

## 使用 AGILENT 7200 GC/Q-TOF 对重整油中的氯代烃进行形态分析

您的分析业务解决方案

市场与应用计划

### 作者

Frank David、Bart Tienpont 和  
Pat Sandra

比利时科特赖克色谱研究所

Fabien Chainet、Michel Thomas  
和 Eric Lemaire

法国石油和新能源研究院 (IFPEN),  
法国索莱泽

Sofia Nieto

安捷伦科技公司, Santa Clara, USA

### 摘要

石油产品中存在的氯对设备和精炼工艺有害。除总氯测定外，需要采用联用技术鉴定和定量分析不同的氯代形态。使用 Agilent 7200 GC/Q-TOF 高分辨率质谱仪对重整油中的氯代烃进行形态分析。利用精确质量数对应的提取离子色谱图获得了优异的选择性和灵敏度，因此能够检测和定量分析极其复杂的重整油基质中的氯代烃。对浓度低于 2 pg 上样量（对应于重整油基质中的浓度为 0.5 ppm (mg/kg)）的这些化合物进行了测定。

### 前言

氯的存在对石油工业相当重要，因为它可能在液流或气流中形成氯化氢 [1]。这些含氯气体可能导致下游催化剂失活并引起不必要的反应。氯是从选择加氢反应的  $Pd/Al_2O_3$  催化剂上回收得到的一种有毒物质 [2]。烃基质中存在的 HCl 将导致氯代烃的形成，并可能促进烯烃聚合生成“绿”油，此类“绿”油中主要含有 C6-C18 烃类 [3]。即使浓度极低的 HCl 也可能干扰使用氢的操作工艺，并可能对管道、阀门和压缩机等设备造成腐蚀。

此外，HCl 被视作一种有害物质，必须在释放到环境之前将其消除 [1]。最近，Doyle 等人发表了一篇有关总氯测定的综述 [4]。可采用 X 射线荧光法 (XRF) 测定石油产品及衍生物中的氯，定量限 (LOQ) 可达 4 mg/kg [5]，也可通过 ICP-OES [4] 和 ICP/MS [6] 进行测定。微库仑滴定法是当前应用最广泛的总氯测定技术，使用标准测试方法 ASTM D4929 [7] 或 NF EN 14077 可得到约 1 mg/kg (ppm) 的 LOQ。



然而, 这些方法仅能测定总氯浓度, 但无法鉴定具体的有机氯化合物。在石油工业中需要进行氯的形态分析, 因为需要对这些化合物进行鉴定和定量分析以便开发出捕集这些分子的系统。据我们所知, 至今文献中未见有关石油产品中的氯形态分析方法的报道。

通常通过气相色谱 (GC) 和液相色谱 (LC) 与质谱仪或电子捕获检测器 (ECD)、原子发射检测器 (AED) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP/MS) 等特异性检测器的联用来分析氯代有机化合物。GC-ECD 缺乏专属性, 而 ECD 检测器的响应则主要依赖于有机分子 [8, 9]。例如, 氯苯在 ECD 上的响应极低。分析时也可采用 GC-AED, 但它对氯的检测灵敏度不高, 且极高浓度 (高于含氯化合物 3 - 4 个数量级) 下发生的烃类共洗脱会超出该检测器的选择性范围 [10]。尽管  $m/z$  35 处存在质谱干扰且氯的电离势较低, 但是仍可以采用 GC-ICP/MS 检测戊烷中的三种化合物 (二氯甲烷、三氯乙烷和三氯乙烯), LOD 可达约 2 mg/L, 如 Peters 等人所述 [11]。然而, GC-ICP/MS 配置并未得到广泛应用。

由于重整油样品非常复杂, 其中含有约 250 种烃类, 且氯浓度低至 ppm 或亚 ppm 级, 因此必须采用高选择性与高灵敏度的技术。可采用二维 GC (中心切割) [12] 或多反应监测 (MRM) 模式下的 GC-MS/MS [13] 进行化合物特异性分析。然而, 这些技术仅适用于具有标准品并且可测定保留时间和质谱图 (MRM 离子对) 的选定目标化合物。在有机氯形态分析中, 一种能够检测和定量分析汽油、石脑油或重整油样品中低至 ppm 级的氯代烃 (烷烃和芳烃) 的筛查 (非目标) 方法将为石油工业带来值得关注的可能性。

