

사용자 활용 포인트

- ◆ 끓는점이 55.8 ~ 538 °C인 연료의 증류 특성은 ASTM D2887B 분석법에 따라 가속 분석을 통해 조사 가능
- ◆ ASTM D2887B 분석법을 통한 B5, B10 및 B20과 같은 바이오 디젤 혼합물의 측정 가능
- ◆ LabSolutions™ 모의 증류 GC 소프트웨어를 사용하여 데이터 수집, 증류 GC 분석 및 보고서 생성 관리

■ 서론

나프타, 휘발유, 경유 및 화석 연료에서 파생된 기타 석유 제품은 구성 성분의 끓는점 분포에 따라 다양한 방식으로 사용된다. 최근 몇 년 동안 바이오매스와 같은 재생 가능 에너지를 활용한 석유 대체 제품이 성장했다. 증류 방법은 일반적으로 이러한 연료의 성분 비등점 분포를 측정하는데 사용된다. 증류법은 긴 시간동안 복잡한 작업이 필요할 수 있기 때문에 실험실에서 증류법을 시뮬레이션 하기 위해 가스 크로마토그래피를 사용하는 방법이 널리 채택되었다.

ASTM D2887 분석법은 끓는점이 55.8 ~ 538 °C 범위인 연료의 증류 특성을 분석하기 위해 가스 크로마토그래피를 사용하여 증류 방법을 모의 시험하는 방법이다. 또한 ASTM D2887B 분석법은 기존 증류 분석법을 가속화 한 분석법으로, 해당 분석 조건을 통해 B5, B10 및 B20과 같은 바이오 디젤 혼합물을 분석하는 데에도 사용할 수 있다.

이 뉴스레터에서는 ASTM D2887B 분석법을 통해 바이오 디젤 혼합물의 증류 특성을 조사하였다.

■ 표준 물질 준비

분석장비 적합성 및 표준 물질 검정곡선 작성을 위해 표준 용액은 각 ASTM D2887-12 검정 곡선용 표준 용액 1 w/w % (20개 성분, Restek P/N 31674)를 이황화탄소로 40배 희석하여 준비했다. 앰플은 검량 곡선을 위한 표준 용액 준비 중에 고비점 성분이 앰플 내부에 남아 있지 않도록 용매로 행구었다. 저비점 성분의 증발을 설명하기 위해, C5, C6 및 C10을 함유하는 약 0.025 w/w%의 이황화탄소 혼합 용액을 별도로 제조하였다. 저비점 용액은 주사기와 바이알을 냉각하여 준비했다.

■ 분석장비 조건

실험에 사용된 분석장비 조건은 표 1에 나와 있다. 온도를 빠르게 올리려면 230 V 전원 공급 장치가 있는 고성능 GC 모델이 필요하다. 주입구 온도에 대한 저항성을 개선하기 위해 내열 Septa를 사용했다. 미량 주입에 적합하고 on-column 주입이 가능한 Plunger-in-needle 타입의 주사기를 사용하였다. FID 노즐은 높은 컬럼 유속에서도 연소가 잘 일어나지 않으며 고비점 성분에 의한 오염에 대해 내성을 위해 0.5 mm bore를 사용했다. LabSolutions GC 소프트웨어에 추가할 수 있는 모의 증류 GC 분석 소프트웨어를 데이터 분석에 사용했다.

■ 분석 조건

끓는점이 높은 성분이 포함된 시료를 GC에 주입할 때 주의해야 할 사항이 있다. 예를 들어 실온에서 샘플을 주입하면 끓는점이 높은 물질이 주사기 내부에 침전될 수 있다. 또한 초극미량 시료를 흡입 및 방출하는 방식이기 때문에 정확한 양의 용액 주입이 불가능할 수 있다.

