

GC/MS를 이용한 이소프렌 중 불순물 분석

이현주 · 안병성* · 서인석 · 권영수
한국과학기술연구원 CFC 대체연구센터
(2001. 4. 19 접수)

Determination of the Impurities in Isoprene by GC/MS

Hyunjoo Lee, Byoung Sung Ahn*, InSuk Suh and Young Soo Kwon
CFC Alternatives Research Center, Korea Institute of Science and Technology Seoul 136-791, Korea
(Received April 19, 2001)

요 약 : 이소프렌에 불순물로 존재하는 삼중결합 화합물 및 컨쥬게이트된 이중결합 화합물의 함량을 GC/MS를 이용하여 측정하였다. 각 불순물들에 대해 검량곡선은 1.0 - 50 $\mu\text{g/mL}$ 과 0.5 - 5.0%의 농도 범위에서 $R^2 = 0.996$ 이상의 직선성을 나타내었고 검출한계는 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 미만이었다. 시약용 이소프렌의 경우 cis- 및 trans-piperlyene, cyclopentadiene 그리고 dicyclopentadiene은 1 $\mu\text{g/mL}$ 이하의 미량의 농도로 존재했고, isopropenyl acetylene과 2-butyne은 10 - 50 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 측정되었다. 또한 C5 유분을 두 번 정제하여 얻은 이소프렌을 분석한 결과, 시약용 이소프렌에 해당하는 순도를 갖고 있음을 알 수 있었다.

Abstract : The impurities in isoprene were determined using GC/MS. There were good linearities (above $R^2 = 0.996$) in the range of the 1.0 - 50 $\mu\text{g/mL}$ and 0.5 - 5.0%, and the detection limits of the method were below 0.1 $\mu\text{g/mL}$ for each impurities. Reagent-grade isoprene contained isopropenyl acetylene and 2-butyne at 10 - 50 $\mu\text{g/mL}$ and the concentrations of cis-piperlyene, trans-piperlyene, cyclopentadiene and dicyclopentadiene were below 1 $\mu\text{g/mL}$. The analysis confirmed that the reagent grade isoprene could be obtained from the distillation of C5 fractions.

Key words : isoprene, GC/MS, impurity

1. 서 론

합성 고무의 원료인 이소프렌 (isoprene, 2-methyl-1,3-butadiene)은 이소부틸렌과 메탄올을 반응시켜 합성하거나 프로필렌의 이성화 반응 또는 아밀렌의 탈수소화 반응을 통해 제조할 수 있다. 그러나 경제적으로 가장 효율적인 방법은 나프타(naphtha)를 분해중류 (cracking)

할 때 부산물로 얻어지는 C5 유분으로부터 이소프렌을 분리하는 것이다.¹ C5 유분에는 이소프렌 뿐만 아니라 여러 가지 종류의 C4 내지 C6 화합물들이 포함되어 있기 때문에 이들 중 이소프렌과 비슷한 끓는점을 가졌거나 혹은 이소프렌과 공비혼합물을 형성하는 물질들로부터 이소프렌을 분리, 정제하는 방법에 대해 많은 연구가 수행되었다.^{2,4}

이소프렌 중 불순물의 존재는 이를 중합하여 얻는 폴리이소프렌의 물성에도 영향을 미치지만 이소프렌의 중합 반응 자체에도 영향을 끼친다.^{5,7} 즉 이소프렌을

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-958-5854, Fax : +82+(0)2-958-5809
E-mail : bsahn@kist.re.kr

중합할 때 사용되는 $AlCl_3$ - $TiCl_4$ 나 $AlEt_3$ - VCl_3 와 같은 촉매는 이중결합이나 삼중결합 화합물의 존재 하에 비활성화 된다고 알려져 있다. 특히 수 $\mu g/mL$ 으로 존재하는 cyclopentadiene은 촉매를 완전히 poisoning시킨다고 보고되어 있다. 따라서 C5 유분을 증류하여 이소프렌을 분리, 정제하여 폴리이소프렌의 원료로 사용할 때 몇몇 이중결합 및 삼중결합 화합물은 수 $\mu g/mL$ 내지는 수십 $\mu g/mL$ 이하의 농도로 제거해야 한다.

