

ASTM D7419에 따른 RI 검출기가 장착된 Agilent 1260 Infinity Binary LC 시스템을 이용한 총 방향족 탄화수소와 총 포화물질의 측정

응용 자료

에너지 및 화학 - 석유화학

저자

Edgar Naegele
Agilent Technologies, Inc.
Waldbronn, Germany

Nagesh Babu 및 Sumitra Sankar
Gulf Bio Analytical
Dubai, United Arab Emirates

개요

이 응용 자료는 더 작은 내경을 가진 컬럼을 이용해 현대화된 ASTM D7419 분석법을 소개합니다. 이 분석법의 주 목적은 표준물질의 사용에 영향을 주지 않고 분석 시간을 단축하며 용매 소비량을 줄이기 위한 것이었습니다. 현대화된 분석법으로 ASTM과 동등한 수준의 결과를 획득할 수 있습니다.



소개

윤활유의 조성은 오일의 특성과 사용에 큰 영향을 미칩니다. 포화물질, 방향족 및 극성 화합물은 조성 분석의 주요 성분들입니다. 또한 윤활유 조성의 특성 분석은 예컨대 혼합 사용시 호환성의 결정에도 중요합니다¹.

이 응용 자료는 아래에 설명한대로 ASTM D7419에 따라 RI 검출기가 장착된 HPLC를 이용하여 첨가제가 없는 윤활유 기반 원액에서 총 방향족 및 총 포화물질의 측정을 위한 분석법을 설명합니다. 이 분석법은 예컨대 윤활유의 경우 0.2-46%(질량 퍼센트)의 농도 범위에서 총 방향족을 포함하는 시료에 적용 가능합니다¹.

ASTM D7419는 7.7-10mm의 더 큰 내경을 가진 컬럼과 3.0-3.5mL/분의 유속 및 10µL의 시료 주입을 사용합니다. 이 분석법의 1회 분석 시간은 30분이 걸립니다. 본 응용 자료는 4.6mm의 작은 내경을 가진 컬럼, 1mL/분의 유속 그리고 2µL의 시료 주입을 이용하는 현대화된 분석법을 소개합니다. 주요 목표는 분석 시간을 줄이고 용매 소비량을 낮추는 것입니다. 작은 직경의 컬럼을 사용하여 원래의 ASTM과 동등한 수준의 결과를 획득했으며, 이는 크기를 줄이고 비용을 낮춘 대체 분석법임을 보여줍니다.

설명된 기기 설정을 이용해 IP391(01)/ASTM D6591(11)에 따른 모노-, 다이-, 폴리-방향족 탄화수소²의 측정 및 IP436/ASTM D6379(11)에 따른 모노- 및 다이-방향족 탄화수소³의 측정이 모두 가능합니다.

실험

기기

Agilent 1260 Infinity LC 시스템

- Agilent 1260 Infinity Binary Pump (G1312B) with Agilent 1260 Infinity Standard Degasser (G1322A)
- Agilent 1260 Infinity Standard Autosampler (G1329B) with Agilent 1290 Infinity Thermostat (G1330B)
- Agilent 1260 Infinity Column Compartment (G1316A) with Agilent 1200 Infinity Series Quick-Change 2-position/6-port Valve (G 4231A).
- Agilent 1260 Infinity Refractive Index Detector (G1362A)

소프트웨어

Agilent OpenLAB CDS ChemStation Edition for LC & LC/MS Systems, Rev. C.01.04

LC 분석법

RID	
피크 너비	>0.2분(4초 응답 시간)(2.28Hz)
온도	35.00°C
컬럼 장치	
밸브 위치	포트 1에서 6
온도	20.00°C
8.50분	포트 1에서 2로 밸브 위치 변경
23.00분	포트 1에서 6로 밸브 위치 변경
시료 주입기	
주입 부피*	2.00µL
온도	10°C
Binary 펌프	
유속**	1.000mL/분
정지 시간	25.00분
용매 A	헵탄

* 더 작은 내경을 가진 컬럼이 사용되었기 때문에 주입 부피는 ASTM D7419(10µL)에 제시된 것로부터 변경되었습니다.

