화학물질 및 에너지 분석

AGILENT 7200 GC/Q-TOF를 이용한 개질유(REFORMATE) 중 염화탄화수소의 분석(SPECIATION)

분석 업무를 위한 솔루션
시장 및 응용 프로그램

저자

Frank David, Bart Tienpont 및 Pat Sandra

벨기에, Kortrijk, Research Institute for Chromatography

Fabien Chainet, Michel Thomas 및 Eric Lemaire
프랑스 Solaize, IFP Energies Nouvelles

Sofia Nieto
미국, Santa Clara, Agilent Technologies

요약

석유 관련 제품에 존재하는 염소는 장비와 정제 공정에 해가 될 수 있습니다. 총 염소 정량법 이외에도 Hyphenated 기법은 여러 가지 염소화된 종을 식별하고 정량하는 데 필요합니다. Agilent 7200 GC/Q-TOF 고분리능 질량 분석기를 이용해 개질유에서 염소화 탄화수소의 분석이 수행되었습니다. 정밀한 질량에서 추출된 이온 크로마토그램을 이용해서 우수한 선택성과 감도를 달성하여 , 매우 복잡한 개질유 매트릭스에서 염소화 탄화수소의 검출과 정량화가 가능하게 되었습니다. 이러한 화합물은 2 pg on-column 미만의 농도에서 확인되었으며, 이는 개질유 매트릭스에서 0.5ppm(mg/kg)에 해당합니다.

서론

석유 산업에서 염소의 존재는 액체 또는 기체 스트림에 염화수소가 형성될 수 있기 때문에 상당히 중요한 문제입니다[1]. 이 염소를 포함하는 기체는 다운스트림 촉매를 비활성화시키고 원치 않는 반응을 유발할 수 있습니다. 염소는 선택적 수소화 동안에 Pd/Al_2O_3 촉매에서 발견되는 촉매독입니다. 탄화수소 매트릭스에 HCl이 존재하면 염소화 탄화수소가 형성되고, 올레핀의 중합반응을 촉진시켜 주로 C6-C18 탄화수소를 포함하고 있는 "그린(green)" 오일을 생성할 수 있습니다[3]. HCl의 농도가 비교적 낮더라도 여전히 수소를 이용하는 운영 공정을 방해할 수 있고, 파이프, 밸브 및 압축기와 같은 장비의 부식 문제도 야기할 수 있습니다.

게다가, HCl은 유해 물질로 간주되어 환경으로 배출하기 전에 제거해야 합니다[1]. 최근에, 총 염소 정량에 대한 검토 결과가 Doyle 등에 의해 발표되었습니다 [4]. 석유 관련 제품과 유도체[5]에서 ICP-OES[4] 및 ICP/MS[6]를 이용해 정량 한계(LOQ) 4 mg/kg로 X-선 형광(XRF)을 이용해 염소를 측정할 수 있습니다. 현재 총 염소의 정량을 위해서는 LOQ 1 mg/kg(ppm)으로 표준 시험 분석법 ASTM D4929[7] 또는 NF EN 14077을 이용하는 마이크로 전량 분석 분석법이 가장 널리 사용되고 있습니다.

그러나 이러한 분석 기법은 표준물질을 이용하여 머무름 시간 및 질량 스펙트럼(MRM transition) 확인이 가능한 특정 화합물에만 적용할 수 있습니다. 석유 산업에서는 이러한 화합물을 식별하고 정량화해야 하기 때문에 이 분자를 트래핑하는 시스템 개발을 위해 종분화가 필수적입니다. 당사가 아는 한, 석유 관련 제품에서 염소의 종분화 분석법에 대한 문헌은 없습니다.

일반적으로, 기체 크로마토그래피(GC) 및 액체 크로마토그래피(LC)를 질량 분석법 또는 특정한 검출기(예: Electron Capture Detector(ECD), Atomic Emission Detector(AED) 및 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP/MS))와 연계하여 염소화 유기 화합물을 분석합니다. GC-ECD는 특이성(specificity)이 부족하며, ECD 검출기 반응은 유기 분자에 크게 좌우됩니다[8, 9]. 예컨대, 클로로벤젠은 ECD에서 매우 낮은 반응을 보입니다. 또한 GC-AED도 사용할 수 있지만, 염소 검출의 감도가 높지 않고, 매우 높은 농도(염소 화합물보다 3-4 자릿수가 더 큰)에서 탄화수소의 공동 용리는 검출기의 감도를 넘어서게 됩니다[10]. m/z 35에서 스펙트럼 간섭과 염소에 대한 낮은 이온화 가능성에도 불구하고 Peters 등이 보여준 바와 같이 [11], 펜탄(Pentane)에서 약 2 mg/L의 LOD로 3개의 화합물(dichloromethane, trichloroethane 및 trichloroethylene) 검출을 위해 GC-ICP/MS를 수행할 수 있습니다. 하지만 GC-ICP/MS 구성은 널리 이용할 수 없습니다.

