

Agilent Intuvo 가스 크로마토그래프에서 ASTM Method D7798을 사용한 중간 증류액의 초고속 모의 증류 분석

저자

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.

개요

ASTM method D7798은 초고속 가스 크로마토그래피를 사용해 3분 내에 중간 증류액 비등 범위 분포 데이터를 생성하기 위해 작성되었습니다. 이 분석법은 독보적인 직접 가열 컬럼 오븐과 정밀한 컬럼 유속을 갖춘 Agilent Intuvo 9000 GC에서 수행되었습니다. 이 특성은 실행 후 데이터 조작을 할 필요 없이 이 분석법에 필요한 높은 수준의 머무름 시간 정밀도를 제공합니다. 장비 성능은 3가지 방식으로 평가되었습니다.

- 여러 번의 검량 실행 결과는 거의 완벽한 머무름 시간 정밀도를 보였으며, 주입구 차이 (discrimination)를 보이지 않았습니다.
- Intuvo는 ASTM 프로토콜에 따라 쉽게 밸리데이션되었습니다.
- 3개의 다른 시료에 대한 비등 범위 분포 결과는 ASTM D7798 연구 보고서 내의 결과 및 D2887 심사 방법을 사용한 별도의 연구 결과와 일치했습니다.

서론

모의 증류(Simdis)는 석유 공급원료 및 완제품에 대한 신뢰할 수 있는 비등점 분포 데이터를 빠르게 제공합니다. ASTM D2887은 케로센(kerosene), 제트 연료, 디젤 연료, 난방유와 같은 중간 증류액 연료를 위해 특별히 설계된 Simdis 분석법입니다.¹ 이 분석법은 최단 8분만에 고품질 결과를 제공할 수 있으며, 중간 증류액을 위한 심사 방법이기도 합니다. 최근에 ASTM은 D7798 분석법을 공개하였으며, 이는 더 짧은 컬럼, 더 높은 운반 가스 유속, 빠른 오븐 가열 등을 사용한 중간 증류액 Simdis 분석법으로, 이를 통해 분석 시간이 약 3분 감소됩니다.²

Intuvo 9000 GC는 기존의 GC 캐필러리 컬럼을 사용하여 D7798과 같은 초고속 GC 분석법을 수행하기 위해 특별히 설계되었습니다. 6세대 전자식 기체역학 제어 장치(EPC)와 독보적인 직접 컬럼 가열의 조합은 빠른 컬럼 가열과 높은 컬럼 유속을 모두 정밀하게 제어합니다. 결과적으로 초고속 모의 증류 분석에 필요한 일관된 머무름 시간을 제공합니다. 또한 Intuvo의 간편한 시스템 유지보수 및 스마트한 자동 진단은 실험실의 생산성 극대화에 이상적입니다.

실험

기기 구성 및 운용 조건

표 1과 같이, ASTM D7798에 따라 Agilent Intuvo 9000 GC를 구성하였습니다.

표 2는 ASTM D7798 수행을 위해 Intuvo에서 사용된 운용 파라미터를 보여줍니다. 이 조건 하에서, 최대 분석 시간은 3분 이내입니다.

C5~C44의 일반 탄화수소가 포함된 비등점 검량 표준물질은 Agilent D2887 검량 혼합물(p/n G3440-85037)을 15mL의 이황화탄소(carbon disulfide)에 용해하여 준비하였습니다. 검량 표준물질은 표 2에 나열된 장비 조건을 사용해 Intuvo GC에서 5회 분석되었습니다. 검량 후 참조 가스

오일 시료 1, 배치 2(RGO, p/n 5060-9086)를 분석해 시스템 성능을 밸리데이션하였습니다. 그 후, D2887 범위 전반의 비등 범위를 나타내는 3가지 중간 증류액 시료를 분석하였습니다. RGO 시료와 3개의 중간 증류액 시료는 용매 희석 또는 사전 가열 없이 분석되었습니다.