** ASTM D7419에 제시된 3-3.5mL/분의 유속 범위에 비교할 때 더 작은 내경을 가진 컬럼에 맞게 유속을 조정했습니다.

컬럼

사용된 컬럼은 ASTM D7419(섹션 6.3)에서 제안하는 것(7.5-10mm)보다 작은 내경(4.6mm)을 가집니다.

- Lichrosorb Si 60-5, 4.6 × 250mm, 5µm(p/n LI60-5-250A) (연속 2 컬럼)
- Agilent ZORBAX Rapid Resolution SB-CN, 4.6 × 150mm, 5µm(p/n 863953-905)
- Agilent ZORBAX SB-CN Guard Cartridges 4.6 × 12.5mm(p/n 820950-916)
- Agilent High Performance ZORBAX Guard Fittings Kit(p/n 820888-901)

시약

이동상

헵탄, HPLC 등급

표준물질

Octadecylbenzene, hexadecane

두 컬럼을 사용하기 위한 밸브 작동

이 분석법의 경우, 실리카 겔과 cyano 컬럼이 사용됩니다. 시료를 cyano 컬럼에 주입합니다. 분리 컬럼 세트는 방향족 탄화수소와 극성 화합물을 머무르게 하며 포화 화합물에는 거의 친화성이 없습니다. 이러한 머무름의 결과로, 방향족 탄화수소와 극성 화합물이 포화 화합물로부터 분리됩니다. 사전 정의된 시간에, 포화 화합물이 용리된 후, 컬럼을 백플러시하여 방향족과 극성 화합물을 용리합니다.

시스템 성능 표준물질에 기초한 백플러시 시간의 계산은 다음과 같습니다:

$$B = t_1 + 0.1 (t_2 - t_1)$$

여기서:

t_1 = hexadecane의 머무름 시간(분)

t_2 = octadecylbenzene의 머무름 시간(분)

표준물질 전처리

시스템 성능 표준물질

Hexadecane(1.0 ± 0.1g)과 octadecylbenzene(1.0 ± 0.1g)을 10mL 볼륨 플라스크에 넣고 헵탄으로 표선까지 채워 시스템 성능 표준물질 (SPS)을 준비합니다.

검량 표준물질

표 1에 제시된 농도에 따라 10ml 볼륨 플라스크에 적합한 물질을 0.0001g에 가장 가깝게 무게를 달아 넣고 헵탄을 표선까지 채워 다섯 가지 검량 표준물질 (A, B, C, D 및 E)을 준비합니다.

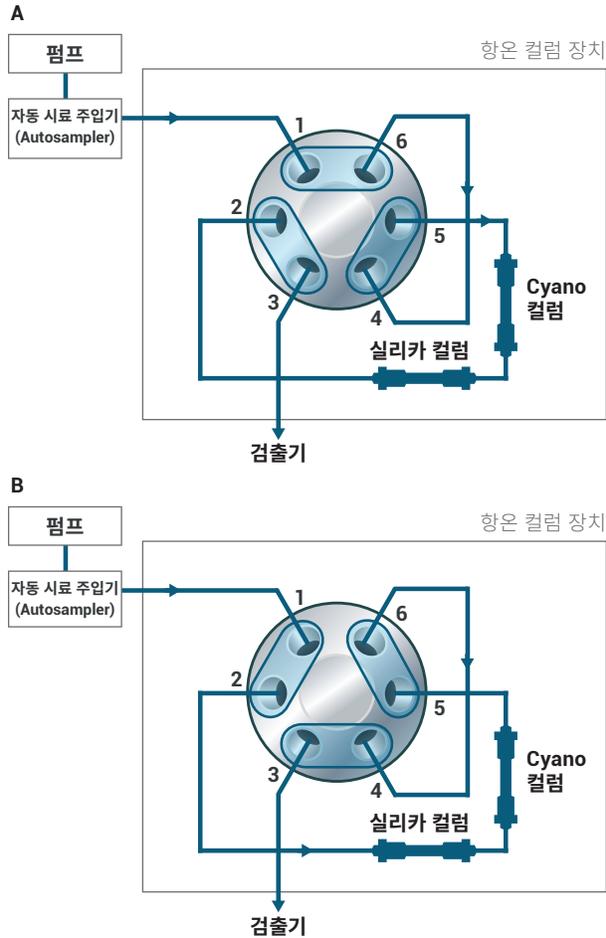


그림 1. ASTM D7419 분석법에 대한 밸브 구성. A) 위치 1에서 6은 로딩 위치입니다. B) 위치 1에서 2로 전환한 후, 백플러시를 통해 화합물이 용리되고 분석됩니다