本应用简报介绍了使用 Agilent 7200 GC/Q-TOF 高分辨率质谱仪对重整油中氯代烃的分析。利用精确质量数对应的离子提取对目标化合物进行检测和定量分析。

## 实验部分

**样品:** 利用法国石油和新能源研究院 (法国索莱泽) 提供的重整油样品作为测试基质。该重整油的基本性质列于表 1 中。利用庚烷配制浓度为 100 mg/kg (ppm) 的 10 种氯代烃储备溶液。参比化合物列于表 2 中。同样利用庚烷配制浓度为 10 ppm 的稀释储备溶液。通过将储备溶液加入重整油测试基质中, 制得 (每种氯代化合物) 浓度在 0.5 - 20 ppm 之间的加标基质溶液。

### GC/Q-TOF 仪器:

采用配备分流/不分流进样口的 Agilent 7890B 气相色谱仪进行分析。利用 Agilent 7693 ALS 执行进样。将气相色谱仪与 Agilent 7200 Q-TOF 质谱仪联用。

### 分析条件:

于 250 °C 下以分流模式 (1/50) 将 0.2  $\mu$ L 样品进样至仪器中, 采用 100 m  $\times$  0.25 mm 内径  $\times$  0.5  $\mu$ m HP-PONA 色谱柱 (19091Z-530) 进行分离。载气为氦气, 流速 1.5 mL/min, 采用恒流模式。柱温箱的温度程序为以 4 °C/min 由 35 °C (保持 5 min) 升至 250 °C (保持 10 min)。传输线的温度被设置为 280 °C。

7200 Q-TOF 在 MS 模式下运行, 采用电子轰击 (EI) 电离模式。离子源温度为 230 °C。扫描速率为 HR (高分辨率) 模式下 5 Hz, 质量范围为 50 - 300 amu。不使用内部质量参比, 但仪器在每次运行前使用序列中的关键词命令 (MassCal) 进行校准。

## 结果与讨论

分析稀释校准储备液 (10 ppm) 所获得的总离子流色谱图如图 1 所示。考虑到进样体积 (0.2  $\mu$ L) 和分流比 (1/50)，进样量相当于每种化合物各 40 pg 的上样量。系统轻松检出七种化合物。然而，化合物 2、3 和 4 被庚烷溶剂峰掩盖。得到了检出化合物的精确质量数谱图并在标准 NIST 谱库中进行搜索。从氯戊烷到氯壬烷等氯代烷烃在  $m/z$  91.031 处具有共同离子。

