

# Application News

Brevis™ GC-2050 Gas Chromatograph

## Brevis GC-2050을 이용한 변성 에탄올 연료 분석 (ASTM D5501 분석법)

No. 01-00706-ENK

Analysis of Denatured Fuel Ethanol with Brevis GC-2050 Using ASTM D5501

### 사용자 활용 포인트

- ◆ 공간 절약형 디자인의 Brevis GC-2050을 통해 실험실 공간을 좀 더 여유롭게 활용할 수 있다.
- ◆ 헬륨의 대체 가스로 수소를 이동상으로 활용할 수 있다.
- ◆ 연료 중 에탄올과 메탄올을 분석하는 ASTM D5501 분석법을 수행할 수 있다.

### ■ 서론

바이오 에탄올은 옥수수과 사탕수수과 같은 바이오매스로부터 얻을 수 있는 재생 가능 에너지원으로 주목 받고 있다. ASTM D5501은 연료 중 에탄올의 농도 20 ~ 100 %와 메탄올의 농도 0.01 ~ 0.6 %를 측정할 수 있는 시험 방법을 제공한다.

본 뉴스레터에서는 ASTM D5501에 고시된 분석법에 따라 연료에 포함된 에탄올의 순도를 측정하였다. 분석장비는 Brevis GC-2050 가스 크로마토그래프를 이용하였고, 헬륨과 수소를 이동상 가스로 사용하였다.

### ■ 샘플 전처리

다음 3가지 유형의 샘플을 준비하였다.

#### (1) Splitter linearity 확인

n-paraffin을 포함한 열 가지 종류의 paraffins (C5 ~ C11) n-paraffins, 2,4-dimethylpentane, 2,4-dimethylhexane 및 Isooctane (2,2,4-trimethylpentane)을 혼합하여 준비하였다.

#### (2) 검정곡선 작성

메탄올, 에탄올, Heptane (C7), 및 Isooctane을 표 2와 같이 혼합하여 준비하였다.

#### (3) 순도 시험

메탄올, 에탄올, 시중에서 판매되는 휘발유를 각각 약 0.1:95:4.9 wt% 비율로 혼합하여 모의 변성 에탄올 연료를 준비하였다.

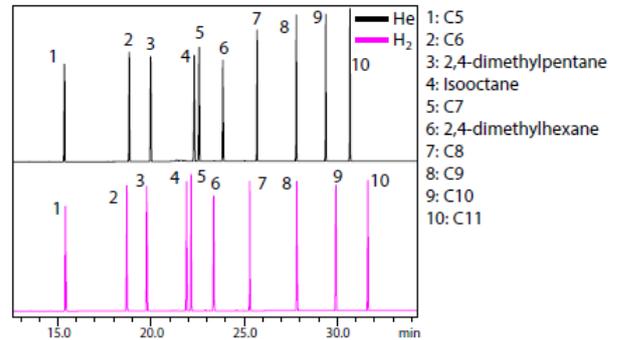


그림 1. Splitter Linearity 시험 샘플 크로마토그램

### ■ 장비 구성 및 분석 조건

장비 구성과 분석 조건은 표 1과 같다. 일반적으로 연료 분석에서 100개 이상의 피크가 검출되지만, 150 m 컬럼을 사용하면 에탄올과 메탄올과 같이 머무름 시간이 짧은 성분들을 CRG 장치(컬럼 오픈 저온 제어 장치)를 사용하지 않고 분리할 수 있다. 또한 공간절약형 모델 Brevis GC-2050(약 35 cm의 폭)은 높은 분석 성능을 보여주는 동시에 실험실 공간을 절약 할 수 있다.