표 1. 분석 장비 구성

Model:	Nexis GC-2030 (230 V model)/AOC™-30i
Injection Port:	OCI-2030 NX
Septum:	High Temp. septum (P/N:221-48398-91)
Syringe:	0.5 µL Nano Volume on-column syringe (P/N:227-35002-01)
Detector:	FID-2030 (with 0.5 mm dia. Nozzle)
Column:	SH-MXT-1 (7.5 m, 0.53 mm I.D., df=1.50 µm) (P/N : 227-36363-01)
Software:	LabSolutions Simulated Distillation GC Analysis Software

표 2. 분석 조건

AOC-30i	
Injection Volume:	0.1 µL
Solvent Wash Times:	Pre 0, Post 3
Sample Wash Times:	1
Viscosity Comp. Time:	3.0 s
Sample Washing Volume:	0.3 µL
GC-2030	
Injection Temp. Program:	100 °C (0.5 min) → 35 °C/min → 350 °C (2 min)
Carrier Gas:	He, 37 mL/min (Column flow mode)
Purge Flow:	3 mL/min
Column Oven Temp. Program:	40 °C → 35 °C/min → 360 °C
FID Temperature:	365 °C
Makeup Flow:	0 mL/min
Detector Gas:	Hz 32 mL/min, Air 200 mL/min
Filter Time Constant:	100 ms

Shimadzu AOC-30i 자동 주입기는 분석 목적에 따라 샘플을 주입하기 위한 정교한 주입 순서 설정이 가능하다. 표 2는 주사기 내부의 고비점 성분 잔류물을 줄이고 정확한 주입량을 달성하기 위한 AOC-30i 분석 조건이다.

GC 분석조건은 ASTM D2887B 분석법에 따라 설정하였으며, 컬럼 유속이 크기 때문에 Make up 가스 유속은 0 mL/min으로 설정하였다.

일반적으로 검출기 노이즈의 신호 처리 설정은 크로마토그램 피크 폭을 기반으로 적절하게 구성되어야 한다. FID 필터 시간 상수를 100 ms로 설정하여 주어진 측정 매개변수에 대해 적절한 결과를 얻었다.

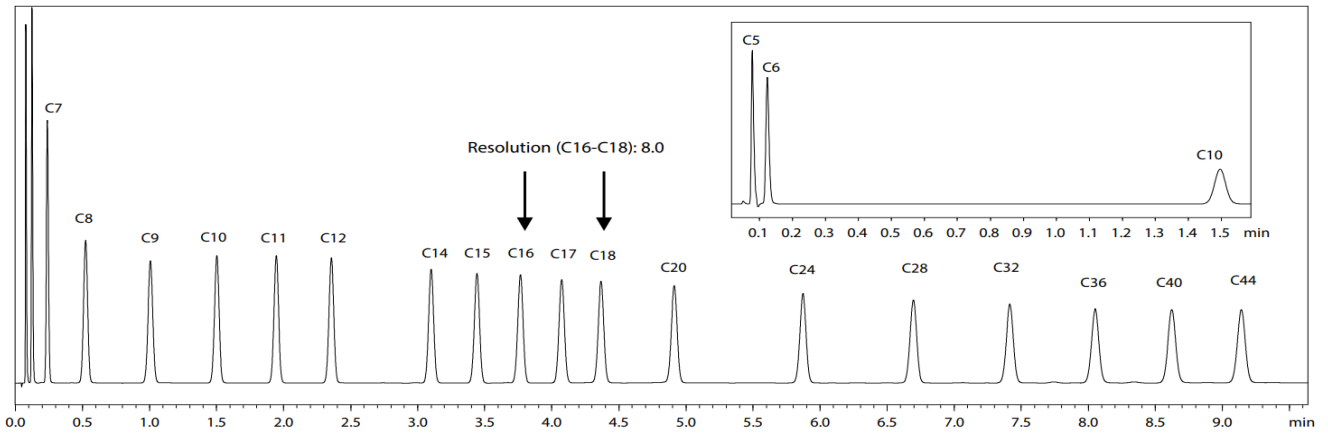


그림 1. 표준용액 검정곡선 크로마토그램 (삽입: 저비점 성분 표준 용액)