이소프렌으로부터 제거해야 하는 대표적인 불순물의 종류와 구조는 Table 1과 같다. 이들 중 삼중결합 화합물인 isopropenyl acetylene과 2-butyne은 50 $\mu g/mL$ 미만, 컨쥬게이트된 이중결합 화합물들인 cis-, trans-piperylene은 80 $\mu g/mL$ 미만, 그리고 cyclopentadiene과 dicyclopentadiene은 1 $\mu g/mL$ 미만으로 존재할 때 고분자 제조용 이소프렌으로 사용될 수 있다.⁸ 따라서 순도 높은 이소프렌을 제조하기 위해서는 이소프렌 중 미량의 불순물의 함량을 분석할 수 있는 방법이 확립되어야 한다. 그에 대한 연구로 J. Zhou 등은 β , β' -oxydipropionitrile과 squalane을 고정상으로 한 컬럼과 2-dimensional GC를 이용하여 고분자 제조용 이소프렌 중 미량의 불순물들의 함량을 측정하는 방법에 대해 보고하였다.⁹⁻¹⁰ 이 방법에서는 컬럼을 분리하여 2대의 기체 크로마토그래프에 연결하고 분석물 중 미량성분을 컬럼내에서 농축시켜 분석하는 방법을 사용하고 있다. 이외에도 석유 중 C5 - C7 계열의 삼중결합 화합물의 분석이나 C5 탄화수소 중 컨쥬게이트된 이중결합 화합물의 분석, 그리고 불포화 C5 탄화수소 분석법에 대한 내용이 발표되어 있으나 모두 고농도의 분석법에 관한 것이다.¹¹⁻¹³

본 연구에서는 기체 크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)를 이용하여 시약용 이소프렌과 C5 유분에서 1차 추출 증류를 통하여 고비점 화합물을 제거한 이소프렌, 그리고 이를 2차 추출증류를 통해 저비점 화합물들을 제거한 이소프렌 내에 불순물로 존재하는 삼중결합 화합물 및 컨쥬게이트된 이중결합 화합물의 함량을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약

본 실험에서 사용된 시약용 이소프렌은 Aldrich (Milwaukee, WI, USA)와 Acros (Geel, Belgium)에서 구입하였고 중국산 중합용 이소프렌 및 C5 유분은 (주)코오롱유화로부터 제공받았다. C5 유분을 1차 정제하여 sample I을, 이를 다시 2차 정제하여 sample II를 얻었다. 용매로 사용한 톨루엔, 내부 표준물질인 클로로포름 그리고 불순물인 isopropenyl acetylene, 2-butyne, cis-piperylene, trans-piperylene 및 dicyclopentadiene은 Aldrich사로부터 구입하였다. Cyclopentadiene은 문헌에 제시되어 있는 방법대로 dicyclopentadiene을 150°C에서 열분해하여 얻을 수 있었다.¹⁴

2.2. 분석 장비






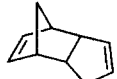
본 실험에서는 isopropenyl acetylene, cis-piperylene, trans-piperylene cyclopentadiene 및 dicyclopentadiene을 분석하기 위하여 길이가 30 m, 내경이 0.32 mm, 필름두께가 1 μm 인 DB-1701 (J&W Scientific, Folsom, CA, USA)와 길이가 30 m, 내경이 0.32 mm, 필름두께가 0.5 μm 인 DB-Wax (J&W Scientific, Folsom, CA, USA)를 유리 재질의 모세관 컬럼 연결관 (capillary column connector)을 이용하여 연결한 후 Agilent 6890 series gas chromatograph / 5973N mass selective detector (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)에 장착하여 사용하였다. 또한 2-butyne을 분석하기 위하여 길이가 25 m, 내경이 0.32 mm, 필름두께가 10 μm 인 Poraplot Q (Chrompack, Middelburg, Netherlands)를 HP 6890 series gas chromatograph / HP 5973 mass selective detector (Hewlett-Packard Company, Palo Alto, CA, USA)에 장착하여 사용하였다.

