc.  
Wilmington, DE, USA.

## 개요

불꽃 이온화 검출기 및 불꽃 광도 검출기와 Agilent Capillary Flow Technology Deans switch가 장착된 Agilent 8890 시리즈 GC를 사용하여 중질 탄화수소 증류액인 증유를 분석하였습니다. 일반적으로 증유에는 상당한 양의 황 포함 화합물과 C<sub>10</sub>~C<sub>70</sub>까지의 탄화수소가 함유되어 있습니다. 과도한 컬럼 베이크아웃 없이 교차 오염을 예방하려면 백플러시를 사용해야 합니다. 단일 크로마토그래피 분석법에서 기체역학 스위칭 기기 (PSD)라고 불리는 전자식 기체역학 제어(EPC) 모듈을 사용하여 Deans switch와 백플러시를 수행하였습니다.

## 서론

비점이 높은 화합물이 함유된 복합 시료를 분석할 때 재현성 있는 결과를 얻기 위해서는 가스 크로마토그래피에서 백플러시를 반드시 사용해야 합니다. 백플러시의 장점은 광범위하게 보고되고 있습니다<sup>1-3</sup>. 백플러시는 Agilent Capillary Flow Technology(CFT) 장치<sup>4</sup>와 같은 사용 편리성 개선으로 인기가 높아지고 있습니다. 최근에 출시된 Agilent Intuvo 9000 GC 시스템은 표준 옵션<sup>5,6</sup>으로 사용이 편리한 백플러시 기능을 제공합니다.

Intuvo 9000 GC 시스템 출시와 함께 PSD라고 불리는 새롭게 디자인된 EPC 모듈(8890 GC에서 사용 가능)이 공개되었습니다. PSD는 기체역학 제어 채널이 2개입니다. 기본 채널은 전방 압력 제어 채널입니다. 일반적으로 AUX EPC 또는 PCM과 비슷하게 백플러시 또는 CFT 장치에 압력을 공급하는 데 사용됩니다. PSD(퍼지 유속으로 불리는)의 두 번째 채널은 첫 번째 채널용으로 제작된 블리딩 저항체입니다. 퍼지 유속은 사용자 제어 설정값으로 3~30mL/분 범위이며, 기본 설정값은 3mL/분입니다.

퍼지 유속에는 두 가지 주요 기능이 있습니다. 첫째, PSD에서 제공하는 용적 흐름이 낮으면 기체역학 제어를 더 개선합니다. 제작된 블리딩을 공급하려면

기본 채널에서 최소한의 공급 압력을 제공해야 합니다. 필요한 기본 채널 압력을 통해 EPC 비례 밸브가 안정적인 상태에서 작동하도록 합니다. 예를 들어, midcolumn 백플러시 구성에서 midpoint 압력 소스는 전체 유속 중 극히 일부의 유속(mL/분)을 두 번째 컬럼으로 공급합니다. 이러한 퍼지 유속이 없다면 밸브는 낮은 공급 압력을 제어해야 하기 때문에 유속을 정확하게 제어할 수 없을 것입니다. 이전 기체역학 구성에서는 이 문제를 해결하기 위해 압력 라인을 커트하고 티 및 저항체를 설치하는 방식으로 블리딩 저항체를 수동으로 구성해야 했습니다. PSD에 제작된 퍼지 유속에는 블리딩 저항체가 내장되어 있습니다.

퍼지 유속의 두 번째 기능은 입력 압력이 다양해도 유속을 일정하게 유지할 수 있기 때문에 운반 가스를 절약하는 데 도움이 된다는 것입니다. 예를 들어 일반적인 백플러시 시스템에서는 250 $\mu$ m 용융 실리카 튜빙 1m와 같이 고정 저항체를 사용합니다. 압력이 높으면(즉, 백플러시 동안) 고정 저항체에 수백 mL/분의 버려지는 유속이 나타날 수 있습니다. PSD의 경우에는 압력이 높아도 사용자가 정의한 설정값(3mL/분)을 유지합니다.

