

TECHNICAL NOTE

스탠다드 첨가법에 의한 - 미량 산소 분석

개요

최근 몇 년 동안 정유 공정의 중간체 및 제품에서 미량 산소 분석의 필요성이 크게 증가했습니다. 이는 부분적으로는 열적으로 더 안정적인 연료, 윤활유 및 유압유를 개발하려는 니즈와 관련이 있습니다. 연료의 산소 농도가 낮을수록 열 안정성이 높아집니다.

미량 산소 분석에 대한 관심이 높아짐에 따라 Elementar는 2014년에 전용 산소 분석기인 rapid OXY cube®를 출시했습니다. 이후 석유 산업 파트너와 함께 지속적으로 성능을 최적화해 왔습니다.

여기에서는 스탠다드 첨가 실험의 결과를 소개하며, 이를 통해 낮은 ppm 산소 범위에서 rapid OXY cube의 뛰어난 정밀도, 선형 적외선 검출기 응답 및 감도를 입증합니다. 이를 위해 지금까지 접했던 산소가 가장 적게 함유된 용액에 19 ppm에서 1,111 ppm의 산소를 첨가했습니다.



그림 1. IR 검출기와 vario 액체 샘플러가 장착된 rapid OXY cube.

RAPID OXY CUBE®

IR detector
vario liquid sampler (VLS)



스탠다드 첨가 실험

산소가 적게 함유된 용액인 특정 헥사데칸 배치(시그마 알드리치, 무수, $\geq 99\%$, 제품 번호 296317)를 샘플 용액으로 사용했습니다.

8개의 플라스크에 같은 양의 헥사데칸을 채웠습니다. 한 플라스크는 그대로 두고 나머지 7개의 플라스크에는 벤조산 표준액을 더 많이 첨가했습니다. 이 벤조산 표준물질은 인증된 산소 함량이 26.2%인 흰색 고체입니다. 7번 플라스크에는 헥사데칸 10g에 벤조산 15mg을 용해하여 393ppm의 산소를 추가했습니다.

이 첨가 실험에서 산소의 첨가량은 19ppm에서 1,111ppm까지 다양했습니다(표 1 참조).

	산소 함량 [PPM]	산소 IR 피크 영역 (시스템 블랭크 포함) $\pm 1\text{ SD}$
플라스크 1	X	183 \pm 6
플라스크 2	X + 19	210 \pm 10
플라스크 3	X + 37	230 \pm 12
플라스크 4	X + 66	285 \pm 10
플라스크 5	X + 114	320 \pm 9
플라스크 6	X + 185	450 \pm 15
플라스크 7	X + 393	665 \pm 5
플라스크 8	X + 1111	1703 \pm 9

표 1. 스탠다드 첨가 샘플의 산소 농도가 주어지며, 여기서 X는 헥사데칸 시작 용액의 산소 함량을 나타냅니다. 각 샘플에서 생성된 IR 검출기 신호도 나열됩니다.

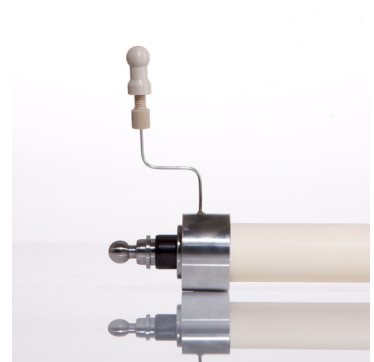
분석기 설정 최적화

rapid OXY cube는 시료 산소를 일산화탄소로 변환한 다음 열전도도 감지기(TCD) 또는 적외선(IR) 감지기를 통해 이를 검출합니다. 일산화탄소로의 전환은 카본 블랙이 있는 헬륨 분위기에서 환원성 열분해를 통해 이루어집니다. CO로 완전히 전환하려면 열분해 온도가 1,000°C를 훨씬 초과해야 합니다.

이러한 고온에서 카본 블랙이 산소를 함유한 무기 물질(예: 석영 유리 또는 세라믹)과 접촉하면 CO 블랭크가 생성됩니다. 따라서 rapid OXY cube의 열분해 반응기는 유리질 탄소로 만들어져 있으며, 이는 rapid OXY cube의 표준 열분해 온도인 1,450°C에서도 블랭크가 발생하지 않습니다.

