SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. 01-00599-ENK

Gas Chromatograph Nexis™GC-2030

Jetanizer™를 이용한 대기 중 CO_2, CH_4의 정량분석

Assessment of Jetanizer™ and Quantitative Analysis of CO_2 and CH_4 in the Atmosphere

사용자 활용 포인트

- GC-FID와 Jetanizer를 이용한 CO 및 CO_2 분석 시스템의 단순화
- 사용중인 FID-2030에 Jetanizer를 추가하여 낮은 비용으로 시스템 확립
- N_2 이동상 가스 사용 가능

■ 서론

점점 더 많은 연구 개발 프로젝트들이 인간의 산업 활동으로부터 온실가스 제로 생산을 추구하는 "탄소 중립"이 되는 것에 초점을 맞추고 있다. 온실가스에는 이산화탄소(CO_2)와 메탄(CH_4)이 포함되며, 고순도 수소는 CO, CO_2 및 CH_4와 같은 불순물에 대해 고감도 분석 시스템이 필요하다. 따라서 "탄소 중립"이 되기 위해서는 다양한 분야에서 이러한 가스들에 대한 쉬운 정량화 방법이 필요하다. TCD와 BID는 무기 가스 분석에 우수하지만, 이들 응용에는 어려움이 있다. TCD에서는 고감도 분석이 불가능하고, BID는 운반 가스가 헬륨으로 제한적이다. 메타나이저(Methanizer)는 CO 및 CO_2 분석을 위해 FID에 설치할 수 있다. 일반적인 메타나이저는 CO 및 CO_2를 CH_4로 환원시키기 위해 수소가 풍부한 환경에서 니켈(Ni) 촉매를 사용하며, 설치를 위해 추가적으로 히터 및 가스 라인을 필요로 한다. 또한, Ni 촉매는 산소에 의한 산화에 매우 민감한 특성을 갖고있다. Jetanizer는 FID 노즐에 산소 내구성이 있는 촉매를 사용하고 있다. FID 불꽃을 위한 수소는 환원을 위해 필요한 풍부한 수소 환경을 제공할 수 있고 FID 히터는 촉매 가열에 사용할 수 있다. 따라서 Jetanizer 시스템은 산소에 대해 내구성이 있고, 설치가 간단하며 더 많은 분야에 적용될 수 있다. 이 뉴스레터에서는 CO, CO_2 및 CH_4 분석을 위한 GC-2030과 Jetanizer를 소개하고자 한다.

■ Jetanizer

Jetanizer는 Activated Research Company로부터 개발된 FID용 콤팩트한 메타나이저이다. CO/CO_2를 CH_4로 전환하는 효율적인 방법으로 FID 노즐 내부의 촉매를 사용하며, 별도의 라인이나 가열 장치를 장착할 필요가 없다. FID 노즐을 교환하는 것이 분석을 위한 유일한 하드웨어 변경 사항이다. 그림 1은 Jetanizer의 이미지를 보여주고 있으며, capillary column의 설치 길이는 노즐 내부의 촉매에 간섭을 주지 않기 위해 45 mm로 짧아진다 (보통 팁 길이는 72 mm).

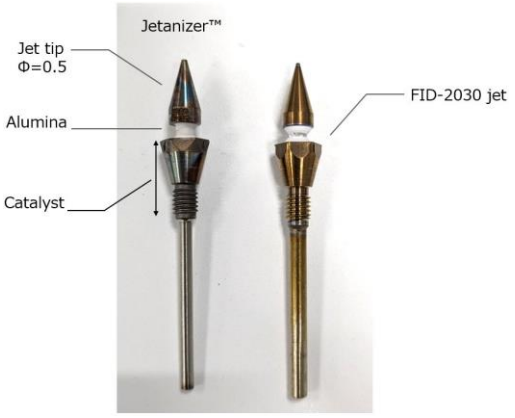

그림 1. Jetanizer™

■ 분석 조건

분석은 가스 샘플링 밸브를 연결한 GC-2030(FID)를 사용하였으며, Jetanizer는 FID-2030 노즐과 동일한 방식으로 설치된다. Jetanizer 작동 온도가 400 ℃ 이기 때문에 capillary column 끝 부분에 금속 가드 column을 연결하였다. 전체 분석 시스템의 모식도는 그림 2에 나타냈다. Packed GC column은 더 많은 샘플 로딩 능력을 평가하기 위해 사용하였다. 표 1은 표준 가스 (베이스 가스 N_2)의 농도, 표 2는 분석 조건을 보여준다.