표 3. 시스템 내구성 확인

Alkane	Skewness	RRF: Fn
C5	-	1.06
C6	1.22	0.98
C7	1.13	1.04
C8	1.10	1.02
C9	0.97	1.01
C10	0.97	-
C11	0.97	1.00
C12	0.97	0.99
C14	0.97	1.03
C15	0.97	1.04
C16	0.98	1.03
C17	0.98	1.05
C18	0.98	1.04
C20	0.98	1.04
C24	0.98	1.06
C28	0.98	1.07
C32	1.02	1.07
C36	0.96	1.08
C40	1.00	1.03
C44	0.98	1.01

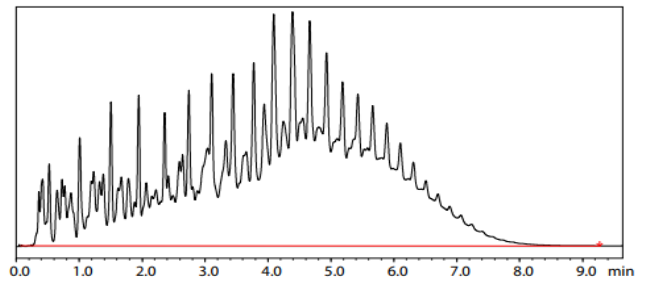


그림 3. 기준 오일의 크로마토그램 (Lot 2)

표 4. 기준 오일 점검 결과 예시

Recovery (wt %)	Temp. (°C)	Criteria Temp. (°C)	Difference (°C)	Tolerance (°C)	Difference (n=2) (°C)	Criteria Repeatability (°C)
IBP	113.2	115.3	-2.1	7.6	0	1.2452
5	151.2	151.2	0	3.8	-0.1	0.804
10	175.7	175.9	-0.2	4.1	-0.2	0.8
20	225.9	223.7	2.2	4.9	-0.1	0.8
30	261.3	259.2	2.1	4.7	-0.1	0.8
40	290.3	288.9	1.4	4.3	-0.1	0.8
50	312.8	312.1	0.7	4.3	-0.1	1
60	331.9	331.7	0.2	4.3	0	1
70	354.1	353.7	0.4	4.3	0	1
80	378.2	377.9	0.3	4.3	-0.1	1
90	407.1	406.8	0.3	4.3	0	1
95	428.8	428.3	0.5	5	-0.1	1.2
FBP	474.9	475.2	-0.3	11.8	-0.1	3.2

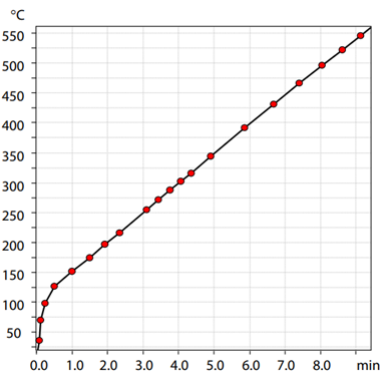


그림 2. 머무름 시간 vs 끓는점 곡선

■ 시스템 적합성 테스트

시스템 적합성 사양에 명시된 바와 같이 준비한 표준물질을 사용하여 C10(Fn)에 대한 컬럼 분해능, 왜곡도 및 상대 반응 계수(RRF)를 확인했다. 표준용액에서 얻은 크로마토그램은 그림 1에 나타냈다. 이 결과는 이황화탄소 바탕값을 뺀 결과이다. 그림 1에서 ASTM D2887 분석법에 따라 C16 및 C18 피크로부터 계산된 분해능이 8.0으로, 규정된 4~11 기준 이내임을 확인했다. 각 피크에 대한 비대칭도 및 RRF 값을 표 3에 나타냈다. 비대칭도는 C5를 제외한 모든 알칸에 대해 0.8~1.30 기준 내에 있었고, Fn값은 0.90~1.10 기준 내에 있었다. 그림 1의 결과에 기초한 머무름 시간 대 끓는점 곡선은 그림 2에 나타냈다.