## 실험

그림 1은 사용한 8890 GC 시스템의 구조도입니다. 20.1~20.4분 사이에 커트되도록 Deans switch를 구성하였습니다. FPD Plus를 사용하여 검출되도록 컬럼 1과 컬럼 2사이에서 4,6-dimethyldibenzothiophene을 커트합니다. 멀티모드 주입구(MMI)를 사용하였습니다. 모든 분석은 일정 유속 모드에서 운반 가스로 헬륨을 사용했습니다. 사용한 추가 기기 파라미터는 표 1을 참조하십시오. 표 2는 백플러시 설정을 보여줍니다. 모의 증류 분리를 통해 증류에서 탄소 사슬 분포를 분석하였습니다. Agilent J&W DB-HT Sim Dis 컬럼(5m  $\times$  530 $\mu$ m, 0.15 $\mu$ m)을 사용하였습니다. 이 실험에서는 Deans switch 기기를 사용하지 않았습니다. 표 3은 모의 증류 분석법에 사용된 파라미터를 보여줍니다. 표 4는 이 실험에 사용된 관련 소모품을 나타냅니다.

### 시료

분석한 증질 원유는 증류의 NBS 1622c - 2% 황입니다. 톨루엔에서 1:40의 비율로 희석한 다음에 1 $\mu$ L splitless 상태로 주입하였습니다. polyethylene 표준 시료(Polywax 500)를 톨루엔에서 0.1%로 희석해 1 $\mu$ L splitless 상태로 주입하였습니다.

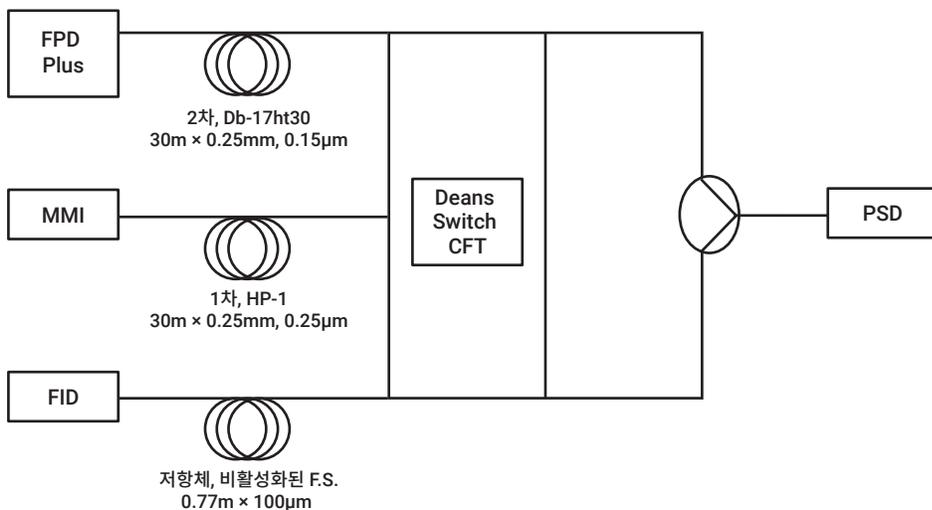


그림 1. PSD가 포함된 Deans switch로 구성된 8890 GC 시스템의 구조도

표 1. 기기 파라미터

파라미터	값
가스 크로마토그래피	8890 시리즈 GC
자동 시료 주입기	Agilent 7693A 자동 시료 주입기(1 $\mu$ L 주입)
주입구 유형	MMI
MMI 프로그램	100°C(0.02분), 900°C/분으로 450°C까지
오븐 프로그램	50°C(1분), 10°C/분으로 350°C까지(1.5분)
컬럼 1	Agilent J&W DB-1ms UI, 30m $\times$ 250 $\mu$ m, 0.25 $\mu$ m, 2mL/분(헬륨)
컬럼 2	Agilent J&W DB-17ht, 30m $\times$ 250 $\mu$ m, 0.15 $\mu$ m, 3mL/분(헬륨)
Restrictor	0.77m $\times$ 100 $\mu$ m 비활성 용융 실리카, 3mL/분(헬륨) (컬럼 2를 사용하여 제어됨)
보조 압력 소스	기체역학 스위칭 기기(PSD)
PSD 퍼지 유속	3mL/분(기본값)
FPD+	황 필터(394nm) 이송 라인: 350°C 방출 블록: 150°C 공기: 60mL/분 수소: 60mL/분 질소: 60mL/분
Deans switch 범위	20.1~20.4분

표 2. 백플러시 파라미터

파라미터	값
오븐(분석 후)	360°C(5분)
주입 온도	450°C
주입구 퍼지 유속	100mL/분
PSD	70psi(4.5mL/분 컬럼 2/3)
주입구	2psi(4.5mL/분 컬럼 1)

