

자동차용 휘발유의 벤젠 및 총 방향족 함량에 대한 빠른 GC/MS 분석

저자

George Gonzalez와
Fred Feyerherm
Agilent Technologies, Inc.
Nick Delone
Bureau Veritas

개요

본 응용 자료는 ASTM D5769 조건으로 구성한 Agilent Intuvo 9000 GC의 성능을 소개합니다.¹ GC/MS의 검량은 ASTM D5769 규격에 따라 수행했습니다. 이 시스템은 검량 확인 표준물질의 연속 주입으로 우수한 정밀도를 보여주었으며 또한, 이 시스템은 톨루엔에 대한 탁월한 선형 작동 범위를 제공했습니다.

서론

ASTM 표준 분석법 D5769는 자동차용 휘발유의 벤젠과 총 방향족의 함량을 측정하는 데 사용합니다. 자동차용 휘발유의 방향족 탄화수소 조성은 휘발유 엔진의 작동 특성에 직접적인 영향을 미칩니다. 연료 규격과 규제를 준수하기 위해 벤젠, 툴루엔 및 방향족의 측정은 필수입니다.

툴루엔에 대한 탁월한 선형 검량을 얻기 위해서는 작동의 어려움이 있을 수 있습니다. GC 분할 흐름과 컬럼은 재현 가능한 성능을 제공해야 합니다. 이 응용 자료는 ASTM D5769에 따른 Intuvo 9000 GC 및 Agilent 5977B GC/MSD의 성능을 소개합니다.

실험

기기 구성 및 작동 조건

Agilent Intuvo 9000 GC(G3950A)와 5977B GC/MSD는 ASTM D5769 조건에 따라 구성하였습니다. 이 시스템에는 Agilent HP-RFG Intuvo GC 컬럼 20m × 0.10mm, 0.40 μ m HP-RFG(G3909-63014)를 설치하였습니다. 구성과 작동 조건은 표 1 및 2와 같이 ASTM D5769를 준수합니다. 컬럼 오븐 온도 프로파일은 실행 시간이 11.3분였습니다.

검량 표준물질

사용한 질량 기반 다중점 검량 표준물질은 ASTM D5769 규격의 권장 표준물질을 따릅니다. 고농도 검량 표준물질은 툴루엔 20.01 중량%를 함유했습니다. GC/MS 시스템의 선형 작동 범위를 입증하기 위해 D5769의 기준을 초과하여 사용한 툴루엔의 검량 범위를 확장했습니다. 내부 표준 혼합물질은 D5769에 명시한 바와 같이 benzene-d₆, ethylbenzene-d₁₀ 및 naphthalene-d₈을 함유했습니다.

시료 전처리

시료 전처리는 GC 자동 시료 주입기에서 시료와 내부 표준물질을 칭량하는 것으로 구성했습니다. 사용한 시료량은 내부 표준 혼합물질 약 0.8과 0.04g였습니다.

표 1. 가스 크로마토그래피 조건

파라미터	값
분할/비분할 주입구	250°C
주입량	0.1 μ L
주입구 라이너	Focus liner, 4mm(p/n 210-4004-5)
셉텀 퍼지 유속	3mL/분
분할비	4000:1 (질량 134의 신호 대 잡음비를 5 이상으로 조정)
총 유속	403mL/분
운반 가스	헬륨
Intuvo GC 주입구에서 컬럼으로 전달	Jumper Chip(p/n G4587-60575)
컬럼 헤드 압력	21.91psi
평균 속도	14.05cm/초
유속 램프	0.1mL/분(0.1분 유지), 1mL/분
컬럼	Agilent HP-RFG Intuvo, 20m × 0.100mm, 0.4 μ m(p/n G3903-63014)
컬럼 오븐	50°C(0.5분 유지), 20°C/분으로 100°C까지(0.0분 유지), 5°C/분으로 120°C까지(0.0분 유지), 30°C/분으로 250°C까지(0.0분 유지)

표 2. 질량 분석기 조건

파라미터	값
수집 모드	스캔
스캔 모드	일반
이온화 전압	70eV, 고정된 작동 조건
질량 스캔 범위	<i>m/z</i> 28.5~300
A/D 시료	4
MS 이온화원	230°C
MS 사중극자	150°C

결과 및 토의

표 3과 같이 방향족 화합물의 혼합물을 함유하는 방향족 성능 표준물질을 21회 주입하여 성능을 평가했습니다. RSD, 1% 이하로 뛰어난 시스템의 반복성을 가집니다. 그림 1은 방향족 성능 표준물질의 크로마토그램입니다.

