

ANALYTIK IM CHEMIE- UND ENERGIESEKTOR

SPEZIATION VON CHLORKOHLENWASSERSTOFFEN IN REFORMAT MIT DEM AGILENT 7200 GC/Q-TOF



Lösungen für Ihr Analytikgeschäft
Märkte und Applikationsprogramme

Autoren

Frank David, Bart Tienpont und Pat Sandra

Research Institute for Chromatography,
Kortrijk, Belgien

Fabien Chainet, Michel Thomas und Eric Lemaire

IFP Energies Nouvelles, Solaize, Frankreich

Sofia Nieto

Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA



ABSTRACT

Durch Chlor in Erdölprodukten können sowohl Anlagenteile beschädigt als auch Raffinerungsprozesse gestört werden. Über die Bestimmung des Gesamtchlorgehalts hinaus müssen die verschiedenen chlorierten Spezies identifiziert und quantifiziert werden. Hierfür sind gekoppelte Techniken erforderlich. Die Speziation von Chlorkohlenwasserstoffen in Reformat wurde unter Verwendung des hochauflösenden Agilent 7200 GC/Q-TOF-Massenspektrometers durchgeführt. Anhand von extrahierten Ionenchromatogrammen mit akkurater Masse wurden eine ausgezeichnete Selektivität und höchste Empfindlichkeit erreicht, die die Detektion und Quantifizierung von Chlorkohlenwasserstoffen in der äußerst komplexen Reformatmatrix ermöglichten. Diese Verbindungen wurden in Mengen unter 2 pg on-Column nachgewiesen, was einer Konzentration von 0,5 ppm (mg/kg) in der Reformatmatrix entspricht.

EINFÜHRUNG

Für die Erdölindustrie ist das potenzielle Vorhandensein von Chlor aufgrund der möglichen Bildung von Chlorwasserstoff in Flüssigkeits- oder Gasströmen von erheblicher Bedeutung [1]. Dieses Gas, das Chlorid enthält, deaktiviert unter Umständen die in den nachfolgenden Prozessschritten eingesetzten Katalysatoren und kann weitere unerwünschte Reaktionen verursachen. Chlor ist ein Katalysatorgift, das sich bei der selektiven Hydrierung auf den Pd/Al₂O₃-Katalysatoren wiederfindet [2]. Wenn HCl in einer Kohlenwasserstoffmatrix vorhanden ist, führt dies zur Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen. Darüber hinaus wird die Polymerisierung von Olefinen zu Biodiesel gefördert, der überwiegend C6- bis C18-Kohlenwasserstoffe [3] enthält. Auch wenn die HCl-Konzentration vergleichsweise niedrig ist, können Betriebsprozesse, bei welchen Wasserstoff verwendet wird, gestört werden und Anlagenteile, wie z. B. Rohre, Ventile und Kompressoren, korrodieren.

Außerdem ist HCl als Gefahrstoff eingestuft und muss aus Produkten vor deren Freisetzung in die Umwelt eliminiert werden [1]. Kürzlich wurde von Doyle et al. [4] eine Übersichtsarbeit über die Bestimmung des Gesamtchlorgehalts publiziert. Chlor in Erdölprodukten und Derivaten kann durch Röntgenfluoreszenz (XRF) mit einer Quantifizierungsgrenze (LOQ) von 4 mg/kg gemessen werden [5], und zwar mittels ICP-OES [4] sowie durch ICP-MS [6]. Mikrocolometrische Methoden sind die zurzeit am weitesten verbreiteten Techniken zur Bestimmung des Gesamtchlorgehalts. Dabei werden die Standardtestmethoden ASTM D4929 [7] oder NF EN 14077 eingesetzt, die eine LOQ von etwa 1 mg/kg (ppm) bieten.



Mit diesen Methoden wird die Gesamtklorkonzentration bestimmt, jedoch keine spezifischen Organochlorverbindungen identifiziert. In der Erdölindustrie ist jedoch die Speziation von Chlor erforderlich, da zur Entwicklung von Systemen zum Abfangen dieser Moleküle die Chlorverbindungen einzeln identifiziert und quantifiziert werden müssen. In der Literatur sind nach unserem Kenntnisstand bisher keine Methoden zur Speziation von Chlor in Erdölprodukten publiziert worden.