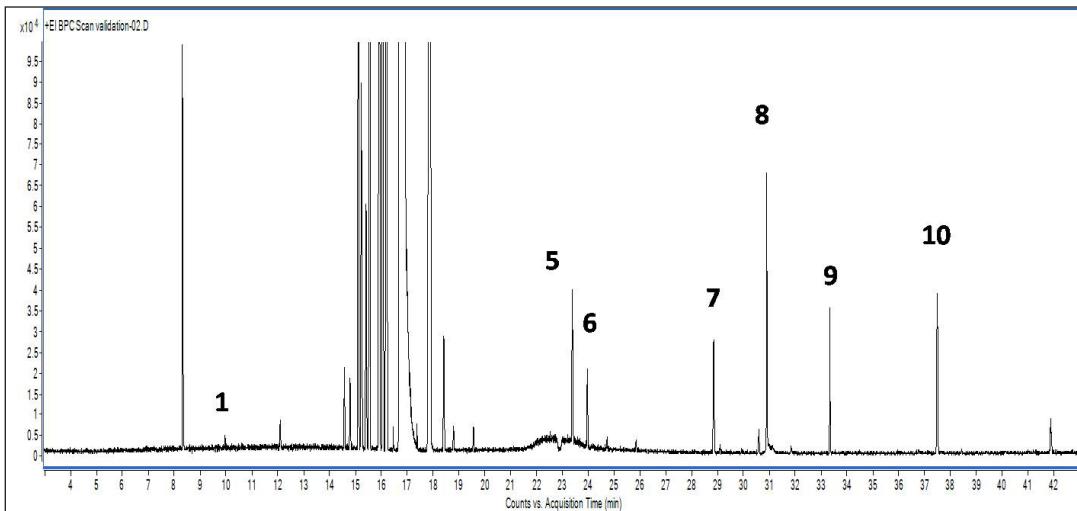


图 1：分析含有氯代烃庚烷测试溶液所得到的基峰色谱图（浓度 10 ng/ $\mu$ L，上样量 40 pg）

使用分子式生成器选项将碎片离子正确鉴定为  $[C_4H_8Cl]^+$ ，如图 2 中氯庚烷（化合物 7）的高分辨率质谱图所示。在  $m/z$  93.028 处检测到氯同位素峰。这些离子的质量数误差小于 4 ppm。

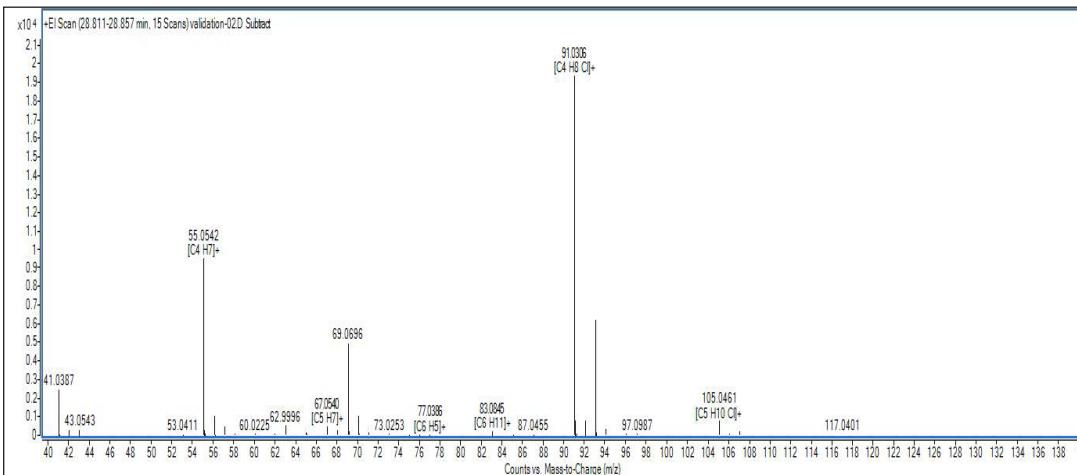


图 2：峰 7 (1-氯庚烷) 的高分辨率精确质量数谱图

使用精确质量数对应的提取离子色谱图可得到极高的选择性。这一结果在图 3 中示出。在图 3A 中，对重整油样品（上图）与氯代烷烃加标浓度为 1 ppm 的同一重整油样品（下图）的总离子流色谱图进行比较。这些曲线显示了重整油样品的复杂性，其中主要包含芳烃（甲苯、二甲苯、C3-苯、C4-苯、C5-苯）和链烷烃。如果采用 +/- 0.5 amu 的窗口提取离子色谱图（如单四极杆或三重四极杆仪器等低分辨率仪器采用的方法），则无法选择性地检出加标样品中的氯代烷烃化合物。