표 1. 표준 가스의 농도

	1 (ppm)	25 (ppm)	100 (ppm)	0.1 (%)	1 (%)	25 (%)
CO	1.00	25.2	100	0.101	1.02	24.8
CO_2	0.99	25.4	100	0.100	0.999	25.1
CH_4	0.98	24.6	98.2	0.0996	0.994	25.1

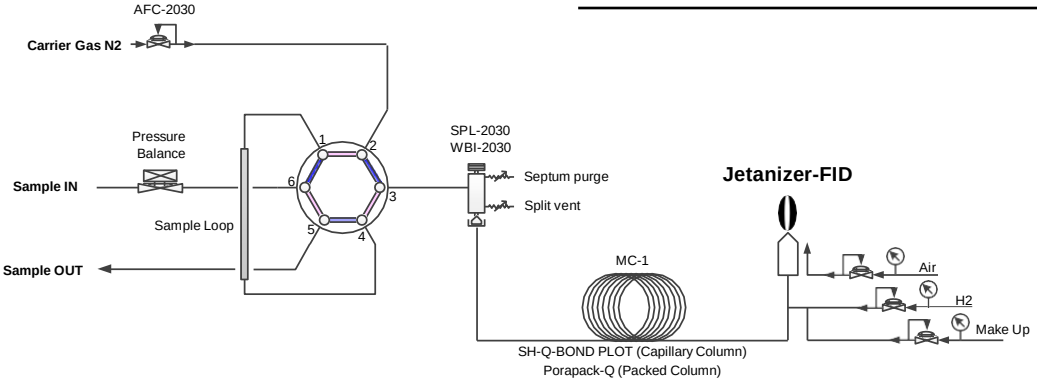

그림 2. 분석 시스템의 모식도

표 2. 분석 조건

Model	: Nexis GC-2030
Gas Sampler	: MSG-2030 + 1 mL Loop
Inj. Temp.	: 250 ℃
Inj. Mode	: ① Split 1:5 ② Direct
Carrier Gas	: N_2
Column Flow	: ① 40 cm/sec ② 40 mL/min
Column	: ① SH-Q-BOND PLOT Column (30 m x 0.53 mm I.D., 20 μm) ② Porapack-Q 50/80 (2 m x 2 mm I.D.)
Column Temp.	: 40 ℃
Detector	: FID + Jetanizer (column insertion depth : 45 mm)
FID Temp.	: 400 ℃
Makeup Gas	: ① N_2, 24 mL/min ② N_2, 4 mL/min
H_2 Flow	: 32 mL/min
Air Flow	: 250 mL/min

①:with capillary column ②:with packed column

■ Jetanizer의 기초 성능

피크 면적의 재현성, 검량곡선의 직선성 및 메탄으로의 변환 효율(C.E.)을 표 1에 나타낸 표준 가스로 평가하였다. 그림 3-1은 capillary column, 그림 3-2는 packed column에서 분석한 0.1% 표준 가스의 크로마토그램을 보여준다. 각 LOD(Limit of Detection) 값은 1 ppm 표준 가스 결과의 S/N로 계산하였다. 그 결과는 표 3에 나타내었다.

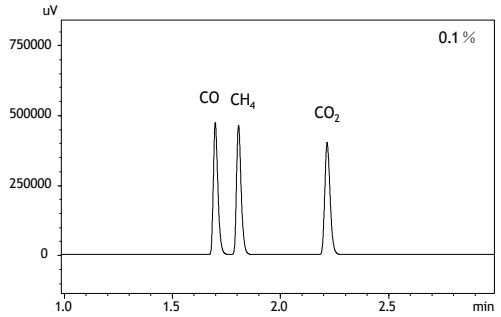

그림 3-1. Capillary column을 이용한 0.1 % 샘플의 크로마토그램

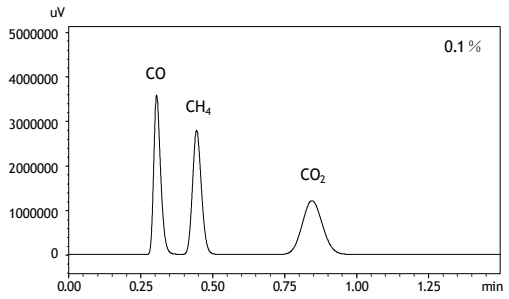

그림 3-2. Packed column을 이용한 0.1 % 샘플의 크로마토그램

표 3. CO, CO_2, CH_4의 LOD (Limit of Detection)

	CO	CO_2	CH_4
Capillary column	0.34 ppm	0.37 ppm	0.27 ppm
Packed column	0.08 ppm	0.10 ppm	0.17 ppm

■ 피크 면적의 재현성 및 메탄 전환 효율

FID로는 CO와 CO_2를 직접 검출할 수 없기 때문에, Jetanizer에서 CH_4로의 변환 효율성은 분석에 매우 중요하다.