In der Regel werden chlorierte organische Verbindungen mittels Gaschromatographie (GC) und Flüssigchromatographie (LC) in Verbindung mit Massenspektrometrie oder bestimmten Detektoren wie Elektroneneinfangdetektoren (ECD) und Atomemissionsdetektoren (AED) sowie mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) analysiert. Dem GC-ECD fehlt es an Spezifität und die Response des Elektroneneinfangdetektors ist stark vom jeweiligen organischen Molekül abhängig [8, 9]. Beispielsweise zeigt Chlorbenzol mit dem Elektroneneinfangdetektor eine sehr geringe Response. GC-AED kann ebenfalls verwendet werden, die Detektion von Chlor ist jedoch nicht sehr empfindlich und die Koelution von Kohlenwasserstoffen, die in sehr hohen Konzentrationen vorliegen (3–4 Größenordnungen höher als die der Chlorverbindungen), übersteigt die Selektivität des Detektors [10]. Trotz spektraler Störungen bei m/z 35 und des geringen Ionisierungspotentials von Chlor kann GC-ICP-MS, wie Peters et al. [11] gezeigt haben, zur Detektion von drei Verbindungen (Dichlormethan, Trichlorethan und Trichlorethylen) in Pentan mit einer LOD um 2 mg/l durchgeführt werden. Geräte mit GC-ICP-MS-Konfigurationen stehen jedoch nur selten zur Verfügung.

Aufgrund der Komplexität von Reformmatproben, die etwa 250 Kohlenwasserstoffspezies enthalten, sowie der geringen Chlorkonzentration, die im niedrigen ppm-Bereich oder darunter liegt, müssen selektive und empfindliche Techniken verwendet werden. Eine verbindungsspezifische Analyse kann durch zweidimensionale (Heart Cutting) GC [12] oder GC-MS/MS im Modus Multi-Reaction Monitoring (MRM) [13] erreicht werden. Diese Techniken können jedoch nur auf ausgewählte Zielsubstanzen angewendet werden, die als Standards verfügbar sind und für die Retentionszeiten und Massenspektren (MRM-Übergänge) bestimmt werden können. Die Verfügbarkeit einer (Non-Target) Screening-Methode zur Speziation von Organochlorverbindungen, die die Detektion und Quantifizierung von Chlorkohlenwasserstoffen (Alkanen und Aromaten) in Benzin-, Naphtha- oder Reformmatproben im niedrigen ppm-Bereich erlaubt, würde der petrochemischen Industrie interessante Möglichkeiten eröffnen.

In dieser Application Note wird der Einsatz des hochauflösenden Agilent 7200 GC/Q-TOF-Massenspektrometers bei der Analyse von Chlorkohlenwasserstoffen in Reformat beschrieben. Zur Detektion und Quantifizierung der Zielsubstanzen wird die Ionenextraktion mit akkurater Masse verwendet.

EXPERIMENTELLES

Proben: Als Testmatrix wurde eine Reformmatprobe von IFP Energies Nouvelles (Solaize, Frankreich) verwendet. Die grundlegenden Eigenschaften dieses Reformats sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wurde eine Stammlösung von 10 Chlorkohlenwasserstoffen in Heptan mit einer Konzentration von 100 mg/kg (ppm) hergestellt. Die Referenzverbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Eine verdünnte Stammlösung mit einer Konzentration von 10 ppm in Heptan wurde ebenfalls hergestellt. Durch Zugabe von Stammlösung zur Reformmatmatrix wurden Matrixlösungen hergestellt, die mit 0,5 bis 20 ppm (je chlorierter Verbindung) versetzt waren.

GC/Q-TOF-Gerät:

Die Analysen wurden unter Verwendung eines Agilent 7890B GC mit Agilent Split/Splitless-Einlass durchgeführt. Die Injektionen wurden mit einem Agilent 7693 automatischen Flüssigprobengeber vorgenommen. Das GC war an ein Agilent 7200 Q-TOF-Massenspektrometer gekoppelt.

Analysebedingungen:

Im Split-Modus (1/50) wurden bei 250 °C 0,2 µl Probe injiziert. Die Trennung erfolgte auf einer HP-PONA-Säule mit den Maßen 100 m x 0,25 mm ID x 0,5 µm (19091Z-530). Als Trägergas wurde Helium bei einem konstanten Durchfluss von 1,5 ml/min verwendet. Der Ofen war folgendermaßen programmiert: 35 °C (5 min), Anstieg mit 4 °C/min, 250 °C (10 min). Die Temperatur der Transferleitung war auf 280 °C eingestellt.