약 250 종의 탄화수소를 포함하고 있는 개질유 시료의 복잡성과 낮은 ppm(또는 sub-ppm) 수준의 염소 농도 때문에 선택성과 감도가 높은 기법을 사용해야 합니다. 2차원 GC(heart-cutting)[12] 또는 다중 반응 모니터링(MRM) 모드[13]의 GC-MS/MS를 이용하여 화합물에 특이적인 분석을 수행할 수 있습니다. 그러나 이러한 기법은 오직 표준으로 이용 가능하고 머무름 시간과 질량 스펙트럼(MRM transition)을 결정할 수 있는 선택된 표적 화합물에만 적용할 수 있습니다. 유기염소 종분화에서, 가솔린, 나프타 또는 개질유 시료의 염소화 탄화수소(알칸족 및 방향족)를 낮은 ppm 수준으로 검출하고 정량화가 가능한 스크리닝(비표적) 분석법의 가용성은 석유화학 산업에 흥미로운 가능성을 제시합니다.

이 응용 자료에서 개질유에 포함된 염소화 탄화수소의 분석을 위한 Agilent 7200 GC/Q-TOF 고분리능 질량 분석기의 사용법이 설명되어 있습니다. 표적 화합물의 검출 및 정량을 위해 정확한 질량값을 이용한 이온추출을 이용합니다.

실험

시료: 테스트 매트릭스로 IFP Energies Nouvelles(프랑스 Solaize)의 개질유 시료가 사용되었습니다. 이 개질유의 기본 특성은 표 1에 나와 있습니다. 염소화 탄화수소 10종에 대한 저장 용액을 헵탄을 이용하여 100 mg/kg(ppm)의 농도로 조제하였습니다. 참조 화합물은 표 2에 나와 있습니다. 희석된 저장 용액을 다시 한 번 헵탄을 이용하여 10ppm으로 조제하였습니다. 저장 용액을 개질유 테스트 매트릭스에 주입하여 0.5~20ppm(각각의 염소화 화합물마다) 농도로 조제된 매트릭스 첨가 표준 용액을 준비하였습니다.

GC/Q-TOF 기기:

split/splitless 주입구가 장착된 Agilent 7890B GC에서 분석이 실시되었습니다. 주입은 Agilent 7693 ALS를 이용하여 수행되었습니다. GC는 Agilent 7200 Q-TOF 질량 분석기에 연결되었습니다.

분석 조건:

0.2µL의 시료가 250°C에서 split 모드(1/50)로 주입되었으며, 100m x 0.25mm ID x 0.5µm HP-PONA 컬럼(19091Z-530)에서 분리가 수행되었습니다. 운반 가스는 1.5mL/min 일정 유속으로 헬륨을 사용했습니다. 오븐은 4°C/min에서 35°C(5분)부터 250°C(10분)까지 프로그램되었습니다. 트랜스퍼 라인은 280°C으로 설정되었습니다.

7200 Q-TOF는 전자 충격(EI) 이온화를 이용하여 MS 모드에서 운영되었습니다. 소스 온도는 230°C이었으며, 스캔 속도는 HR(고분리능) 모드에서 5Hz이고 질량 범위는 50~300amu이었습니다. 내부 질량 참조는 사용되지 않았지만 매번 실행하기 전에 시퀀스에서 키워드 명령(MassCal)을 사용하여 기기를 질량 검량했습니다.

결과 및 토의

희석된 바탕 용액(10ppm)의 분석을 위해 획득된 총 이온 크로마토그램은 그림 1에 나와 있습니다. 주입 부피(0.2µL)와 분할비(1/50)를 고려할 때 주입된 양은 화합물 on-column 당 40pg에 해당합니다. 7종의 화합물이 쉽게 검출되었습니다. 그러나, 화합물 2, 3 및 4는 헵탄 용매 피크로 표시되었습니다. 검출된 화합물에 대해 정밀 질량 스펙트럼이 얻어졌으며 표준 NIST 라이브러리에서 검색되었습니다. 클로로펜탄부터 클로로노난까지 클로로알칸족 모두가 공통적으로 *m/z* 91.031에서 이온을 가지고 있습니다.

