응용 자료

석유화학

# Agilent 8890 GC 시스템을 이용하여 ASTM D7504를 따르는 단환 방향족 탄화수소 순도 분석의 생산성 및 신뢰성 최적화


저자

Jie Pan, Lukas Wieder 및
James McCurry
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE


## 개요


본 응용 자료는 ASTM 분석법 D7504[1]에 따른 단환 방향족 탄화수소 분석을 위한 두 종류의 Agilent J&W DB-HeavyWAX 컬럼으로 구성한 이중(dual) 채널 Agilent 8890 GC의 사용을 중점으로 다룹니다. 각 GC 채널에서 서로 다른 시료를 이중으로 동시 주입하여 시료 처리량이 100% 증가하였습니다. 머무름 시간 고정(RTL)으로 각 채널은 머무름 시간의 정확한 일치를 보이며, 피크 식별 및 검량은 보다 쉽고 신뢰할 수 있게 되었습니다. 이 시스템으로 관심 화합물의 우수한 분리를 입증했으며, 0.0004~99.9787 %중량 범위의 정량을 가능하게 합니다. 여러 종류의 서로 다른 방향족 용매의 반복 분석으로 확인한 정밀도는 ASTM 반복성 요건을 초과하였습니다.

## 서론

단환 방향족 탄화수소는 고분자, 첨가물 및 특수 화학물질 제조에 사용되는 중요한 범용 화학물질입니다. ASTM 위원회 D16은 이러한 많은 화학물질에 대한 순도 규격을 규정하고 있습니다. ASTM D7405 분석법은 전반적인 화학물질의 순도 및 주요 불순물 농도 측정을 위해 가스 크로마토그래피 (GC)를 사용하여 이 규격을 지원합니다. D7504 분석법은 정밀도를 유지하면서 기법을 단순화하기 위해 유효 탄소 계수 (ECN) 감응을 이용하여 시료 전처리 및 기기 검량을 제거합니다. 이 기법이 효과적이려면, 0.0001~99.9% 중량 이상의 시료 성분을 단일 분석으로 검출하여야 합니다.

이러한 분석은 보통 분석 정밀도만큼 시료 처리량이 중요한 제조 품질 관리 실험실에서 수행합니다. 8890 가스 크로마토그래프의 이중 동시 주입과 RTL의  사용으로 두 가지 문제를 해결할 수 있습니다. 두 개의 동일 채널로 구성된 단일 GC에서 두 개의 시료를 동시 실행함으로써 시료 처리량이 100% 증가하였습니다. 분석법에 RTL을 적용하여 정밀도를 향상하고, GC는 각 채널 간에 거의 동일한 머무름 시간을 생성할 수 있습니다. 이로써, 주요 불순물에 대한 잘못된 식별 오류를 제거하고 보다 쉬운 결과 비교가 가능합니다. 또한, 이 분석법을 실행하는 모든 기기는 머무름 시간을 고정할 수 있으므로 실험실 간의 결과를 직접 비교할 수 있습니다.

## 장비

8890 GC는 이중 분할/비분할 주입구 및 이중 불꽃 이온화 검출기(FID)로 구성되며, J&W DB-HeavyWAX 컬럼으로 두 개의 동일한 유동 경로를 생성합니다. 이중 Agilent 7693A 자동 시료 주입기(ALS)로 시료를 주입하였습니다. 표 1은 소모품을 포함한 구성의 상세입니다. Agilent OpenLab ChemStation을 모든 기기 제어, 데이터 수집 및 데이터 분석에 사용하였습니다.

### 화학물질 및 시약

다음의 화학 물질은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였습니다: Carbon disulfide(ACS 시약 ≥99.9%), *n*-nonane(무수 ≥99%), toluene, 1,4-dioxane(무수 99.8%), ethylbenzene (무수 99.8%), *p*-xylene(HPLC 등급 99+%), *o*-xylene(HPLC 등급 98%), styrene(분석 표준 물질), *m*-xylene (무수 99+%), cumene(99%), 2-ethyltoluene(99%), 3-ethyltoluene(99%), 1,4-diethylbenzene(96%), butylbenzene(99+%) 및 4-ethyltoluene(purum ≥95.0% GC).

**표 1.** ASTM D7504를 사용한 이중 동시 분석을 위한 8890 GC 구성

| 전면 채널 | |
|---|---|
| 시료 주입기 | 7693A 자동 시료 주입기(ALS) |
| 주입구 | 분할/비분할 |
| 컬럼 | J&W DB-HeavyWAX, 60m×0.320mm, 0.25μm(p/n 123-7162) |
| 검출기 | FID |
| **후면 채널** | |
| 시료 주입기 | 7693A 자동 시료 주입기(ALS) |
| 주입구 | 분할/비분할 |
| 컬럼 | J&W DB-HeavyWAX, 60m×0.320mm, 0.25μm(p/n 123-7162) |
| 검출기 | FID |
| **소모품** | |
| 주입구 셉타 | Nonstick Advanced Green(p/n 5183-4759) |
| 주입구 라이너 | Ultra-Inert, low pressure drop split liner w/ glass wool(p/n 5190-2295) |
| ALS 시린지 | 10μL ALS 시린지, 23s/42/cone(p/n G4513-80230) |
| 컬럼 페룰 | Short graphite for 0.32 mm columns, 10/pk(p/n 5080-8853) |

## GC 운용 조건

표 2는 본 측정의 운용 조건입니다. 본 설정값은 ASTM D7504 분석법의 값과 동일합니다.