Das 7200 Q-TOF wurde im MS-Modus mit Elektronenstoß(EI)-Ionisation betrieben. Die Temperatur der Ionenquelle lag bei 230 °C. Die Scanrate betrug 5 Hz im Hochauflösungs(HR)-Modus und der Massenbereich umfasste 50 bis 300 amu. Eine interne Massenreferenz wurde nicht verwendet, das Gerät wurde jedoch vor jeder Analyse mit dem Schlüsselwort-Befehl (MassCal) in der Sequenz massenkalibriert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das bei der Analyse der verdünnten Kalibrierungs-Stammlösung (10 ppm) erhaltene Totalionen-Chromatogramm (TIC) ist in Abbildung 1 gezeigt. Unter Berücksichtigung des Injektionsvolumens (0,2 µl) und des Splitverhältnisses (1/50) entspricht die injizierte Menge 40 pg pro Verbindung on-Column. Sieben Verbindungen waren leicht nachzuweisen. Die Verbindungen 2, 3 und 4 waren jedoch vom Peak des Lösemittels Heptan maskiert. Für die nachgewiesenen Verbindungen wurden genaue Massenspektren erstellt und mit der NIST-Standardbibliothek abgeglichen. Die Chloralkane von Chlorpentan bis Chlornonan haben alle das Ion bei m/z 91,031 gemeinsam.

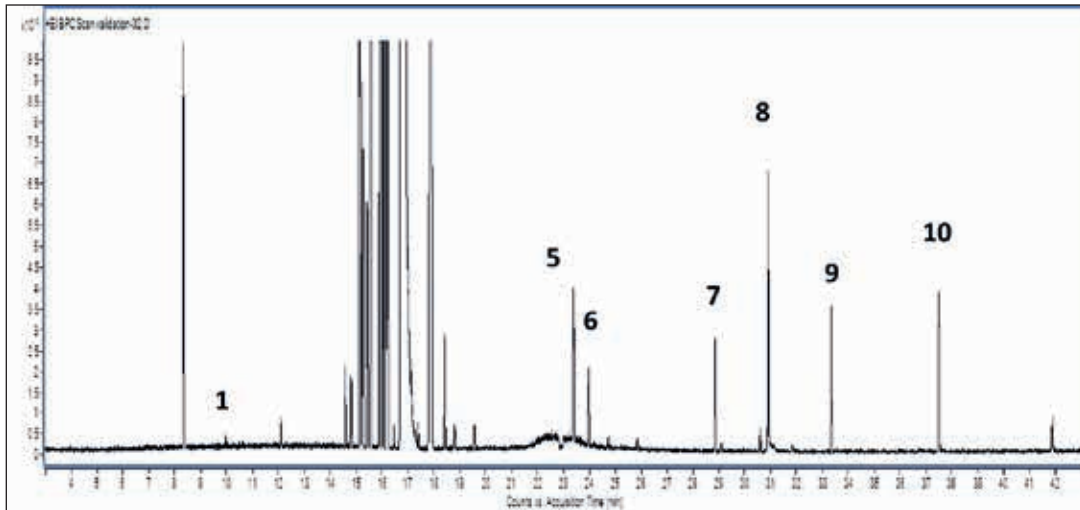


Abb. 1: Basispeak-Chromatogramm der Analyse einer Testlösung von Chlorkohlenwasserstoffen in Heptan (Konzentration 10 ng/µl, 40 pg on-Column)

Mithilfe der Option Formula Generator wurde dieses Fragment-Ion korrekt als $[C_4H_8Cl]^+$ identifiziert, wie im hochaufgelösten Massenspektrum von Chlorheptan (Verbindung 7) in Abbildung 2 dargestellt. Bei m/z 93,028 wird der Chlor-Isotopenpeak detektiert. Für diese Ionen wurde ein Massenfehler von < 4 ppm gefunden.

