

化学およびエネルギーの分析

AGILENT 7200 GC/Q-TOF を用いた 改質ガソリン中の塩素化炭化水素の スペシエーション

分析分野にフォーカスしたソリューション

Markets and Applications Program

著者

*Frank David, Bart Tienpont
and Pat Sandra*

Research Institute for Chromatography,
Kortrijk, Belgium

*Fabien Chainet, Michel Thomas
and Eric Lemaire*

IFP Energies Nouvelles, Solaize, France

Sofia Nieto

Agilent Technologies, Santa Clara, USA

要約

石油製品に含まれる塩素の存在は機器や精製プロセスに害を及ぼす場合があります。全塩素量の測定に加え、さまざまな塩素系化学種を同定し定量するには分析技術を組み合わせた複合技術 (ハイフネーテッドテクニック) が必要です。改質ガソリン中の塩素化炭化水素のスペシエーションは、Agilent 7200 GC/Q-TOF 高分解能質量分析計を用いて測定しました。精密質量での抽出イオンクロマトグラムを用いると、優れた選択性と感度を実現して、非常に複雑な改質ガソリンマトリックス中の塩素化炭化水素類を検出し定量することができました。これらの化合物は 2 pg 未満のオンカラム濃度で測定され、改質ガソリンマトリックス中の 0.5 ppm (mg/kg) に該当するものです。

はじめに

石油産業での塩素の存在は、液体またはガストリーム内で塩化水素が生成する可能性があるために非常に重要です [1]。この塩化物を含むガスによって、下流の触媒が非活性化したり望まない反応が生じたりすることがあります。塩素は選択的水素化中に Pd/Al₂O₃ 触媒で回収される毒物です [2]。炭化水素マトリックス中の HCl の存在は、塩素化炭化水素の生成を導き、場合によってはオレフィン類の重合を促進して C6-C18 炭化水素を主に含む「緑」のオイルを生成することがあります [3]。HCl の濃度がかなり低い場合でも、水素を使用するプロセスの操作を妨げ、パイプ、バルブ、コンプレッサーなどの機器内で腐食の問題を起こすこともあります。



さらに、HCl は危険な材料として考えられ、環境に放出する前に除去する必要があります [1]。最近、全塩素量の測定に関するレビューを Doyle 氏らが発表しました [4]。石油製品および石油誘導体中の塩素は、4 mg/kg の定量限界 (LOQ) で蛍光 X 線 (XRF) を使用し [5]、ICP-OES [4] や ICP/MS [6] により測定できます。マイクロクロマトメトリー法は全塩素量を測定するための現在最も普及している手法で、標準試験メソッドである ASTM D4929 [7] または NF EN 14077 を使用し約 1 mg/kg (ppm) の LOQ を実現します。



しかし、これらのメソッドは全塩素の濃度を測定するもので、特定の有機塩素系化合物を同定するものではありません。石油産業では、塩素の分子を捕獲するシステムを開発するために、塩素化合物を同定し、定量する必要があり、そのために塩素のスペシエーションは必要です。知っている限りでは、石油製品中の塩素のスペシエーションメソッドについて記載された文献はありません。

一般的に、塩素化有機化合物分析では、ガスクロマトグラフィー (GC) および液体クロマトグラフィー (LC) を、質量分析または、電子捕獲型検出器 (ECD)、原子発光検出器 (AED)、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP/MS) などの特定の検出器と組み合わせて使用します。GC-ECD は特異性に欠け、ECD 検出器の反応は有機分子に大きく依存します [8, 9]。例えば、クロロベンゼンでは ECD の反応は非常に低くなります。GC-AED も使用されますが、塩素検出の感度はそれほど高くなく、非常に高い濃度での (塩素化合物よりも 3 ~ 4 桁高い) 炭化水素の共溶出のために検出器の選択能力を超過します [10]。GC-ICP/MS では、 m/z 35 でのスペクトル干渉および塩素の低イオン化ポテンシャルにも関わらず、Peters 氏らが示したように [11]、ペンタン中の 3 種類の化合物 (ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン) をおよそ 2 mg/L の LOD で検出できました。しかし、GC-ICP/MS 構成はあまり普及していません。