**표 2.** ASTM D7504 운용 조건

| ALS 및 주입구 | |
|---|---|
| 시료 크기 | 0.6μL |
| 운반 가스 | 헬륨, 1.2mL/분<br>일정 유속 |
| 모드 | 분할, 분할비 100:1 |
| 온도 | 270°C |
| **오븐 온도** | |
| 최초 온도 | 60°C |
| 최초 유지 시간 | 10분 |
| 승온 속도 | 5°C/분 |
| 최종 온도 | 150°C |
| 최종 머무름 시간 | 2분 |
| **검출기** | |
| 온도 | 300°C |
| 공기 유속 | 400mL/분 |
| 수소 유속 | 30mL/분 |
| 보충 가스($N_2$) 유속 | 25mL/분 |

## RTL 검량

RTL 검량 용액은 carbon disulfide 2mL에 15종류의 용매를 한 방울씩 첨가하여 준비했습니다: *n*-nonane, benzene, toluene, 1,4-dioxane, ethylbenzene, *p*-xylene, *m*-xylene, cumene, *o*-xylene, 4-ethyltoluene, 3-ethyltoluene, styrene, 2-ethyltoluene, *p*-diethybenzene(PDEB) 및 butylbenzene. 이 표준 물질은 RTL 검량 개발과 각 화합물의 분리 평가에 사용하였습니다.

# 결과 및 토의

그림 1은 방향족 용매 및 불순물 응집체를 포함한 carbon disulfide 용액의 크로마토그램입니다. 대부분의 화합물은 베이스라인 분리능을 달성하였습니다. 두 쌍은 부분적으로만 분리되었습니다. 첫 번째 쌍, 4-ethyltoluene과 3-ethyltoluene은 ASTM 분석법(D7504, ethyltoluene의 불순물)에서도 분리되지 않았으며, 2-ethytoluene을 포함한 총 ethytoluene으로 보고하였습니다. 두 번째 쌍, PDEB와 2-butylbenzene도 부분적으로만 분리되었습니다. 일반적으로 이 두 성분은 동일한 물질에 함께 존재하지 않으므로 문제가 되지 않습니다.