2.3. 분석 방법

이소프렌에 포함되어 있는 저농도의 불순물 - isopropenyl acetylene, cis-piperylene, trans-piperylene cyclopentadiene 및 dicyclopentadiene을 2.2절에서 언급한 DB-1701/DB-Wax 컬럼과 GC/MS를 이용하여 분석

하였다. 이때 이동상인 헬륨 기체의 유속은 0.35 mL/min이었고, 주입방식은 split mode (50 : 1)를 이용하였다. 컬럼의 온도는 35°C에서 12분 유지 후 10°C/min의 속도로 150°C 까지 승온시킨 후, 이 온도에서 20분 머물게 하였다. 주입구의 온도는 220°C, 연결장치의 온도는 230°C로 하였다. 질량분석검출기 (MSD)의 이온화 방식은 전자충격법 (EI)를 사용하였으며 이온화 에너지는 70 eV, 이온원의 온도는 약 230°C이며, selected ion monitoring (SIM)를 검출모드로 사용하였고 이때 사용된 이온은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Structures of the impurities in isoprene

Compound	Structure	Selected ion (m/z)
Isopropenyl acetylene		39, 51, 66
2-Butyne		27, 39, 54
cis-Piperylene		39, 53, 67
trans-Piperylene		39, 53, 67
Cyclopentadiene		65, 66
Dicyclopentadiene		66, 132

불순물 중 하나인 2-butyne의 경우 2.2절에서 언급한 Poraplot Q 컬럼과 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 이때 이동상인 헬륨 기체의 유속은 1.0 mL/min이었고, 주입방식은 split mode (50 : 1)를 이용하였다. 컬럼의 온도는 50°C에서 10분 유지 후 10°C/min의 속도로 200°C 까지 올린 후 이 온도에서 20분 머물게 하였다. 주입구의 온도는 220°C, 연결장치의 온도는 230°C로 하였다. 질량분석검출기 (MSD)의 이온화 방식은 전자충격법 (EI)를 사용하였으며 이온화 에너지는 70 eV, 이온원의 온도는 약 230°C로 고정하였고 selected ion monitoring (SIM)를 검출모드로 사용하였다.

C5 유분을 1차 정제하여 얻은 이소프렌 (sample I)에는 수 %의 농도로 isopropenyl acetylene과 2-butyne

이 포함되어 있다. 이와 같이 고농도 불순물의 정량분석은 저농도 불순물 분석과 동일한 방법으로 수행하였다. 단 질량 분석 검출기는 scan mode (10 ~ 500 m/z)를 이용하였다.

2.4. 표준용액 제조 및 표준 검량선 작성

저농도 표준품의 표준 용액은 각각의 불순물 원액을 톨루엔에 녹여서 1000 µg/mL가 되도록 표준 원액을 조제하였다. 실험에 사용된 표준물 혼합 용액은 각각 100 µg/mL가 되도록 표준원액을 혼합하여 만들었다. 내부표준물질인 클로로포름도 각 표준품과 같은 방법으로 톨루엔에 녹여 표준원액을 만들고 톨루엔으로 희석하여 200 µg/mL의 표준액을 만들었다. 모든 표준원액 및 표준액은 -5°C 이하의 암소에서 보관하였다.

각 불순물들에 대해 100 µg/mL의 농도를 갖는 표준물 혼합용액을 10 µL, 50 µL, 100 µL, 500 µL를 취하고 각각의 최종 부피가 1 mL가 되도록 톨루엔을 첨가함으로써 1 µg/mL, 5 µg/mL, 10 µg/mL, 50 µg/mL의 농도를 갖는 표준물 혼합 용액을 조제하였다. 여기에 내부표준물질인 클로로포름 200 µg/mL 용액 0.1 mL를 첨가하고 이를 분석하여 저농도에 대한 불순물들의 검량곡선을 얻었다.