### ■ Splitter Linearity 시험

본 뉴스레터에서는 헬륨과 수소를 이동상 기체로 사용하여 ASTM D5501 시험법에 따른 Splitter linearity 시험을 수행하였다. 해당 시험은 주입구의 Splitter를 이용한 분석 전 후 n-paraffins의 질량백분율(weight%, wt%)을 비교하는 방법으로 분석 후 wt%의 변화량이 크지 않음을 확인하기 위해 수행한다. 그림 1 및 표 3에서 해당 시험의 분석 크로마토그램 및 시험 결과를 확인할 수 있다.

### ■ 상대 질량 감응 계수 계산 (RMRF, Relative Mass Response Factor)

ASTM D5501 시험법에 따라 메탄올 및 에탄올의 순도 측정을 위해 표준용액의 각 농도에서 Heptane(C7)에 대한 상대 질량 반응 계수(RMRF)를 계산하였다(표 4). 각 농도에서 RMRF의 평균값은 에탄올 및 메탄올 순도 계산 시 사용되었다.

표 1. 장비 구성 및 분석 조건

Model	Brevis GC-2050(200 V)/AOC-30i
<AOC-30i>	
Injection Volume	: 0.2 µL
Syringe	: Xtra Life Micro syringe (P/N:227-35400-01)
<Brevis GC-2050>	
Injection Port	: SPL
Injection Temp.	: 300 °C
Injection Mode	: Split
Split ratio	: 200
Carrier Gas	: He or H <sub>2</sub>
Purge Flow	: 3 mL/min
Carrier Gas Control	: Constant linear velocity mode (24 cm/s)
Column	: SH-1 PONA (P/N:227-36361-01) (150 m × 0.25 mm I.D. 1 µm)
Column Oven Temp.	: 60 °C (15 min) → 30 °C/min → 250 °C (23 min)
Detector	: FID
Detector Temp.	: 300 °C
Makeup Gas	: N <sub>2</sub> 30 mL/min
Detector Gas	: H <sub>2</sub> 30 mL/min, Air 300 mL/min
Filter Time constant	: 100 ms

표 2. 검정곡선 표준용액 농도별 비율 (wt%)

	1	2	3	4	5
Methanol	0.6	0.5	0.3	0.2	0.1
Ethanol	20.0	50.0	75.0	90.0	99.4
C7	10.0	10.0	10.0	4.0	0.5
Isooctane	69.4	39.5	14.7	5.8	0.0

표 3. Splitter Linearity 시험 결과

Compound	Known wt%	He		H <sub>2</sub>	
		Calc wt%	Relative difference* (%)	Calc wt%	Relative difference* (%)
1 C5	9.40	9.14	-2.8	9.16	-2.6
2 C6	9.34	9.27	-0.7	9.28	-0.6
3 2,4-dimethyl Pentane	9.90	9.81	-0.9	9.82	-0.8
4 Isooctane	10.55	10.80	2.3	10.72	1.5
5 C7	10.45	10.53	0.7	10.43	-0.2
6 2,4-dimethyl hexane	9.38	9.36	-0.1	9.27	-1.1
7 C8	9.78	9.94	1.6	9.84	0.6
8 C9	10.38	10.47	0.8	10.47	0.9
9 C10	10.01	10.01	0.0	10.11	1.0
10 C11	10.81	10.68	-1.2	10.90	0.9

\*ASTM D5501 기준 : Relative difference ± 3 % 이내

■ 변성 에탄올 연료 순도 측정

메탄올과 에탄올 이외의 연료 성분은 RMRF=1로 가정하여 계산하였다. 그림 2는 헬륨 또는 수소를 이동상으로 사용했을 때의 크로마토그램이고 표 5는 메탄올과 에탄올 분석에 대한 결과와 재현성을 나타냈다. 이동상(헬륨 또는 수소) 종류에 관계없이 16번의 연속 시험에서 ASTM D5501에 명시된 재현성 기준을 충족시키는 결과를 얻을 수 있었다.