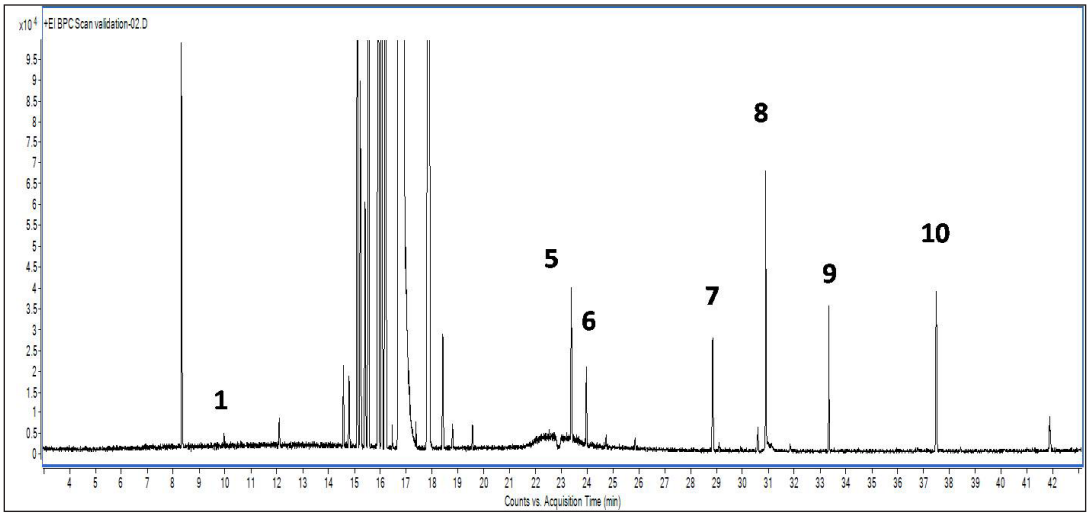

그림 1: 헵탄(10ng/µL 농도, 40pg on-column)에서 염소화 탄화수소를 포함하고 있는 테스트 용액 분석의 기본 피크 크로마토그램

Formula Generator 옵션을 사용하여 이 조각 이온을 $[C_4H_8Cl]^+$로 올바르게 식별했으며, 그림 2에서 클로로헵탄(화합물 7)의 고분리능 질량 스펙트럼으로 표시되어 있습니다. *m/z* 93.028에서 염소 동위원소가 검출됩니다. 이러한 이온에 대해 질량 오류는 4ppm 미만으로 확인되었습니다.