고농도 표준품의 표준용액은 isopropenyl acetylene과 2-butyne을 시약용 이소프렌 용매에 각각 10%가 되도록 제조하였다. 이를 0.05 mL, 0.1 mL, 0.2 mL, 0.5 mL를 취하고 각각이 1 mL가 되도록 시약용 이소프렌을 첨가함으로써 isopropenyl acetylene과 2-butyne에 대하여 0.5%, 1.0%, 2%, 5%의 농도를 가진 표준물 용액을 조제하였다. 여기에 내부표준물질인 클로로포름 1% 용액 1 mL를 첨가하고 이를 분석하여 고농도에 대한 isopropenyl acetylene과 2-butyne의 검량곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검량곡선 및 검출 한계

Isopropenyl acetylene, 2-butyne, cis-piperylene, trans-

Table 2. Precision and accuracy in the determination of the impurities in isoprene

Spiked amount	Compound	Isopropenyl acetylene	2-Butyne	cis-Piperylene	trans-Piperylene	Cyclopentadiene	Dicyclopentadiene
10 $\mu\text{g/mL}$	n=1	9.84	10.21	10.13	9.74	9.96	9.84
	n=2	9.97	10.13	9.83	9.92	10.17	9.89
	n=3	9.63	9.89	9.68	9.59	9.87	10.01
	average	9.81	10.07	9.88	9.75	10.00	9.91
	RSD(%)	1.42	1.32	1.89	1.38	1.25	0.71
2%	n=1	1.89	2.05	1.98	1.87	1.83	2.04
	n=2	1.96	2.18	1.87	1.92	1.97	2.10
	n=3	1.83	2.21	1.85	1.79	1.86	2.07
	average	1.89	2.14	1.90	1.86	1.88	2.07
	RSD(%)	2.81	3.24	3.01	2.87	3.20	1.18

piperylene, cyclopentadiene 및 dicyclopentadiene에 대한 검량 곡선을 작성하였다 (Fig. 1, Fig. 2). 모든 불순물에 대해서 1 - 50 $\mu\text{g/mL}$ 및 0.1 - 5%의 작업 구간에서 $R^2 = 0.996 - 0.999$ 정도의 직선성을 나타내었다. 이때 동일한 화학식 (C_5H_8)과 비슷한 분자구조를 갖는 isopropenyl acetylene, cis-piperylene, trans-piperylene의 경우 거의 동일한 검량곡선을 보여주었다. 분석 결과의 재현성을 알아보기 위하여 불순물들의 표준물 혼합 용액을 3회 측정된 결과 모두 5% 미만의 RSD값을 보여주었다 (Table 2). 또한 S/N = 5 이상에서 정량 검출한계는 모두 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 이하를 나타내었다.

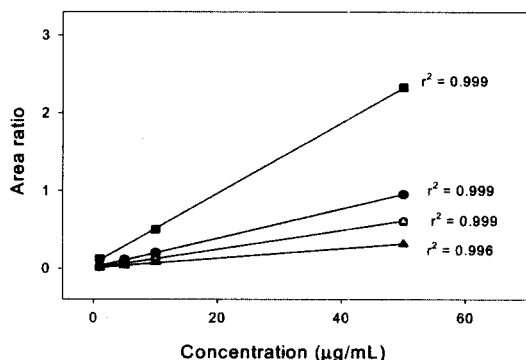


Fig. 1. Calibration curves for the impurities in isoprene (I).

- : isopropenyl acetylene, $y = 0.0122x + 0.00411$
- ▲ : 2-butyne, $y = 0.00627x + 0.00719$
- : cis-piperylene, $y = 0.0120x + 0.00341$
- △ : trans-piperylene, $y = 0.0119x + 0.0182$

- : cyclopentadiene, $y = 0.0189x + 0.0114$
- : dicyclopentadiene, $y = 0.0450x + 0.0673$

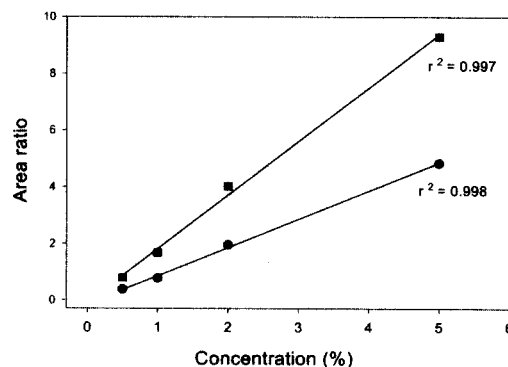


Fig. 2. Calibration curves for the impurities in isoprene (II).