約 250 の炭化水素種を含む改質ガソリンサンプルが複雑で、塩素濃度が ppm およびこれ以下のレベルで低いことから、選択的で感度の良い手法を使用する必要があります。化合物固有の分析は、2 次元 GC (ハートカット) [12] または GC-MS/MS をマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モード [13] を使用して実行できます。しかし、これらの手法は、標準試料として入手できリテンションタイムおよび質量スペクトル (MRM トランジション) が測定できる選択されたターゲット化合物にのみ適用できます。有機塩素系スペシエーションでは、ガソリンやナフサや改質ガソリンのサンプルに低 ppm レベルで含まれる塩素化炭化水素 (アルカン類および芳香族化合物) の検出および定量を可能にするスクリーニング (非ターゲット) メソッドの可用性は、石油化学産業にとって興味深い可能性を提供します。

このアプリケーションノートでは、Agilent 7200 GC/Q-TOF 高分解能質量分析計による改質ガソリン中の塩素化炭化水素の分析について紹介しています。精密質量でのイオン抽出は、ターゲット化合物の検出および定量に使用されます。

実験方法

サンプル: IFP Energies Nouvelles (ソレーズ、フランス) からの改質ガソリンサンプルをテストマトリックスとして使用しました。表 1 にこの改質ガソリンの基本的な特性を示します。10 種類の塩素化炭化水素を含む原液をヘプタンで 100 mg/kg (ppm) の濃度に調整しました。表 2 に基準化合物を示します。また、ヘプタンを使用して原液を希釈し 10 ppm に調整しました。改質ガソリンテストマトリックスに原液をスパイクすることによって、0.5 から 20 ppm (塩素化合物に対して) の間の濃度でマトリックス溶液を調整しました。

GC/Q-TOF 機器:

分析にはスプリット/スプリットレス注入口を備えた Agilent 7890B GC を使用しました。注入には Agilent 7693 ALS を使用しました。GC は Agilent 7200 Q-TOF 質量分析装置と組み合わせて使用しました。

分析条件:

0.2 μ L のサンプルをスプリットモード (1/50)、250 °C で注入しました。100 m x 0.25 mm ID x 0.5 μ m HP-PONA カラム (19091Z-530) で分離しました。キャリアガスは、1.5 mL/min の定流量のヘリウムでした。オープンは、35 °C (5 分) から 4 °C/分で 250 °C (10 分) までプログラミングしました。トランスファーラインは 280 °C に設定しました。

7200 Q-TOF は、電子衝突 (EI) イオン化を使用して MS モードで動作しました。イオン源温度は 230 °C でした。スキャン速度は HR (高分解能) モードで 5 Hz で質量範囲は 50 ~ 300 amu でした。内部質量参照は使用しませんでした。シーケンスで分析実行ごとに事前にキーワードコマンド (MassCal) を使用して機器が質量校正されました。

結果と考察

希釈されたキャリブレーション原液 (10 ppm) の分析で取得されたトータルイオンクロマトグラムを、図 1 に示します。注入量 (0.2 μL) とスプリット比 (1/50) を考慮し、注入量は化合物オンカラムあたり 40 pg に相当します。7 種類の化合物は容易に検出されました。しかし、化合物 2、3、4 はヘプタン溶液のピークによってマスクされました。検出された化合物について、精密な質量スペクトルが得られ、標準 NIST ライブラリで検索されました。クロロペンタンからクロロノナンまでのクロロアルカン類はすべて一般的に m/z 91.031 のイオンを持っています。