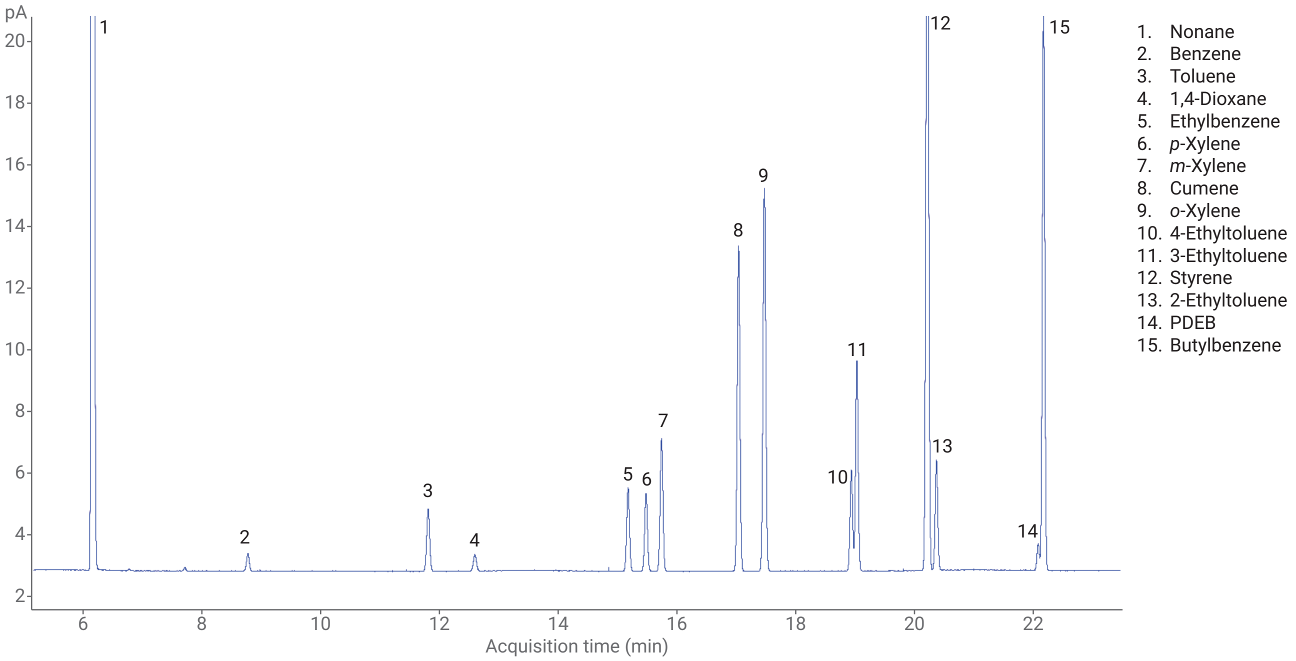



**그림 1.** ASTM D7504 분석법으로 분석한 15종 화합물의 크로마토그램

## RTL

RTL 검량은 표적 피크로 *o*-xylene을 사용하여 수행하였습니다. 그림 2는 *o*-xylene의 머무름 시간을 표시한 5회, RTL 검량 실행이며 그림 3은 RTL 검량 테이블입니다. 8890 시스템은 분석법 고정을 위해 검량 실행을 반드시 반복할 필요는 없습니다. RTL 검량을 사용하려면:

- 표 1의 조건으로 새로운 분석법을 생성합니다.
- ChemStation RTL 소프트웨어로 새로운 RTL 검량을 생성합니다.
- 그림 3의 데이터를 입력합니다.

그런 다음, *o*-xylene을 포함한 시료를 실행하고 RTL 소프트웨어로 분석법을 재고정하여 GC를 고정할 수 있습니다. RTL의 일반 이론과 사용은 이전 발행물에서 자세히 설명하고 있습니다[2,3].

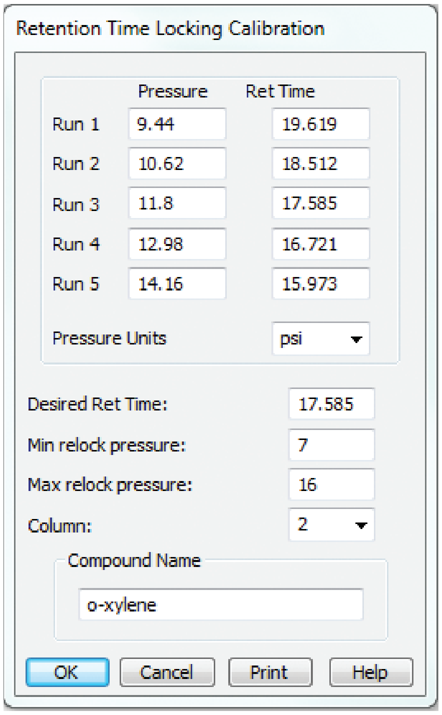



**그림 3.** RTL 표적 피크로 *o*-xylene을 사용한 RTL 검량

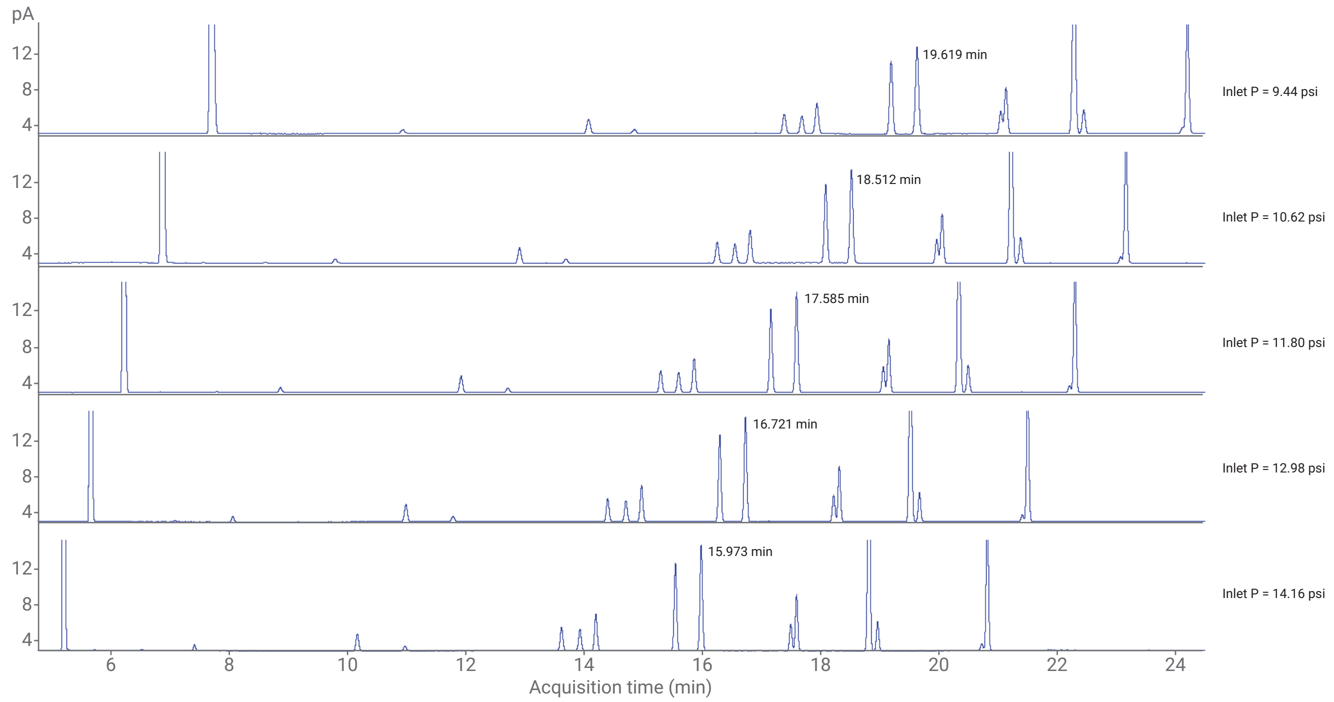
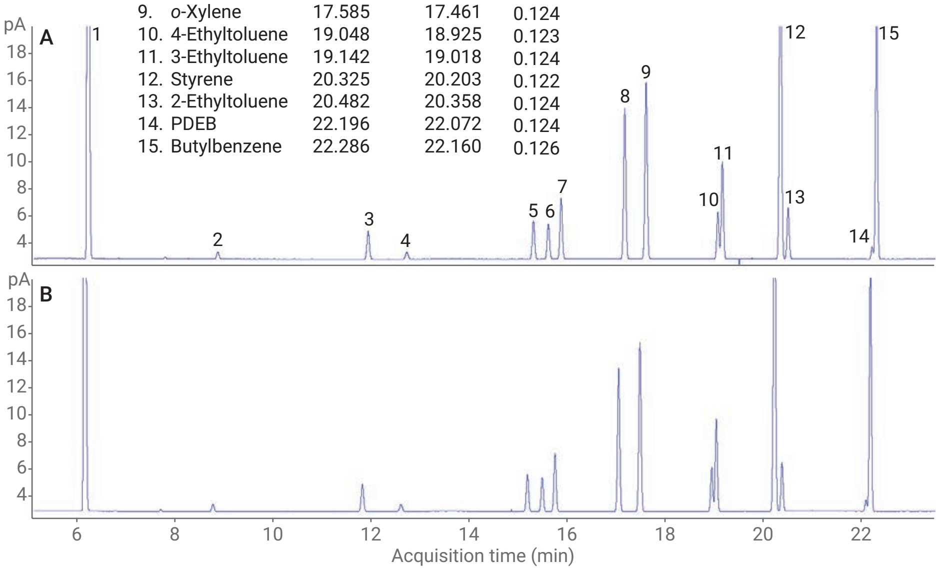



