

Agilent 8890 가스 크로마토그래피를 이용한 고온 모의 증류 성능 분석

저자

James D. McCurry, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

개요

ASTM 분석법 D6352에 따른 고온 모의 증류 분석을 위해 Agilent 8890 가스 크로마토그래피를 구성하였습니다. $n\text{-C}_{12}\sim n\text{-C}_{102}$ 를 검량 후 ASTM 5010 표준 물질(RM)로 성능을 검증하였습니다. 5010 표준 물질의 10회 연속 분석 실행으로 높은 시스템 정밀도를 나타냈습니다. 또한, $n\text{-C}_{102}$ 까지의 시스템 검량 기능으로 최종 비점 확인에 향상된 성능을 제공하였습니다. 진공 가스 오일 시료를 이용한 8890 시스템의 반복 분석은 D6352 반복성 요건을 쉽게 충족하였습니다.

서론

고온 모의 증류(SIMDIS)는 중간 및 중질 석유 분획의 비등점 분포를 특성화하는 데 사용하는 가스 크로마토그래피 기술입니다. ASTM 분석법 D6352는 초기 비점 174°C에서 최종 비점 700°C인 분획 범위를 가집니다¹. 이 분석법으로 우수하고 정밀한 결과를 얻는 것은, 몇 가지 운용상의 문제를 일으킬 수 있습니다. 먼저, 오븐 온도는 35°C/분의 비교적 빠른 속도로 50°C에서 400°C까지 일관되게 프로그래밍하여야 합니다. 동시에 컬럼 유속은 전체 실행 동안 반드시 18mL/분으로 일정하게 유지해야 합니다. 이 분석법에서 필요한 높은 머무름 시간 정밀도를 얻기 위해서는, 분석마다 이러한 조건을 유지하는 것이 중요합니다. 또 다른 문제는, $n-C_{12} \sim n-C_{90}$ 의 탄화수소를 분석 컬럼으로 전달하는 동시에 주입구 차이 식별을 제거하는 것입니다. 이상적으로, $n-C_{100}$ 에 가까운 탄화수소를 분리 및 검출하는 것은 전체 비점 범위에 걸친 항복 온도(yield temperature) 계산을 개선합니다. 본 응용 자료는 ASTM 분석법 D6352에 대한 8890 GC의 성능을 설명합니다.

기기 구성 및 운용 조건

표 1과 같이, ASTM D6352에 따라 8890 GC를 구성하였습니다. 400°C인 오븐 상단 운용 온도를 견딜 수 있도록 금속 캐필러리 컬럼을 사용해야 합니다. 표 2의 운용 조건은 ASTM 분석법에서 명시한 조건에 따릅니다.

표 1. ASTM D6352을 위한 8890 GC 구성

파라미터	값
시린지	5 μ L(p/n G4513-80206)
주입구	냉각 온컬럼 주입구(COC)
캐필러리 컬럼	DB-HT-SIMDIS, 5m \times 0.53mm, 0.1 μ m(p/n 145-1009)
검출기	불꽃 이온화 검출기(FID)

표 2. ASTM D6352 운용 조건

COC 주입구	
모드	오븐 트래킹
최초 유지 시간	0.1분
승온 속도	35°C/분
최종 온도	400°C
컬럼	
유속	헬륨, 18mL/분, 일정 유속
최초 온도	50°C
최초 유지 시간	0.1분
승온 속도	35°C/분
최종 온도	400°C
FID	
온도	450°C
수소 유속	32mL/분
공기 유속	400mL/분
보충 가스 유속	24mL/분, N ₂

표준물질 및 시료 전처리

Polywax 655(p/n 5188-5317) 약 63mg, Agilent Boiling Point Mixture#2(p/n 5080-8768) 63mg 및 n -tetratetracontane($n-C_{44}$) 3mg을 carbon disulfide 10mL에 용해하여 비점 검량 표준물질을 전처리하였습니다. 이 용액은 $n-C_{12} \sim n-C_{90}$ 의 탄화수소를 포함합니다. 보다 쉬운 피크 배치를 위해 소량의 $n-C_{44}$ 를 추가하였습니다.

표준 물질 5010 63mg을 carbon disulfide 5mL에 용해하여 성능 테스트 시료를 전처리하였습니다. 분석을 위해 중복 (duplicate) 진공 가스 오일 시료 약 63mg을 carbon disulfide 5mL로 용해하여 전처리하였습니다. 시스템 성능 정밀도 평가를 위해 성능 시험 시료를 10회 분석하였습니다. 8890 GC를 이용한 각 진공 가스 오일의 중복 시료 분석으로 재현성을 측정하였습니다.