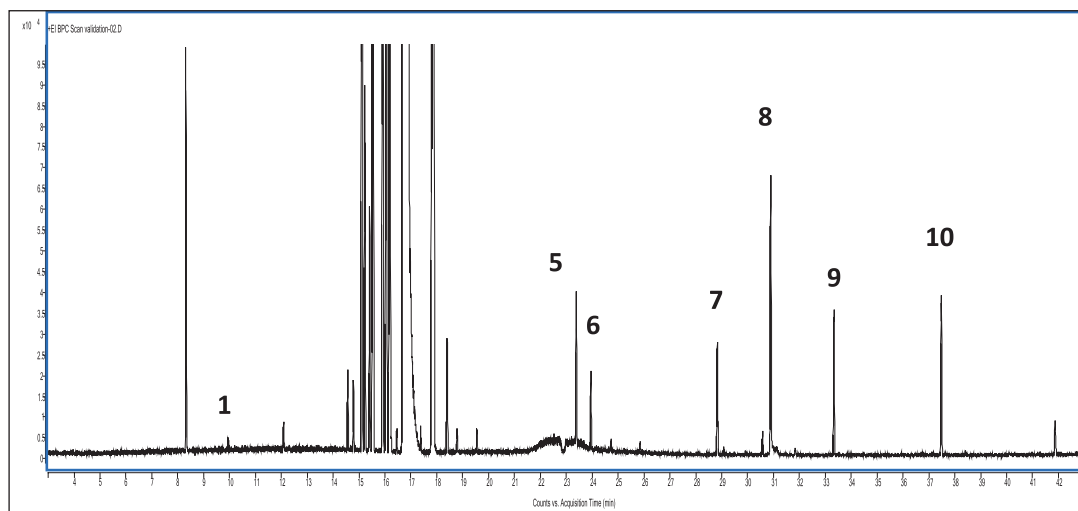


図 1: ヘプタン中に塩素化炭化水素を含むテスト溶液の分析のベースピーククロマトグラム (10 ng/ μL の濃度、40 pg オンカラム)。

このフラグメントイオンは図 2 に示されるクロロヘプタン (化合物 7) の高分解能質量スペクトルに示すとおり、Formula Generator オプションを使用して $[\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}]^+$ として適切に同定されました。 m/z 93.028 で塩素同位体のピークが検出されています。これらのイオンでは、質量誤差は 4 ppm 未満であることが分かりました。

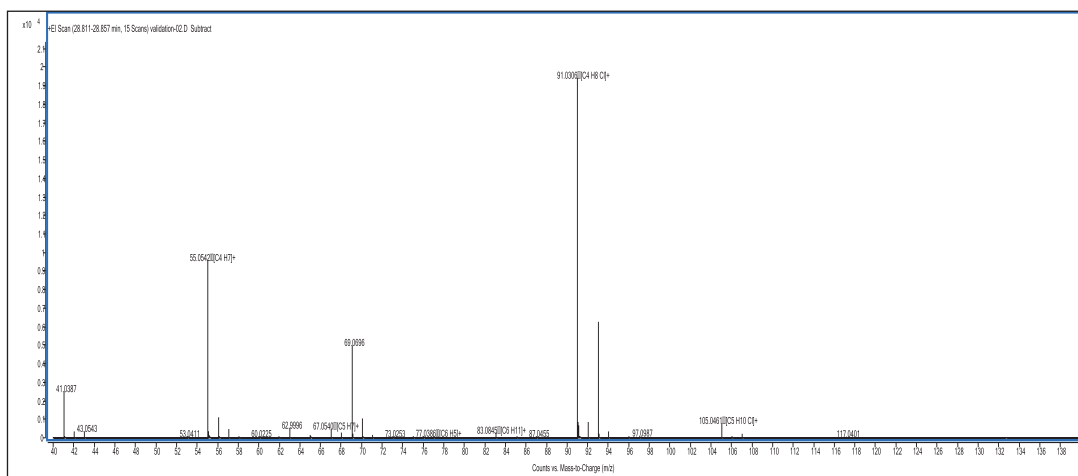


図 2: ピーク 7 (1-クロロヘプタン) の高分解能精密質量スペクトル

精密質量での抽出イオンクロマトグラムを使用し、非常に高い選択性を得ることができます。図 3 を参照してください。図 3A では、改質ガソリンサンプル (上) と同じ改質ガソリンサンプルに濃度 1 ppm のクロロアルカンをスパイクしたものの (下) についてトータルイオンクロマトグラムを比較しています。これらのプロファイルは、主に芳香族炭化水素 (トルエン、キシレン、C3-、C4-、C5- ベンゼン) とパラフィンを含む改質ガソリンサンプルの高い複雑さを示しています。シングル四重極およびトリプル四重極などの低分解能機器での抽出のように、 ± 0.5 amu におけるイオンクロマトグラムを抽出する場合、スパイクしたサンプルに含まれるクロロアルカン化合物を選択的に検出することはできません。

