

# 캐필러리 컬럼과 Agilent 8890 GC를 이용한 ASTM D3606에 따른 휘발유의 벤젠 및 톨루엔 측정

## 저자

Ian Eisele  
Agilent Technologies, Inc.

## 개요

ASTM D3606에 따라, Agilent 8890 GC를 이용해 휘발유 완제품의 벤젠과 톨루엔의 농도를 측정했습니다. 본 연구는 캐필러리 컬럼과 모니터 채널이 있는 중간 컬럼 백플러시를 사용하여 백플러시의 설정을 용이하게 했습니다. 또한, 이 응용 자료는 대체 운반 가스로서 수소의 사용 방법을 소개합니다.

## 서론

휘발유의 벤젠과 톨루엔에 대한 농도 측정은 규제 준수와 혼합 공정을 위해 필요합니다. 2007년 미국 환경보호국(EPA)은 이동오염원(mobile source)으로부터 벤젠의 배출을 줄이기 위한 규제를 발표했으며, 이는 승용차에 대한 규제도 포함됩니다. “이동오염원의 유해대기오염물질 제어” 최종 규제가 2011년부터 시행되면서, 휘발유의 벤젠에 대한 연간 정제 평균이 부피 기준, 0.62%로 제한되었습니다.<sup>1</sup>

본 응용 자료는 ASTM D3606-17, 가스 크로마토그래피를 이용한 스파크 점화 연료의 벤젠 및 톨루엔 측정을 위한 표준 시험 방법, 절차 A에 따릅니다.<sup>2</sup> 이 분석법은 절차 B에서 사용하는 충전 컬럼 대신에 캐필러리 컬럼을 사용합니다. 캐필러리 컬럼의 사용은 에탄올, 부탄올과 같은 함산소성분에서의 벤젠 분리를 개선합니다. 또한, 캐필러리 컬럼에 기반한 분석법은 충전 컬럼 분석법에 비해 낮은 유속의 운반 가스를 사용합니다. D3606 절차 B는 최대 44mL/분의 운반 가스 유속을 권장하므로, 캐필러리 컬럼 기반 분석법으로 전환하면 가스 소모량을 즉시 줄일 수 있습니다.

8890 GC에는 중간 컬럼 백플러시를 지원하는 혼합상 컬럼 세트와 두 개의 불꽃 이온화 검출기(FID)를 장착하였습니다. 일반적으로 백플러시는 분석 전반에서 용리 순서를 유지하는 동일한 분석 컬럼의 두 세그먼트를 사용하여 수행합니다. 원치 않는

화합물이 분석 컬럼으로 도입되기 전에 프리 컬럼으로 백플러시할 수 있어, 컬럼 수명을 개선하고 주기 시간을 단축할 수 있습니다. 이 분석에서 비극성인 프리 컬럼에서 톨루엔 이후에 용리되는 화합물은 극성인 분석 컬럼에서의 관심 피크를 간섭하게 됩니다. 본 응용 자료에서는 이러한 간섭을 방지하기 위해, 복잡한 휘발유 매트릭스에서 관심 피크를 분리하기 위한 백플러시의 사용이 필수입니다.

## 실험

### 기기

그림 1은 이 구성의 도식입니다. 30m, HP-1ms Ultra Inert 프리 컬럼은 탄화수소의 초기 분리에 사용하며 60m, DB-WAXetr 분석 컬럼은 방향족 및 지방족 화합물의 분리에 사용합니다. 이 두 컬럼 사이에는 백플러시를 수행하기 위한 기체역학 전환 장치(PSD)의 퍼지 가스를 이용하는 purged two-way splitter가 있습니다. Two-way splitter의 다른 배출구는 모니터 채널로서 두 번째 FID에 연결됩니다.