CO/CO_2 및 CH_4의 피크 면적(A)과 농도(C)를 이용하여 C.E.를 계산할 수 있다. 이들 간의 관계는 하기 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 각 시료의 면적 재현성 % RSD 및 C.E.는 표 4-1 및 표 4-2에 나타내었다.

$$C.E.(\%) = \frac{A(CO\ or\ CO_2)}{A\ (CH_4)} \times \frac{C(CH_4)}{C(CO\ or\ CO_2)} \times 100 \qquad (1)$$

표 4-1. Packed column의 피크 면적 (n=10) 및 C.E의 재현성 (% RSD)

	CO		CO_2		CH_4
	% RSD	C.E.	% RSD	C.E.	% RSD
1 ppm	2.11	97.6	2.23	100.3	2.48
25 ppm	0.39	98.4	1.03	97.8	0.74
100 ppm	0.29	100.2	0.35	100.2	0.28
0.10 %	0.08	99	0.09	99.2	0.09
1 %	0.17	99.8	0.21	100.2	0.16
25 %	0.33	100.9	0.41	100	0.33

표 4-2. Capillary column의 피크 면적 (n=10) 및 C.E의 재현성 (% RSD)

	CO		CO_2		CH_4
	% RSD	C.E.	% RSD	C.E.	% RSD
1 ppm	1.18	104.9	1.58	124.5	0.93
25 ppm	0.27	98.2	0.31	95.5	0.28
100 ppm	0.05	99.3	0.09	97.6	0.05
0.10 %	0.05	98.5	0.05	98.4	0.05
1 %	0.15	98.7	0.16	101	0.16
25 %	0.13	68.7	0.12	94.6	0.11

CO와 CO_2 모두에 대해 capillary column을 사용할 경우 높은 재현성과 C.E.가 얻어졌다. Packed column 분석에서 25 % 표준 가스의 CO를 제외하고는 재현성과 C.E.가 높았다. 여기서 CO의 C.E.가 68.7 %로 나타난 이유는 많은 양의 촉매에 의한 것으로 보인다. 이러한 경우 시료 주입 부피를 줄이는 것이 효과적이다. 또한, 유속을 늦추는 것도 시간 단위당 촉매에 닿는 시료 부피를 줄일 수 있기 때문에 낮은 C.E.를 해결할 수 있다.

■ 검정곡선의 직선성

그림 4-1, 4-2 및 4-3에는 각각 CO, CO_2 및 CH_4의 검량선이 나타나 있다. 25 % 표준 가스의 검량곡선은 packed column에서 제외하였다. 결정계수 (R^2)는 capillary column 사용 시 모든 CO, CO_2 및 CH_4에 대해 0.9999 이상이었고, packed column은 CO, CO_2 및 CH_4은 각각 0.9988, 0.9994 및 0.9996이었다. 그림 5는 capillary column 사용 시 1 ppm ~ 25 % 표준 가스의 상대 반응 계수 (RRFs)를 보여주고 있으며, 시료가 1 ppm일 때 공기로부터의 오염이 RRFs에 약간의 영향을 주었다. CO, CO_2 및 CH_4에 대한 RRFs는 다른 모든 표준 농도에 대해 일치하였다.

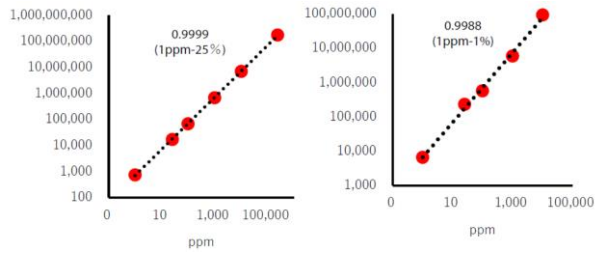

그림 4-1. CO의 검정곡선 (왼쪽: capillary column, 오른쪽: packed column)