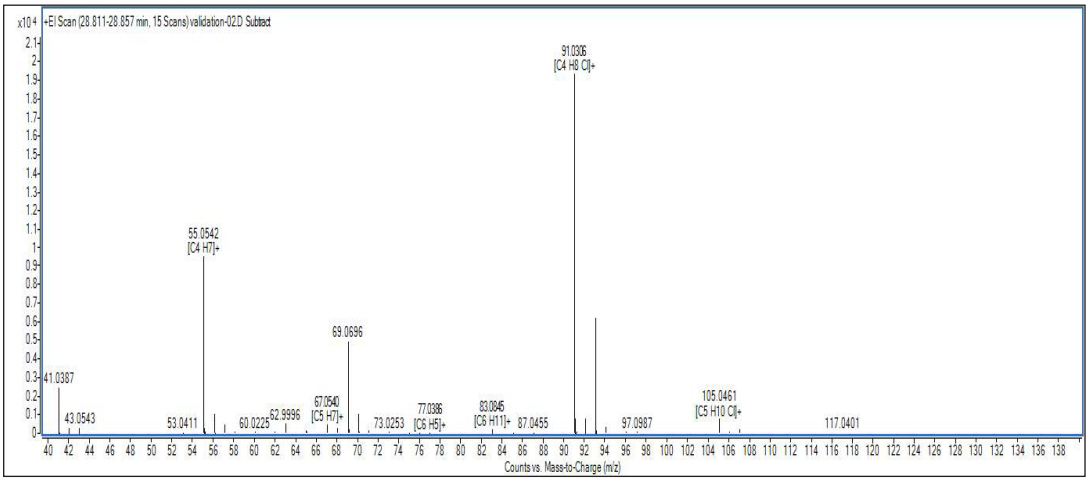

그림 2: 피크 7(1-클로로헵탄)의 고분리능 정밀 질량 스펙트럼

정밀 질량에서 추출된 이온 크로마토그램을 이용하여 매우 높은 선택성을 얻을 수 있습니다. 이 사실은 그림 3에 그림으로 설명되어 있습니다. 그림 3A에서, 총 이온 크로마토그램을 개질유 시료(위) 및 클로로알칸을 1ppm 수준에서 주입한 동일한 개질유 시료(아래)에 비교했습니다. 이러한 프로파일은 주로 방향족 탄화수소(톨루엔, 자일렌, C3-, C4-, C5- 벤젠) 및 파라핀족을 포함하고 있는 개질유 시료의 높은 복잡성을 보여줍니다. 이온 크로마토그램이 single quadrupole이나 triple quadrupole 기기와 같은 저분리능 기기에서 수행된 것처럼 +/- 0.5amu 창을 이용해 추출된 경우, 주입된 시료에서 클로로알칸 화합물을 선택적으로 검출할 수 없습니다.

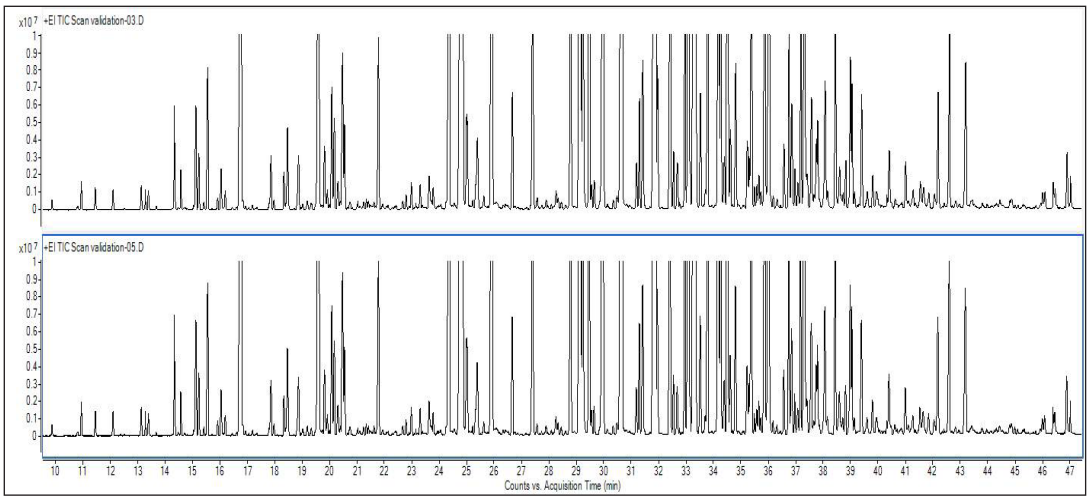

그림 3A: 개질유 시료(위) 및 염소화 탄화수소를 1ppm 수준으로 주입한 개질유 시료(아래)에 대해 획득한 TIC의 비교

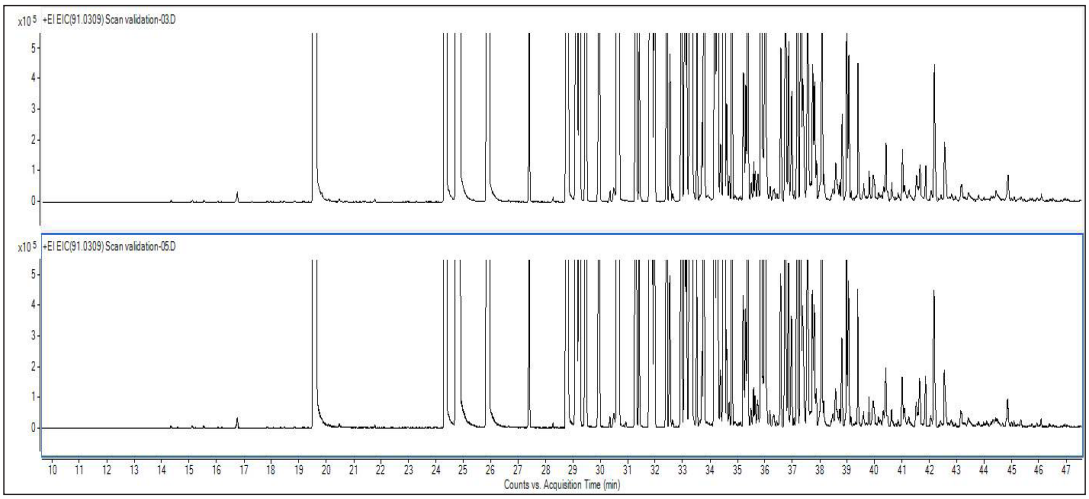

그림 3B: 개질유 시료(위) 및 염소화 탄화수소를 1ppm 수준으로 주입한 개질유 시료(아래)에 대해 획득한 EIC의 비교. 단위 질량 분리능(91.0309 +/- 0.5amu)에서 수행된 EIC