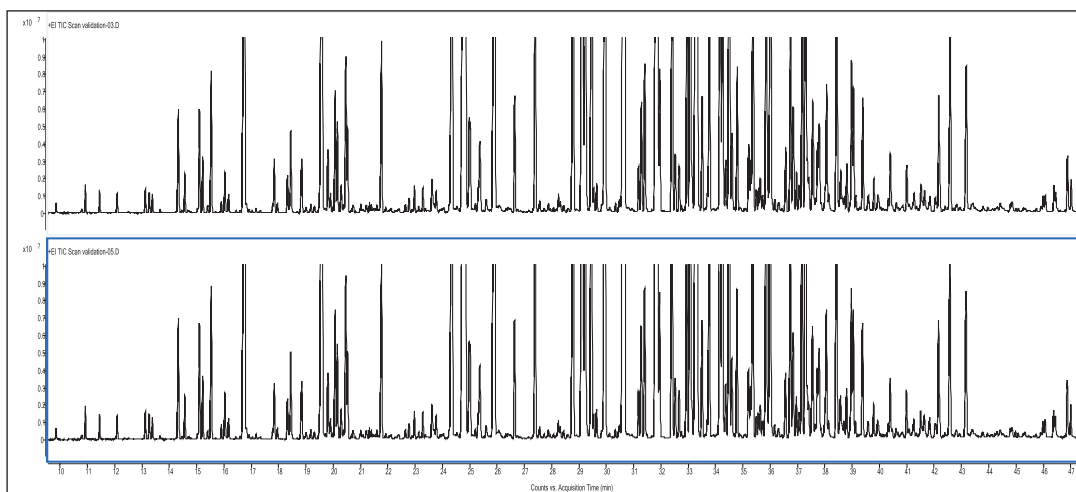


図 3A: 改質ガソリンサンプル (上) と改質ガソリンサンプルに濃度 1 ppm の塩素化炭化水素をスパイクしたもの (下) で得られた TIC の比較。

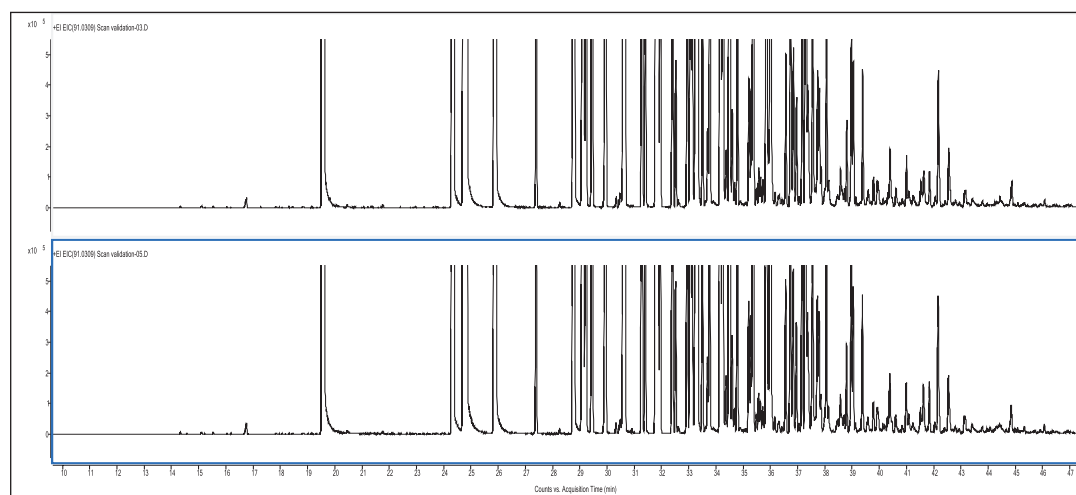


図 3B: 改質ガソリンサンプル (上) と改質ガソリンサンプルに濃度 1 ppm の塩素化炭化水素をスパイクしたもの (下) で得られた EIC の比較。EIC は質量分解能単位で (91.0309 +/- 0.5 amu) で実行