표 1. ASTM D7798에 따라 구성된 Agilent Intuvo 9000 GC

자동 시료 주입기	Agilent 7650A 자동 시료 주입기
시린지	자동 시료 주입기 시린지 10µL(p/n G4513-80203)
주입구	멀티모드 주입구(MMI)
주입구 라이너	Low pressure drop, Ultra Inert with glass wool(p/n 5190-2295)
Intuvo 유동 경로	Agilent Intuvo Guard Chip (p/n G4587-60565) Agilent Intuvo Flow Chip (p/n G4581-60031) Agilent D1 Intuvo Flow Chip (p/n G4581-60032)
분석 컬럼	Agilent J&W DB-Sim-Dist, 4 m × 0.25 mm id, 0.25 mm (p/n 122-4002-INT)
검출기	불꽃 이온화 검출기(FID)

표 2. ASTM D7798용 Agilent Intuvo 9000 GC 운용 조건

ALS 설정값	
시료 주입 부피	0.2µL
주입 전 용매 세척	5 × 0.5µL carbon disulfide
주입 전 시료 세척	없음
시료 펌핑 횟수	5
주입 후 용매 세척	5 × 0.5µL carbon disulfide
주입구 설정값	
모드	분할비 30:1
온도	360°C
분석 컬럼 설정값	
운반 가스	헬륨
컬럼 유속	4mL/분, 일정 유속
Intuvo 유동 경로 설정값	
Guard Chip	350°C
버스	350°C
컬럼 오븐 설정값	
초기 온도	40°C
램핑 속도	160°C/분
최종 온도	360°C
최종 머무름 시간	1분
FID 설정값	
온도	400°C
수소 유속	30mL/분
공기 유속	400mL/분
보충 가스 유속	25mL/분, N ₂

결과 및 토의

그림 1은 Intuvo 9000 GC 시스템에서 수행된 5회 검량의 오버레이를 보여줍니다. 머무름 시간 정밀도는 매우 높았으며, *n*-C44 피크에서 관찰된 머무름 시간 범위는 0.002 분으로 가장 넓었습니다. 이 수준의 정밀도는 수집 후 조작을 통해 피크를 인위적으로 조절하지 않아도 원본 데이터에 그대로 나타나 있습니다. 주입구 차이는 유의미하게 관찰되지 않았으며, 모든 알케인이 컬럼으로 거의 완전하게 이전되었습니다. *n*-C44의 평균 회수율은 94%였습니다.

시료를 분석하기 전에 RGO 시료를 분석하고 실험 커트 포인트 온도를 발행된 참조값과 비교해 시스템 성능을 밸리데이션하였습니다. 그림 2는 Intuvo 시스템에서 수집된 5회 RGO 크로마토그램의 오버레이를 보여줍니다. RGO 분석은 2.5분 이내에 완료되었습니다. 크로마토그램 삽도는 검량 표준물질에서 보이는 정밀도와 동일하게 높은 머무름 시간 정밀도를 확인해줍니다. 또한 일관된 감응 프로파일은 주입구에서 Intuvo 유동 경로로의 완전한 시료 이전을 의미합니다.

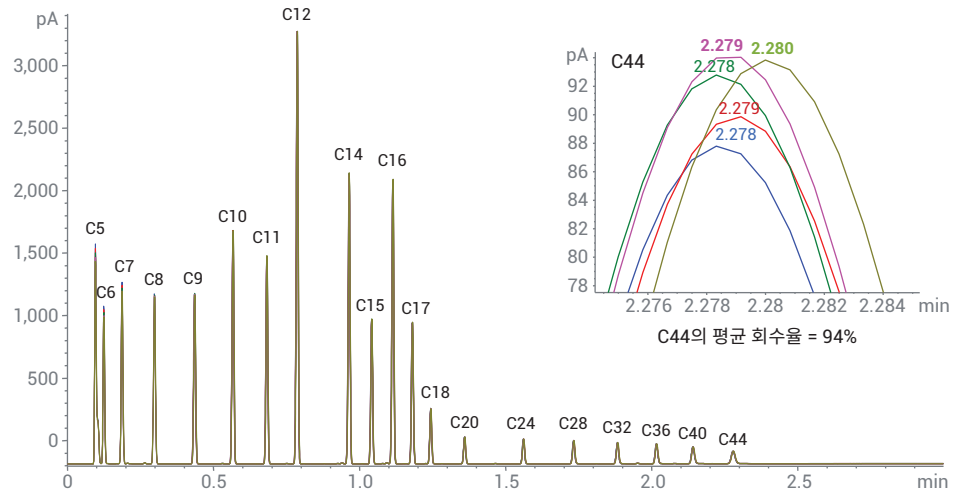


그림 1. Agilent Intuvo 9000 GC에서 수행한 5회 검량의 오버레이. 삽도는 *n*-C44 피크의 머무름 시간 정밀도와 평균 회수율을 보여줍니다.