모니터 채널을 포함하면 백플러시에서 추측성 작업을 할 수 있습니다. 이 모니터 채널(컬럼 3)은 매우 짧은 비활성 용융 실리카 세그먼트로 구성됩니다. 이 세그먼트의 길이와 내경은 분석 컬럼(컬럼 2)의 유속과 일치하도록 설계되었습니다. 컬럼 2와 3의 유속은 동일하므로, 컬럼 1의 용리액은 분석 컬럼과 모니터 채널에 균등하게 분할됩니다. 화합물은 짧은 용융 실리카 세그먼트에서 두 번째 FID로 빠르게 용리됩니다. 이는 매우 짧은 시간 지연으로 프리 컬럼에서 용리되는 화합물을 모니터링할 수 있어 백플러시 시간의 결정을 간단하게 합니다. 또한, PSD를 사용하면 내장된 퍼지 유속으로 백플러시 구성을 보다 쉽게 구현할 수 있습니다.<sup>3</sup>

### 화학 및 표준물질

검량 표준물질 7개 레벨을 AccuStandard로부터 구입했습니다. 벤젠과 톨루엔의 농도 범위는 각각 부피로 0.06~5%와 0.5~20%였습니다. 내부 표준물질은 methyl isobutyl ketone(MIBK), 부피로 4%였습니다. 벤젠의 신호 대 잡음비(S/N) 측정에는 가장 낮은 농도 레벨을 사용했습니다.

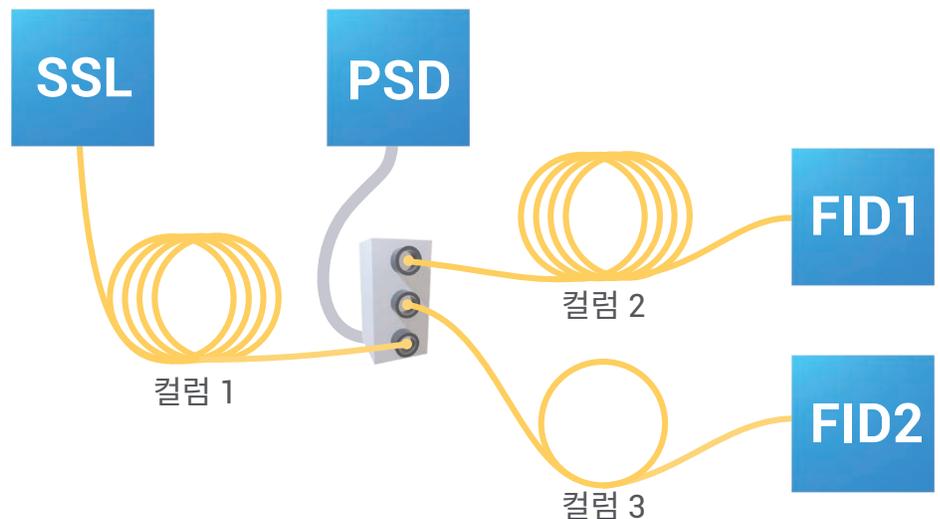


그림 1. D3606 용으로 구성된 Agilent 8890 GC의 도식도. 컬럼 1은 30m HP-1ms Ultra Inert, 컬럼 2는 60m DB-WAXetr이며 컬럼 3은 짧은 비활성 용융 실리카 섹션입니다.

순수한 용매를 사용하여 백플러시 타이밍과 분리 혼합물(순도 >99.99%, Sigma-Aldrich)을 제조했습니다. 이 혼합물은 isooctane의 부피로 벤젠 1%, 톨루엔 20%, MIBK 4%, 에탄올 20%로 구성됩니다. 일반 무연 휘발유는 지역 주유소에서 구입했습니다. 휘발유 시료는 MIBK 1mL를 첨가하고 휘발유 시료를 25mL 메스 플라스크의 표시선까지 채워 제조했습니다.

## 결과 및 토의

### 분석법 변환

ASTM D3606-17은 운반 가스로 헬륨을 사용하기 위한 파라미터만 포함하고 있지만, 운반 가스를 헬륨 대신 수소로 사용하면 가스 공급 비용을 빠르고 쉽게 절약할 수 있습니다. 해당 응용은 대체 운반 가스로서 수소를 사용하는데 최적의 응용이며, 8890 GC는 운반 가스로서 수소를 이용한 작동에서의 위험을 줄이기 위한 여러 가지 안전 기능을 포함합니다.