**그림 2.** RTL 표적 피크로 *o*-xylene을 사용한 RTL 검량 분석

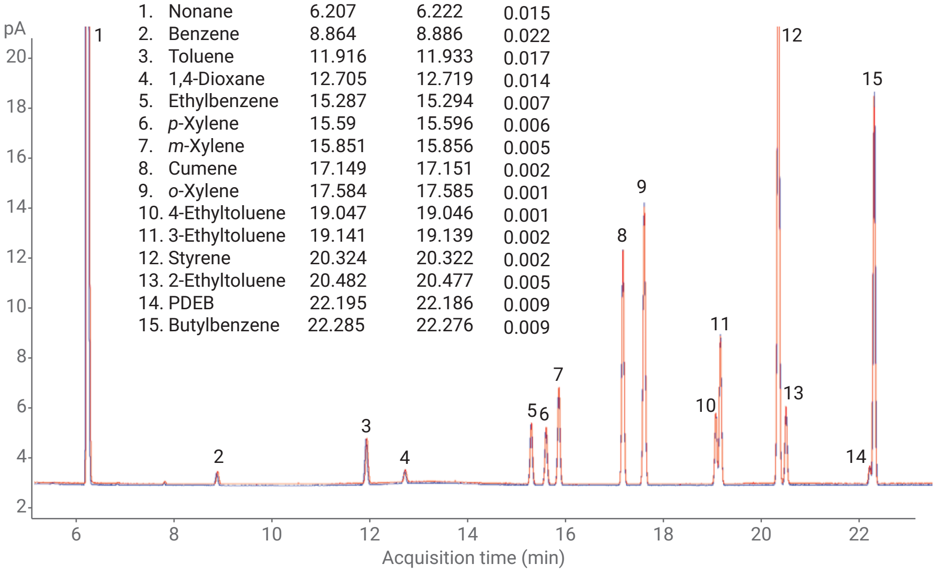
GC는 *o*-xylene의 표적 머무름 시간인 17.585분으로 머무름 시간을 고정하였습니다. 그림 4는 고정 이전, 전/후면 컬럼의 크로마토그램입니다. 대부분 화합물의 머무름 시간 차이는 각 컬럼에서 0.1분을 초과했습니다. 그림 5는 컬럼 고정 후, 크로마토그램 오버레이입니다. 일반적으로 0.01분 미만의 차이를 갖는, 각 채널에 대한 우수한 머무름 시간 일치를 확인했습니다.