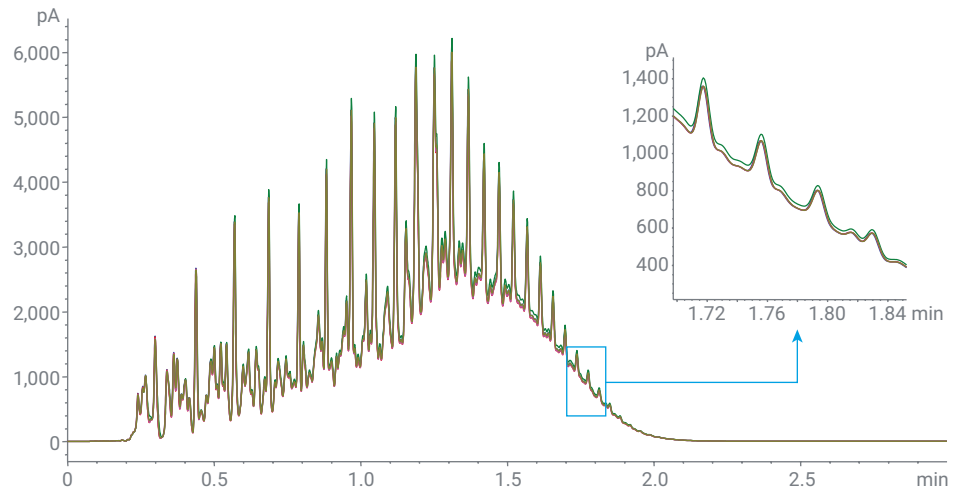


그림 2. Agilent Intuvo 9000 GC에서 수행한 5회 RGO 분석의 오버레이. 삽도는 검량 수행에서 보이는 정밀도와 동일하게 높은 머무름 시간 정밀도를 나타냅니다.

표 3에는 ASTM 참조값과 비교한 실험 RGO 성능 결과가 나열되어 있습니다. 각 커트 포인트 온도에서의 전체 정밀도는 매우 우수했으며, RSD는 0.5% 이하였습니다. 각 커트 포인트의 실험 온도는 거의 완벽하게 ASTM 참조값과 일치했으며, 차이는 모두 오차 범위 이내였습니다.

D7798에 따라 밸리데이션을 수행한 Intuvo 시스템에서 3개의 시료를 분석하였습니다. 3개의 선택된 시료는 제트 연료, 디젤 연료, 함람유였으며, 이들은 각각 D7798 ASTM Interlaboratory Study(ILS)에 따라 수집되었습니다.³ 그림 3은 D7798을 수행한 Intuvo에서 3개의 시료에 대해 수집된 크로마토그램을 보여줍니다. 분석 시간은 1.5~2.5분으로 매우 빨랐습니다.

표 3. Agilent Intuvo 9000 GC에서 RGO 밸리데이션 성능

%Off	ASTM 참조물질		실험 결과*			
	°C	허용 온도 차(°C)	평균(°C)	표준 편차 (°C)	RSD(%)	평균 차이(°C)
IPB 0.5%	115	7.5	114	0.00	0.000	1.0
5	151	3.8	151	0.00	0.000	0.0
10	176	4.1	175	0.00	0.000	1.0
15	201	4.5	202	0.55	0.272	0.6
20	224	4.9	225	0.45	0.199	1.2
25	243		244	0.55	0.224	
30	259	4.7	261	0.45	0.171	1.8
35	275		276	0.00	0.000	
40	289	4.3	290	0.45	0.154	1.2
45	302		304	0.55	0.180	
50	312	4.3	314	0.00	0.000	2.0
55	321	4.3	323	0.00	0.000	2.0
60	332	4.3	333	0.00	0.000	1.0
65	343	4.3	344	0.45	0.130	1.2
70	354	4.3	355	0.00	0.000	1.0
75	365	4.3	367	0.00	0.000	2.0
80	378	4.3	380	0.45	0.118	1.8
85	391	4.3	393	0.45	0.114	1.8
90	407	4.3	409	0.45	0.109	1.8
95	428	5	431	0.45	0.104	2.8
FBP 99.5%	475	11.8	477	2.24	0.469	2.8

*평균, 표준 편차, RSD, 및 평균 차이는 5회 RGO 분석을 통해 계산하였습니다.