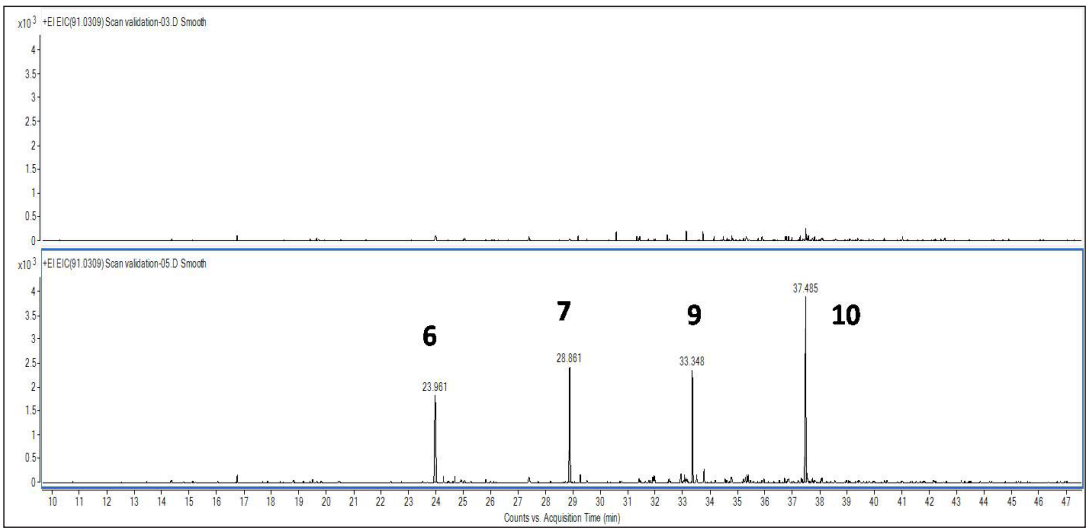

그림 3C: 개질유 시료(위) 및 염소화 탄화수소를 1ppm 수준으로 주입한 개질유 시료(아래)에 대해 획득한 EIC의 비교. 높은 질량 분리능(91.0309 +/- 20ppm)에서 수행된 EIC

이 결과는 그림 3B에 나와 있으며, m/z 91.0309 +/- 0.5amu에서 EIC를 보여줍니다. 시료(위)와 주입 시료(아래) 사이에 차이를 관찰할 수 없습니다. 이러한 EIC에서 검출된 주 피크는 방향족 탄화수소로서 질량 스펙트럼에서 *m/z* 91로 잘 알려진 tropylium 이온을 제공합니다. 이 조각은 $[C_7H_7]^+$에 해당하며 정확한 질량은 91.0542입니다. 첫 4개의 피크는 톨루엔(19.5 분), 에틸벤젠, m- 및 p- 자일렌 그리고 o-자일렌(24 - 26분)에 해당합니다. 이러한 화합물 모두는 질량 스펙트럼에서 가장 풍부한 이온으로 나타난 tropylium 이온을 가지며 저분리능 MS는 $[C_4H_8Cl]^+$ 이온과 tropylium 이온을 구분할 수 없습니다. 이온이 +/- 20ppm의 질량 정확도로 추출될 경우, 표적 화합물을 선택적으로 검출할 수 있으며 그림 3C에서 설명되어 있습니다. 주입되지 않은 시료에서는 클로로알칸이 검출되지 않은(위 크로마토그램) 반면에, 화합물 6, 7, 9 및 10은 주입된 시료에서 검출되었습니다.

표준물질(헵탄 내 10ppm의 화합물, 40pg on-column에 해당)과 주입된 매트릭스 시료(매트릭스 내 10ppm의 화합물)에 대한 정밀 질량에서 EIC 신호는 그림 4에 비교되어 있습니다. 피크 면적이 상당히 비슷하다는 것은 매트릭스에 quenching 또는 이온 억제가 발생하지 않음을 나타냅니다. 오직 머무름 시간과 피크 폭에서만 약간의 차이가 관찰되었으며, 이는 크로마토그래피에 대한 매트릭스의 효과로 인한 것입니다(용매 효과).