RTL 수행에 항상 *o*-xylene을 사용할 필요는 없습니다. *o*-xylene을 포함하지 않는 시료에 이 분석법을 사용하기 위해, 다른 화합물을 RTL 표적 피크로 선택할 수 있습니다. 온도 프로그램 이행 즈음에서, 용리하지 않은 화합물을 RTL 표적 피크로 사용할 수 있습니다.




| Compound | Front RT (min) | Back RT (min) | Difference |
|---|---|---|---|
| 1. Nonane | 6.208 | 6.137 | 0.071 |
| 2. Benzene | 8.864 | 8.765 | 0.099 |
| 3. Toluene | 11.916 | 11.800 | 0.116 |
| 4. 1,4-Dioxane | 12.706 | 12.585 | 0.121 |
| 5. Ethylbenzene | 15.288 | 15.166 | 0.122 |
| 6. *p*-Xylene | 15.591 | 15.468 | 0.123 |
| 7. *m*-Xylene | 15.852 | 15.729 | 0.123 |
| 8. Cumene | 7.150 | 17.026 | 0.124 |
| 9. *o*-Xylene | 17.585 | 17.461 | 0.124 |
| 10. 4-Ethyltoluene | 19.048 | 18.925 | 0.123 |
| 11. 3-Ethyltoluene | 19.142 | 19.018 | 0.124 |
| 12. Styrene | 20.325 | 20.203 | 0.122 |
| 13. 2-Ethyltoluene | 20.482 | 20.358 | 0.124 |
| 14. PDEB | 22.196 | 22.072 | 0.124 |
| 15. Butylbenzene | 22.286 | 22.160 | 0.126 |

**그림 4.** RTL을 사용하지 않고, ASTM D7504 분석법으로 분석한 15종 화합물의 전/후면 크로마토그램




| Compound | Front RT (min) | Back RT (min) | Difference |
|---|---|---|---|
| 1. Nonane | 6.207 | 6.222 | 0.015 |
| 2. Benzene | 8.864 | 8.886 | 0.022 |
| 3. Toluene | 11.916 | 11.933 | 0.017 |
| 4. 1,4-Dioxane | 12.705 | 12.719 | 0.014 |
| 5. Ethylbenzene | 15.287 | 15.294 | 0.007 |
| 6. *p*-Xylene | 15.59 | 15.596 | 0.006 |
| 7. *m*-Xylene | 15.851 | 15.856 | 0.005 |
| 8. Cumene | 17.149 | 17.151 | 0.002 |
| 9. *o*-Xylene | 17.584 | 17.585 | 0.001 |
| 10. 4-Ethyltoluene | 19.047 | 19.046 | 0.001 |
| 11. 3-Ethyltoluene | 19.141 | 19.139 | 0.002 |
| 12. Styrene | 20.324 | 20.322 | 0.002 |
| 13. 2-Ethyltoluene | 20.482 | 20.477 | 0.005 |
| 14. PDEB | 22.195 | 22.186 | 0.009 |
| 15. Butylbenzene | 22.285 | 22.276 | 0.009 |

**그림 5.** RTL을 사용하여, ASTM D7504 분석법으로 분석한 15종 화합물의 전/후면 크로마토그램

## Benzene 순도 분석

그림 6은 RTL 표적 피크로 *o*-xylene을 사용하는 ASTM D7504 분석법으로 분석한 benzene의 크로마토그램입니다. 표 3의 결과는 benzene 및 불순물의 %중량 입니다. 비방향족 성분 함량은 0~8분까지의 모든 피크를 합산하여 계산하였습니다. 분석법은 머무름 시간을 고정했으므로, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene 및 styrene 분석에도 동일한 비방향성 피크의 합계 범위를 사용하였습니다. 가장 눈에 띄는 화합물의 반복성(r)은 ASTM 반복성 기준을 통과했습니다.