스탠다드 첨가 실험은 낮은 ppm 산소 범위에 초점을 맞추기 때문에 매우 민감하고 안정적인 IR 검출기에 이상적입니다. 또한 모든 샘플은 액체이며 vario 액체 샘플러를 통해 도입됩니다(그림 1). 용액을 작은 바이알에 채우고 시료 캐러셀에 올려놓기만 하면 분석이 완료됩니다. 샘플 주입에는 10µl 주사기가 사용됩니다.

IR 검출기는 목표 분석 물질인 CO에만 반응하고 다른 열분해 부산물 가스에는 반응하지 않으므로 가스 분리 단계가 필요하지 않습니다. 열분해 가스가 IR 검출기로 직접 이동할 수 있으므로 분석 시간이 3.5분으로 단축됩니다. 그러나 이 실험은 시스템 공백을 가능한 한 최소화하기 위해 특수 분석 방법으로 실행되므로 전체 분석 시간이 1분 더 추가됩니다. 샘플을 즉시 주입하는 대신 주입이 약간 지연됩니다. 분석기에 주사 바늘을 삽입하면 즉각적이기는 하지만 작은 산소 공백이 발생한다는 것을 발견했습니다. 이 수정된 분석 방법은 시료를 열분해 튜브에 주입하기 전에 이 초기 시스템 블랭크로 인한 산소 피크가 지나갈 때까지 기다립니다. 시료에서 파생된 두 번째 산소 피크만 통합되어 보고됩니다(그림 2).



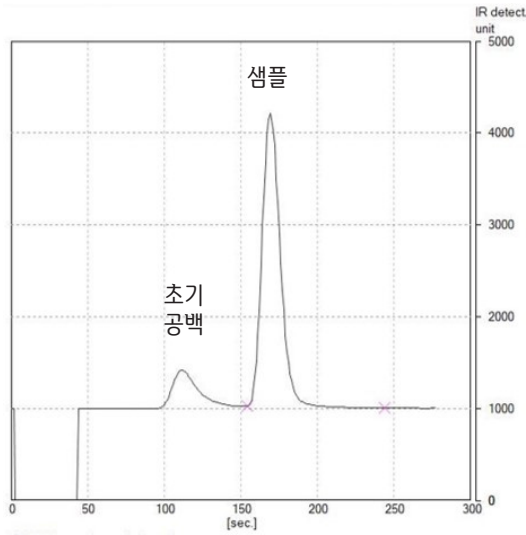


그림 2. 수정된 분석 방법의 크로마토그램. 첫 번째 피크는 초기 시스템 블랭크이고 두 번째 피크는 샘플입니다. 두 피크가 잘 분리되어 있습니다.

남은 시스템 블랭크 정량화

주사바늘 삽입으로 인한 피크와 실제 샘플 피크를 분리하여 시스템 블랭크는 이미 최소화되었습니다. 그래도 남은 시스템 블랭크를 정량화하는 것은 중요합니다. 0 μl을 주입하고 분석을 실행할 수 없으므로 해결 방법을 찾습니다. 다양한 양(3 μl, 5 μl, 7 μl, 9 μl)의 물질을 주입하고 그 결과 IR 피크 영역을 기록합니다. 0 μl로 추정하여 시스템 공백을 계산합니다. 이 시스템 블랭크 측정에는 모든 물질을 사용할 수 있습니다. 여기서는 다시 헥사데칸을 사용했습니다.