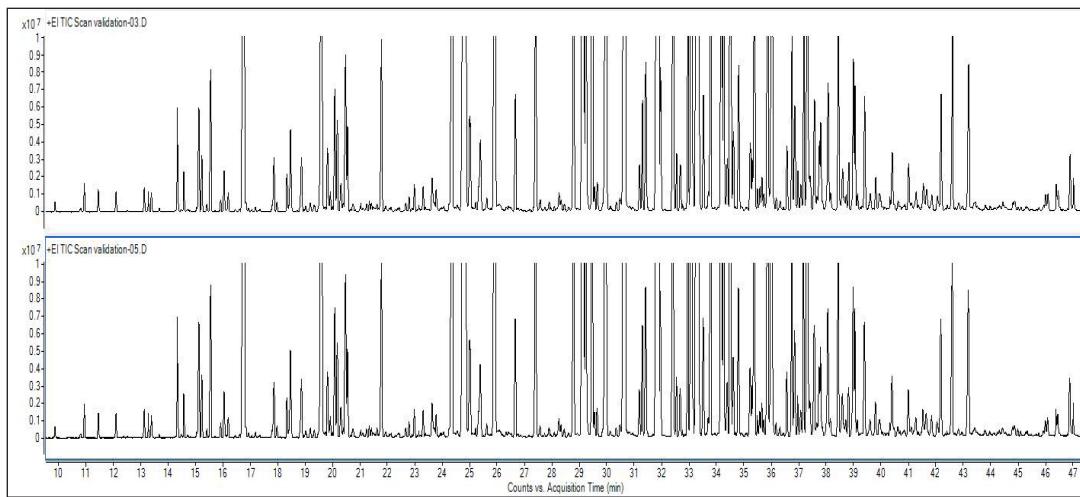


图 3A: 重整油样品 (上图) 和氯代烃加标浓度为 1 ppm 的重整油样品 (下图) 获得的 TIC 的比较

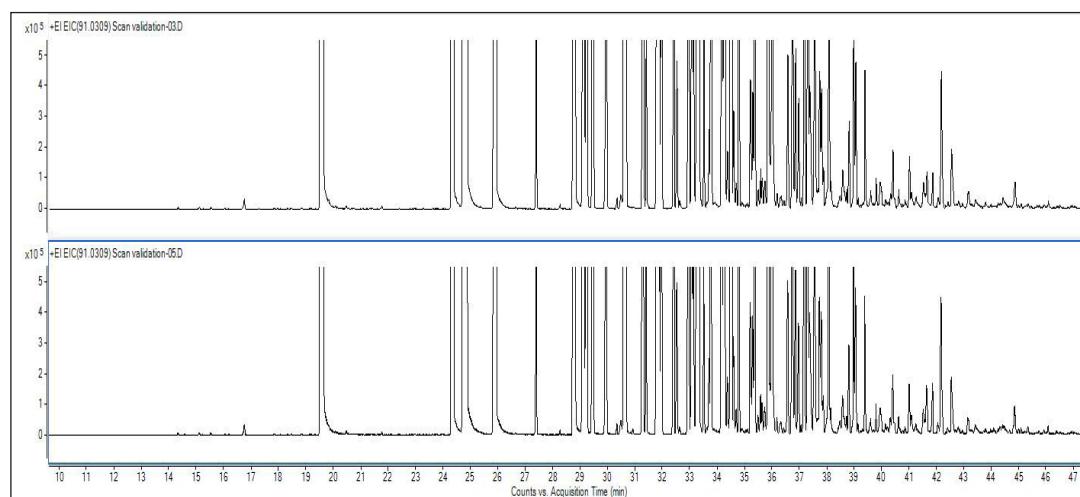


图 3B: 重整油样品 (上图) 和氯代烃加标浓度为 1 ppm 的重整油样品 (下图) 获得的 EIC 的比较。  
在单位质量分辨率下 ( $91.0309 \pm 0.5$  amu) 采集 EIC