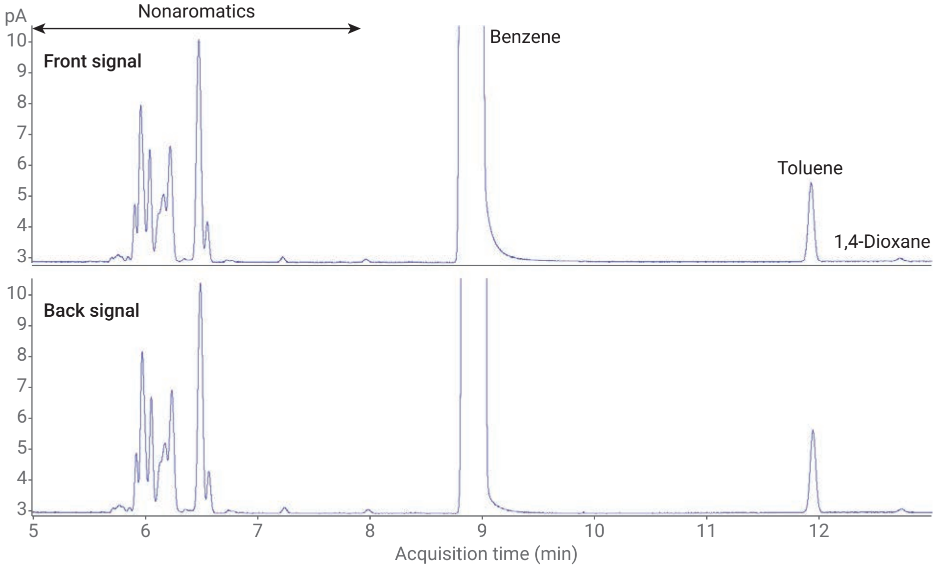



**그림 6.** RTL을 사용한 benzene 용매

**표 3.** Benzene 순도 및 불순물

| | 결과(%중량) | | 재현성(r) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 화합물 | 전면 채널 | 후면 채널 | 시험 값 | ASTM 규격 | 통과 |
| 비방향족 | 0.0714 | 0.0717 | 0.0003 | 0.0026 | 예 |
| Benzene | 99.9193 | 99.9189 | 0.0004 | 0.0085 | 예 |
| Toluene | 0.0008 | 0.0008 | 0.0000 | 0.0036 | 예 |
| 1,4-Dioxane | 0.0012 | 0.0012 | 0.0000 | ASTM 규격 없음 | |

## Toluene 순도 분석

그림 7은 RTL 표적 피크로 *o*-xylene을 사용하는 ASTM D7504 분석법으로 분석한 toluene의 크로마토그램입니다. 표 4의 결과는 %중량으로 계산한 toluene 및 표적 불순물의 순도입니다.

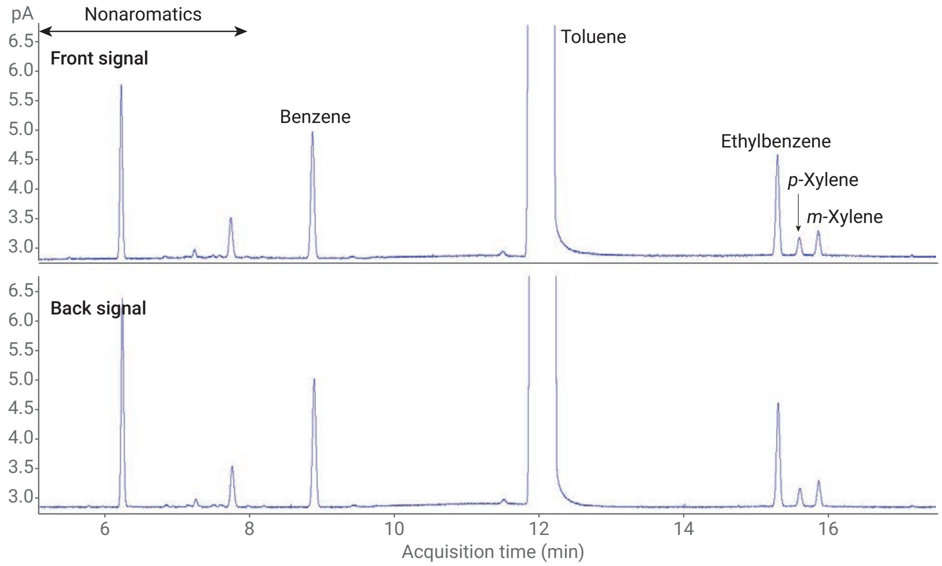



**그림 7.** RTL을 사용한 toluene 용매

**표 4.** Toluene 순도 및 불순물

| | 결과(%중량) | | 재현성(r) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **화합물** | **전면 채널** | **후면 채널** | **시험 값** | **ASTM 규격** | **통과** |
| 비방향족 | 0.0099 | 0.0111 | 0.0013 | 0.0032 | 예 |
| Benzene | 0.0065 | 0.0064 | 0.0001 | 0.0008 | 예 |
| Toluene | 99.9760 | 99.9748 | 0.0012 | 0.0068 | 예 |
| Ethylbenzene | 0.0053 | 0.0053 | 0.0000 | 0.0014 | 예 |
| *p*-Xylene | 0.0010 | 0.0010 | 0.0000 | 0.0018 | 예 |
| *m*-Xylene | 0.0014 | 0.0014 | 0.0000 | 0.0020 | 예 |

## Ethylbenzene 순도 분석

그림 8은 RTL 표적 피크로 *o*-xylene을 사용하는 ASTM D7504 분석법으로 분석한 ethylbenzene의 크로마토그램입니다. 표 5의 결과는 ethylbenzene 순도 및 불순물의 %중량입니다.

