

Agilent 8890 가스 크로마토그래피 시스템을 이용한 증류주 분석

저자

Brent Casper
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA.

개요

증류주 분석의 경우 시료 매트릭스에 들어 있는 다량의 수용성 성분 때문에 가스 크로마토그래피(GC) 응용 분석이 쉽지 않습니다. 시료에 들어 있는 물은 GC 컬럼 수명을 단축시키고, 사용자의 지속적인 주입구 및 컬럼 유지보수를 필요로 합니다. 이 응용 자료에서는 반복적인 증류주 분석을 정밀하게 수행하기 위한 Agilent 8890 GC 시스템 및 Agilent J&W DB-WAX UI 컬럼의 성능을 설명합니다.

서론

지난 수년 간 미국산 버번위스키의 인기가 높아졌습니다. 증가하는 수요를 충족하기 위해 미국 전역에서 증류주 공장이 급속하게 증가하였습니다. 버번위스키 생산 증가로 인해 신속하고 재현성 있는 증류주 분석의 필요성이 높아졌습니다.

기존의 GC를 이용한 증류주 분석은 물의 함량(40~80%)¹이 높아 쉽지 않았습니다. 일반적으로 이렇게 물의 함량이 높은 시료 분석에는 상당한 시료 전처리가 필요하거나 액체 크로마토그래피(LC)²를 사용해야 합니다. GC를 이용해 증류주를 분석하는 경우 일반적으로 polar polyethylene glycol (PEG) 컬럼을 사용해 분리합니다. 극성 PEG 컬럼은 분해되는 경향이 있기 때문에 높은 농도의 알코올 및 물로 구성된 매트릭스를 함유하는 시료는 반복적으로 주입해야 합니다. 따라서 사용자가 자주 주입구 또는 컬럼 유지보수 또는 두 가지 유지보수를 모두 수행하여야 합니다³.

이 응용 자료에서는 8890 GC 시스템에서 J&W DB-WAX UI GC 컬럼을 사용한 증류주 분석을 설명합니다. 워크플로에 순수 버번위스키를 반복적으로 주입하는 과정이 포함됩니다. 이를 통해 까다로운 매트릭스가 함유된 복잡한 시료를 분석하고 머무름 시간 및 면적 정밀도를 유지할 수 있는 이 시스템의 성능을 입증하였습니다.

실험

분석 시료

Woodford Reserve Distiller의 Select 버번위스키를 현지 증류주 소매점에서 구입하였습니다. 버번위스키 샘플을 250µL 바이알 인서트가 있는 2mL 자동 시료 주입기 바이알에 옮겨 담은 다음 GC에 순수 원액을 주입하였습니다.

기기

버번위스키에 대한 분석은 불꽃 이온화 검출기(FID)를 사용해 8890 GC로 수행하였습니다. split/splitless 주입구는 split 모드로 사용하였습니다. 헬륨 운반 가스는 일정 유속 모드로 사용하였습니다. 표 1에 자세한 분석법 파라미터를 명시하였으며, 표 2에는 소모품 목록을 나타냈습니다.

표 1. GC 분석법 조건

분석법 파라미터	
가스 크로마토그래피	8890 시리즈 GC
소프트웨어	OpenLab CDS 2.2
자동 시료 주입기	Agilent 7693A 자동 시료 주입기(1µL 주입)
주입구(split/splitless)	250°C, 50:1 split
컬럼	J&W DB-WAX UI(p/n 122-7032UI)
컬럼 유속	2.0mL/분(일정 유속)
오븐	40°C(4분간 유지), 5°C/분~100°C(유지 시간 없음), 10°C/분~200°C(유지 시간 없음) 분석 시간: 26분
FID	250°C 400mL/분 air 30mL/분 hydrogen 25mL/분 nitrogen

표 2. 사용한 애질런트 소모품 목록

소모품	부품 번호
Septa 포함 스크루 캡	5185-5820
2mL Screw top 바이알	5182-0716
바이알 인서트(250µL)	5181-8872
ALS 시린지, blue, 10 µL, PTFE 플런저	G4513-80203
비활성 Septa, Advanced Green	5183-4759
주입구 라이너 O-ring, nonstick	5188-5365
주입구 라이너, Ultra Inert, split, 낮은 압력 저하	5190-2295
J&W DB-WAX Ultra Inert, 30m × 0.25mm, 0.25µL 컬럼	122-7032UI
J&W DB-WAX Ultra Inert, 20m × 0.18mm, 0.18µL 컬럼	121-7022UI

결과 및 토의

그림 1은 GC/FID를 사용하여 순수 Woodford Reserve 버번위스키를 분석한 크로마토그램 예를 보여줍니다. 시료의 에탄올 함량(45%)이 높기 때문에 에탄올 피크(피크 3)가 미량의 성분 피크보다 훨씬 큽니다. J&W DB-WAX UI 컬럼을 사용하면 까다로운 다른 관심 분석물질에 대한 피크 모양이 우수합니다. 여기에는 알코올, 에스테르 및 유기산이 포함되며, 훨씬 더 농도가 낮은 상태로 존재합니다.