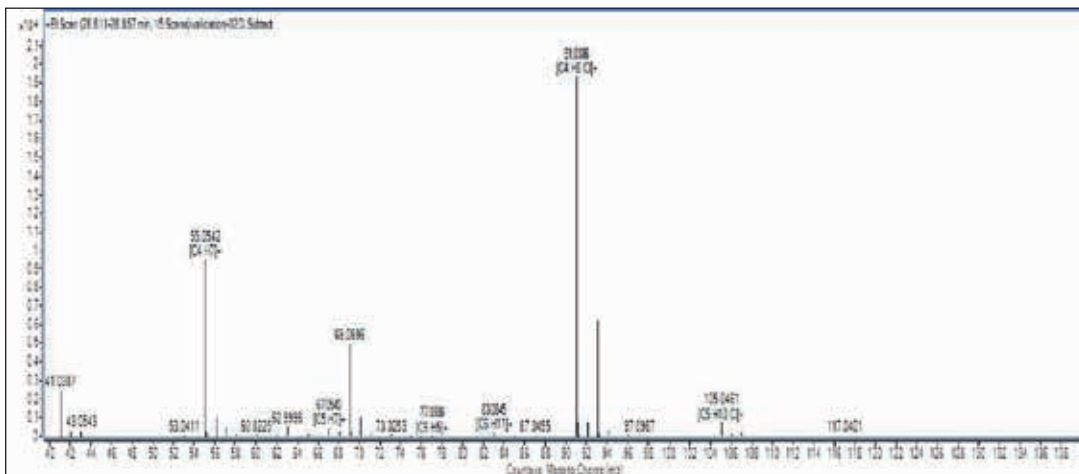


Abb. 2: Hochaufgelöstes genaues Massenspektrum von Peak 7 (1-Chlorheptan)

Durch die Verwendung von mit akkurater Masse extrahierten Ionenchromatogrammen (EIC) kann eine besonders hohe Selektivität erzielt werden. Dies illustriert Abbildung 3. In Abbildung 3A werden die TIC einer Reformprobe (oben) und derselben, mit den Chloralkanen (1 ppm) versetzten Reformprobe (unten) miteinander verglichen. Diese Profile zeigen die hohe Komplexität der Reformprobe, die hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylene, C3-, C4-, C5-Benzol) und Paraffine enthält. Werden die Ionenchromatogramme unter Verwendung eines Fensters von $\pm 0,5$ amu extrahiert, wie dies bei Single-Quadrupol- oder Triple-Quadrupol-Geräten mit geringer Auflösung der Fall ist, können die Chloralkanverbindungen in der mit Chlorkohlenwasserstoffen versetzten Probe nicht selektiv nachgewiesen werden.

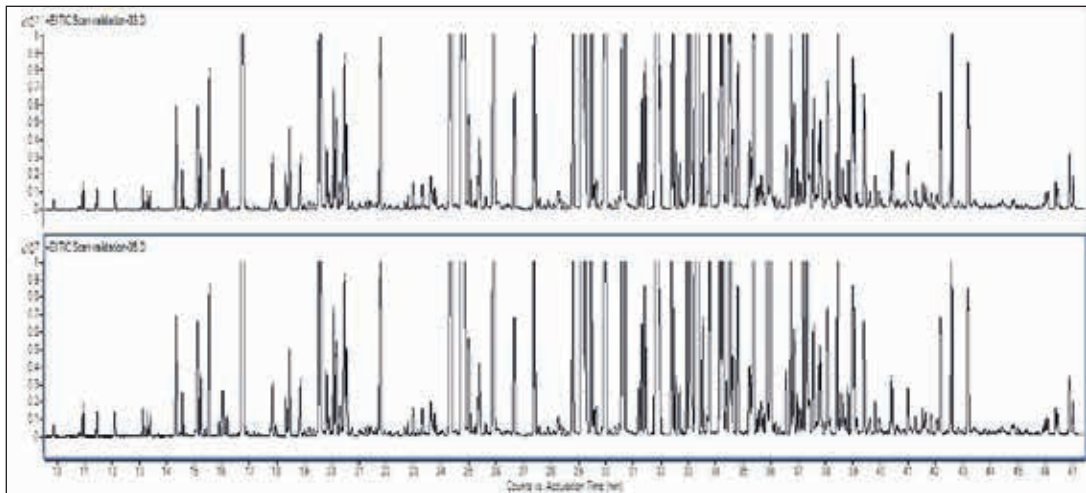


Abb. 3A: Vergleich der Totalionen-Chromatogramme für eine Reformatprobe (oben) und dieselbe, mit Chlorkohlenwasserstoffen (1 ppm) versetzte Reformatprobe (unten)