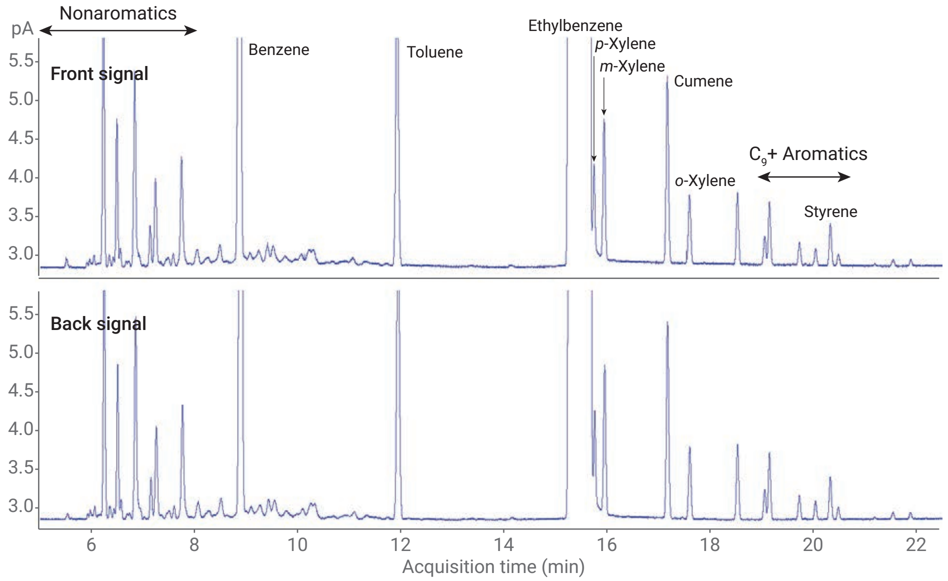



**그림 8.** RTL을 사용한 ethylbenzene 용매

**표 5.** Ethylbenzene 순도 및 불순물

| | 결과(%중량) | | 재현성(r) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 화합물 | 전면 채널 | 후면 채널 | 시험 값 | ASTM 규격 | 통과 |
| 비방향족 | 0.0386 | 0.0379 | 0.0007 | 0.0047 | 예 |
| Benzene | 0.0470 | 0.0464 | 0.0006 | 0.0069 | 예 |
| Toluene | 0.0133 | 0.0129 | 0.0004 | 0.0015 | 예 |
| Ethylbenzene | 99.8797 | 99.8804 | 0.0007 | 0.0146 | 예 |
| *p*-Xylene | 0.0041 | 0.0042 | 0.0001 | 0.0086 | 예 |
| *m*-Xylene | 0.0053 | 0.0054 | 0.0001 | 0.0004 | 예 |
| Cumene | 0.0071 | 0.0072 | 0.0001 | 0.0003 | 예 |
| *o*-Xylene | 0.0027 | 0.0027 | 0.0000 | 0.0007 | 예 |
| Styrene | 0.0015 | 0.0018 | 0.0003 | ASTM 규격 없음 | |
| $C_9$+ Aromatics | 0.0007 | 0.0010 | 0.0003 | 0.003 | 예 |

## *p*-Xylene 순도 분석

그림 9는 RTL 표적 피크로 *o*-xylene을 사용하는 ASTM D7504 분석법으로 분석한 *p*-xylene의 크로마토그램입니다. 표 6의 결과는 *p*-xylene 순도 및 불순물의 %중량입니다.

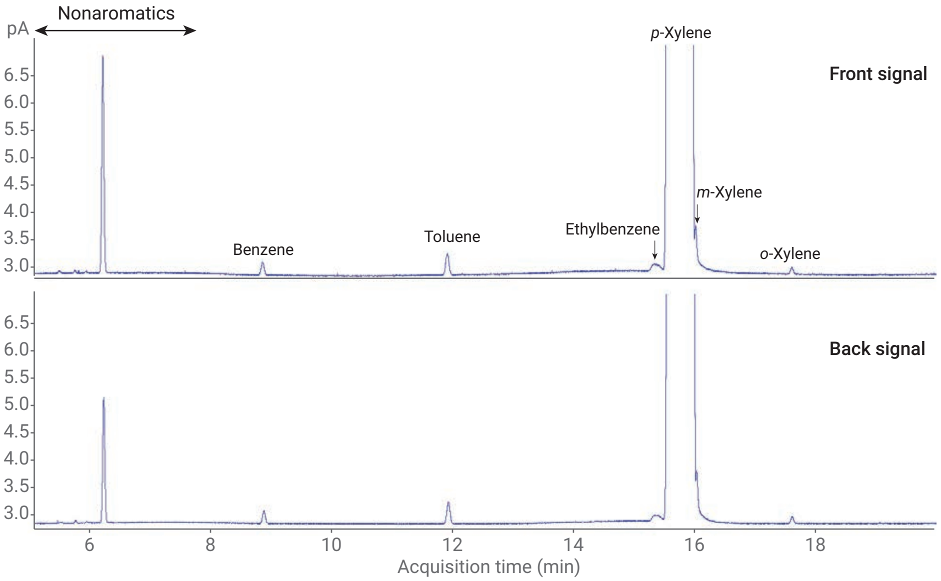



**그림 9.** RTL을 사용한 *p*-Xylene 용매

**표 6.** *p*-Xylene 순도 및 불순물

| | 결과(%중량) | | 재현성(r) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 화합물 | 전면 채널 | 후면 채널 | 시험 값 | ASTM 규격 | 통과 |
| 비방향족 | 0.0150 | 0.0124 | 0.0026 | 0.0029 | 예 |
| Benzene | 0.0008 | 0.0007 | 0.0001 | 0.0005 | 예 |
| Toluene | 0.0014 | 0.0013 | 0.0001 | 0.0009 | 예 |
| Ethylbenzene | 0.0008 | 0.0007 | 0.0001 | 0.0006 | 예 |
| *p*-Xylene | 99.9787 | 99.9813 | 0.0026 | 0.0034 | 예 |
| *m*-Xylene | 0.0028 | 0.0031 | 0.0003 | 0.0014 | 예 |
| *o*-Xylene | 0.0004 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0003 | 예 |

### Styrene 순도 분석

그림 10은 RTL 표적 피크로 *o*-xylene을 사용하는 ASTM D7504 분석법으로 분석한 styrene의 크로마토그램입니다. 표 7의 결과는 styrene 순도 및 불순물의 %중량입니다.