표 3. 방향족 성능 표준물질

화합물 명	질량%	%RSD
벤젠	2.49	0.73
톨루엔	16.34	0.9
Ethylbenzene	4.86	0.85
p-Xylene	4.87	0.85
o-Xylene	5.04	0.85
Isopropylbenzene	2.45	0.93
1,3,5-Trimethylbenzene	2.42	0.85
2-Ethyltoluene	2.58	0.85
1,2,3-Trimethylbenzene	2.31	0.85
Indan	2.67	1.01
1,4-Diethylbenzene	2.96	0.85
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	4.07	1.06
총 방향족	53.07	0.85

본 연구에 사용한 HP-RFG 고정상 컬럼은 탁월한 분리능을 제공했습니다. 1,3,5-trimethylbenzene과 1-methyl-2-ethylbenzene을 각각 3% 함유한 용액을 주입하여 컬럼의 분리능을 시험했습니다. 이 시스템은 분리능 계수 5.3을 제공하며, D5769에 명시된 분리능 2.0 요건을 초과합니다.

표준 D5769는 네 번째 내부 표준물질로 toluene-d₈를 사용할 수 있으며, 이것은 GC/MS 시스템이 허용 가능한 직선성을 제공할 수 없을 때에 필요합니다. Toluene-d₈의 사용은 톨루엔과 동시에 용리될 수 있는 잠재적인 문제를 가집니다. GC/MS 시스템은 toluene-d₈로 제조한 표준물질을 주입하여 시험했으며, 그림 2는 해당 크로마토그램입니다. 사용한 GC/MS 시스템과 HP-RFG 컬럼은 톨루엔과 toluene-d₈ 사이에 근접한 베이스라인 분리능을 제공했습니다.

- | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Benzene-d ₆ | 10. 1-Methyl-3-ethylbenzene | 19. 1,4-Diethylbenzene, Butylbenzene |
| 2. Benzene | 11. 1-Methyl-4-ethylbenzene | 20. 1,2-Diethylbenzene |
| 3. Ethylbenzene-d ₁₀ | 12. 1,3,5-Trimethylbenzene | 21. 1,2,4,5-Tetramethylbenzene |
| 4. Toluene | 13. 1-Methyl-2-ethylbenzene | 22. 1,2,3,5-Tetramethylbenzene |
| 5. Ethylbenzene | 14. 1,2,4-Trimethylbenzene | 23. Naphthalene |
| 6. 1,3-Dimethylbenzene,
1,4-Dimethylbenzene | 15. 1,2,3-Trimethylbenzene | 24. 2-Methylnaphthalene |
| 7. 1,2-Dimethylbenzene | 16. Indan | 25. 1-Methylnaphthalene |
| 8. Isopropylbenzene | 17. Alkyl Indan 그룹(없음) | 26. C10-Benzene 그룹(없음) |
| 9. n-Propylbenzene | 18. Naphthalene-d ₈ | 27. C11-Benzene 그룹(없음) |
| | | 28. C12-Benzene 그룹(없음) |