결과 및 토의

그림 1은 D6352 검량 분석입니다. $n-C_{90}$ 의 검출에서 알 수 있듯이, ASTM 분석법은 최대 700°C까지의 검량이 필요합니다. 그러나, 중질 석유 분획의 비점 범위 결과는 보다 높은 탄소 수를 가진 paraffin의 분리 및 검출로 개선할 수 있습니다. 그림 1의 삽입된 크로마토그램은 8890 GC로 실현한 C_{90} 이상의 normal paraffin에 대한 검량 성능입니다.

시료 분석 전, 5010 표준 물질로 시스템 성능을 검증하였습니다. 5010 표준 물질을 10회 주입하고, 각 결과를 ASTM 분석법에 명시된 인증 값과 비교하였습니다. 그림 2는 5010 표준 물질의 10회 주입 오버레이입니다; 그림 3은 Agilent SimDis 소프트웨어로 생성한 일반적인 엔지니어링 결과 리포트입니다. 10회 표준 분석으로 8890 GC의 탁월한 머무름 시간 정밀도를 보여주었습니다.

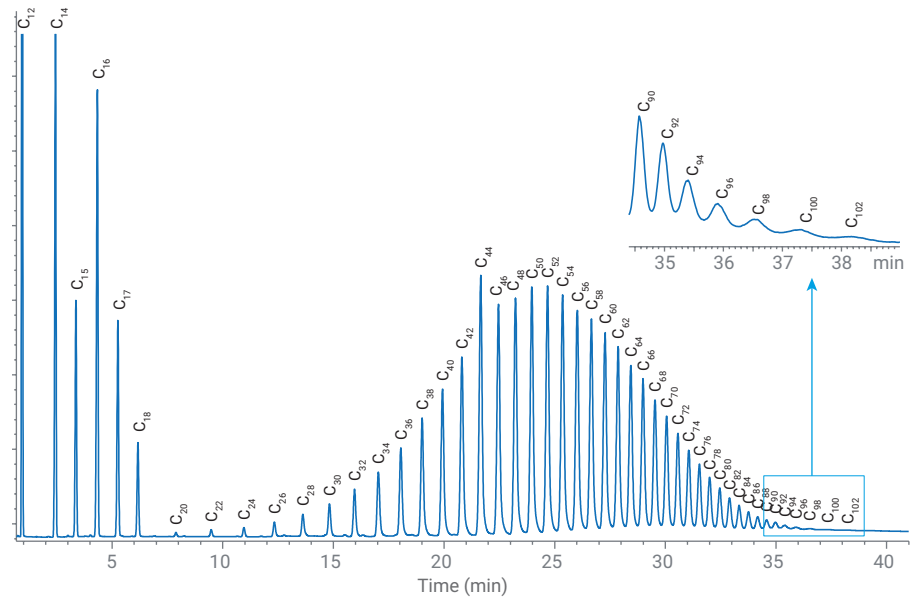


그림 1. D6352 검량은 $n-C_{12}$ ~ $n-C_{102}$ 까지의 paraffin 용리입니다. 이 삽입도는 $n-C_{90}$ 이상 탄소 수의 paraffin 검출에 대한 세부 정보입니다.