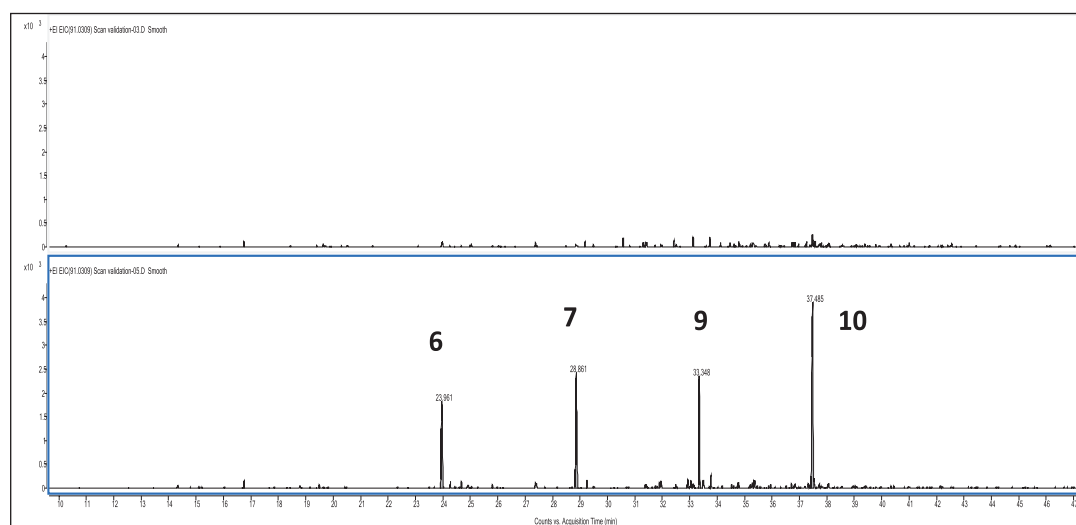


図 3C: 改質ガソリンサンプル (上) と改質ガソリンサンプルに濃度 1 ppm の塩素化炭化水素をスパイクしたもの (下) で得られた EIC の比較。EIC は高質量分解能 (91.0309 +/- 20 ppm) で実行

このことを説明するために、図 3B に m/z 91.0309 \pm 0.5 amu での EIC を示しています。改質ガソリンサンプル (上) とスパイクしたサンプル (下) との間に違いを見つけることができません。これらの EIC で検出された主なピークは、質量スペクトルで m/z 91 で良く知られているトロピリウムイオンを示す芳香族炭化水素です。このフラグメントは $[C_7H_7]^+$ に該当し精密質量は 91.0542 です。初めの 4 つのピークはそれぞれ、トルエン (19.5 分)、エチルベンゼン、m- および p- キシレン、o- キシレン (24 ~ 26 分) に相当します。これらの化合物はすべて質量スペクトルで最も存在量の多いイオンとしてトロピリウムイオンを持ち、低分解能の MS ではトロピリウムイオンと $[C_8H_8Cl]^+$ イオンとを区別できません。イオンが \pm 20 ppm の質量精度で抽出される場合は、図 3C に示すようにターゲット化合物は選択的に検出されます。スパイクしていないサンプルではクロロアルカン検出されませんでしたが (上のクロマトグラム)、スパイクしたサンプルでは化合物 6、7、9、10 が検出されました。

標準試料 (ヘプタン中の 10 ppm の化合物、40 pg オンカラムに相当) とスパイクしたマトリックスサンプル (マトリックス中の 10 ppm 化合物) についての精密質量での EIC 信号を図 4 で比較しています。ピーク面積は非常に類似し、マトリックス中でクエンチングもイオン抑制も生じていないことを示しています。クロマトグラフィーへのマトリックス効果 (溶媒効果) が原因で、リテンションタイムとピークの幅がわずかに異なります。

このメソッドを使用し、マトリックス中のすべての塩素化合物を低 ppm 以下の濃度 (低 ppb 濃度オンカラム) で検出しました。選択性を最大に活用するために、EIC 抽出用に選択されたイオンはすべて塩素を含んでいました (表 2 を参照)。塩素を含むイオンが化合物スペクトル内でかなり低いアバンダンスであっても、非常に複雑なマトリックス中の化合物を効率的に検出できます。これは m/z 112.007 でのイオンを使用するクロロベンゼンについての図 5 および m/z 126.023 でのイオンを使用する塩化ベンジルについての図 6 に示されています。イオンクロマトグラムは \pm 20 ppm m/z で抽出されました。図 5 と 6 では高分解能質量スペクトルが示され、Formula Generator オプションを使用して質量精度が計算されました。クロロベンゼンは -3.03 ppm の質量誤差、塩化ベンジルは -3.17 ppm の質量誤差を示しました。これらの質量誤差が複雑な改質ガソリンマトリックス中で得られたことは特記に値します。

