에틸렌 및 프로필렌 내의 오염물질 극미량 수준 검출

기술적 이점: Agilent HES 및 Agilent JetClean 자동 세척 이온화원

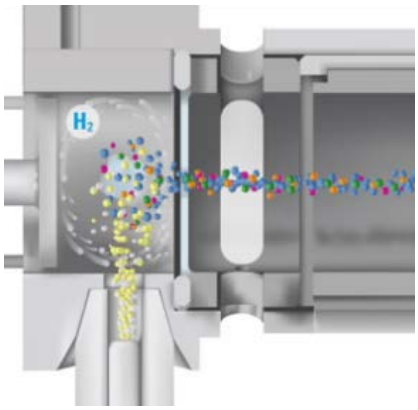

그림 1. Agilent JetClean 자동 세척 이온화원

서론

Metallocene 촉매제의 개발은 에틸렌과 프로필렌의 중합 생산성을 향상시켰습니다. 그러나 이들 촉매제는 또한 arsine(AsH_3), phosphine(PH_3), hydrogen sulfide(H_2S) 및 carbonyl sulfide(COS) 등 불순물에 매우 민감합니다. 오염물질에 대한 감도로 인해 최대한 낮은 검출 수준에서의 불순물 모니터링이 필요합니다. 오염물질은 중합 촉매제를 예상보다 빨리 분해시킬 수 있어, 촉매제 교체를 위해 생산 과정이 중단될 수 있습니다. 생산 과정 중 이들 오염물질의 정밀한 저농도 검출은 olefin 생산업체가 오염물질 감소 조치를 취할 수 있도록 합니다.

분석에서의 어려운 점은 저농도의 활성 오염물질에서 뚜렷한 매트릭스 피크(순수한 에틸렌 또는 프로필렌)를 분리하는 것입니다. GC/MSD 분석은 높은 크로마토그래피 분리능, 높은 용량 및 비활성 시료 유동 경로를 반드시 가져야 합니다. 매우 낮은 검출 한계는 피코그램 이하의 양에서 AsH_3와 PH_3을 검출할 수 있는 시스템의 우수한 감도를 요구하며, 이는 고효율 이온화원(HES)으로 얻을 수 있습니다. 요구되는 크로마토그래피 분리능과 용량을 얻기 위해서는 길고 두꺼운 필름의 컬럼(120m, 8µm 필름)이 있어야 합니다. 그러나 이는 상당한 컬럼 블리딩 현상을 야기하여 이온화원에 오염을 일으키고 불안정한 감응을 초래할 수 있습니다. 0.2mL/분의 Agilent JetClean 자동 세척 이온화원을 사용하면 지속적인 이온화원 세척, 컬럼 블리딩 현상 제거 및 일관된 감응을 확보할 수 있습니다.

자세한 내용은 다음 웹사이트를 참조하십시오.
www.agilent.com

Agilent Technologies

기기

- Agilent 7890B GC, Agilent 5977B 시리즈 질량 분석기(MSD), 애질런트 고효율 이온화원
- 컬럼: 120m × 0.32mm, 8.0µm Select Olefins
- Agilent JetClean 자동 세척 이온화원, 연속 H_2 유속

샘플링

가스 샘플링 밸브를 이용하여 시료 주입을 수행하였습니다. 에틸렌 및 프로필렌 내에서 4가지 오염물질의 검량 표준물질을 분석하여, 실제 매트릭스에 대한 크로마토그래피 분리, 감응 정밀도 및 기기 검출 한계를 테스트하였습니다.

결과 및 토의

크로마토그래피 분리

8µm 필름의 긴 컬럼은 4가지 오염물질(에틸렌 내의 AsH_3, PH_3, H_2S, COS)에 대해 충분한 분리능을 제공하였습니다. PH_3는 에틸렌 피크의 어깨에 위치하고 있으나, 테스트된 다른 컬럼에 비해 이 8µm 두께의 필름 컬럼에서 가장 잘 분리되었으며, 우수하고 재현성 높은 정량 결과를 제공하였습니다(그림 2). COS는 프로필렌과 동시용리되었으므로 프로필렌 내에서 3가지 오염물질이 검출되었습니다. 그림 3은 프로필렌 내 약 1.5ppb의 농도로 나타난 PH_3, H_2S 및 AsH_3의 EIC를 보여줍니다.