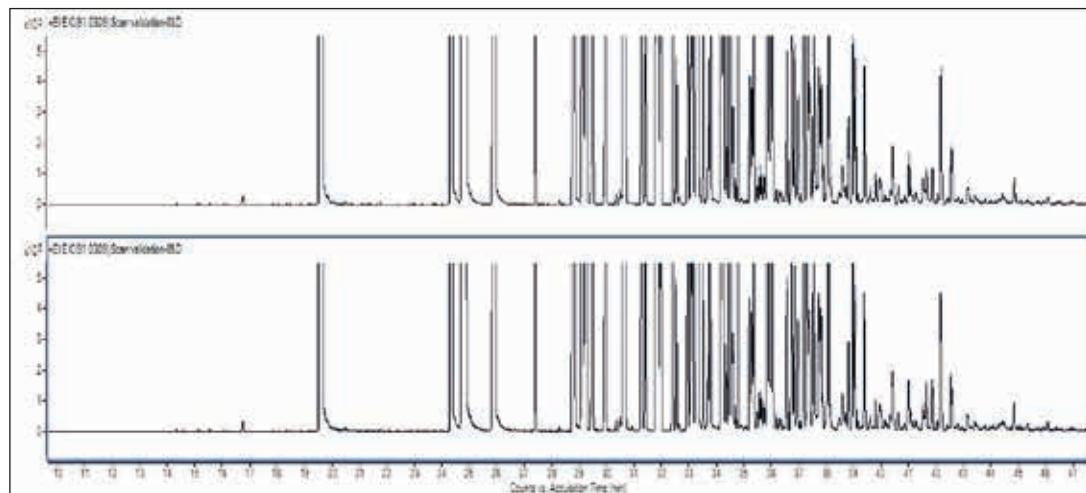


Abb. 3B: Vergleich von EIC für eine Reformatprobe (oben) und dieselbe, mit Chlorkohlenwasserstoffen (1 ppm) versetzte Reformatprobe (unten). Die EIC wurden mit einer Massenauflösung bis auf eine Einheit (91,0309 +/- 0,5 amu) erstellt

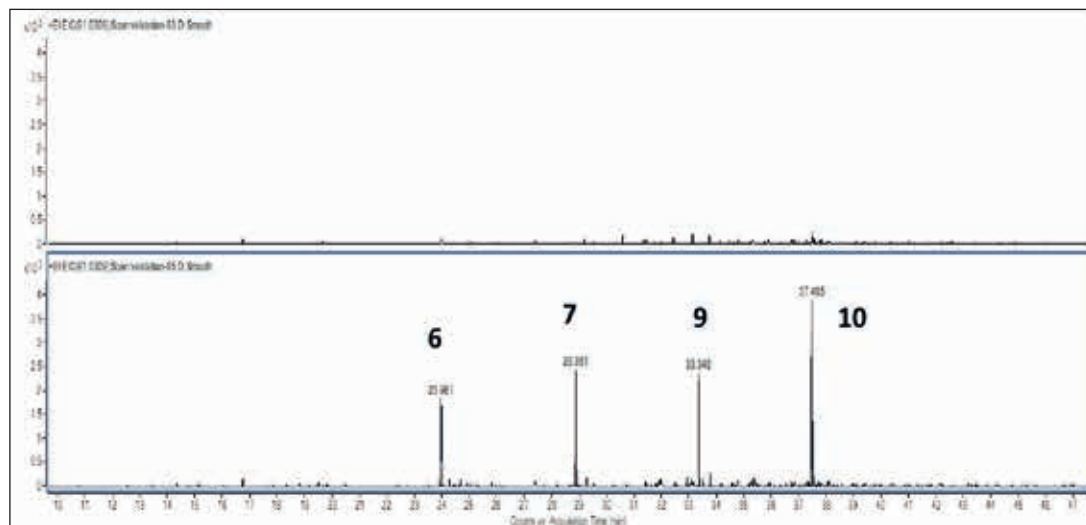


Abb. 3C: Vergleich von EIC für eine Reformatprobe (oben) und dieselbe, mit Chlorkohlenwasserstoffen (1 ppm) versetzte Reformatprobe (unten). Die EIC wurden mit hoher Massenauflösung (91,0309 +/- 20 amu) erstellt