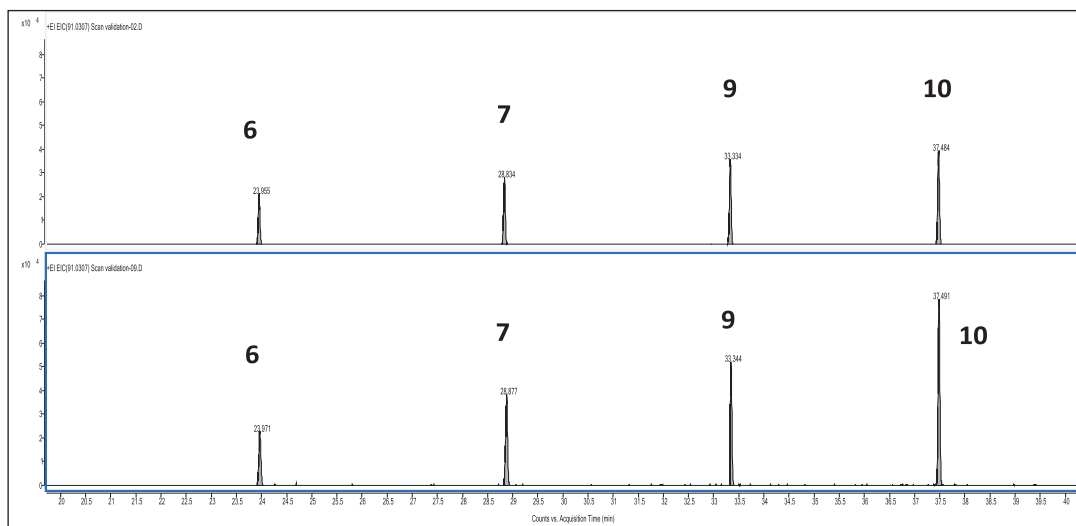


図 4: 10 ppm 標準試料 (上) と改質ガソリンサンプルに濃度 10 ppm の塩素化炭化水素をスパイクしたものの (下) の EIC での比較。EIC は高質量分解能 (91.0309 \pm 20 ppm) で実行

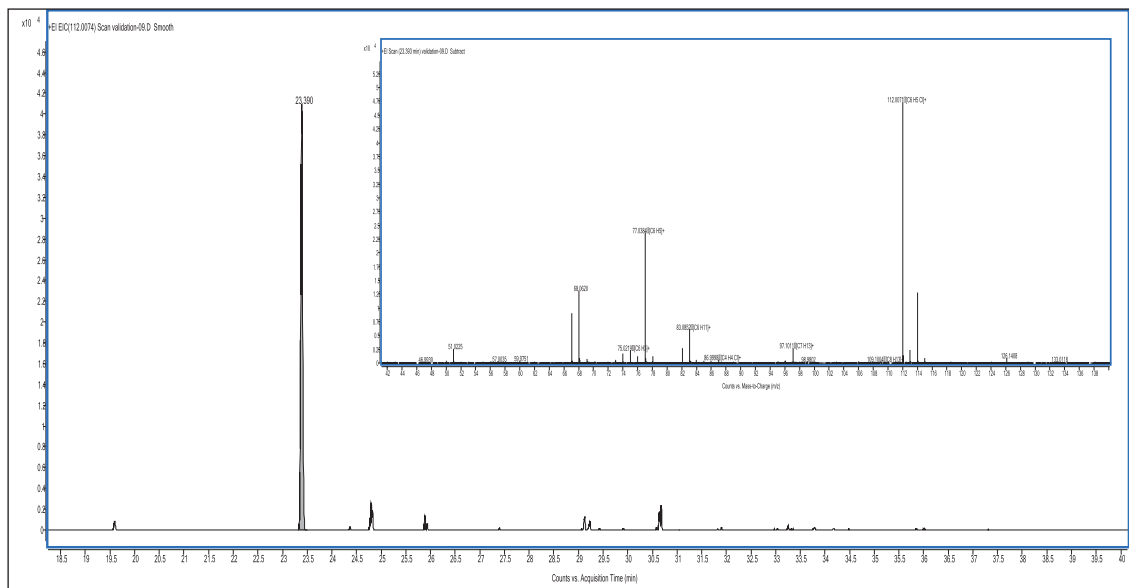


図 5: 改質ガソリン中のクロロベンゼン (スパイクして濃度が 10 ppm) の検出 - EIC @112.0074 +/- 20 ppm
 囲み内は質量スペクトル