표 3. 모의 증류 파라미터

파라미터	값
컬럼	Agilent J&W DB-HT Sim Dis, 5m $\times$ 530 $\mu$ m, 0.15 $\mu$ m
운반 유속	5mL/분 헬륨(일정 유속)
주입구(MMI)	100°C(0.02분), 900°C/분으로 450°C까지
오븐 프로그램	40°C(유지하지 않음), 10°C/분 ~ 430°C(5분)
FID	450°C 공기: 450mL/분 수소: 40mL/분 질소: 30mL/분

표 4. 사용한 소모품

파라미터	값
시린지	Blue Line, 5 $\mu$ L, tapered(p/n G4513-80206)
라이너	Ultra Inert, split, glass wool(p/n 5190-2295)
패들	유연한 금속 패들, UltraMetal Plus, 0.4mm id(p/n G3188-27501)
컬럼 1	J&W DB-1ms UI(p/n 122-0132UI)
컬럼 2	J&W DB-17ht(p/n 122-1831)
소프트웨어	Agilent OpenLab 2.3

## 결과 및 토의

그림 2는 SIMDIST 파라미터를 통해 수집한 NBS 1622c RFO 및 Polywax 500 검량 표준물질의 오버레이를 보여줍니다. RFO의 탄소 사슬 분포가 C<sub>70</sub>에 가까워지면서 Polywax 분포 끝에서 낮아지는 것처럼 보입니다. 여기서 비점은 647°C입니다. 표준 캐필러리 컬럼을 사용하는 일반적인 크로마토그래피 설정으로 이 시료를 분석하는 경우 교차 오염이 심하게 중질 탄화수소 골격의 상당량이 용리되지 않을 수 있습니다. 분석을 시작하기 전에 시료의 비점 전체가 알려져 있지 않는 경우가 많지만, 이 경우에는 백플러시가 필요한 것으로 나타났습니다.

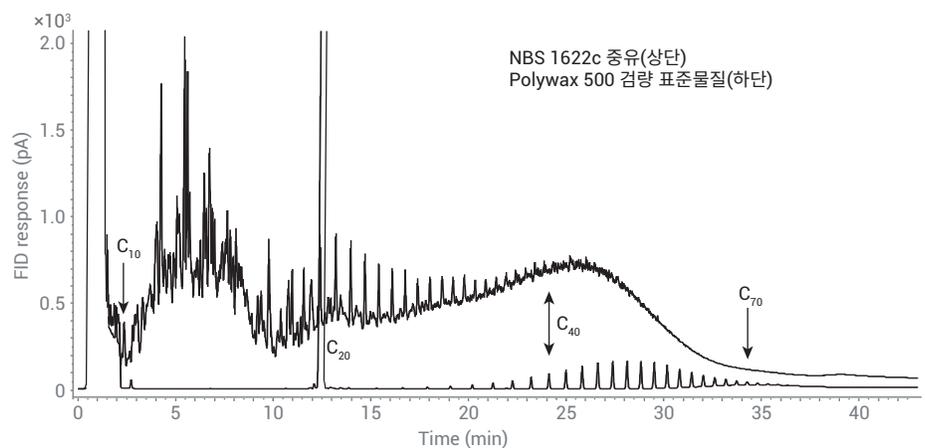


그림 2. Polywax 500 검량 표준물질과 NBS 1622c의 오버레이 크로마토그램 NBS RFO에는 C<sub>10</sub>~C<sub>70</sub>의 화합물이 포함되어 있습니다.

그림 3A는 Deans switch 구성으로 J&W DB-1ms UI 컬럼에서 분리하고 FID로 검출한 NBS 1622c RFO를 3번 반복 주입한 오버레이를 보여줍니다. 이러한 주입에서는 백플러시를 사용하지 않았습니다. J&W DB-1ms UI 및 J&W DB-17ht 컬럼 모두의 상한 작동 범위 근처에서 최종 온도가 350°C일 때 분리가 끝났습니다. 용리된 최종 피크는 C<sub>36</sub>이었습니다. 각 후속 주입에서 크로마토그램의 끝으로 항알수룩 베이스라인이 증가하는데, 이는 이전 주입에서 시료가 완전히 용리되지 않아 교차 오염이 발생하고 있다는 의미입니다. 그림 3A의 크로마토그램을 그림 2의 크로마토그램과 비교하면 시료의 상당량이 컬럼(C<sub>36</sub>~C<sub>70</sub> 부분)에 남아 있음을 명확하게 알 수 있습니다.