버번위스키의 미량 성분은 종류주¹ 내에 존재하는 여러 가지 풍미를 만드는 데 도움이 됩니다. 버번위스키 내에 다양한 관심 분석물질이 존재하기 때문에 분석을 반복해 수행할 때 GC 비활성 유동 경로가 필요합니다. J&W DB-WAX UI 컬럼을 사용하면 컬럼 유지보수를 반복하지 않고도 순수 버번위스키의 다중 주입 분석을 수행할 수 있습니다.

버번위스키를 반복 주입해 안정성 연구를 수행하였습니다. 그림 2는 버번위스키 시료를 1회 및 400회째 주입했을 때의 겹쳐진 FID 크로마토그램을 보여줍니다. 그림 2는 머무름 시간 안정성 및 피크 모양이 400회 주입 동안 일관되게 유지되었음을 보여줍니다. 이는 8890 GC 시스템과 J&W DB-WAX UI 컬럼의 견고성을 보여줍니다. 400회 반복 주입 후 acetic acid(피크 7)과 같은 크로마토그래피로 분석이 힘든 화합물에서도 아주 작은 피크 테일링이 관찰되었습니다.

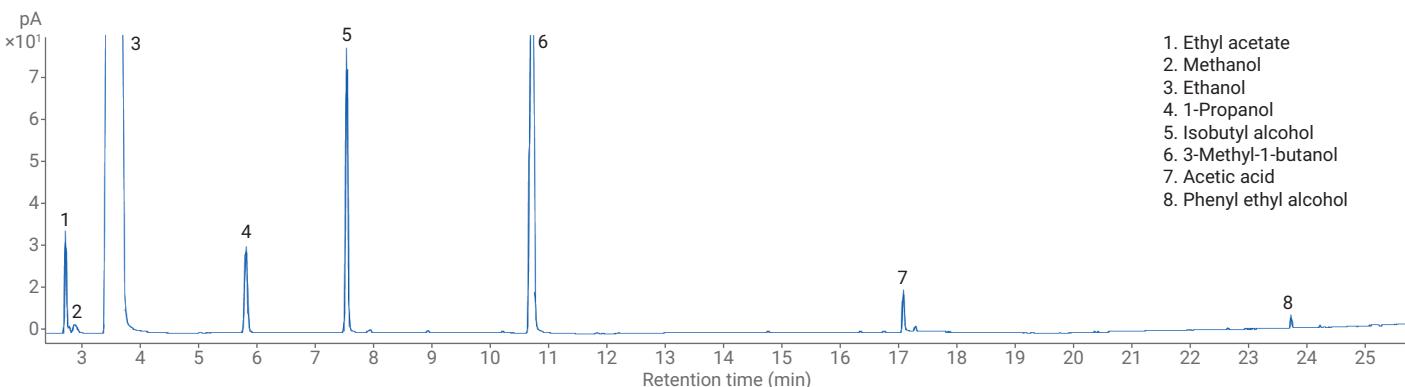


그림 1. Woodford Reserve Distiller의 Select 버번위스키 분석에 따른 크로마토그램 예

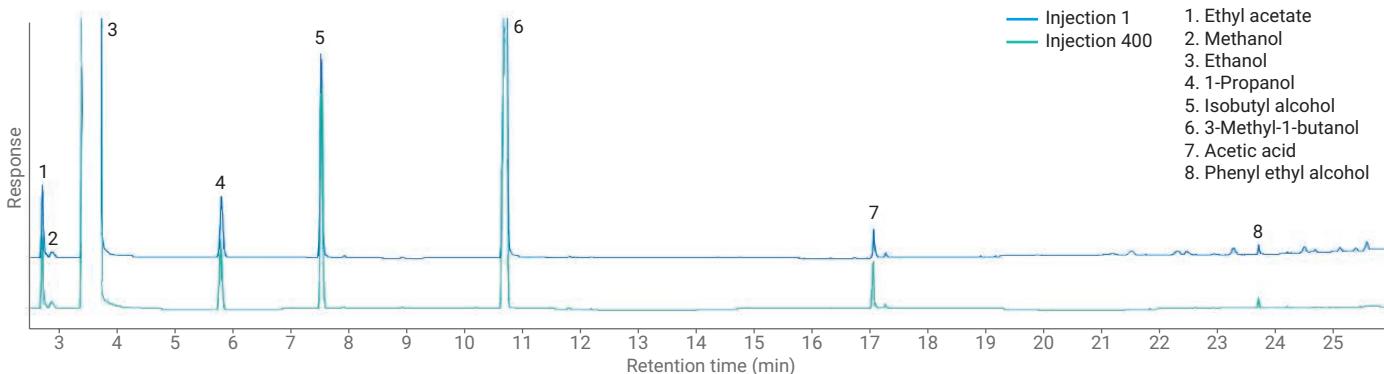


그림 2. Woodford Reserve Distiller의 Select 버번위스키의 1회 및 400회 주입 시 겹쳐진 크로마토그램 예

일련의 다른 실험은 종류주 분석에 필요한 GC 분석 시간을 줄여 처리량을 높이는 것이 목적이었습니다. 분석 시간을 줄이기 위해 두 가지 다른 접근방법으로 연구하였습니다. 첫째, 내부직경(id)은 더 작고 고정상은 비슷한 컬럼을 설치하였습니다. 둘째, 수소 운반 가스를 사용하였습니다. 표 3은 헬륨과 수소 운반 가스를 모두 사용하는 경우 컬럼 내경이 더 작을 때 사용된 분석법 파라미터를 보여줍니다. $30\text{m} \times 0.25\text{mm}$, $0.25\mu\text{m}$ 컬럼에서 $20\text{m} \times 0.18\text{mm}$, $0.18\mu\text{m}$ 컬럼으로의 분석법 이전을 지원하기 위해 분석법 변환기를 사용하였습니다.