이 분석법을 사용하여 모든 염소화 화합물이 매트릭스에서 낮은 ppm 또는 심지어 sub-ppm에서 검출되었습니다 (컬럼에서 낮은 ppb 수준). 선택성의 이점을 최대한 활용하기 위해 EIC 추출에 사용된 이온은 모두 염소를 포함하고 있었습니다(표 2 참조). 일부의 경우, 염소 함유 이온이 화합물 스펙트럼에서 비교적 작게 나타나기는 하였지만, 그럼에도 불구하고 이는 매우 복잡한 매트릭스 중의 화합물을 효율적으로 검출할 수 있도록 하였습니다. 112.007에서 클로로벤젠에 대해서는 그림 5에 나와 있으며, *m/z* 126.023의 이온을 이용한 염화벤질에 대해서는 그림 6에 나와 있습니다. 이온 크로마토그램은 +/- 20ppm *m/z* 창에서 추출되었습니다. 고분리능 질량 스펙트럼이 이러한 그림에 나와 있으며 질량 정확도는 Formula Generation 옵션을 이용해 계산되었습니다. 클로로벤젠은 -3.03ppm의 질량 오차를 보여주며, 염화벤질은 -3.17ppm의 질량 오류를 보여주었습니다. 이러한 질량 오차가 복잡한 개질유 매트릭스에서 얻어졌다는 사실이 강조되어야 합니다.

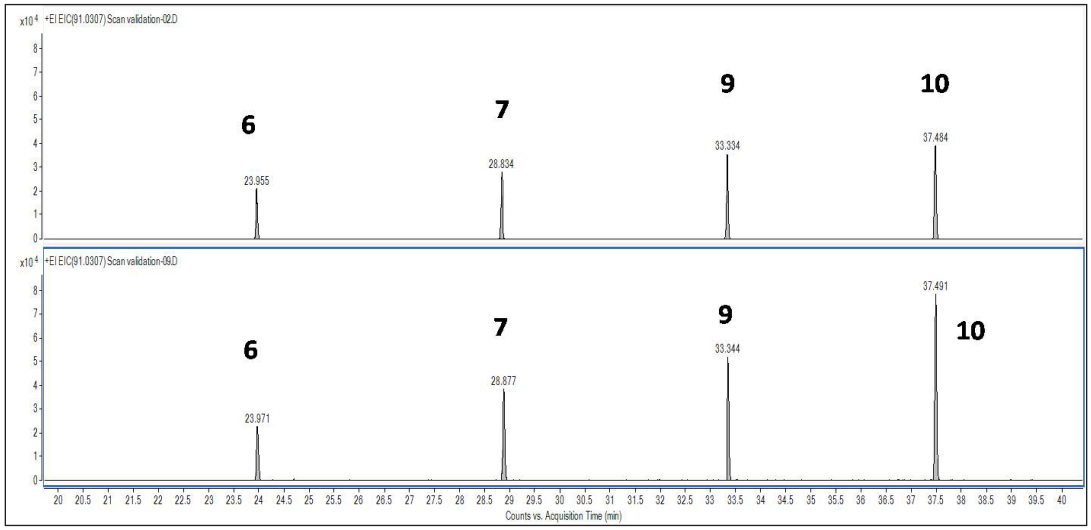

그림 4: 10ppm 표준 용액(위)과 10ppm 수준으로 염소화 탄화수소를 주입한 개질유 시료(아래)에 대해 얻어진 EIC의 비교. 높은 질량 분리능(91.0309 +/- 20ppm)에서 수행된 EIC