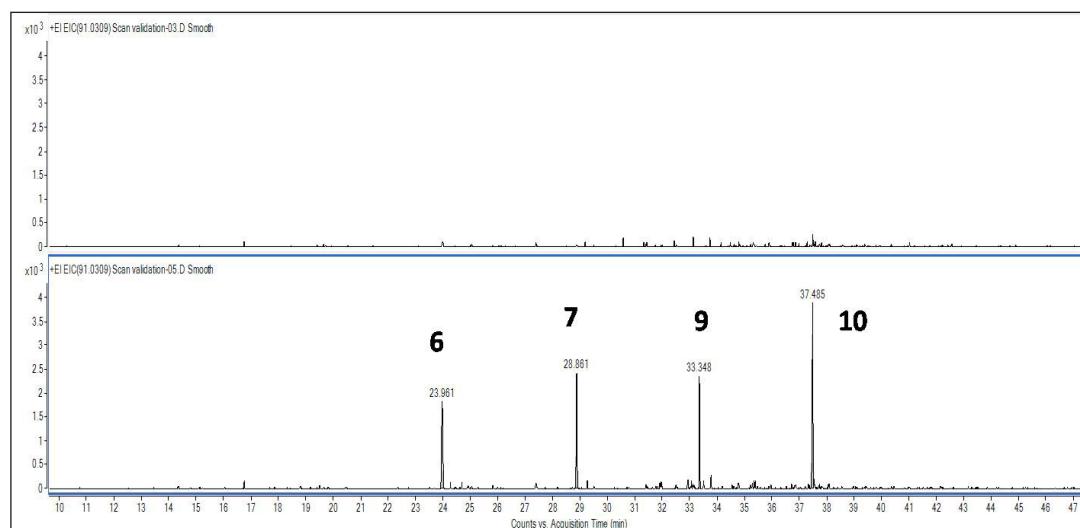


图 3C: 重整油样品 (上图) 和氯代烃加标浓度为 1 ppm 的重整油样品 (下图) 获得的 EIC 的比较。  
在高质量分辨率下 ( $91.0309 \pm 20$  ppm) 采集 EIC

这一结果在图 3B 中示出, 其中显示了  $m/z$  91.0309  $\pm$  0.5 amu 处的 EIC。样品 (上图) 与加标样品 (下图) 之间没有差异。这些 EIC 中检出的主峰为芳烃, 其质谱图的  $m/z$  91 处存在众所周知的䓬离子。这些碎片离子对应于  $[C_7H_7]^+$ , 精确质量数为 91.0542。前 4 个峰分别对应于甲苯 (19.5 min)、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯 (24 - 26 min)。在这些化合物的质谱图中, 丰度最高的离子均为䓬离子, 而低分辨率 MS 则无法区分䓬离子与  $[C_4H_8Cl]^+$  离子。如果以  $\pm$  20 ppm 的质量精度提取离子, 则能够选择性地检出目标化合物, 如图 3C 所示。未加标样品中未检测到氯代烷烃 (上方色谱图), 而在加标样品中检测到了化合物 6、7、9 和 10。

标准品 (溶于庚烷的 10 ppm 化合物, 对应于 40 pg 的上样量) 与加标基质样品 (溶于基质中的 10 ppm 化合物) 的精确质量数 EIC 信号的比较如图 4 所示。峰面积相当接近, 表明基质中未发生淬灭或离子抑制。二者仅在保留时间和峰宽方面存在细微差别, 这些差别由色谱的基质效应 (溶剂效应) 引起。

使用该方法可检出基质中低至 ppm 甚至亚 ppm 级 (上样量低至 ppb 级) 的所有氯代化合物。为充分利用选择性, 选择进行 EIC 提取的离子中均包含氯 (见表 2)。尽管在一些情况下, 含氯离子在化合物谱图中具有相对较低的丰度, 但该方法能够高效检测极其复杂的基质中的化合物。这一结果在图 5 中示出, 其中采用  $m/z$  112.007 处的离子鉴定氯苯, 在图 6 中则采用  $m/z$  126.023 处的离子鉴定氯化苄。在  $\pm$  20 ppm  $m/z$  窗口内提取离子色谱图。这些图中显示了高分辨率质谱图, 采用分子式生成选项计算质量精度。氯苯的质量数误差为 -3.03 ppm, 而氯化苄的质量数误差为 -3.17 ppm。应当强调的是, 这些质量数误差是在复杂的重整油基质中获得的。