그림 3은 더 작은 내경 0.18mm 컬럼에서 헬륨 운반 가스를 사용해 Woodford Reserve 버번위스키를 분석했을 때의 결과를 보여줍니다. 원래 26분이었던 분석 시간이 더 작은 내경을 가진 컬럼을 사용하였더니 19분으로 감소하였습니다. 분석 시간이 더 짧아졌음에도 불구하고 관심 분석물질의 피크 모양이 우수하였습니다. 그림 3의 피크 7로 표시된 유기산이 그 예입니다.

운반 가스를 헬륨에서 수소로 변경하자 종류주의 분석 시간이 12.8분으로 더욱 감소하였습니다. 그림 4는 $20\text{m} \times 0.18\text{mm}$, $0.18\mu\text{m}$ 컬럼에서 수소 운반 가스를 사용했을 때의 크로마토그램을 보여줍니다. 수소 운반 가스로 변경하고 더 작은 내경의 컬럼을 사용하면 분석 시간 (그림 1)이 원래의 절반(26분에서 13분)으로 감소하면서도, 관심 분석물질의 피크 모양이 그대로 유지되었습니다.

표 3. 내경 0.180mm 컬럼 분석에 대한 분석조건

	헬륨 운반 가스	수소 운반 가스
주입구(split/splitless)	250°C , 200:1 split	250°C , 200:1 split
컬럼	J&W DB-WAX UI(p/n 121-7022UI)	J&W DB-WAX UI(p/n 121-7022UI)
컬럼 유속	1.0mL/분(일정 유속)	1.2mL/분(일정 유속)
오븐	40°C (4분 유지); $8.8^\circ\text{C}/\text{분} \sim 100^\circ\text{C}$ (유지 시간 없음); $17^\circ\text{C}/\text{분} \sim 200^\circ\text{C}$ (2.3분 유지) 분석 시간: 19.01분	40°C (2.67분 유지); $13^\circ\text{C}/\text{분} \sim 100^\circ\text{C}$ (유지 시간 없음); $25^\circ\text{C}/\text{분} \sim 200^\circ\text{C}$ (1.54분 유지) 분석 시간: 12.83분
FID	250°C 400mL/분 air 30mL/분 hydrogen 25mL/분 nitrogen	250°C 400mL/분 air 30mL/분 hydrogen 25mL/분 nitrogen