Agilent GC 소프트웨어는 분석법 변환기와 같은 유용한 도구를 포함합니다. 분석법 변환은 컬럼 규격, 배출구 압력, 분석 속도 또는 운반 가스 유형이 변경될 때 기존의 용리 순서를 유지하는 데 도움이 됩니다. 이 도구를 사용한 단일 컬럼 분석법의 변환은 비교적 간단하지만, 직렬로 연결된 컬럼 두 개의 경우는 분석법 변환에 몇 가지 추가 단계가 필요합니다. 다중 컬럼 구성에서의 성공적인 분석법 변환은 검출기에서 주입구로의 역방향 작업이 가장 용이합니다. 이 분석법은 먼저 분석 컬럼을 변환하고, 그 결과로 헤드 압력이 변환되며 그 과정에서 프리 컬럼의 배출구 압력으로 사용될 수 있습니다. 이 분석법 변환의 목적은 동일한 용리 순서와 유사한 머무름 시간을 유지하는 것으로, 분석법 변환기는 변환 옵션 대신

속도 계인을 1.0으로 설정했습니다. 이것은 변환 소프트웨어가 변환된 분석법에 대한 원래 분석법의 정체 및 보이드 시간을 유지하게 합니다. 그림 2는 분석 컬럼의 운반 가스를 헬륨에서 수소로 사용하는 분석법

변환 설정을 보여줍니다. 표 1은 수소 운반 가스로 최종 변환된 컬럼 유속입니다. 이 파라미터를 실행하여 관심 피크에 대한 머무름 시간이 매우 유사한 크로마토그램을 생성했습니다(그림 3).

Method Translator

Last file imported: [Icons]

Speed gain: 1.0000

Translate

Best Efficiency

Original Method Parameters		Calculated Method Parameters	
Gas: He		Gas: H2	
Length (m)	60 m	60 m	60 m
Inner Diameter (µm)	320 µm	320 µm	320 µm
Film Thickness (µm)	1.00 µm	1.00 µm	1.00 µm
Phase Ratio	79.251	79.251	79.251
Inlet Pressure (gauge)	22.375 psi	9.7535 psi	9.7535 psi
Outlet Flow (mL/min)	2.7 mL/min	1.9618 mL/min	1.9618 mL/min
Average Velocity (cm/s)	35.362 cm/sec	35.362 cm/sec	35.362 cm/sec
Outlet Pressure (abs)	14.696 psi	14.696 psi	14.696 psi
Hold up Time	2.8279 min	2.8279 min	2.8279 min
Outlet Velocity (cm/s)	65.336 cm/sec	47.472 cm/sec	47.472 cm/sec

#	Ramp Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
Init		75	8
1	5	85	3
2	40	140	0.4

Total Run Time: 14.78 min

Pressure Units: psi

Original Column Capacity: 14.02

Translated Column Capacity: 14.02

Apply To Method Done Help

그림 2. 운반 가스를 헬륨에서 수소로 바꾸기 위한 Agilent DB-WAXetr 분석 컬럼에 대한 분석법 변환

표 1. 헬륨 및 수소 운반 가스의 분석법 파라미터.

ALS		
시린지 부피	5µL	
주입 부피	0.5µL	
세척 용매	Carbon disulfide	
주입구(SSL)		
모드	분할	
히터	켜짐, 250°C	
분할비	100:1	
셉텀 퍼지	3mL/분	
라이너	p/n 5190-6168	
컬럼		
컬럼 1	Agilent HP-1ms Ultra Inert, 30m × 250µm, 0.5µm (p/n 19091S-633UI)	
컬럼 2	Agilent DB-WAXetr, 60m × 320µm, 1.0µm(p/n 123-7364)	
컬럼 3	비활성 용융 실리카, 0.57m × 100µm	
CFT 장치	기체역학 전환 장치를 갖춘 2-way splitter	
컬럼 유속	헬륨 운반 가스(mL/분)	수소 운반 가스(mL/분)
컬럼 1	2	1.25
컬럼 2	2.7	1.96
컬럼 3	2.7	1.96

오븐	
그레디언트	75°C, 8분간 유지 5°C/분으로 85°C까지 3분간 유지 40°C/분으로 140°C까지 0.4분간 유지
컬럼 2 검출기(FID)	
히터	250°C
공기	400mL/분
H <sub>2</sub>	40mL/분(컬럼 + 연료 = H <sub>2</sub> 분석법인 경우 상수)
보충 가스	N <sub>2</sub> 25mL/분
컬럼 3 검출기(FID)	
히터	250°C
공기	400mL/분
H <sub>2</sub>	40mL/분(컬럼 + 연료 = H <sub>2</sub> 분석법인 경우 상수)
보충 가스	N <sub>2</sub> 25mL/분