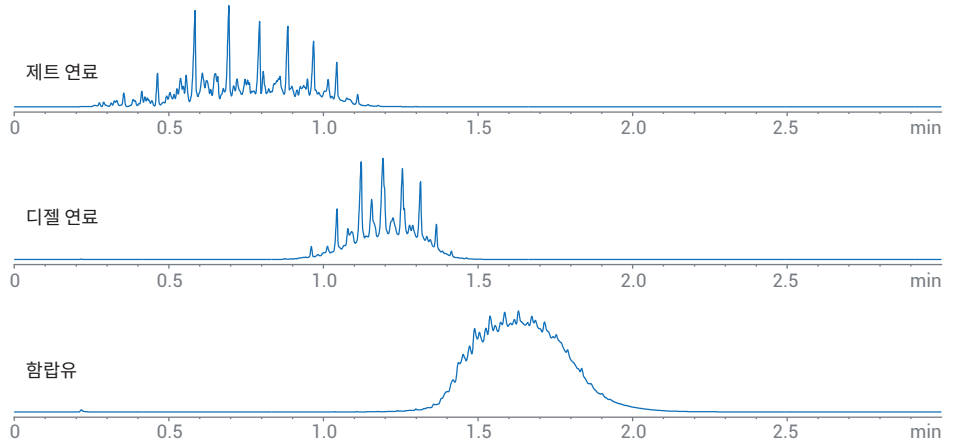


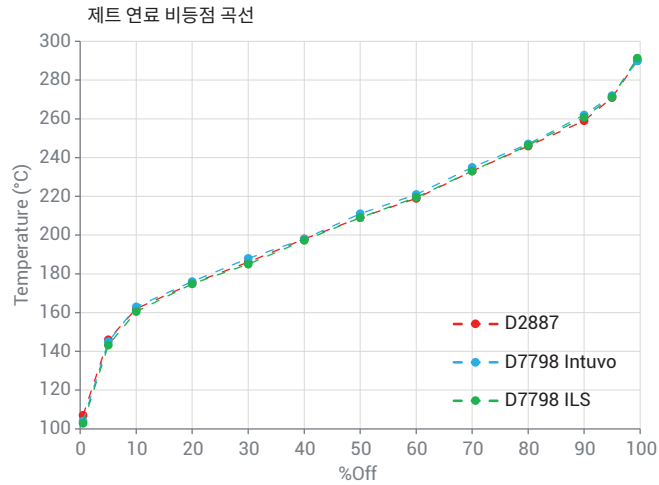
그림 3. Agilent Intuvo 9000 GC에서 모의 증류용 ASTM D7798 초고속 GC 분석법을 사용해 분석된 3가지 중간 증류액 시료의 크로마토그램

ChemStation용 Agilent Simdis

소프트웨어로 이러한 데이터의 비등 범위 분포 결과를 얻었습니다. Intuvo D7798로 얻은 ILS 시료 분석 결과와 ILS에서 보고된 결과를 비교하였습니다. ASTM D2887이 중간 증류액용 심사 Simdis 분석법이기에 때문에, Intuvo D7798 시료 결과는 또한 D2887 연구에서 수집한 결과와도 비교되었습니다. 그림 4, 5, 6은 이들 3개 시료의 비등점 분포를 보여줍니다. 각 시료 데이터의 그래픽은 비등점 곡선 형식으로 표시됩니다. 각 시료에 대한 Intuvo 결과는 D2887 및 D7798 ILS에서 수집한 것과 거의 동일합니다. 이 결과는 Intuvo와 ASTM D7798을 이용했을 때, 정확하고 정밀한 비등점 분포 계산을 보장합니다. 또한 Intuvo 결과와 보고된 D7798 ILS 결과의 조합은 이 초고속 GC 분석법이 D2887에 비해 더 우수하다는 점을 보여줍니다.