표 3-7과 같이, 각 용매의 모든 화합물은 ASTM 반복성 기준에 부합합니다.

## 결론

HP-HeavyWax 컬럼을 설치한 8890 GC는 높은 정밀도로 단환 방향족 용매 순도를 측정하기 위한 ASTM D7504를 성공적으로 실행하는 것으로 나타났습니다. 시료 처리량의 100% 증가는 두 시료의 동시 분석을 가능하게 하는 동일한 두 개의 채널로 구성된 8890 GC의 사용으로 입증되었습니다. 이 분석법에 RTL 기술을 추가하면, 기기와 서로 다른 실험실 간의 결과 비교가 용이하고 시간이 지남에 따라 결과의 일관성을 향상할 수 있습니다. $C_8$ 방향족과 같은 가깝게 용리하는 이성질체의 식별에서, 이 분석법의 고정된 머무름 시간은 특히 유용합니다. 이 머무름 시간 고정 분석법은 빠르고 간단하며, 효과적인 분석법에 대한 수요를 충족하여 오늘날의 생산 실험실의 생산성 및 신뢰성을 개선합니다.

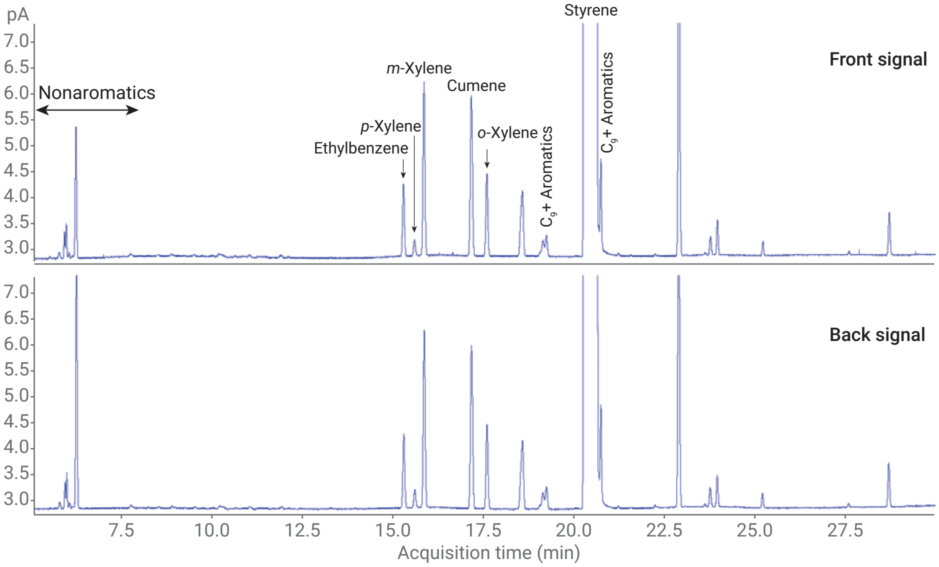



**그림 10.** RTL을 이용한 styrene 용매

**표 7.** Styrene 순도 및 불순물

| | 결과(%중량) | | 재현성(r) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 화합물 | 전면 채널 | 후면 채널 | 시험 값 | ASTM 규격 | 통과 |
| 비방향족 | 0.0087 | 0.0111 | 0.0024 | 0.0044 | 예 |
| Ethylbenzene | 0.0044 | 0.0043 | 0.0001 | 0.0005 | 예 |
| *p*-Xylene | 0.0012 | 0.0012 | 0.0000 | 0.0018 | 예 |
| *m*-Xylene | 0.0104 | 0.0104 | 0.0000 | 0.0009 | 예 |
| Cumene | 0.0110 | 0.0110 | 0.0000 | 0.0003 | 예 |
| *o*-Xylene | 0.0053 | 0.0053 | 0.0000 | 0.0005 | 예 |
| Styrene | 99.9580 | 99.9556 | 0.0024 | 0.0059 | 예 |
| $C_9$+ Aromatics | 0.0011 | 0.0010 | 0.0001 | 0.0027 | 예 |

## 참고 문헌


1. ASTM D7504-18, Standard Test Method for Trace Impurities in Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography and Effective Carbon Number, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, www.astm.org
2. Giarrocco, V.; Quimby, B. D.; Klee, M. S.; Retention Time Locking: Concepts and Applications, *Agilent Technologies Application Note 228-392*, publication number 5966-2469E, December **1997**.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5988-3741EN, August **2001**.


**www.agilent.com/chem**


이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019



2019년 1월 8일, 한국에서 인쇄
5994-0597KO



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


Agilent
Trusted Answers