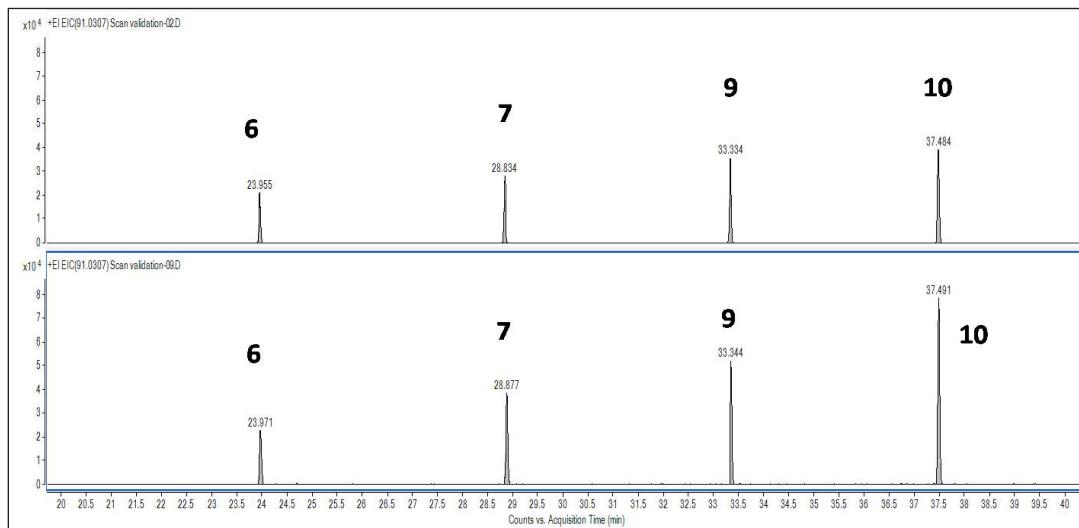


图 4: 10 ppm 标准溶液 (上图) 和氯代烃加标浓度为 10 ppm 的重整油样品 (下图) 获得的 EIC 的比较。在高质量分辨率下 ( $91.0309 \pm 20$  ppm) 采集 EIC