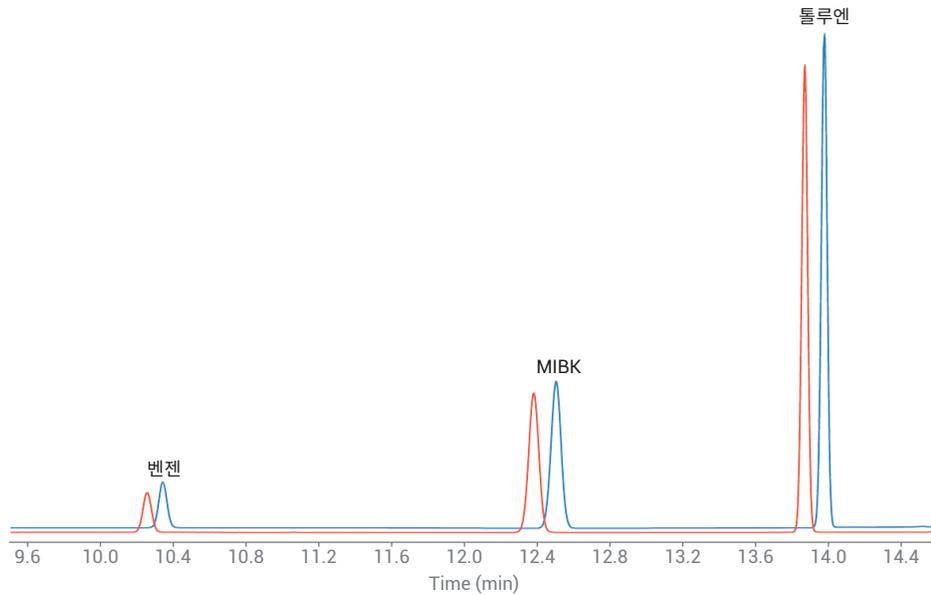


그림 3. 헬륨 운반 가스(파란색)와 수소 운반 가스(빨간색)로 실행한 백플러시 타이밍 표준물질의 오버레이 크로마토그램

### 백플러시

초기 백플러시 시간은 모니터 채널의 신호로 결정했습니다. 백플러시 타이밍과 분리 혼합물을 주입하고, 톨루엔 피크가 베이스라인으로 돌아온 시간을 기록했습니다. 이 시간은 백플러시 시간을 최적화하기 위한 시작점으로 사용되었습니다. 톨루엔의 감응이 감소하기 시작할 때까지 백플러시 시간을 0.02분씩 연속적으로 줄여 일련의 주입을 수행했습니다. 톨루엔 감응이 감소하기 직전 주입에서의 백플러시 타이밍을 분석법 백플러시 시간으로 사용했습니다. 그림 4는 휘발유 시료 주입에서 백플러시 실행/미실행에 대한 비교입니다. 백플러시가 없는 경우, 관심 피크에 대한 여러 피크의 간섭을 확인할 수 있습니다. 톨루엔 이후에 용리되는 피크는 관심 피크가 아니므로 이를 백플러시하면 실행 시간은 크게 단축됩니다.

모니터 채널로 백플러시 시간의 결정은 간단해지지만, 이 응용에서 필수인 것은 아닙니다. 대안으로, 단일 FID 구성의 분석 컬럼을 대신하여 비활성 응용 실리카 색션을 일시적으로 설치할 수 있습니다.

### 성능

헬륨 및 수소 운반 가스를 사용한 성능은 매우 유사합니다(표 2). 벤젠은 에탄올에서 잘 분리되었으며, D3606의 분리 요건을 크게 초과했습니다. 벤젠과 톨루엔의 검량선 상관 계수는 두 운반 가스 모두에서 0.999를 초과했습니다. 또한, 벤젠의 S/N도 D3606의 요건을 크게 초과했습니다. 부피로 벤젠

0.67%와 톨루엔 5.00%를 함유하는 검량 레벨 4에 대한 6회 주입에서 반복성 기준은 벤젠과 톨루엔에 대한 허용 농도 범위의 95% 신뢰 구간을 충족했습니다. 현지에서 구입한 휘발유 시료의 벤젠과 톨루엔에 대한 결과도 두 종류 운반 가스 분석법 모두에서 D3606에 명시된 95% 신뢰 구간 내에 있는 것으로 확인되었습니다.