FPD Plus를 사용하여 검출하기 위해 두 번째 컬럼으로 그림 3A에 표시된 20.1~20.4분 사이의 영역을 커트하였습니다. 그림 3B는 2차 컬럼(J&W DB-17ht)에서 분리되어 FPD Plus로 검출된 (A)의 커트 영역을 보여줍니다. 가장 높은 피크는 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT)이고 양쪽에 식별되지 않은 더 작은 피크가 하나씩 나타납니다. 머무름 시간이 크게 이동하고, 면적 정밀도가 매우 낮습니다. 3A의 베이스라인 증가를 통해 확인할 수 있는 것처럼, 분석 사이의 교차 오염 양이 많은 경우에 나타나는 일반적인 부작용입니다. 그림 3C는 RFO를 3회 주입한 후 주입이 없는 바탕을 보여줍니다. 20.1~20.4분에 여전히 heart-cut가 이루어지고, 4,6-DMDBT의 작은 피크가 FPD Plus 채널에 나타납니다. 크로마토그램의 끝에서 베이스라인이 증가하는 것으로 확인할 수 있는 것처럼 FID 채널에 대한 교차 오염이 여전히 상당합니다.

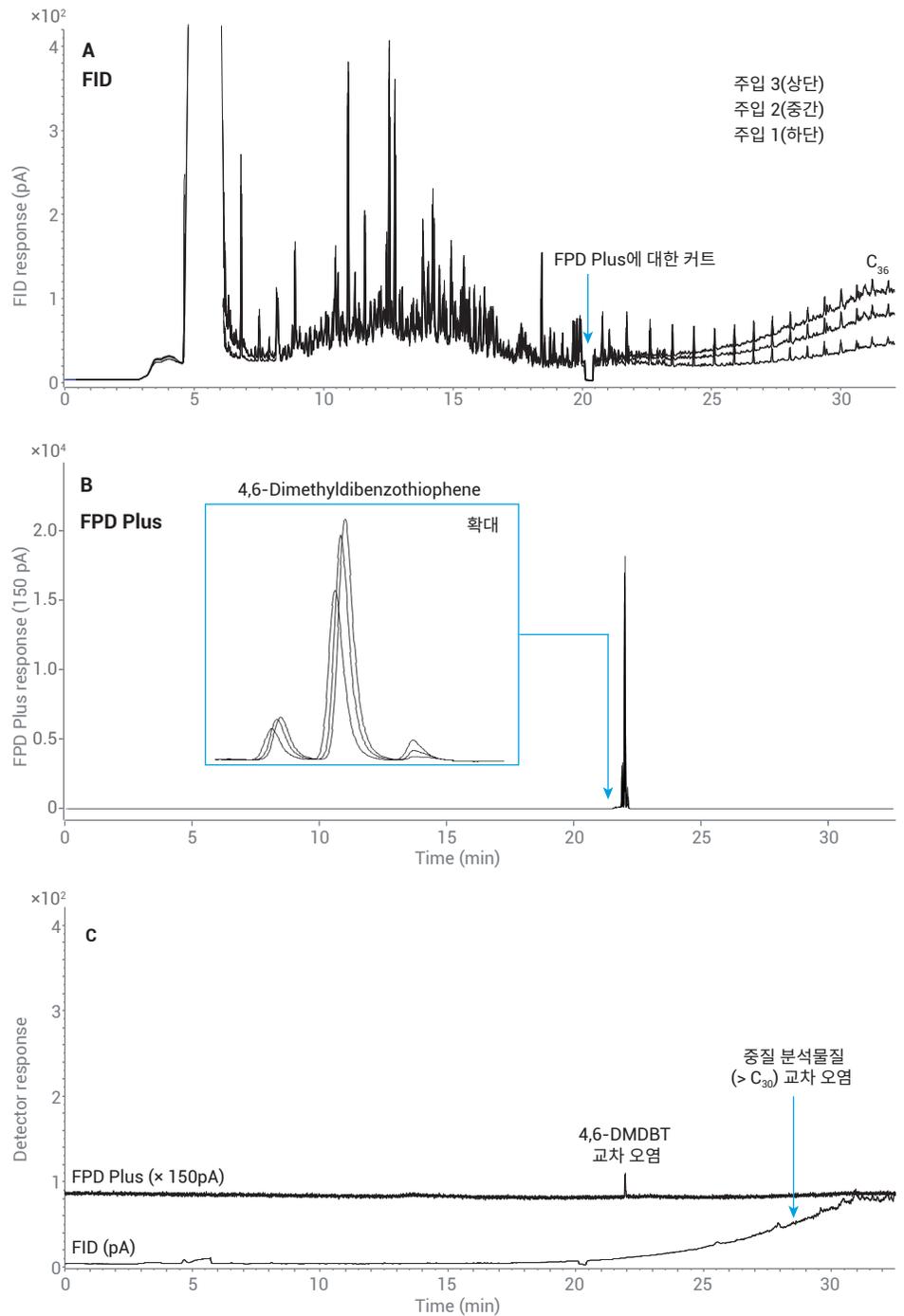