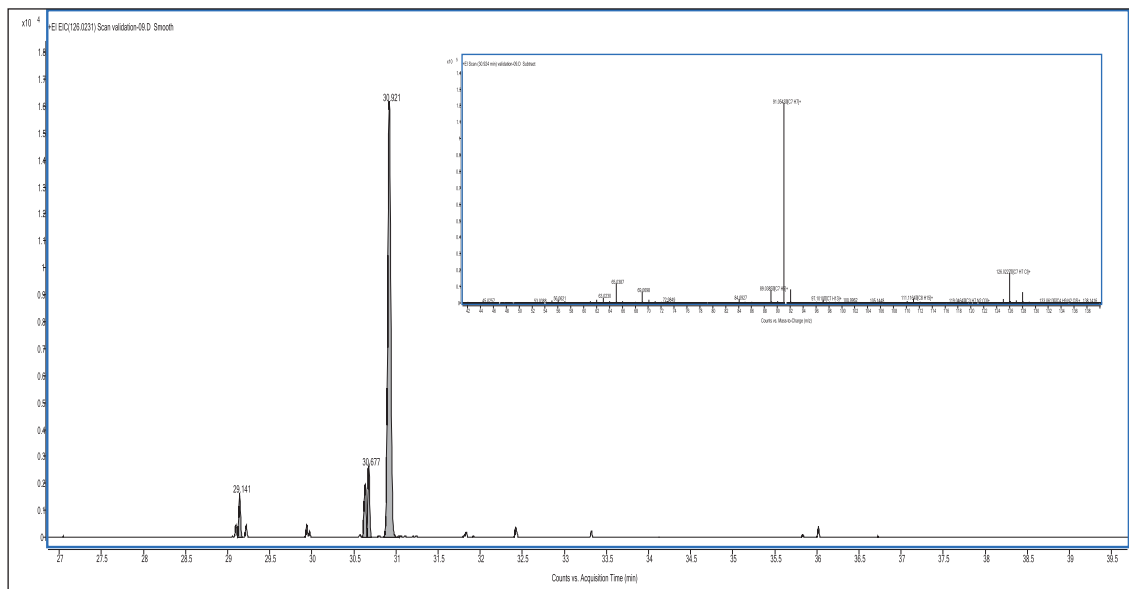


図 6: 改質ガソリン中の塩化ベンジル (スパイクして濃度が 10 ppm) の検出 - EIC @126.0231 +/- 20 ppm
 囲み内は質量スペクトル

表 1

| 特性 | メソッド | 値 |
|-------------------------|-----------------|--------|
| 密度 (g/cm ³) | NF EN ISO 12185 | 0.8316 |
| 沸点範囲 (°C) | ASTM D2887 | 82-197 |
| RON | IFPEN 9302 | 101 |
| パラフィン (%wt) | | 5.0 |
| イソパラフィン (%wt) | | 14.7 |
| ナフテン (%wt) | | 1.1 |
| 芳香族 (%wt) | | 78.4 |
| オレフィン (%wt) | | 0.8 |
| 塩素 (mg/kg) | NF EN 14077 | < 2 |

表 2

| ピーク | TR (分) | 溶質 | 分子式 | MW | 精密質量 | フラグメント |
|-----|--------|-----------------|-----------------------------------|-----|----------|----------------------------------|
| 1 | 9.949 | 2-クロロ-2-メチルプロパン | C ₄ H ₉ Cl | 92 | 77.0158 | C ₃ H ₆ Cl |
| 2 | 16.463 | 1-クロロ-2-メチルブタン | C ₅ H ₁₁ Cl | 106 | 62.9996 | C ₂ H ₄ Cl |
| 3 | 16.747 | 2-クロロ-ペンタン | C ₅ H ₁₁ Cl | 106 | 62.9996 | C ₂ H ₄ Cl |
| 4 | 18.784 | 1-クロロペンタン | C ₅ H ₁₁ Cl | 106 | 62.9996 | C ₂ H ₄ Cl |
| 5 | 23.390 | クロロベンゼン | C ₆ H ₅ Cl | 112 | 112.0074 | C ₆ H ₅ Cl |
| 6 | 23.955 | 1-クロロヘキサン | C ₆ H ₁₃ Cl | 120 | 91.0309 | C ₄ H ₆ Cl |
| 7 | 28.834 | 1-クロロヘプタン | C ₇ H ₁₅ Cl | 134 | 91.0309 | C ₄ H ₈ Cl |
| 8 | 30.921 | 塩化ベンジル | C ₇ H ₇ Cl | 126 | 126.0231 | C ₇ H ₇ Cl |
| 9 | 33.334 | 1-クロロオクタン | C ₈ H ₁₇ Cl | 148 | 91.0309 | C ₄ H ₈ Cl |
| 10 | 37.484 | 1-クロロノナン | C ₉ H ₁₉ Cl | 162 | 91.0309 | C ₄ H ₈ Cl |