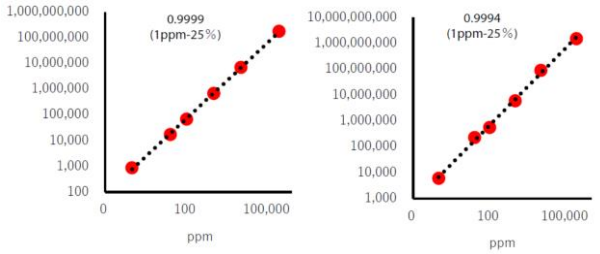

그림 4-2. CO_2의 검정곡선 (왼쪽: capillary column, 오른쪽: packed column)

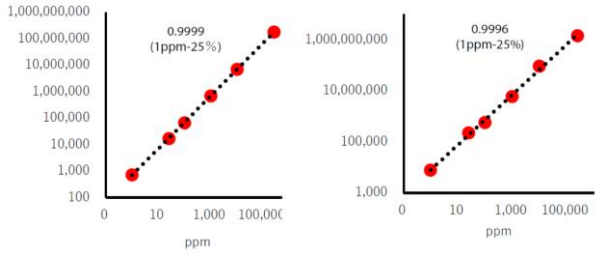

그림 4-3. CH_4의 검정곡선 (왼쪽: capillary column, 오른쪽: packed column)

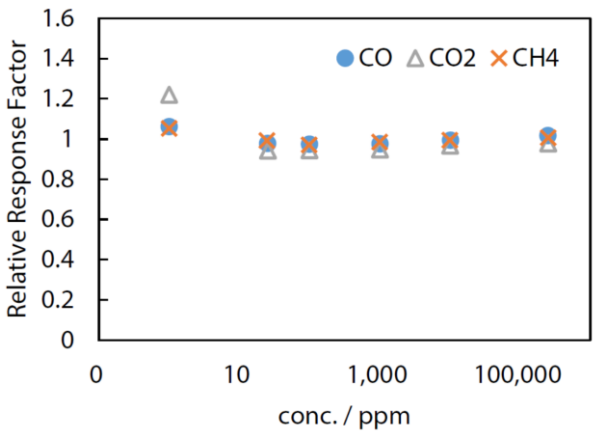

그림 5. Capillary column을 사용했을 때 상대 반응 계수 (RRFs)

■ 피크 면적의 재현성 및 메탄 전환 효율

Ni 촉매는 산소 손상에 취약하므로 시스템은 산소로부터의 오염을 엄격하게 배제해야 한다. Jetanizer에 사용되는 촉매는 산소에 대해 내구성이 있으며, 산소에 대한 내구성을 평가하기 위해 약 20 %의 산소를 포함하는 공기 샘플을 3500회 주입하였다. 공기 샘플 주입 동안 주기적으로 0.1 %의 표준 가스를 분석하였다. 그림 6은 각 주입의 CO_2/CH_4 값을 보여준다. 총 부피 3.5 L 이상의 공기가 주입된 후에도 감도 변동이 보이지 않은 것으로 볼 때, Jetanizer 촉매가 산소 노출에 대해 안정적임을 확인할 수 있다.

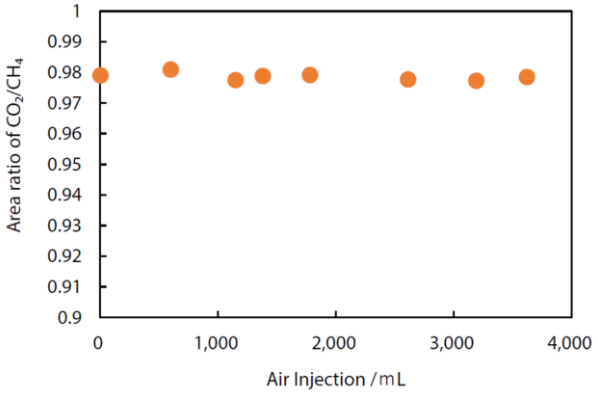

그림 6. 0.1 % 표준 가스의 CO_2/CH_4 값

■ 대기 중의 CO_2와 CH_4의 정량

산소는 대기 샘플에서 Jetanizer로 용출될 때 베이스라인의 편향을 생성할 수 있다. 이러한 경우 co-elution을 피하기 위해 컬럼의 선택이 중요하다. MICROPAKED-ST는 O_2, CH_4 및 CO_2의 완전한 분리를 얻기 위한 옵션으로 선택하였다.