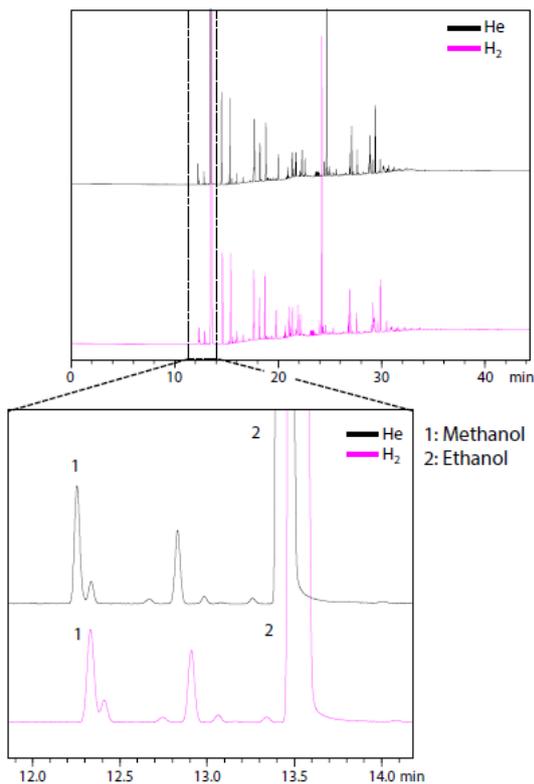


그림 2. 샘플 순도 측정 크로마토그램 (위: 전체 크로마토그램, 아래: 확대 크로마토그램)

표 4. 표준 물질 농도별 상대 질량 감응 계수(RMRF) 계산

	Methanol			Ethanol		
	Conc.* (wt%)	RMRF		Conc. (wt%)	RMRF	
		He	H <sub>2</sub>		He	H <sub>2</sub>
1	0.6	3.10	3.18	20.0	2.09	2.08
2	0.5	2.99	3.05	50.0	2.05	2.04
3	0.3	2.98	2.98	75.0	2.04	2.01
4	0.2	2.92	2.92	90.0	1.97	1.93
5	0.1	2.70	2.70	99.4	1.84	1.82
Ave. RMRF		2.94	2.96	Ave. RMRF	2.00	1.98

\*Concentration

표 5. 메탄올과 에탄올 순도 분석 (wt%)

Run	He		H <sub>2</sub>	
	Methanol	Ethanol	Methanol	Ethanol
	Measured value	Difference*	Measured value	Difference*
1	0.178	0.000	95.624	0.024
2	0.180	0.001	95.604	0.004
3	0.179	0.000	95.612	0.012
4	0.179	0.000	95.578	-0.022
5	0.179	0.000	95.614	0.014
6	0.178	0.000	95.610	0.010
7	0.179	0.000	95.575	-0.025
8	0.178	0.000	95.547	-0.053
9	0.179	0.000	95.567	-0.033
10	0.178	0.000	95.585	-0.015
11	0.179	0.000	95.548	-0.052
12	0.178	0.000	95.559	-0.041
13	0.178	0.000	95.658	0.058
14	0.178	-0.001	95.675	0.075
15	0.179	0.000	95.630	0.030
16	0.180	0.001	95.614	0.014
Average value	0.179		95.600	0.173
Repeat-ability limit		0.008	0.142	0.007

\*(Measured value) - (Average value)

■ 결론

본 뉴스레터에서 사용된 에탄올 순도 시험은 ASTM D5501에 명시된 분석법을 Brevis GC-2050 가스 크로마토그래프를 이용하여 수행하였다. 서로 다른 이동상인 헬륨과 수소를 이용해서 분석을 진행했을 때 이동상 기체 종류에 관계 없이 변성 에탄올 연료에 대해 정확한 순도 분석이 가능함을 확인할 수 있었다.

■ Reference

- 1) ASTM D5501-20 : Standard Test Method for Determination of Ethanol and Methanol Content in Fuels Containing Greater than 20 % Ethanol by Gas Chromatography (2020)