結論

GC/Q-TOF 高分解能 MS を使用して改質ガソリンサンプル中の濃度が ppm 以下の塩素化炭化水素を分析できました。精密質量イオン抽出が実現する高い選択性により、ターゲット化合物をこの極めて複雑なマトリックス中で検出し定量できました。感度は 2 pg オンカラム以上で、これは改質ガソリンマトリックスでの 0.5 ppm (mg/kg) に相当します。

参考文献

- [1] O.K.Karan, M.A. Ay, K. Karhaman, A. Selmen, "Combating green oil formation in a CCR reformer", PTQ 2013, Q3, 29.
- [2] B. Didillon, J. Cosyns, C. Cameron, D. Uzio, P. Sarrazin, J.P. Boitiaux, "Industrial evaluation of selective hydrogenation catalyst poisoning", Stud.Surf.Sci.Catal., 1997, 111, 447.
- [3] J. Cosyns, O. Ducreux, O. Debuisschert, and F. Lepeltier, Removal of chlorinated compounds in hydrocarbon cuts, (6-6-2012)
- [4] A. Doyle, A. Saavedra, M.L.B.Tristão, L.A.N.Mendes, R.Q.Aucélio, "Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review", Spectrochim.Acta B, 2013, 86, 102.
- [5] ASTM D6443, Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure) (2004).
- [6] F.G.Antes, M.F.P. dos Santos, R.C.L.Guimarães, J.N.G.Paniz, E.M.M.Flores, V.L.Dressler, "Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination", Anal.Methods, 2011, 3, 288.
- [7] ASTM D4929, Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil (2007).
- [8] A. Schwarz, K.G.Heumann, "Two-dimensional on-line detection of brominated and iodinated volatile organic compounds by ECD and ICP-MS after GC separation", Anal.Bioanal.Chem., 2002, 374, 212.
- [9] S. Pedersen-Bjergaard, S.I. Semb, J. Vedde, E.M.Brevik, T. Greibrokk, "Comparison of GC-ECD, GC-MS and GC-AED for the determination of polychlorinated biphenyls in highly contaminated marine sediments", Chromatographia, 1996, 43, 44.
- [10] C. Brede, S. Pedersen-Bjergaard, "State-of-the art of selective detection and identification of I-, Br-, Chlorine-, and F-containing compounds in gas chromatography and liquid chromatography", J. Chromatogr.A, 2004, 1050, 45.
- [11] G.R.Peters, D. Beauchemin, "Versatile interface for gas chromatographic detection or solution nebulization analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry: preliminary results", J. Anal.At.Spectrom., 1992, 7, 965.
- [12] F. Chainet, C.P.Lienemann, J. Ponthus, M. Courtiade, O.F.X.Donard, "Development of heart-cutting multidimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for silicon speciation at trace levels in gasoline samples", J. Chromatogr.A, 2012, 1264, 80.
- [13] N.S.Chary, S. Herrera, M.J.Gómez, A.R. Fernández-Alba, "Parts per trillion level determination of endocrine-disrupting chlorinated compounds in river water and wastewater effluent by stir-bar-sorptive extraction followed by gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry", Anal.Bioanal.Chem., 2012, 404, 1993.

アジレントの製品は、研究目的でのみ使用できます。
その他の目的にはご利用になれません。
本文書に記載の情報、説明、仕様等は
予告なく変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2015
Published in Japan, March 26, 2015
5991-5684JAJP



Agilent Technologies