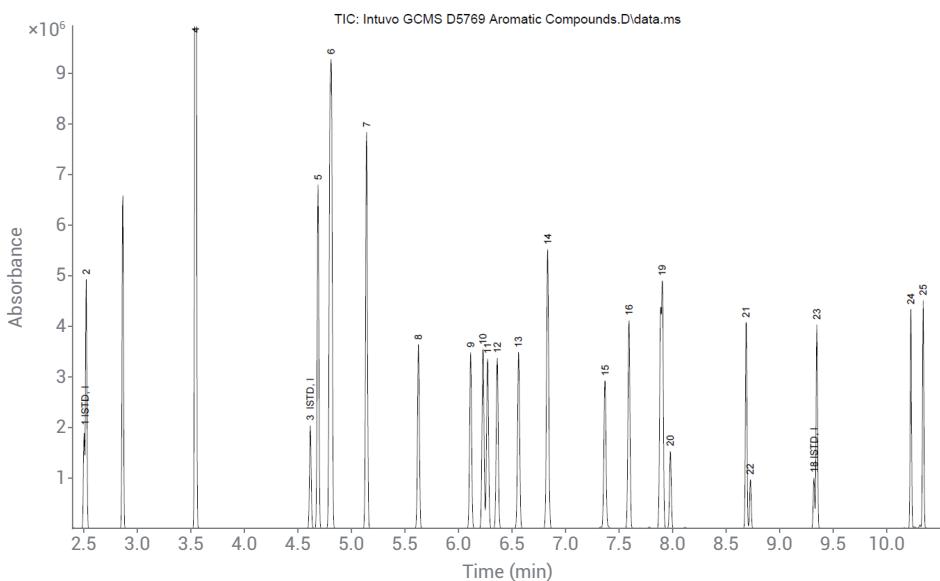


그림 1. 방향족 성능 표준물질

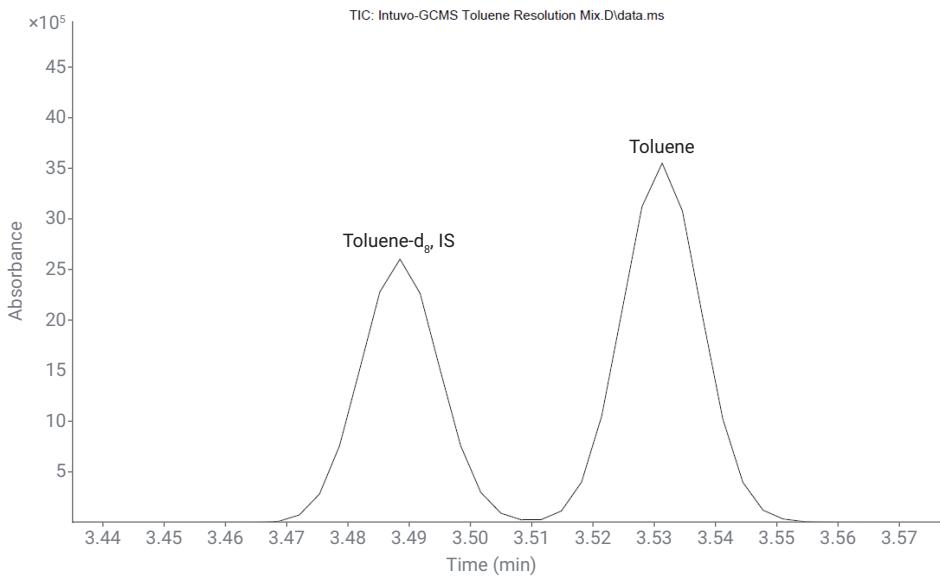


그림 2. 톨루엔과 toluene-d₈ 분리

직선성

사용한 검량 표준물질은 툴루엔을 제외한 모든 화합물에 대해 R^2 값, 0.999를 생성했습니다. 툴루엔에 대한 선형 감응을 확립하는 것은 어려울 수 있습니다. GC/MS 시스템은 그림 3과 같이 1.55~20.01 중량%의 툴루엔에 대한 R^2 값, 0.997을 제공했습니다.

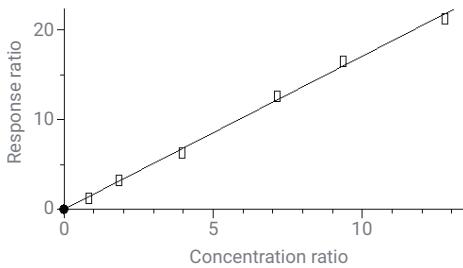


그림 3. 툴루엔 검량 감응 $R^2 = 0.997$.

정밀도

상대 표준 편차(RSD)를 측정하기 위해 방향족 성능 표준물질을 21회 연속 반복 분석하여 정밀도를 확인했습니다. 벤젠, 툴루엔 및 총 방향족에 대해 얻은 RSD 성능은 표 3과 같이 모든 화합물에 대해 1.06% 이하였습니다.

검증

GC/MS 시스템의 구성은 ASTM D5769 규격을 준수했습니다. 시스템 밸리데이션은 몇 가지 ASTM 개질 휘발유(RFG) 성능 시험 숙련도(PTP) 시료를 시험하는 것으로 구성했습니다. 1,2,3-trimethylbenzene을 사용한 질량 스펙트럼 감응 성능 시험은 우수한 결과를 제공했으며, 표 4와 같이 ASTM D5769를 준수했습니다. 검량은 ASTM D5769에 명시된 검량 확인

표준물질로 검증했습니다. 품질 관리 확인 표준물질의 시험 결과는 표 5와 같이 중량 농도와 우수한 일치도를 보였습니다. ASTM RFG PTP 시료의 시험 결과는 표 6과 같습니다. ASTM RFG PTP 시료를 시험하여 얻은 벤젠과 총 방향족에 대한 시험 결과는 탁월한 일치도를 보였으며, 표 6과 같이 모두 Z 스코어 값 내에 있었습니다. 그림 4는 ASTM RFG #1810 자동차용 휘발유 시료를 시험하여 얻은 크로마토그램의 예시입니다.