그림 3. A) NBS 1622c RFO 3회 주입 후 오버레이(20.1~20.4분에 좁은 heart-cut, 백플러시 없음) B) FPD Plus를 사용하여 검출한 4,6-DMDBT의 (A)에서 3회 커트 오버레이 C) (A)의 3회 주입 후 주입이 없는 바탕 분석

그림 4A는 백플러시를 제외하고 그림 3과 동일한 실험 파라미터를 사용해 NBS 1622c RFO를 세 번 반복 주입한 오버레이를 보여줍니다. 백플러시 파라미터는 표 2를 참조하십시오. 백플러시 동안 PSD는 70psi로 고정되고 백플러시 컬럼은 1mL/분, 유속은 4.5mL/분(주입구 방향)입니다. 퍼지 유속은 3mL/분로 고정됩니다. 1m x 250µm의 고정된 저항체를 사용하면 70psi의 백플러시 동안 거의 500mL/분의 유속이 나옵니다. PSD를 사용하면 가스 흐름을 상당히 절약할 수 있습니다.

분리가 끝날 때(그림 4A의 25~30분) 재현성이 매우 높습니다. 그림 3A의 비백플러시 크로마토그램에서 확인할 수 있는 것처럼 베이스라인이 증가하지 않습니다. 그림 4B는 그림 4A의 20.1~20.4분에서 커트 영역을 보여줍니다. 머무름 시간 및 면적 정밀도가 크게 개선되었습니다. 그림 4C는 백플러시를 사용하여 RFO를 3회 주입한 후 주입이 없는 바탕을 보여줍니다. FID 채널에서 증류 분석물질의 눈에 띄는 교차 오염이 없습니다. 이는 백플러시의 효과를 잘 보여줍니다.