■ 기준 오일 점검

기준 오일 점검 결과는 그림 3 과 표 4에 나타냈다. 기준 온도와의 차이와 2개 연속 분석에서 실험실 내 정확도 값을 확인하고 좋은 결과를 얻었다. LabSolution 모의 증류 GC 소프트웨어를 사용하여 참조 오일 검사 결과가 기준을 통과했는지 여부를 결정할 수 있다.(그림 4)

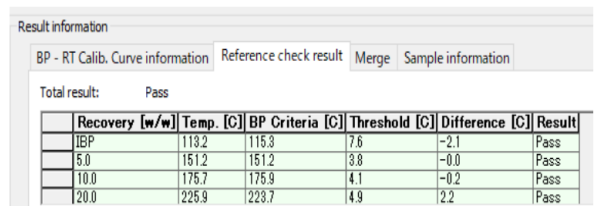


그림 4. LabSolutions 모의 증류 GC 소프트웨어를 사용하여 얻은 기준 오일 확인 결과

■ 바이오 디젤 혼합물 분석

그림 5 크로마토그램은 디젤유와 팜유에서 추출한 20% 바이오 디젤의 혼합물을 측정하여 얻었다 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, P/N: 636-32071). 또한 그림 2의 머무름 시간 대 끓는점 곡선을 사용하여 결정된 증류 특성은 그림 5 크로마토그램에 하늘색으로 그래프에 표시하였다. 기준유와 유사하게 실제 시료를 측정할 때도 좋은 재현성을 보였다.

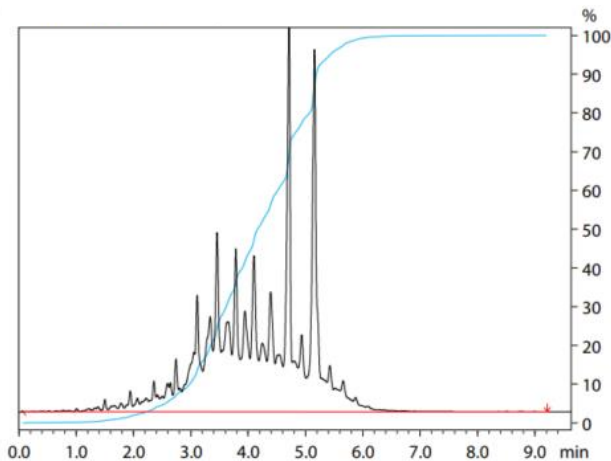


그림 5. 바이오 디젤 혼합물의 크로마토그램 및 증류 특성(하늘색)

■ 질소(N₂)를 대체 이동상 가스로 사용한 분석

ASTM D2887B에서 질소(N₂)는 동일한 시스템 및 분석 조건에서 대체 이동상 가스로 사용할 수 있다. 그림 6은 각 이동상 가스로 얻은 표준 용액 크로마토그램을 비교한 것이다. 그림 6에서 알 수 있듯이 대체 이동상 가스를 사용하면 동일한 유속에서도 머무름 시간과 피크 모양이 변경되므로 시스템 적합성을 확인하고 데이터를 처리할 때 특별한 주의가 필요하다.

질소(N₂)를 이동상 가스로 사용한 시스템 적합성 테스트 결과는 표 5에 나와 있다. 헬륨을 사용하여도 동등한 결과를 얻었다. 기존 오일 점검에도 문제가 없었다.