Dies ist in Abbildung 3B dargestellt, die das EIC bei m/z 91,0309 \pm 0,5 amu zeigt. Zwischen der Probe (oben) und der mit Chlorkohlenwasserstoffen versetzten Probe (unten) lässt sich kein Unterschied feststellen. Die in diesen EIC detektierten Hauptpeaks sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in ihrem Massenspektrum das gut bekannte Tropylium-Ion bei m/z 91 aufweisen. Dieses Fragment entspricht $[C_7H_7]^+$ und die genaue Masse beträgt 91,0542. Die ersten 4 Peaks entsprechen Toluol (19,5 min), Ethylbenzol, m- und p-Xylol und o-Xylol (24–26 min). Diese Verbindungen weisen in ihren Massenspektren alle das Tropylium-Ion als abundantestes Ion auf, und mit niedrigauflösender MS kann das Tropylium-Ion nicht vom $[C_4H_8Cl]^+$ -Ion unterschieden werden. Wenn Ionenchromatogramme mit einer Massengenauigkeit von \pm 20 ppm extrahiert werden, lassen sich die Zielsubstanzen selektiv nachweisen, wie in Abbildung 3C gezeigt. In der Probe ohne Zusatz wurden keine Chloralkane nachgewiesen (oberes Chromatogramm), in der mit Chlorkohlenwasserstoffen versetzten Probe dagegen wurden die Verbindungen 6, 7, 9 und 10 detektiert.

Die EIC-Signale mit akkurater Masse für einen Standard (Konzentration der Verbindungen 10 ppm in Heptan, entsprechend 40 pg on-Column) und für eine Matrixprobe mit zugesetzten Chlorkohlenwasserstoffen (Konzentration der Verbindungen 10 ppm in der Matrix) werden in Abbildung 4 verglichen. Die Peakflächen sind ähnlich, was einen Hinweis darauf gibt, dass es in der Matrix weder zu Quenching noch zu Ionensuppression kommt. Hinsichtlich der Retentionszeit und der Peakbreite sind nur geringe Unterschiede zu beobachten, die durch Matrixeffekte auf die Chromatographie (Lösemittelleffekte) verursacht werden.

Mit dieser Methode wurden alle chlorierten Verbindungen im niedrigen ppm-Bereich oder sogar darunter in der Matrix nachgewiesen (niedrige ppm-Werte on-Column). Um maximalen Nutzen aus der Selektivität zu ziehen, enthielten die für die EIC-Extraktion ausgewählten Ionen alle Chlor (siehe Tabelle 2). Obwohl in einigen Fällen die Chlor enthaltenden Ionen mit vergleichsweise geringer Abundanz in einem Verbindungsspektrum vorlagen, erlaubte die Methode die effiziente Detektion der Verbindungen in der äußerst komplexen Matrix. Dies ist in Abbildung 5 für Chlorbenzol anhand des Ions bei m/z 112,007 und in Abbildung 6 für Benzylchlorid anhand des Ions bei m/z 126,023 illustriert. Die Ionenchromatogramme wurden mit einem Fenster von \pm 20 ppm extrahiert. In diesen Abbildungen sind die hochauflösenden Massenspektren dargestellt. Die Massengenauigkeit wurde mit der Option Formula Generator berechnet. Bei Chlorbenzol wurde ein Massenfehler von -3,03 ppm, bei Benzylchlorid ein Massenfehler von -3,17 ppm festgestellt. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Massenfehler in der komplexen Reformatmatrix aufgetreten sind.