- : isopropenyl acetylene, $y = 1.89x - 0.0681$
- : 2-butyne, $y = 1.00x - 0.132$

3.2. 실제시료의 분석

6종의 불순물을 톨루엔에 녹여 준비한 시료를 기체 크로마토그래프/질량분석기로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 불순물의 피크가 겹침이 없이 잘 분리되었으며 피크의 모양도 꼬리끌림 현상이 나타나지 않고 대칭형의 뾰족한 피크를 나타내서 정량분석에 있어서 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

C5 유분에서 1차 추출 증류를 통하여 고비점 화합물을 제거한 이소프렌에는 다양한 C5 화합물과 이들의 이합체화합물들 그리고 그 외 다른 물질들이 포함

되어 있다 (Fig. 4). 이들을 분석하기 위하여 DB-1701과 DB-Wax를 연결하여 이용하였을 때 다양한 C5 이성질체 성분들을 가장 효과적으로 분리할 수 있었다.

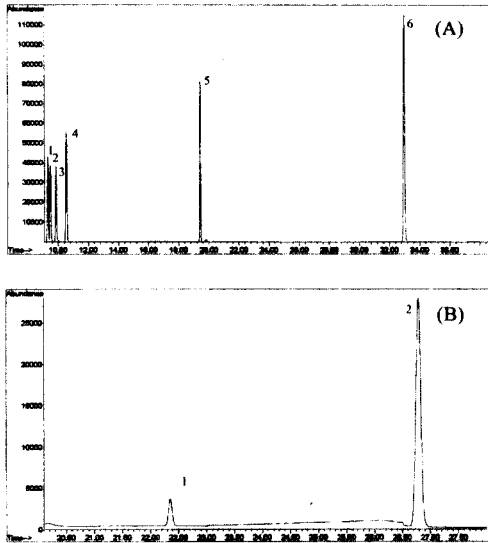


Fig. 3. GC/MS chromatogram of (A) 1. trans-piperylene ($50\mu\text{g/mL}$); 2. isopropenyl acetylene ($50\mu\text{g/mL}$); 3. cis-piperylene ($50\mu\text{g/mL}$); 4. cyclopentadiene ($50\mu\text{g/mL}$); 5. chloroform ($20\mu\text{g/mL}$); 6. dicyclopentadiene ($50\mu\text{g/mL}$) analyzed using DB-1701/DB-Wax column, (B) 1. 2-butyne ($10\mu\text{g/mL}$); 2. chloroform ($20\mu\text{g/mL}$) analyzed using Poraplot Q column.

작성한 표준 검량곡선을 통해서 시중에 시판되고 있는 시약용 이소프렌 2종 (A & B Company), 중국산 고분자 제조용 이소프렌 (C Company), 1차 정제한 이소프렌 (test I & sample I) 그리고 이들을 다시 2차 정제한 이소프렌 (test II & sample II)에 대해서 정량 분석을 수행하였다 (Table 3). 시약용 이소프렌과 중국산 중합용 이소프렌에서는 한 제품을 제외하고 isopropenyl acetylene과 2-butyne의 함량이 모두 $50\mu\text{g/mL}$ 미만으로 나타났다. 또한 cis-piperylene과 trans-piperylene 그리고 cyclopentadiene와 dicyclopentadiene에 대해서도 $1\mu\text{g/mL}$ 이하로 나타났다.