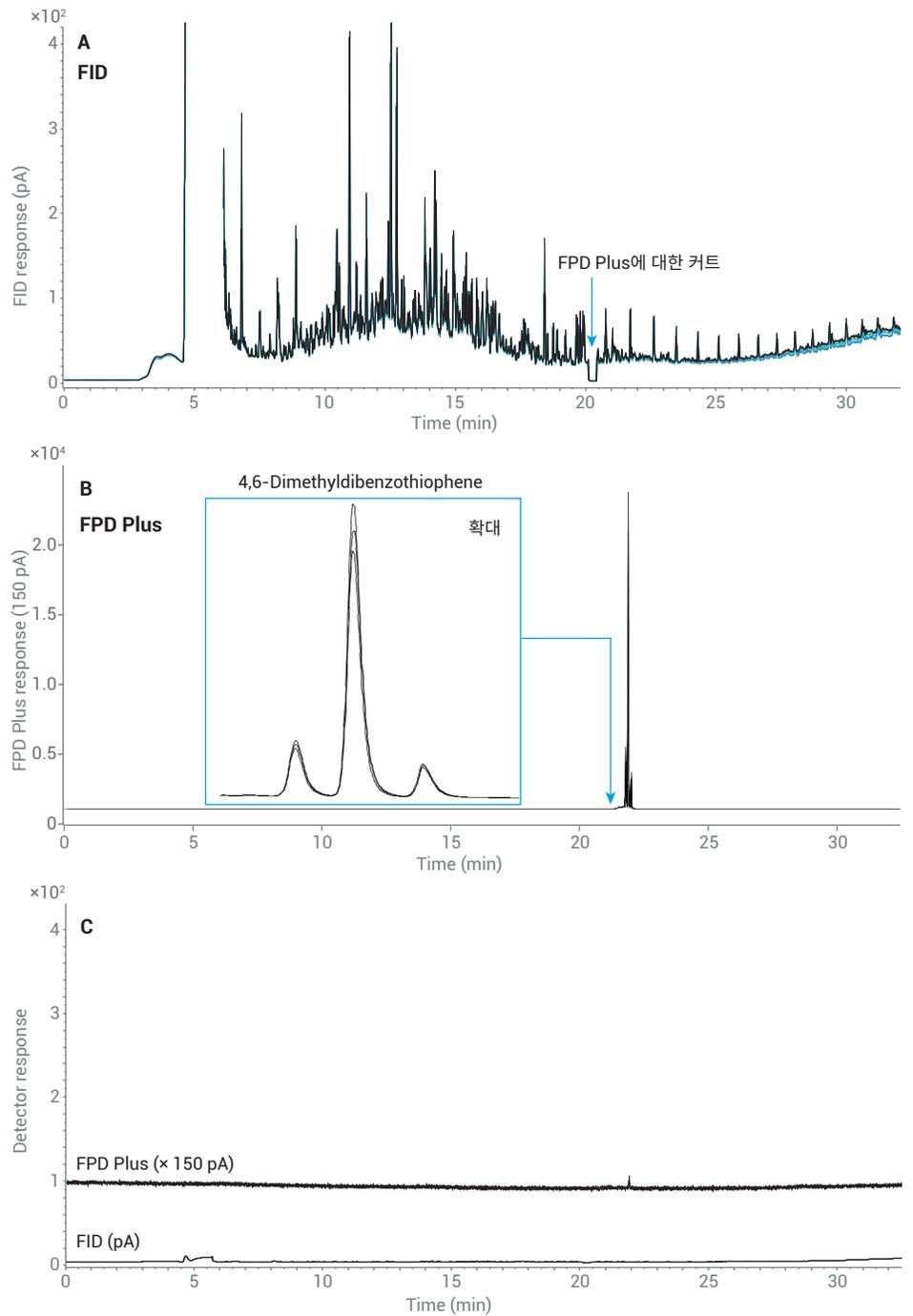


그림 4. A) NBS 1622c RFO 3회 주입 후 오버레이(20.1~20.4분에 좁은 heart-cut, 백플러시 있음) B) FPD Plus를 사용하여 검출한 4,6-DMDBT의 (A)에서 3회 커트 오버레이 C) (A)에서 NBS 1622c RFO 3회 주입 후 주입이 없는 바탕 분석

## 결론

백플러시가 장착된 FID 및 FPD Plus용 Deans switch와 함께 8890 GC 시스템을 사용하면 중질 탄화수소 증류액(C<sub>10</sub>~C<sub>70</sub>)의 탄소 사슬 분포를 가지는 RFO 시료에 대한 분석을 재현할 수 있다는 점이 확인되었습니다. PSD에는 백플러시 기능이 있어 고정된 퍼지 유속으로 운반 가스 소모량을 유의미하게 줄일 수 있습니다. 백플러시를 사용하면 고온 베이크아웃을 연장할 필요가 없기 때문에 컬럼 수명을 연장할 수 있습니다. 분석 사이의 시간이 짧아지기 때문에 시료 처리량 향상에 도움이 됩니다.

## 참고 문헌

1. Tranchida, P. Q.; *et al.* Heart-cutting multidimensional gas chromatography: A review of recent evolution, applications, and future prospects. *A. Chem. Acta* **2012**, *716*, 66–75.
2. Seeley, J. V. Recent advances in flow-controlled multidimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1255*, 24-37.
3. Meng, C-K. Improving productivity and extending column life with backflush, *Agilent Technologies Application Brief*, publication number 5989-6018EN, **2006**.
4. Agilent CFT Backflush Brochure, publication number 5989-9804EN, **2013**.
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-9393EN, **2018**.
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-9238, **2018**.
7. ASTM Standard D6352 -15, 2015, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 °F to 700 °F by Gas Chromatography, *ASTM International*, West Conshohocken, PA. DOI 10.1520/D6352-15.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018  
2018년 12월 14일, 한국에서 인쇄  
5994-0550KO

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