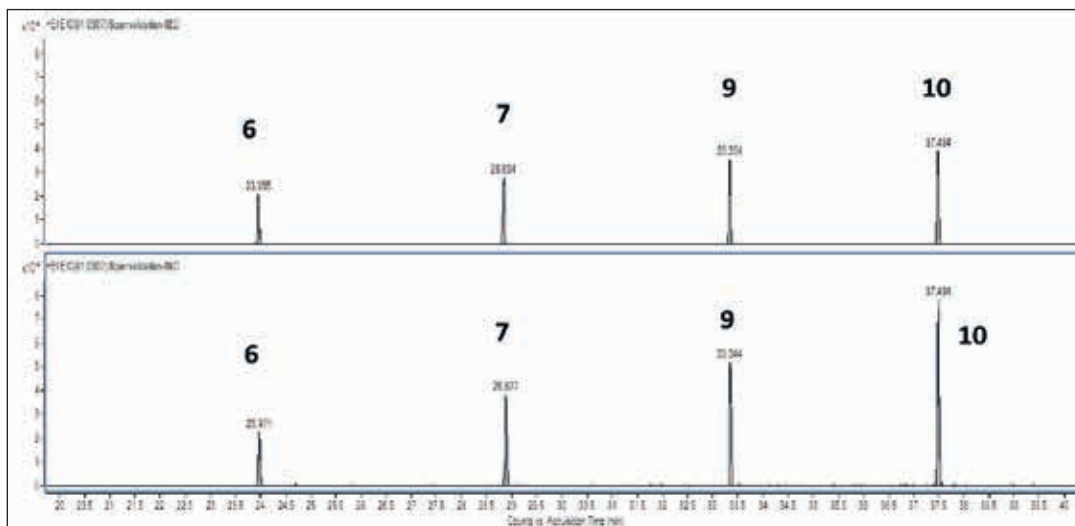


Abb. 4: Vergleich von EIC für eine 10-ppm-Standardlösung (oben) und eine mit Chlorkohlenwasserstoffen (10 ppm) versetzte Reformatprobe (unten). Die EIC wurden mit hoher Massenauflösung (91,0309 \pm 20 amu) erstellt

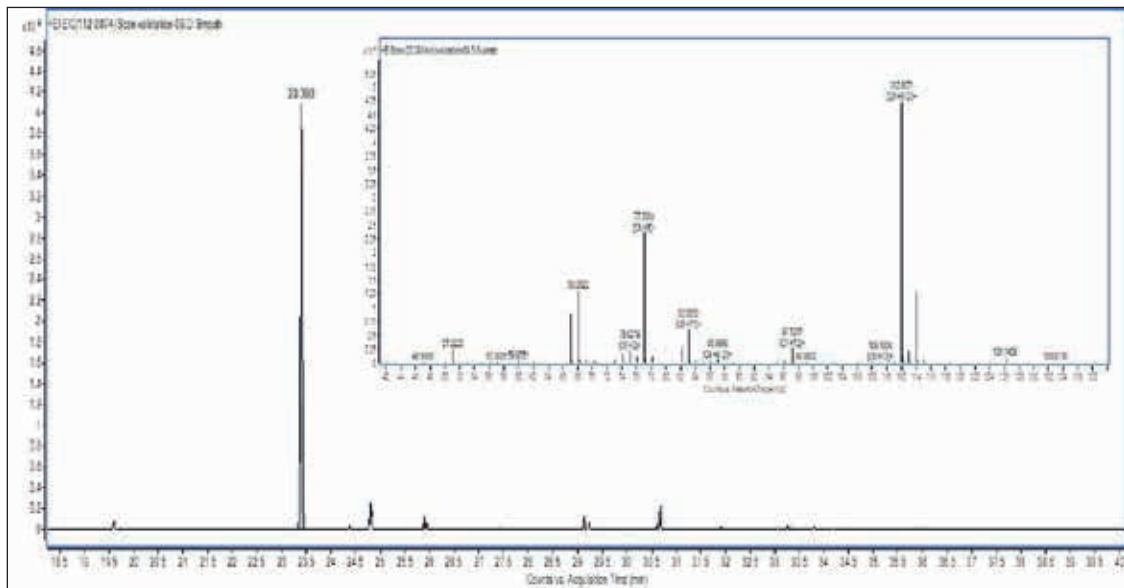


Abb. 5: Detektion von Chlorbenzol in Reformat (zugesezt in einer Konzentration von 10 ppm) – EIC bei 112,0074 +/- 20 ppm. Die eingeschobene Grafik zeigt das Massenspektrum.