주입량 대비 IR 피크 영역을 플롯하면 매우 선형적인 검출기

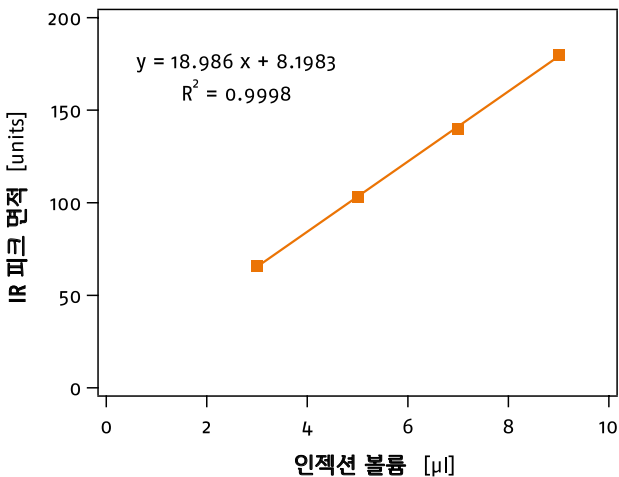


그림 3. 시스템 블랭크 측정 결과.

반응이 관찰됩니다(그림 3). Y-절편은 이론적으로 0 μl의 주입량이 8개의 IR 피크 면적 단위의 신호를 생성한다는 것을 나타냅니다. 따라서 시스템 블랭크는 8개의 IR 피크 면적 단위로 간주됩니다. 이 값은 표준 추가 샘플의 IR 데이터에서 차감됩니다.

결과

스탠다드 첨가 실험은 산소 첨가에 대한 매우 선형적인 IR 검출기 반응을 보여줍니다(그림 4). IR 피크 영역 데이터는 산소가 가장 적은 시료에서도 매우 정밀한 결과를 보여줍니다(표 1의 표준 편차 참조). 또한 18 ppm과 19 ppm의 아주 작은 산소 첨가량도 명확하게 구분할 수 있습니다.

그림 4의 선형 추세선의 x-절편은 헥사데칸의 산소 농도를 나타냅니다. 스파이크가 없는 헥사데칸은 125 ppm의 산소를 함유하고 있습니다. 이 데이터의 정밀도는 낮은 산소 농도 범위에서도 rapid OXY cube가 감지하는 탁월한 피크 모양으로 거슬러 올라갈 수 있습니다.

그림 5는 스파이크가 없는 헥사데칸(산소 125 ppm)을 8 μl 주입했을 때의 피크 크로마토그램을 보여줍니다. 피크의 길고 좁은 특성으로 인해 피크 통합이 용이하여 매우 정밀한 데이터를 얻을 수 있습니다. 더 높은 농도에서 샘플 산소 피크의 인상을 주기 위해 그림 5는 산소가 가장 많이 첨가된 헥사데칸 용액의 크로마토그램도 보여줍니다. 다시 이 용액에 8 μl를 주입했는데, 이 용액에는 총 1,236 ppm의 산소가 함유되어 있습니다.

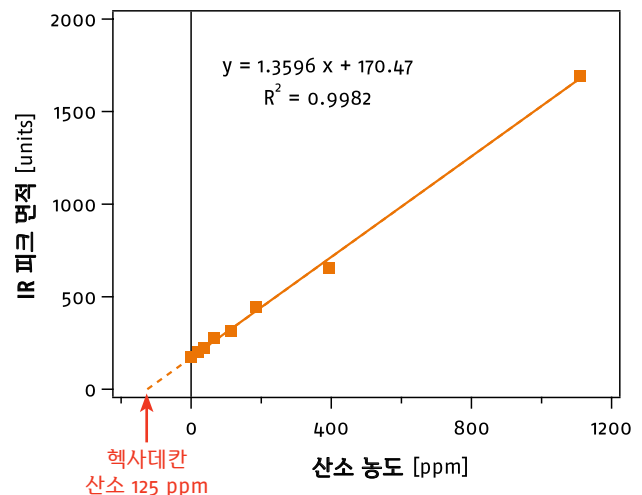


그림 4. 스탠다드 첨가 실험 결과.