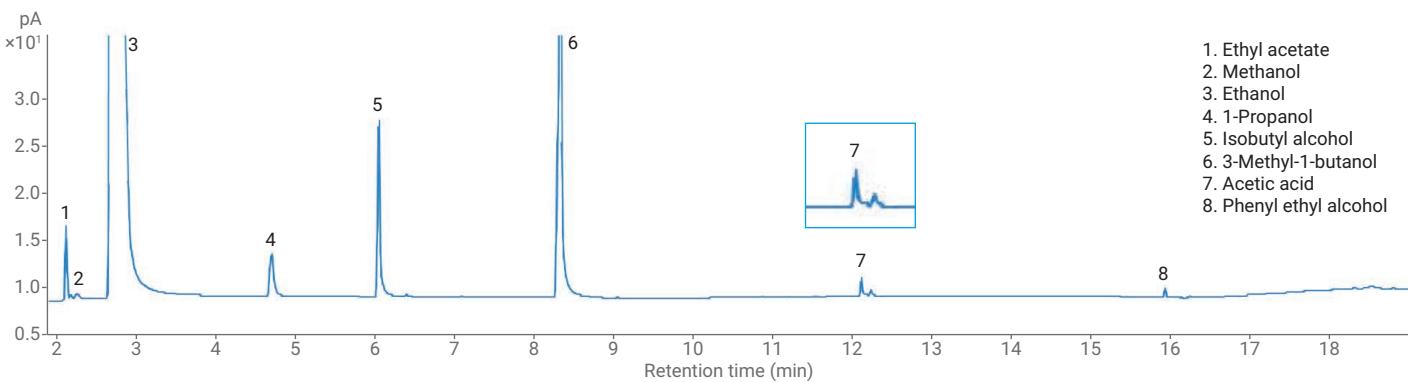


그림 3. 내경 0.180mm 컬럼과 헬륨 운반 가스를 사용한 Woodford Reserve 버번위스키 분석

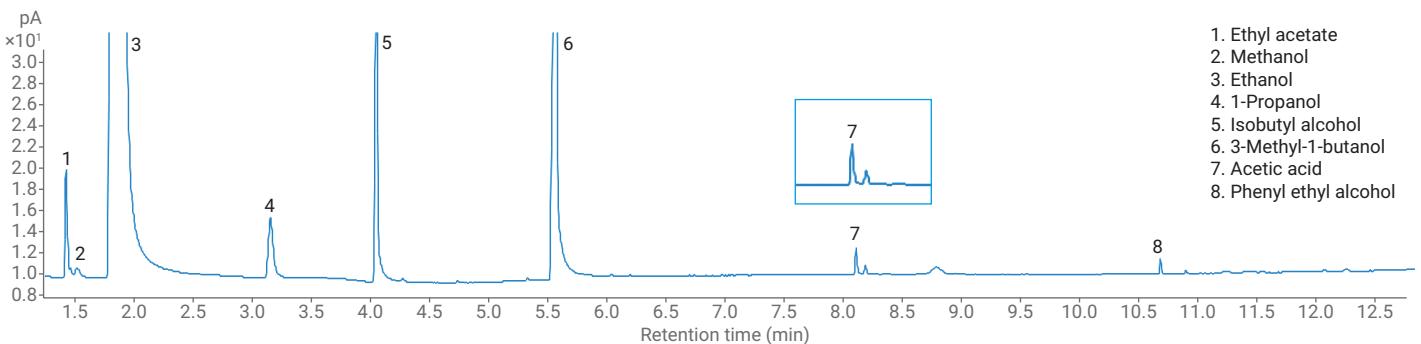


그림 4. 내경 0.180mm 컬럼과 수소 운반 가스를 사용한 Woodford Reserve 버번위스키 분석

결론

증류주와 같은 수용성 시료 분석은 GC에 대한 특별한 도전이 됩니다. J&W DB-WAX UI 컬럼과 8890 GC 시스템을 사용하면 비활성 유동 경로 기능을 통해 수용성 시료를 400회 주입하는 동안에 반복적인 결과가 생성되는 것으로 입증되었습니다. 분석법 이전과 더 작은 내경의 컬럼을 사용하는 간단한 몇 가지 단계를 통해 분석 시간을 줄이고 시료 처리량을 향상할 수 있습니다.

참고 문헌

1. Analysis of Distilled Spirits Using an Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column. *Agilent Technologies Application Note*, publication 5991-6638EN (2016)
2. Ng, L.; Lafontaine, P; Harnois, J. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Acids and Phenols in Distilled Alcohol Beverages. Application of Anion-Exchange Disk Extraction Combined with In-Vial Solution and Silylation. *J. Chromatogr. A* **2000**, 873(1), 29–38.
3. MacNamara, K.; Lee, M.; Robbat Jr., A. Rapid Gas Chromatographic Analysis of Less Abundant Compounds in Distilled Spirits by Direct Injection with Ethanol-Water Venting and Mass Spectrometric Data Deconvolution. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217(1), 136–142.
4. Fitzgerald, G.; et al. Characterization of Whiskeys Using Solid-Phase Microextraction with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2000**, 896(1–2), 351–359.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
2018년 12월 7일, 한국에서 인쇄
5994-0487KO

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