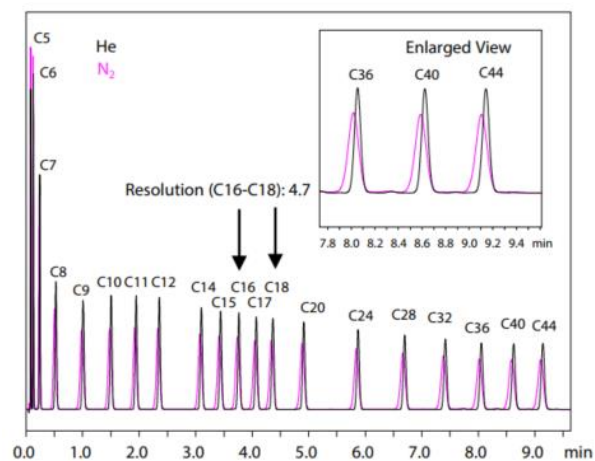


그림 6. 표준 용액 크로마토그램 비교 (검은색:헬륨, 분홍색:질소)

표 5. 질소(N₂) 이동상 가스를 사용한 시스템 적합성 확인

Alkane	Skewness	RRF: <i>F_n</i>
C5	-	1.08
C6	1.30	1.00
C7	1.15	1.02
C8	1.02	1.01
C9	0.98	1.01
C10	0.97	-
C11	0.95	0.99
C12	0.97	0.98
C14	0.98	1.00
C15	0.98	0.99
C16	0.96	0.98
C17	0.93	1.00
C18	0.96	0.98
C20	0.93	0.98
C24	0.96	1.00
C28	0.94	1.02
C32	0.94	1.02
C36	0.95	1.04
C40	0.95	1.01
C44	0.96	0.99

그림 7은 대체 이동상 가스를 사용하여 측정된 바이오 디젤 혼합물의 증류 특성을 비교한 것이다. 이 예시에서 헬륨 및 질소 이동상 가스를 사용하여 얻은 증류 특성 그래프는 거의 동일하며, 이는 이동상 가스의 유형이 측정에 대해 최소한의 차이를 보임을 나타낸다. 한편, 대체 이동상 가스는 피크 패턴을 변경할 것으로 예상할 수 있기 때문에 얻은 증류 특성이 기존과 다른 수 있음을 인식해야 한다.

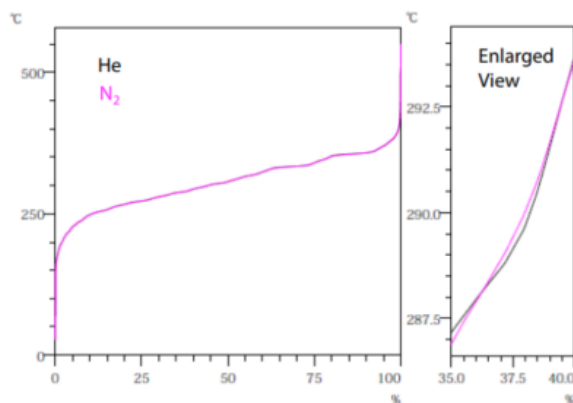


그림 7. 바이오 디젤 혼합물 증류 특성 비교 (검은색:헬륨, 분홍색:질소)

■ 결론

Nexis GC-2030 시스템에 ASTM D2887B 분석법을 사용하여 바이오 디젤 혼합물의 증류 특성을 조사했다. LabSolutions 모의 증류 GC 소프트웨어를 사용하여 기존 오일 확인에서 증류 특성 분석에 이르기까지 모든 단계를 수행했다.

또한, 질소를 대체 이동상 가스로 사용한 경우에도 좋은 측정 결과를 얻었다. 그러나 대체 이동상 가스를 사용하는 경우 증류 특성화 결과가 기존 가스를 사용한 결과와 다를 수 있으므로 추가적인 주의가 필요하다.

Nexis, AOC, and LabSolutions are registered trademarks of Shimadzu Corporation in Japan and other countries.

No. 01-00539-ENK



Shimadzu Corporation
 www.shimadzu.com/an/
 Shimadzu Scientific Korea
 www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.

Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".

Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.