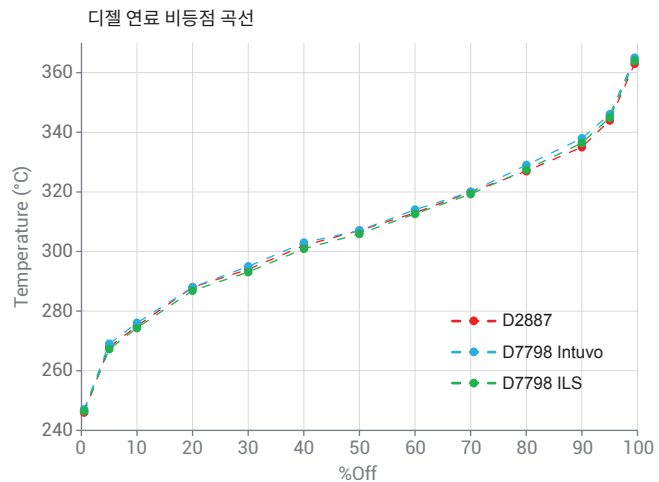
결론

ASTM method D7798은 넓은 범위의 중간 증류 연료 및 탄화수소를 위한 초고속 비등 범위 분포 데이터를 제공하도록 설계되었습니다. Agilent Intuvo 9000 GC는 이 분석법을 수행하는 데 매우 탁월한 장비임이 증명되었습니다. Intuvo의 빠른 직접 컬럼 오븐 및 정밀한 컬럼 유속 제어 장치를 통해 모의 증류 분석에 필요한 정밀한 머무름 시간을 얻을 수 있었습니다. 다른 시스템과 달리, 수집 후 소프트웨어를 사용해 인위적으로 피크 머무름 시간을 정렬할 필요가 없었습니다. D7798 method 밸리데이션은 Intuvo 9000 GC를 사용해 쉽게 충족될 수 있었으며, 시료 결과는 ASTM D7798 연구 보고서 및 별도의 D2887 연구에서 보고된 바와 거의 동일했습니다.



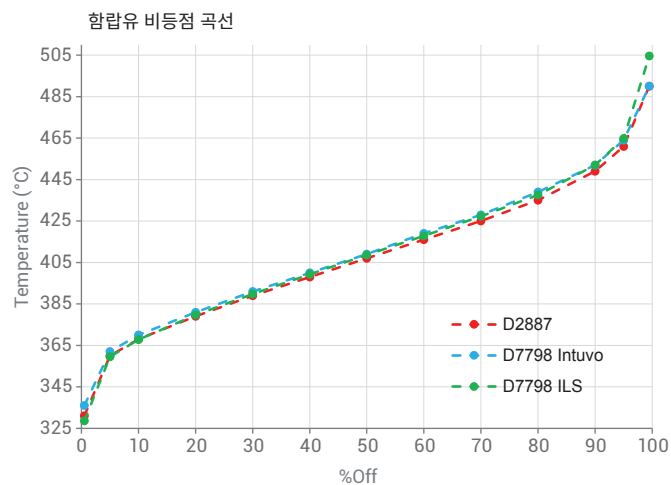
%Off	온도(°C)		
	D2887	D7798 Intuvo	D7798 ILS
0.5	107	104	103
5	146	145	143
10	162	163	160
20	175	176	175
30	186	188	185
40	198	198	197
50	209	211	209
60	219	221	219
70	233	235	233
80	246	247	246
90	259	262	261
95	271	272	271
99.5	290	290	291

그림 4. Agilent Intuvo 9000 GC에서 D7798(파란색), D7798 ILS(녹색), D2887 심사 방법(빨간색)을 수행해 얻은 제트 연료의 비등점 분포 비교



%Off	온도(°C)		
	D2887	D7798 Intuvo	D7798 ILS
0.5	246	247	246
5	268	269	267
10	275	276	274
20	288	288	287
30	294	295	293
40	302	303	301
50	307	307	306
60	313	314	313
70	320	320	319
80	327	329	327
90	335	338	336
95	344	346	345
99.5	363	365	364

그림 5. Agilent Intuvo 9000 GC에서 D7798(파란색), D7798 ILS(녹색), D2887 심사 방법(빨간색)을 수행해 얻은 디젤 연료의 비등점 분포 비교



%Off	온도(°C)		
	D2887	D7798 Intuvo	D7798 ILS
0.5	331	336	329
5	360	362	360
10	368	370	368
20	379	381	380
30	389	391	390
40	398	400	399
50	407	409	409
60	416	419	418
70	425	428	427
80	435	439	438
90	449	452	452
95	461	464	465
99.5	490	490	505

그림 6. Agilent Intuvo 9000 GC에서 D7798(파란색), D7798 ILS(녹색), D2887 심사 방법(빨간색)을 수행해 얻은 합류유의 비등점 분포 비교

참고문헌

1. ASTM D2887-16a, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2016**, www.astm.org.
2. ASTM D7798-15, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates with Final Boiling Points up to 538 °C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, **2015**, www.astm.org.
3. Research Report RR:D02-1806, Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D7798, Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates With Final Boiling Points up to 538°C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org. October **2015**.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 8월 14일, 한국에서 인쇄,
5994-1190KO

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