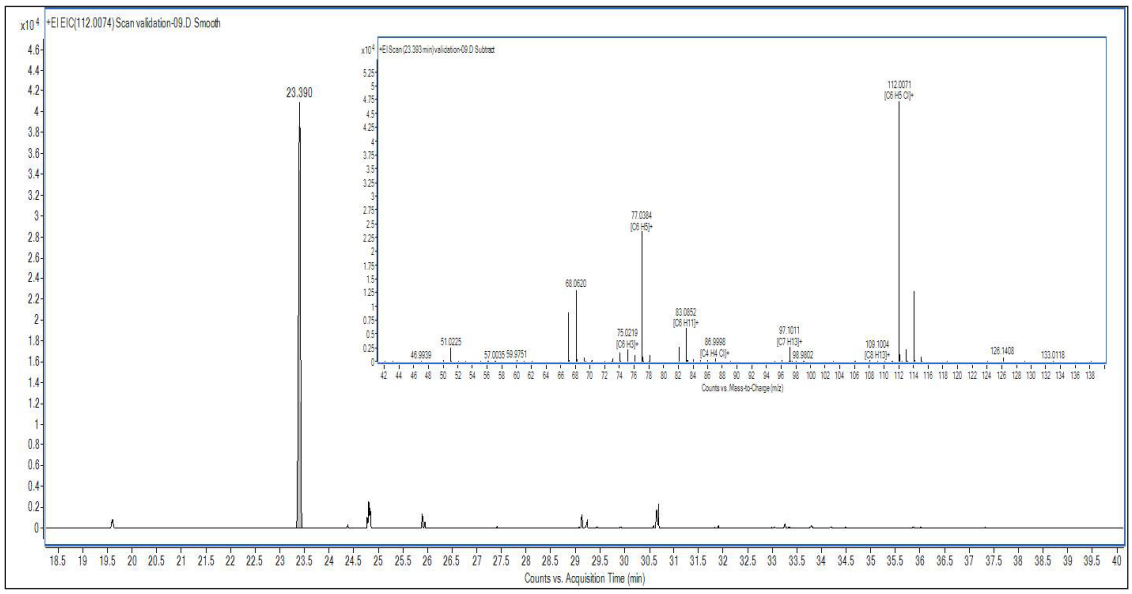

그림 5: 개질유(10ppm 수준으로 주입)에서 클로로벤젠의 검출 - EIC @112.0074 +/- 20ppm 질량 스펙트럼은 삽입 자료에 제공됩니다

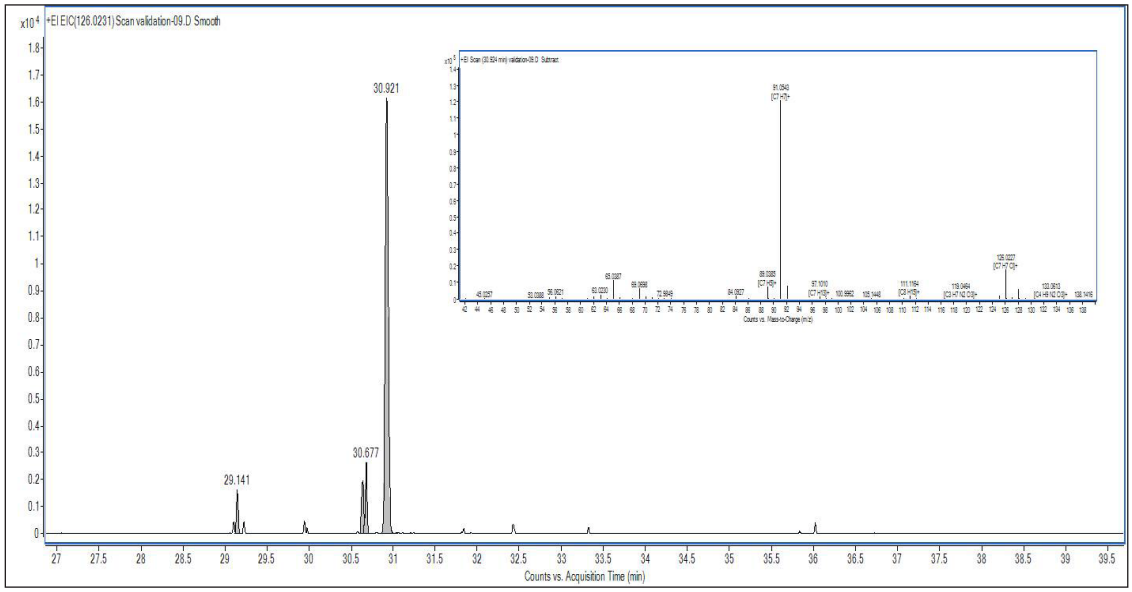

그림 6: 개질유(10ppm 수준으로 주입)에서 염화벤질의 검출 - EIC @126.0231 +/- 20ppm 질량 스펙트럼은 삽입 자료에 제공됩니다

특성	분석법	값
밀도(g/cm3)	NF EN ISO 12185	0.8316
끓는점 범위(°C)	ASTM D2887	82-197
RON	IFPEN 9302	101
파라핀족(%wt)		5.0
이소파라핀족(%wt)		14.7
나프텐족(%wt)		1.1
방향족(%wt)		78.4
올레핀족(%wt)		0.8
염소(mg/kg)	NF EN 14077	< 2