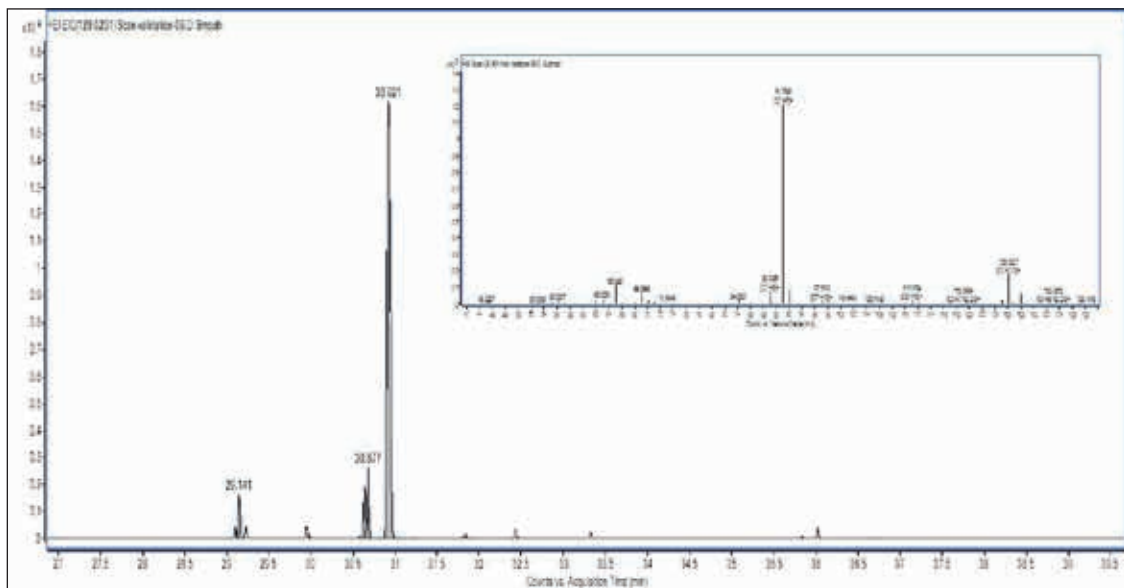


Abb. 6: Detektion von Benzylchlorid in Reformat (zugesezt in einer Konzentration von 10 ppm) – EIC bei 126,0231 +/- 20 ppm. Die eingeschobene Grafik zeigt das Massenspektrum.

EIGENSCHAFTEN	METHODEN	WERTE
Dichte (g/cm ³)	NF EN ISO 12185	0,8316
Siedebereich (°C)	ASTM D2887	82-197
RON	IFPEN 9302	101
Paraffine (Gewichts-%)		5,0
Isoparaffine (Gewichts-%)		14,7
Naphthene (Gewichts-%)		1,1
Aromaten (Gewichts-%)		78,4
Olefine (Gewichts-%)		0,8
Chlor (mg/kg)	NF EN 14077	< 2

Tabelle 1

PEAK	TR (MIN)	GELÖSTER STOFF	FORMEL	MG	EXAKTE MASSE	FRAGMENT
1	9,949	2-Chlor-2-methylpropan	C ₄ H ₉ Cl	92	77,0158	C ₃ H ₆ Cl
2	16,463	1-Chlor-2-Methylbutan	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
3	16,747	2-Chlorpentan	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
4	18,784	1-Chlorpentan	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
5	23,390	Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	112	112,0074	C ₆ H ₅ Cl
6	23,955	1-Chlorhexan	C ₆ H ₁₃ Cl	120	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
7	28,834	1-Chlorheptan	C ₇ H ₁₅ Cl	134	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
8	30,921	Benzylchlorid	C ₇ H ₇ Cl	126	126,0231	C ₇ H ₇ Cl
9	33,334	1-Chloroktan	C ₈ H ₁₇ Cl	148	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
10	37,484	1-Chlornonan	C ₉ H ₁₉ Cl	162	91,0309	C ₄ H ₈ Cl

Tabelle 2

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Chlorkohlenwasserstoffe, die in Sub-ppm-Konzentrationen in Reformatproben vorliegen, können per hochauflösender GC/Q-TOF-MS analysiert werden. Dank der hohen Selektivität der Ionenextraktion mit akkurater Masse können die Zielverbindungen in dieser extrem komplexen Matrix nachgewiesen und quantifiziert werden. Die Empfindlichkeit ist höher als 2 pg on-Column, was einer Konzentration von 0,5 ppm (mg/kg) in der Reformatmatrix entspricht.

LITERATUR

- [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.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.



Lösungen für Ihr Analytikgeschäft
Märkte und Applikationsprogramme
www.solutions-to-win.com

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

Agilent Produkte sind nur für Forschungszwecke vorgesehen.
Nicht für Diagnoseverfahren geeignet.
Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2015
Veröffentlicht in den USA, 26. März 2015
5991-5684DEE