대기 시료는 연속적으로 5회 분석하였다. 표 5는 분석 조건, 그림 7은 측정된 크로마토그램을 나타내었다. 그림 7에서 보이는 것처럼 CH_4 및 CO_2는 O_2로부터 명확하게 분리되었다. 대기 중 CH_4 및 CO_2의 정량분석은 표준 가스 100 ppm CH_4 및 1000 ppm CO_2를 N_2로 희석한 단일 검정곡선을 이용하였다. 결과는 표 6에서 보는 것과 같이 CH_4 2.1 ppm, CO_2 419 ppm으로 측정되었으며, 면적의 재현성 (% RSD)도 만족할만한 수준이었다.

표 5. 분석 조건

Model	: Nexis GC-2030
Gas Sampler	: MSG-2030 + 1 mL Loop
Inj. Temp.	: 150 ℃
Inj. Mode	: Split 1:3
Carrier Gas	: N_2, constant flow mode (10 mL/min)
Column	: MICROPACKED-ST (1.0 m x 1.0 mm I.D.) (Input value to the software: 125 m x 0.50 mm I.D., df=15 μm due to flow re-calculation)
Column Temp.	: 40 ℃ (1 min) → 40 ℃/min → 200 ℃ (3 min)
Detector	: FID + Jetanizer (column insertion depth : 45 mm)
FID Temp.	: 400 ℃
Makeup Gas	: N_2, 14 mL/min
H_2 Flow	: 32 mL/min
Air Flow	: 250 mL/min

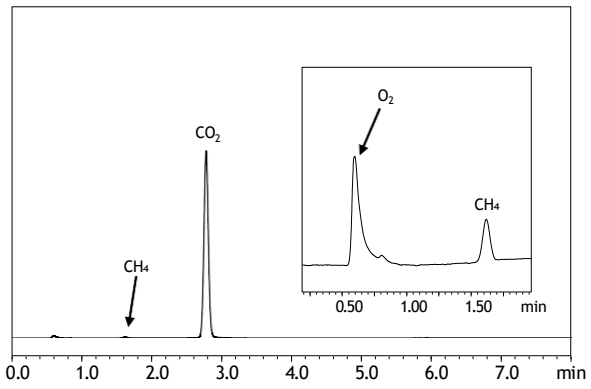

그림 7. 대기 샘플의 크로마토그램

표 6. 정량 (ppm) 및 정밀도 (% RSD) 결과 (n=5)

	CH_4	CO_2
Quantification (ppm)	2.1	419
Repeatability (% RSD)	0.49	0.51

■ 요약

이 뉴스레터는 가스 샘플링 밸브가 있는 GC-2030(FID)에서 Jetanizer를 사용한 성능을 평가하였다. CO/CO_2에서 CH_4으로 전환 효율성, 직선성, 재현성이 만족할만한 결과를 보여주었다. Jetanizer의 산소에 대한 내구성도 공기를 연속적으로 주입하여 평가했을 때, 감도는 3500회의 공기 주입 후에도 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다. 또한, 대기 시료에서 CO_2와 CH_4를 정량 할 수 있었다.

Jetanizer는 "TCD에서 농도가 너무 낮다", "헬륨 부족으로 BID를 사용할 수 없다" 등의 상황에서 유용할 것이다.

■ Notice

Jetanizer를 사용할 때는 다음의 주의사항을 준수하십시오.

* Column 삽입 깊이는 45 mm가 되어야 한다. 45 mm 이상으로 설치할 경우 내부의 촉매나 column 자체가 손상될 수 있다.
* Air의 유속은 250 mL/min 정도여야 한다.
* 가스 유량이 너무 많으면 FID의 불꽃이 꺼질 수 있다.
* Baseline 또는 noise level은 일반 FID 분석보다 높을 수 있다.
* 삼중 결합 구조를 갖는 탄화수소(e.g. 아세틸렌), 황을 갖는 물질(e.g. 황화수소), 할로겐을 갖는 물질 등은 Jetanizer 메커니즘에 영향을 미칠 수 있다.
* O_2 또는 H_2의 샘플 매트릭스는 용출 후 불꽃의 형상에 영향을 줄 수 있다. 따라서, O_2 및 H_2가 용출된 직후 검출되는 성분의 정량에 방해가 될 수 있다. 크로마토그램에서 타겟 화합물은 O_2 및 H_2로부터 멀리 분리되어야 한다.
* Jetanizer는 Activated Research Company의 제품으로 Shimadzu 의 지원이 제한될 수 있다.

Nexis는 일본 및 기타 국가에서 Shimadzu Corporation 또는 그 계열사의 등록 상표입니다.
Jetanizer는 미국 및 기타 국가에서 Activated Research Company의 등록 상표입니다.

01-00599-ENK

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

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China.
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.
Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".
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.

Copyright © 2023 SHIMADZU group. All rights reserved.