표 1. 검량 표준물질

검량 표준물질	Hexadecane(g/10mL)	Octadecylbenzene(g/10mL)
A	0.01	0.01
B*	0.1	0.1
C	1	0.5
D	2	1
E	5	3

* 1g/100mL = 1% 용액

시료 전처리

0.5g의 시료를 1.5mL 자동 시료 주입기 바이알에 넣고 0.5mL의 헵탄을 추가합니다. 충분히 흔들어 혼합합니다. 다른 시료 양을 원할 경우, 더 큰 용기에 비슷한 비율의 시료/용매로 준비한 다음 자동 시료 주입기 바이알로 옮깁니다.

결과 및 토의

포화 화합물의 제거를 위한 밸브 솔루션의 사용과 방향족 및 극성 화합물의 용리를 위한 백플러싱으로 이 성분들은 뾰족한 단일 밴드로 용리됩니다. 10% hexadecane과 octyldecylbenzene의 SPS를 주입하여 시스템 성능을 확인했습니다(그림 2). 그림은 8.301 및 9.797분에 용리되는 화합물과 RI 검출기에 의한 검출 결과를 보여줍니다. 컬럼을 백플러싱으로 전환하는 시간값은 이러한 머무름 시간으로부터 계산되었습니다.

검량을 위해 hexadecane의 경우 0.1%-50% 농도 범위와 octadecylbenzene의 경우 0.1%-30% 농도 범위가 사용되었습니다. 두 물질 모두에 대해 0.1%를 포함하는 최저 농도의 표준물질과 hexadecane과 octyldecylbenzene 각각에 50% 및 30%를 포함하는 최고 농도 표준물질의 크로마토그램이 그림 3에 나와 있습니다. 두 검량선은 양호한 직선성을 보여주며 0.1% 농도도 포함되어 있습니다(그림 4).

밸브를 포함한 유사한 응용에 대해 시스템의 정밀한 성능을 보여주며, 컬럼을 백플러싱으로 전환하여 시료로부터 분석물질을 분리합니다. 일반적으로, 머무름 시간 RSD는 0.1% 미만이며 면적 RSD는 0.2% 미만이었습니다. 해당 분석법으로 얻은 방향족 탄화수소의 일반적인 검출 한계(LOD)는 1µg/mL 였습니다(신호대 잡음비 3으로 계산됨)².