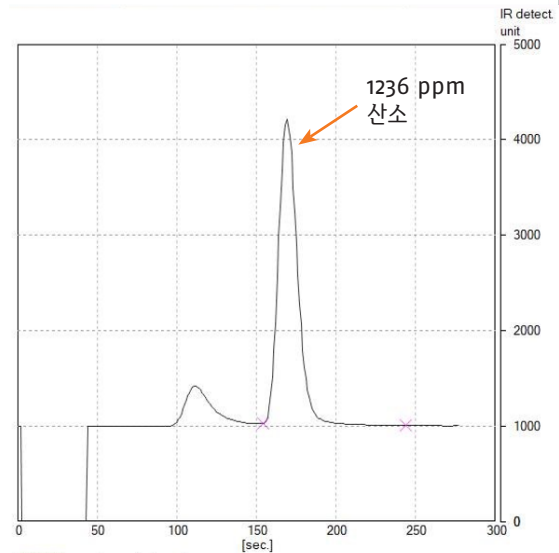
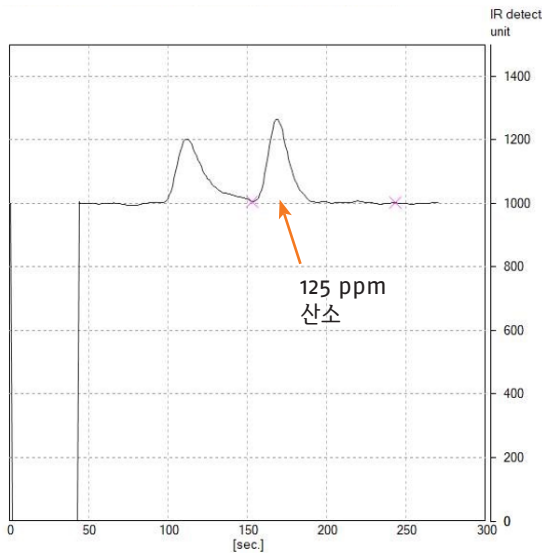


그림 5. 헥사데칸 샘플의 8 µl 산소 피크 크로마토그램, 비 스파이크(왼쪽) 및 스파이크(오른쪽).

결론

이 스탠다드 첨가 실험은 저농도 산소 범위에서 rapid OXY cube의 우수한 성능을 입증합니다. 고감도 IR 검출기는 낮은 산소 농도에서도 높고 좁은 피크를 기록합니다. 이는 지난 6년 동안 가장 산소가 적은 시료인 헥사데칸의 특정 배치 8 µl를 분석했을 때 입증되었습니다. 이렇게 뚜렷한 피크 모양 덕분에 피크 통합이 쉬워져 매우 정밀한 산소 데이터를 얻을 수 있습니다. 매우 선형적인 IR 검출기 응답은 산소 농도의 미묘한 차이를 문제없이 구분할 수 있게 해줍니다. 이 실험에 사용된 가장 작은 산소 첨가량은 18 ppm이었으며 문제 없이 해결되었습니다.

이러한 낮은 산소 농도를 정밀하게 분석하기 위해 시스템 블랭크를 거의 존재하지 않는 수준으로 최소화하는 특수 분석 방법을 개발했습니다. 시스템 블랭크는 8개의 IR 피크 면적 단위로 측정된 반면, 125 ppm의 헥사데칸 8 µl을 분석한 결과 183개의 IR 피크 면적 단위가 측정되었습니다.

이 실험 데이터에 따르면, 산소 함량이 매우 낮은 시료를 분석하는 데 있어 rapid OXY cube가 최적의 솔루션임을 알 수 있습니다. 또한 4.5분의 짧은 분석 시간과 도구가 필요 없는 유지보수 개념은 작업의 편리함을 더해줍니다.

Elementar - 뛰어난 원소분석을 위한 파트너

Elementar는 유기 및 무기 원소의 고성능 분석 분야에서 세계적인 선두 업체입니다. Elementar의 지속적인 혁신, 창의적인 솔루션 및 포괄적인 지원은 당사 제품이 80개 이상의 국가에서 농업, 화학, 환경, 에너지, 재료 및 법의학 분야 전반의 지속적인 과학적 진보를 보장합니다.

Elementar Analysensysteme GmbH

Elementar-Straße 1 · 63505 Langenselbold (Germany)
Phone: +49 (0) 6184 9393-0 | info@elementar.com | www.elementar.com

이에이 코리아 주식회사

경기도 하남시 조정대로 150 하남지식산업센터 768호
전화 031-790-1308 | 팩스 031-790-1309
info@ea-korea.com | www.ea-korea.com