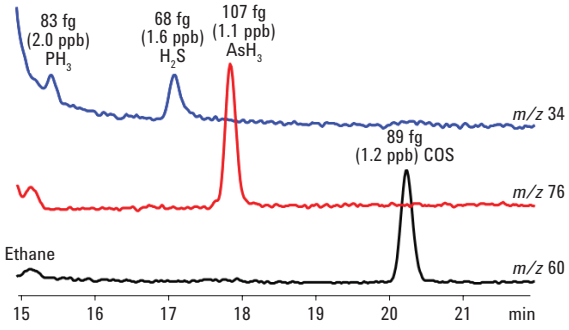

그림 2. 폴리머 등급의 에틸렌 매트릭스 내 약 1.5ppb 검량 용액의 EIC

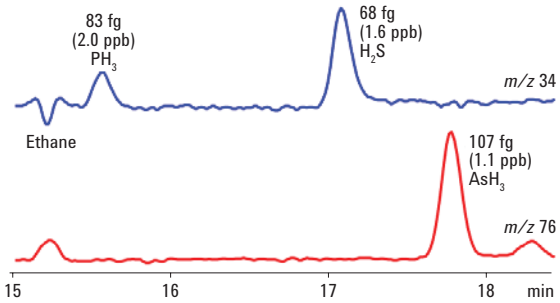

그림 3. 폴리머 등급의 프로필렌 매트릭스 내 약 1.5ppb 검량 용액의 EIC

에틸렌과 프로필렌 매트릭스도 검량 용액 없이(매트릭스만) 분석되었으며, 소량의 H_2S 및 COS가 검출되었습니다. 에틸렌에서는 0.3ppb의 COS가 검출 및 정량되었으며, 프로필렌에서는 0.43ppb의 H_2S 및 0.62ppb의 COS가 검출 및 정량되었습니다.

직선성, 정밀도 및 검출 한계

표 1은 ppb와 펨토그램 단위로 에틸렌과 프로필렌 내의 각 오염물질에 대한 직선성, 재현성(%RSD) 및 기기 검출 한계(IDL)의 통계를 보여줍니다. 이 비활성 하드웨어 구성 덕분에, 매트릭스 내 시료에 대한 탁월한 직선성, %RSD, IDL 값을 성취할 수 있었으며, %RSD와 IDL은 매트릭스 내 약 5ppb의 농도로 50회 실험한 결과를 바탕으로 계산하였습니다. 모든 %RSD 값은 6% 이하, IDL 값은 1ppb 이하 및 MDL 값은 2ppb 이하이었습니다.

표 1. 에틸렌 및 프로필렌 내 4가지 검량 용액의 통계(n=50).

	R^2 (직선성, 5–50ppb)	% RSD (약 5ppb)	IDL (ppb, 99% CI)	MDL (ppb, S/N =3)
에틸렌 매트릭스				
PH_3	0.9996	5.14	0.715	1.31
H_2S	0.9995	3.96	0.456	0.858
AsH_3	0.9999	0.62	0.063	0.391
COS	0.9987	5.06	0.575	0.081
프로필렌 매트릭스				
PH_3	0.9993	4.83	0.673	1.30
H_2S	0.9998	2.54	0.292	0.798
AsH_3	0.9999	0.58	0.045	0.306

시간에 따른 정밀도는 헬륨 매트릭스 내 검량 표준물질을 약 5ppb의 농도로 4.5일간 300회의 분석 결과를 바탕으로 테스트되었습니다. 그림 4는 매 50번째 총 이온 크로마토그램(TIC)의 오버레이를 보여주며, 삽입된 표에는 300회 분석의 %RSD가 모두 5% 이하임을 나타냅니다. 비활성 유동 경로, HES 및 JetClean은 헬륨 내 약 5ppb 농도에서 300회 분석에도 뛰어난 %RSD로 오염물질을 검출할 수 있는 성능을 제공합니다.

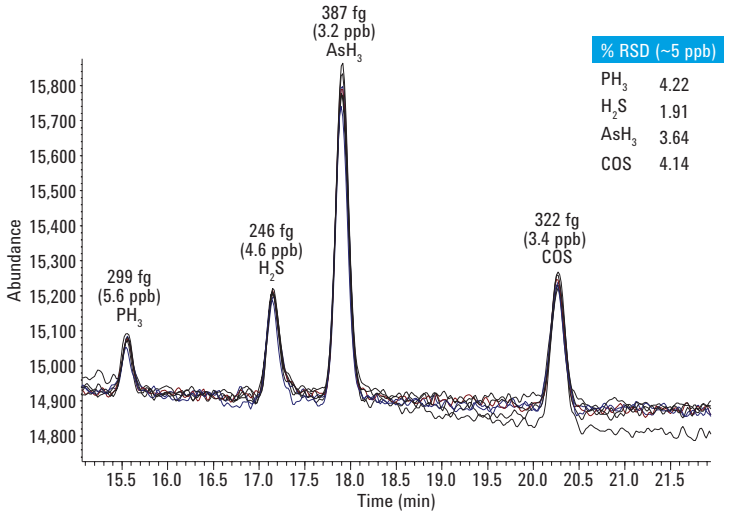

그림 4. 장기 재현성: 4.5일간 진행된 300회 분석의 매 50번째 TIC의 오버레이(헬륨 매트릭스 내 4가지의 검량 용액).

결론

두 매트릭스에서 길고 두꺼운 필름 컬럼이 에틸렌 및 에탄 내의 AsH_3, PH_3, H_2S에 대해 충분한 크로마토그래피 분리능을 제공하였습니다. Agilent JetClean 이온화원은 분석 과정 중의 컬럼 블리딩 현상을 제거하고 높은 정밀도를 제공합니다. Agilent HES MS는 피코그램 이하의 olefin 매트릭스 내 오염물질 검출 성능을 제공합니다.

www.agilent.com
이 발행물의 정보, 설명 및 사양은
사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2016
2016년 11월 29일, 한국에서 발행
5991-7690KO

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

Agilent Technologies