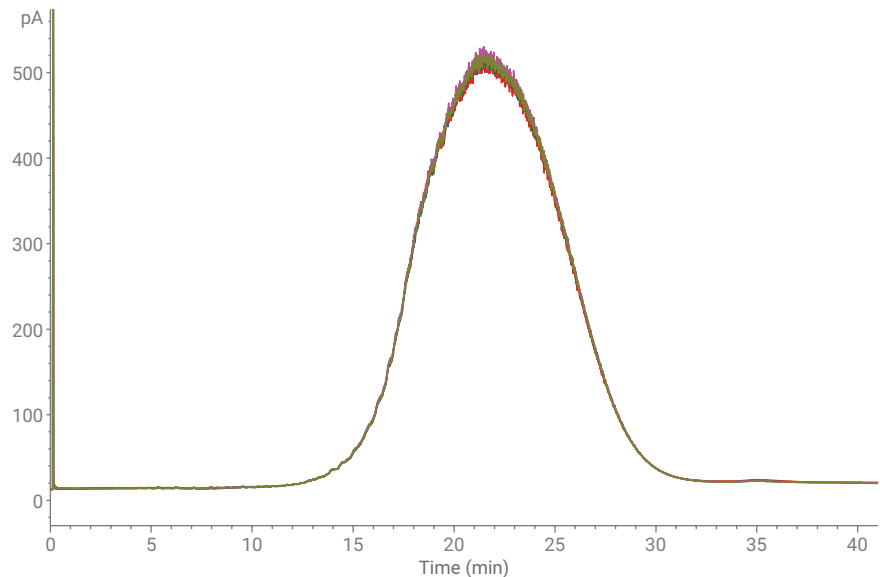


그림 2. 5010 표준 물질의 10회 분석 오버레이

표 3은 정밀도 및 ASTM 요건 준수를 포함한 5010 표준 물질의 분석 결과입니다. 10회 분석은 각 백분율 수율(%Off)에서 계산한 온도의 매우 높은 정밀도를 보입니다; 이는 그림 1과 같은 우수한 머무름 시간 정밀도에 대한 직접적인 결과입니다. 또한, 각 백분율 수율의 온도는 ASTM 인증 값과 잘 일치하였으며, 허용 온도 차 이내였습니다. 또 다른 인상적인 결과는 FBP (final boiling point) 커트에 대해 계산된 온도였습니다. 허용 온도 차는 18°C이지만, 표 3의 데이터와 같이 평균 온도 차는 4°C에 불과하였습니다. 이 결과는 C₁₀₀ 이상 탄소 수의 normal paraffin을 검출 및 분리할 수 있는 8890의 성능에 기인합니다.

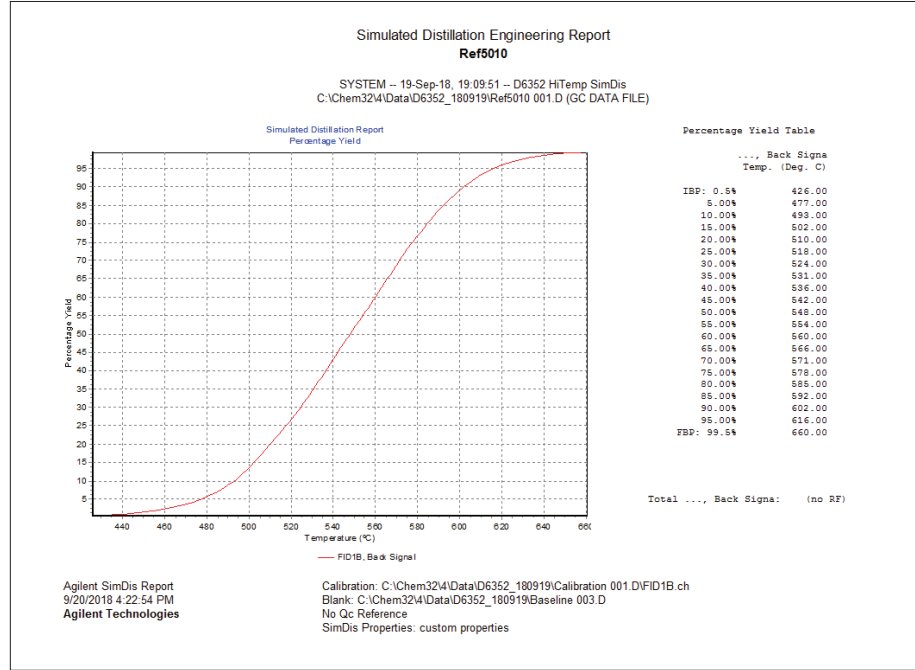


그림 3. 5010 표준 물질 분석에 대한 엔지니어링 리포트. 이 리포트는 비점 항목 곡선을 나타내며, 각 백분율 수율의 계산된 온도를 나열합니다.