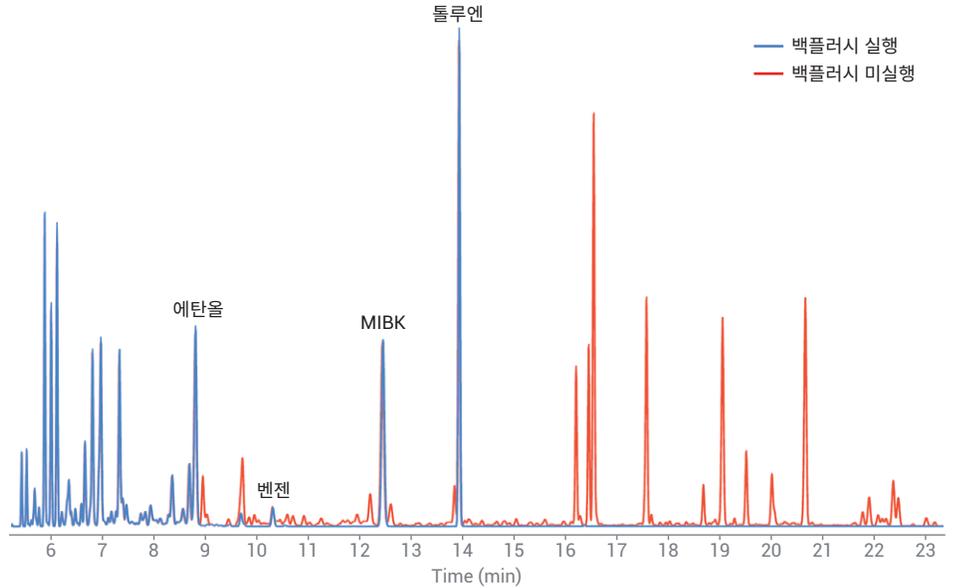


그림 4. 백플러시를 실행(파란색) 및 미실행(빨간색)한 휘발유의 오버레이 크로마토그램

표 2. 분석법 성능 기준 및 현지에서 구입한 휘발유로 측정된 벤젠과 톨루엔의 부피 백분율

D3606 성능 기준(한계)	헬륨 분석법	수소 분석법
에탄올/벤젠 분리능(>2)	16.8	15.7
벤젠/MIBK 분리능(>1.5)	22.5	21.7
MIBK/톨루엔 분리능(>0.6)	17.2	17.2
벤젠 R <sup>2</sup> (>0.999)	0.99978	0.99954
톨루엔 R <sup>2</sup> (>0.999)	0.99929	0.99925
벤젠 S/N(>50:1)	200.2:1	191.0:1
표준물질 4 반복성	통과	통과
휘발유 시료 반복성	통과	통과
휘발유 시료의 벤젠(%v/v)	0.329	0.340
휘발유 시료의 톨루엔(%v/v)	4.170	4.154

## 결론

ASTM D3606-17 절차 A를 따라, 이 분석법은 에탄올이 최대 20% 혼합된 휘발유의 벤젠과 톨루엔을 측정하는 데 매우 적합합니다. 백플러시의 사용은 휘발유 매트릭스에서 관심 피크를 적절히 분리하는 데 매우 중요하며, 실행 시간 단축과 컬럼 수명 연장의 이점을 제공합니다. 헬륨 및 수소 운반 가스의 사용 모두는 ASTM D3606-17 절차 A의 요건을 충족 또는 초과하는 것으로 입증되었습니다.

## 참고 문헌

1. Federal Register, Vol. 72, No. 37, Monday, February 26, 2007, Rules and Regulations. Control of Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources. *Environmental Protection Agency*, **2007**.
2. ASTM Standard D3606-17, Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA.
3. Fitz, B. Using the PSD for Backflushing on the Agilent 8890 GC System. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-0550EN, **2018**.

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

연구 용도로만 사용하십시오. 진단 용도로는 사용하지할 수 없습니다.

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
2019년 12월 13일, 한국에서 인쇄  
5994-1548KO  
DE. 4979976852

한국에질런트테크놀로지스(주)  
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,  
A+ 에셋타워 9층, 06621  
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)  
팩스: 82-2-3452-2451  
이메일: [korea-inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)