표 1

피크	TR(분)	용질	분자식	분자량	정밀 질량	조각
1	9.949	2-클로로-2-메틸프로판	C_4H_9Cl	92	77.0158	C_3H_6Cl
2	16.463	1-클로로-2-메틸부탄	$C_5H_{11}Cl$	106	62.9996	C_2H_4Cl
3	16.747	2-클로로-펜탄	$C_5H_{11}Cl$	106	62.9996	C_2H_4Cl
4	18.784	1-클로로펜탄	$C_5H_{11}Cl$	106	62.9996	C_2H_4Cl
5	23.390	클로로벤젠	C_6H_5Cl	112	112.0074	C_6H_5Cl
6	23.955	1-클로로헥산	$C_6H_{13}Cl$	120	91.0309	C_4H_8Cl
7	28.834	1-클로로헵탄	$C_7H_{15}Cl$	134	91.0309	C_4H_8Cl
8	30.921	염화벤질	C_7H_7Cl	126	126.0231	C_7H_7Cl
9	33.334	1-클로로옥탄	$C_8H_{17}Cl$	148	91.0309	C_4H_8Cl
10	37.484	1-클로로노난	$C_9H_{19}Cl$	162	91.0309	C_4H_8Cl

표 2

결론

Sub-ppm 염소화 탄화수소는 GC/Q-TOF 고분리능 MS 분석을 이용해 개질유 시료에서 분석할 수 있습니다. 정밀 질량 이온 추출로 제공되는 높은 선택성으로 인해 이처럼 매우 복잡한 매트릭스에서 표적 화합물을 검출하고 정량화할 수 있습니다. 선택성은 컬럼에서 2pg 이상이며, 이는 개질유 매트릭스에서 0.5ppm(mg/kg)에 해당합니다.

참조 문헌

[1] O.K. Karan, M.A. Ay, K. Karhaman, A. Selmen, "Combating green oil formation in a CCR reformer"(CCR 개질유에서 그린 오일 형성과의 싸움), 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" (선택적 수소화 촉매독성에 대한 업계의 평가), Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, 111, 447.

[3] J. Cosyns, O. Ducreux, Q. Debuisschert, and F. Lepeltier, Removal of chlorinated compounds in hydrocarbon cuts(탄화수소 조각에서 염소화 화합물의 제거), (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"(원유와 석유 유도체에서 염소의 결정을 위한 분광 분석법), 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) (미사용 윤활유와 첨가제에서 파장 분산 X-선 형광 분광법을 이용하여 칼슘, 염소, 구리, 마그네슘, 인, 황 및 아연의 결정을 위한 표준 테스트 분석법(수학적 보정 절차))(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"(추가적인 염소 결정을 위해 열가수분해를 이용한 중질유 시료 전처리), Anal. Methods, 2011, 3, 288.

[7] ASTM D4929, Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil(원유에서 유기 염소 함량의 결정을 위한 표준 테스트 분석법)(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"(GC 분리 후 ECD 및 ICP-MS에 이해 브롬화 및 요오드화 휘발성 유기 화합물의 2차원 온라인 검출), 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"(오염이 심한 해양 퇴적물에서 폴리염화 바이페닐의 결정을 위한 GC-ECD, GC-MS 및 GC-AED의 비교), 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" (기체 크로마토그래피와 액체 크로마토그래피에서 I-, Br-, Chlorine- 및 F- 함유 화합물의 선택적 검출과 식별을 위한 최신 기술), 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" (유도 결합 플라즈마 질량 분석법에 의한 기체 크로마토그래피 검출이나 용액 분무 분석을 위한 다목적 인터페이스: 초기 결과), 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"(가솔린 시료에서 극미량 수준의 실리콘 종분화를 위해 TOF 질량 분석법과 연계한 heart-cutting 다차원 기체 크로마토그래피의 개발) , 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"(강물과 폐수 방출수에서 stir-bar-sorptive 추출에 이어 기체 크로마토그래피-triple quadrupole 질량 분석법을 이용해 내분비계 장애를 일으키는 염소화 화합물의 ppt(parts per trillion) 수준 결정), Anal. Bioanal. Chem., 2012, 404, 1993.

분석 업무를 위한 솔루션
시장 및 응용 프로그램
www.solutions-to-win.com

The Measure of Confidence

해당 제품의 용도는 연구 목적에 한정되며,
진단 용도로는 사용하실 수 없습니다.
이 간행물에 포함된 정보, 설명 및 제품사양은
사전 공지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2015

2015년 3월 26일 한국에서 인쇄
5991-5684KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr

Agilent Technologies