표 3. 5010 표준 물질과 ASTM 사양 비교

%Off	ASTM 값		시험 값*		
	온도(°C)	허용 온도 차(°C)	평균 온도 (°C)	표준 편차 (°C)	평균 온도 차(°C)
IBP(0.5)	428	9	427	1.22	1
5	477	3	478	0.45	1
10	493	3	493	0.00	0
15	502	3	503	0.45	1
20	510	3	510	0.55	0
25	518	4	518	0.00	0
30	524	4	525	0.00	1
35	531	4	531	0.00	0
40	537	4	537	0.45	0
45	543	4	542	0.00	1
50	548	5	548	0.00	0
55	554	4	554	0.00	0
60	560	4	560	0.00	0
65	566	4	566	0.00	0
70	572	4	571	0.55	1
75	578	5	578	0.00	0
80	585	4	585	0.00	0
85	593	4	592	0.45	1
90	602	4	602	0.45	0
95	616	4	616	0.45	0
FBP(99.5)	655	18	659	2.74	4

* 5010 표준 물질 10회 분석

그림 4는 진공 가스 오일 중복에 대한 모의 증류 크로마토그램입니다. 5010 표준 물질과 마찬가지로, 진공 가스 오일의 크로마토그램도 높은 머무름 시간 정밀도를 보여줍니다. 표 4는 이 시료의 반복성(r) 성능입니다. ASTM 지정 온도 반복성 사양의 커트 포인트 레벨에서, 시료의 결과는 요구 값 이내에 있었습니다.

결론

8890 가스 크로마토그래피 시스템은 ASTM D6352와 같은 고온 모의 증류 분석 수행에 탁월한 기기입니다. 이 분석법에 대한 탁월한 성능은 높은 머무름 시간 정밀도와 C₉₀ 이상 탄소 수의 normal paraffin에 대한 쉬운 분리 및 검출 기술의 조합에 기인합니다. 5010 표준 물질로 성공적으로 시스템을 검증하였으며, 진공 가스 오일의 중복 시료 분석은 ASTM 반복성 사양을 만족하였습니다.

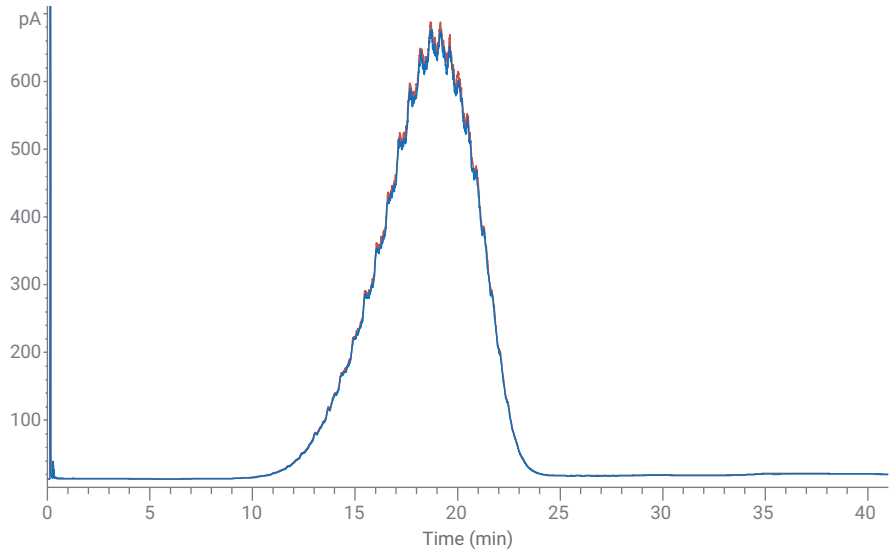


그림 4. 진공 가스 오일 시료의 중복 분석 오버레이 표 4는 Agilent SimDis 소프트웨어 엔지니어링 리포트 결과 및 ASTM D6523 반복성 한계와 비교한 반복성(r) 성능입니다.

표 4. 진공 가스 오일 결과 및 정밀도

%Off	온도		반복성	
	분석 1	분석 2	Calc. r	ASTM r
IBP(0.5)	404	406	2	8.1
5	441	441	0	2.3
10	455	455	0	2.8
15	465	465	0	
20	473	473	0	2.7
25	480	480	0	
30	485	485	0	2.4
35	490	490	0	
40	495	495	0	2.6
45	499	499	0	
50	503	503	0	2.7
55	507	507	0	
60	511	511	0	2.4
65	515	515	0	
70	520	519	1	3
75	524	524	0	
80	528	528	0	3
85	533	533	0	
90	539	539	0	3.4
95	547	546	1	4.7
FBP(99.5)	570	566	4	13.9

참고 문헌

1. ASTM D6352, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 °C to 700 °C by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 1월 23일, 한국에서 인쇄
5994-0637KO

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