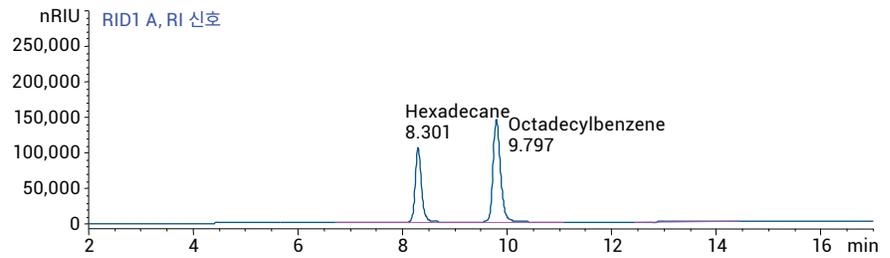


그림 2. Hexadecane 및 octadecylbenzene의 시스템 성능 표준물질(PS) 분석 결과

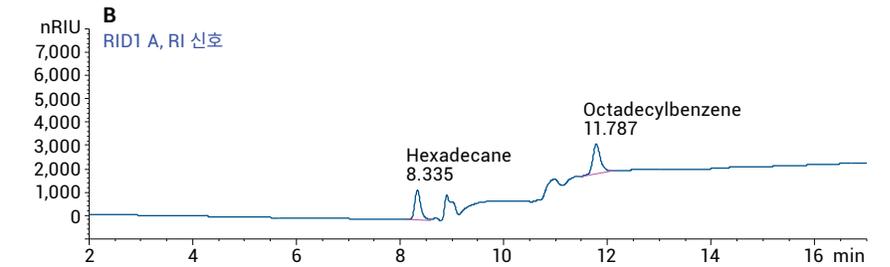
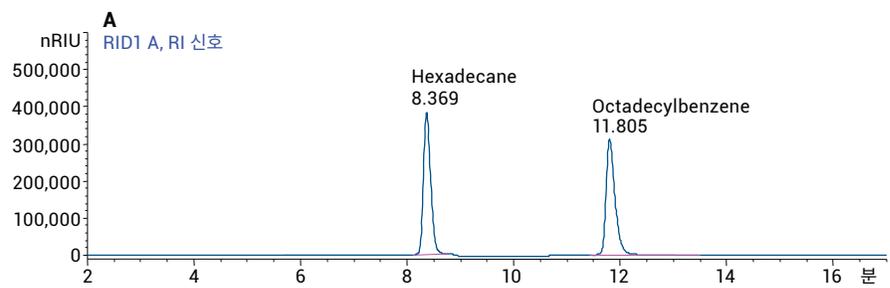


그림 3. 최고(A) 및 최저(B) 농도의 hexadecane 및 octyldecylbenzene 검량 표준물질 분석 결과

결론

이 응용 자료는 애질런트 RID 검출기가 장착된 Agilent 1260 Infinity Binary LC 시스템을 사용한 분석을 소개합니다. 이 응용 분석은 ASTM D7419에 따라 첨가제가 없는 윤활유 기반 원액에서 총 방향족과 총 포화물질을 측정하는 것이었습니다.

이 응용 자료에 적용된 분석법은 더 작은 내경을 가진 컬럼, 더 낮은 유속 및 더 적은 주입 부피를 이용한 현대화된 분석법을 보여줍니다. 더 작은 내경을 가진 컬럼은 용매 소모를 감소하며, 축소된 규모로 적용되기 때문에 분석 시간이 더 짧습니다. 게다가, 설명된 분석법은 고전적인 ASTM 분석법에 비해 비용이 낮은 대체 방법입니다. 이 현대화된 분석법으로 얻은 결과는 ASTM 분석법으로 얻은 결과를 이용해 확인되었습니다.

참고문헌

1. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D7419-13, Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, URL: <http://www.astm.org/Standards/D7419.htm>.
2. Determination of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Middle Distillates with the Agilent 1260 Infinity Binary HPLC System with RID Detection According to IP391(01)/ASTM D6591(11), *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-3170EN, 2013.
3. Determination of Aromatic Hydrocarbons in Aviation Fuel with the Agilent 1260 Infinity Binary LC System with RI Detection According to IP436/ASTM D6379(11), *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-3172EN, 2014.

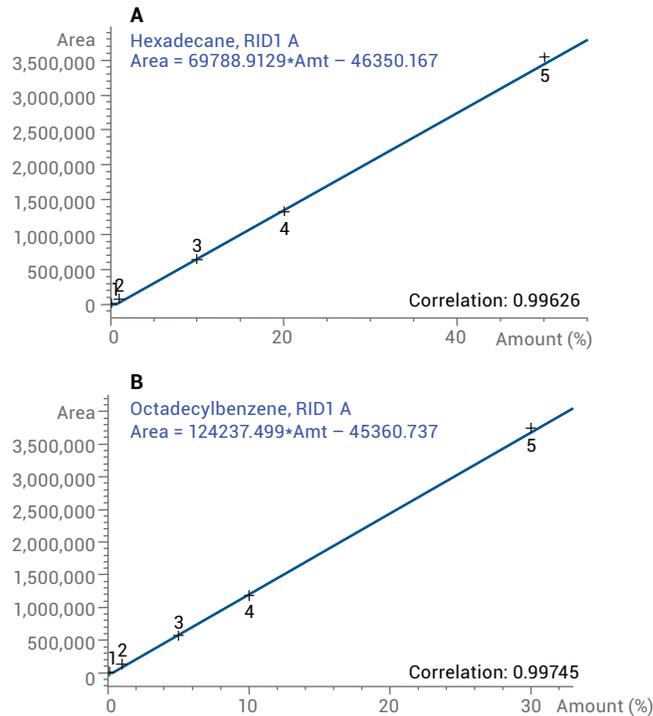


그림 4. A) 0.1%-50% hexadecane과 B) 0.1%-30% octyldecylbenzene의 검량선

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2014-2017
2017년 5월 1일, 한국에서 발행
5991-3171KO

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



Agilent Technologies