표 4. 1,2,3-trimethylbenzene의 이온 3종에 대한 질량 스펙트럼 감응

이온(m/z)	예상된 상대적 강도	획득한 상대적 강도
120	30~60	43
105	100	100
91	7~15	12

표 5. 품질 관리 표준물질

화합물 명	예상된 질량%	질량% 결과
벤젠	1	0.99
툴루엔	9	9.12
1,3-Diethylbenzene	3	2.98
1,2-Diethylbenzene	3	3.01
Ethylbenzene	3	3.08
1,2,4-Trimethylbenzene	3	2.95
1,2,4,5-Trimethylbenzene	2	2.18
Naphthalene	1	0.97
총 방향족	25	25.28

표 6. ASTM RFG 숙련도 시험

ASTM RFG PTP 데이터	ASTM RFG 숙련도 시료					
	#1706	#1707	#1709	#1711	#1808	#1810
벤젠(부피%)	0.531	0.466	0.525	0.496	0.379	0.845
툴루엔(부피%)	3.38	2.12	4.55	3.11	1.84	4.74
총 방향족(부피%)	18.58	15.31	22.3	15.13	15.7	18.65
Intuvu GC/MS 결과	#1706	#1707	#1709	#1711	#1808	#1810
벤젠(부피%)	0.50	0.46	0.51	0.49	0.35	0.86
툴루엔(부피%)	3.39	2.22	4.68	3.30	1.77	4.94
총 방향족(부피%)	19.27	17.46	23.64	16.5	15.94	19.95

- | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Benzene-d ₆ | 10. 1-Methyl-3-ethylbenzene | 19. 1,4-Diethylbenzene, Butylbenzene |
| 2. Benzene | 11. 1-Methyl-4-ethylbenzene | 20. 1,2-Diethylbenzene |
| 3. Ethylbenzene-d ₁₀ | 12. 1,3,5-Trimethylbenzene | 21. 1,2,4,5-Tetramethylbenzene |
| 4. Toluene | 13. 1-Methyl-2-ethylbenzene | 22. 1,2,3,5-Tetramethylbenzene |
| 5. Ethylbenzene | 14. 1,2,4-Trimethylbenzene | 23. Naphthalene |
| 6. 1,3-Dimethylbenzene,
1,4-Dimethylbenzene | 15. 1,2,3-Trimethylbenzene | 24. 2-Methylnaphthalene |
| 7. 1,2-Dimethylbenzene | 16. Indan | 25. 1-Methylnaphthalene |
| 8. Isopropylbenzene | 17. Alkyl Indan 그룹 | 26. C10-Benzene 그룹 |
| 9. n-Propylbenzene | 18. Naphthalene-d ₈ | 27. C11-Benzene 그룹 |
28. C12-Benzene 그룹

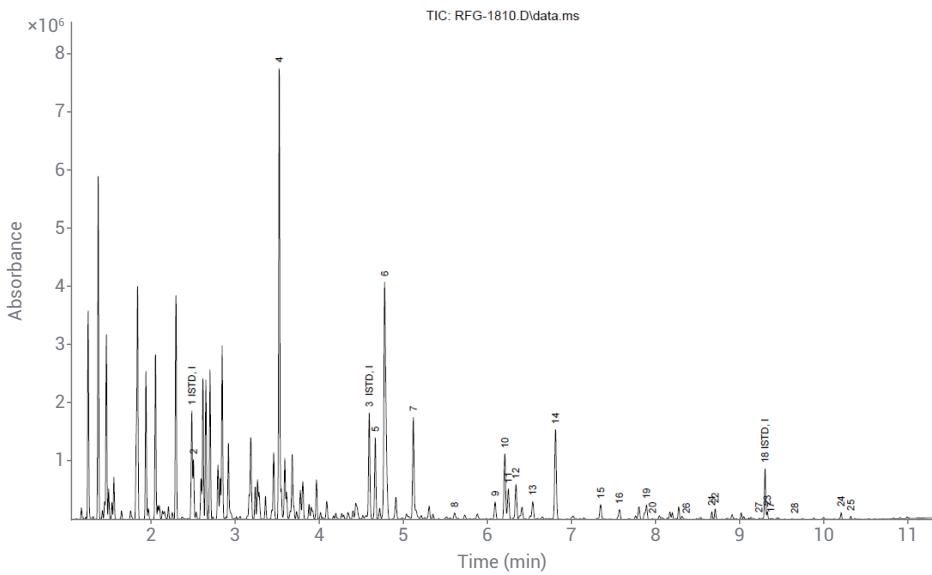


그림 4. ASTM RFG #1810.

결론

5977B GC/MSD와 Intuvo 9000 GC의 구성은 ASTM D5769에 명시된 규격을 충족하는 효과적인 시스템으로 입증되었습니다. 입증된 탁월한 성능은 벤젠, 톨루엔 및 총 방향족에 대한 매우 높은 수준의 정밀도와 측정 범위를 제공합니다. 이 분석법에서 사용한 조건은 11.3분의 빠른 실행 시간을 가능하게 합니다. ASTM RFG PTP 시료의 시험 결과는 업계 결과와 우수하게 일치하였습니다.

참조

1. ASTM D5769-15, Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2015**, www.astm.org

www.agilent.com/chem

연구 용도로만 사용하십시오. 진단 용도로는 사용하실 수 없습니다.

DE.4297800926

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
2020년 3월 13일, 한국에서 인쇄
5994-1818KO

한국애질런트테크놀로지스(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