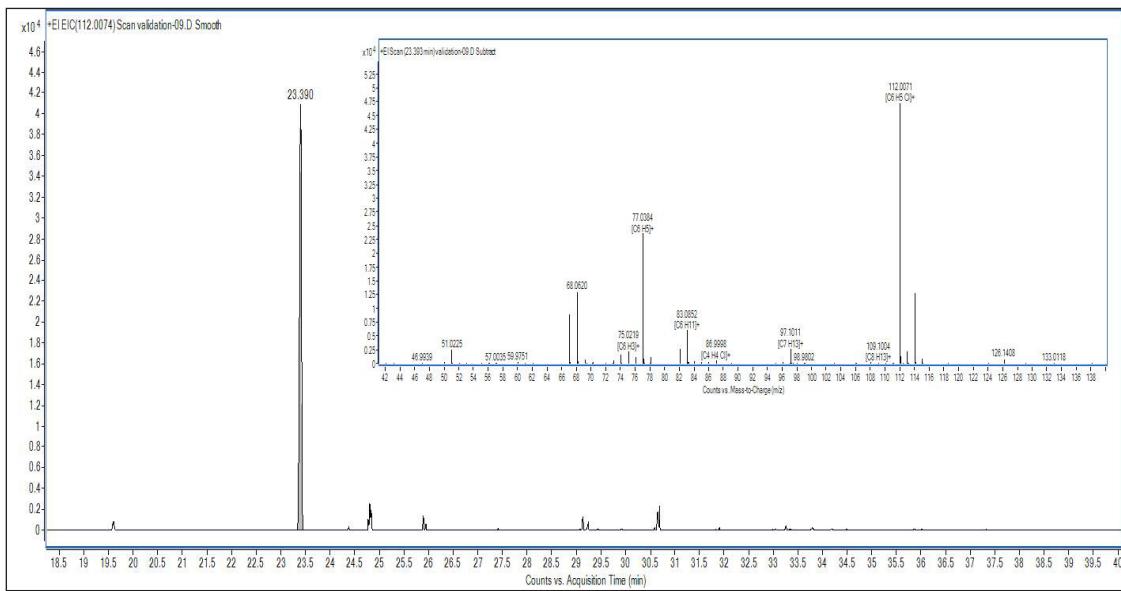


图 5: 重整油中氯苯的检测结果 (加标浓度为 10 ppm) - EIC @112.0074 +/- 20 ppm 质谱图在插图中示出

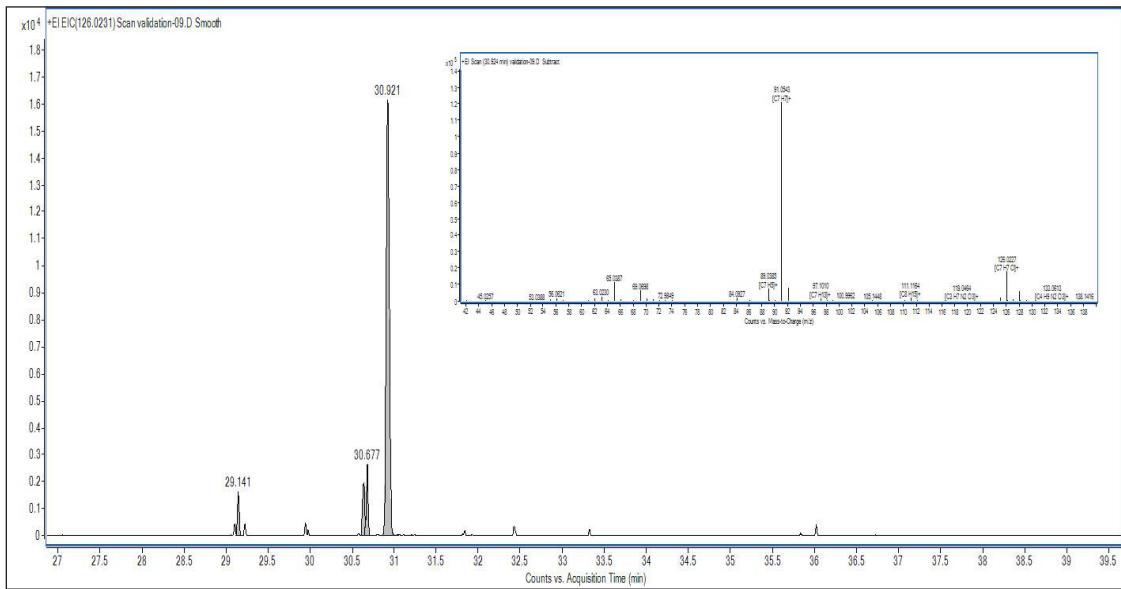


图 6: 重整油中氯化苯的检测结果 (加标浓度为 10 ppm) - EIC @126.0231 +/- 20 ppm 质谱图在插图中示出

属性	方法	值
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	NF EN ISO 12185	0.8316
沸点 (°C)	ASTM D2887	82-197
RON		101
链烷烃 (重量%)		5.0
异链烷烃 (重量%)		14.7
环烷烃 (重量%)	IFPEN 9302	1.1
芳烃 (重量%)		78.4
烯烃 (重量%)		0.8
氯 (mg/kg)	NF EN 14077	< 2

表 1

峰	TR (MIN)	溶质	分子式	分子量	精确质量数	碎片
1	9.949	2-氯-2-甲基丙烷	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	92	77.0158	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl
2	16.463	1-氯-2-甲基丁烷	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	106	62.9996	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl
3	16.747	2-氯戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	106	62.9996	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl
4	18.784	1-氯戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	106	62.9996	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl
5	23.390	氯苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	112	112.0074	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
6	23.955	1-氯己烷	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl	120	91.0309	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl
7	28.834	1-氯庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Cl	134	91.0309	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl
8	30.921	氯化苄	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	126	126.0231	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl
9	33.334	1-氯辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Cl	148	91.0309	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl
10	37.484	1-氯壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Cl	162	91.0309	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl

表 2

## 结论

利用 GC/Q-TOF 高分辨率质谱分析能够对重整油样品中的亚 ppm 级氯代烃进行分析。精确质量数离子提取提供的高选择性可用于对这一极其复杂的基质中的目标化合物进行检测和定量分析。灵敏度优于 2 pg 上样量，相当于重整油基质中的 0.5 ppm (mg/kg)。

## 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, Q. 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.O. 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.



您的分析业务解决方案

市场与应用计划

[www.solutions-to-win.com](http://www.solutions-to-win.com)

The Measure of Confidence

安捷伦产品仅用于研究。  
不可用作诊断方法。  
本文中的信息、说明和性能指标  
如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2015  
2015 年 3 月 26 日中国出版  
5991-5684CHCN



Agilent Technologies