C5 유분을 1차 정제한 이소프렌 (sample I)에는 고농도의 불순물이 포함되어 있다. 이를 2차 정제하기 전 최적의 정제조건을 확립하기 위하여 시약용 이소프렌에 불순물을 첨가하여 1차 정제한 이소프렌 혼합물 (test I)을 제조하고 이를 2차 정제하여 (test II) 분석하였다. 그 결과 Table 3에서 볼 수 있듯이 6가지 불순물의 함량을 시약용 이소프렌 정도로 줄일 수 있었다. 이를 토대로 실제 C5 유분으로부터 1차 정제한 이소프렌 (sample I)의 정제 실험을 수행하였다. Sample I의 경우 여러 다른 C4 ~ C5 화합물을 포함하고 있을 뿐만 아니라 isopropenyl acetylene과 2-butyne의 농도가 test I보다 높은 값을 보여주었다. 그러나 sample I을 정제하여 얻은 sample II를 분석한 결과 불순물의 농도가 시약용 이소프렌에 유사함을 볼 수 있다. 결과적

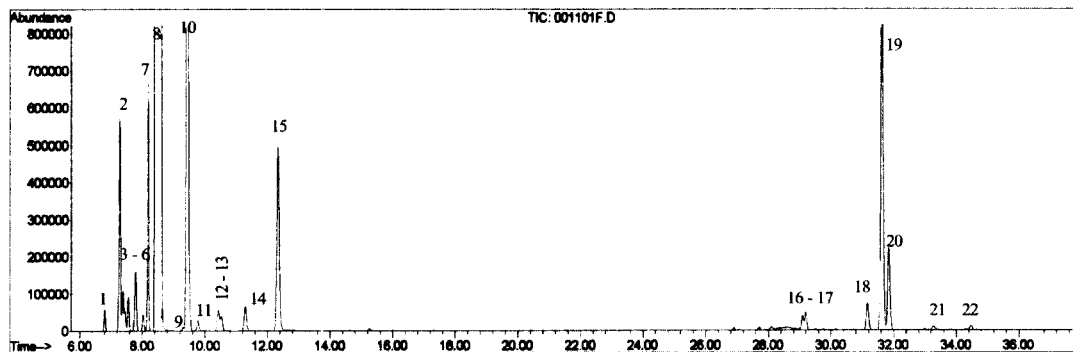


Fig. 4. GC/MS chromatogram of isoprene before purification. 1. isopentane; 2. pentane; 3. 1-pentene; 4. 2-methyl-1-butene; 5. trans-2-pentene; 6. cis-2-pentene; 7. C₅H₁₀; 8. isoprene; 9. trans-piperylene; 10. isopropenyl acetylene; 11. cyclopentene; 12. furane; 13. cyclopentadiene; 14. C₅H₆; 15. acetone; 16 - 22. isoprene dimer (C₁₀H₁₆)

Table 3. Analytical results for the various isoprene samples

Isoprene	Isopropenyl acetylene ($\mu\text{g/mL}$)	2-Butyne ($\mu\text{g/mL}$)	cis-Piperylene ($\mu\text{g/mL}$)	trans-Piperylene ($\mu\text{g/mL}$)	Cyclopenta-diene ($\mu\text{g/mL}$)	Dicyclopentadiene ($\mu\text{g/mL}$)
A Company	30.8 ± 1.2	7.1 ± 0.1	ND	ND	<1.0	<1.0
B Company	51.6 ± 3.7	5.6 ± 0.1	ND	<1.0	<1.0	ND
C Company	15.6 ± 0.8	4.7 ± 0.2	1.0 ± 0.1	1.9 ± 0.2	<1.0	ND
Test I ^a	0.72%	0.55%	6.8	13.6	0.16%	136
Test II	12.6 ± 1.1	14.9 ± 1.5	ND	<1.0	<1.0	<1.0
Sample I	1.38%	2.49%	17.8 ± 1.7	20.2 ± 0.9	246 ± 12	14.1 ± 0.8
Sample II	28.1 ± 2.5	3.6 ± 0.3	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0

ND = not detected

^amixed amounts

으로 C5 유분을 두 번 정제하므로써 시약용 수준의 순도를 갖는 중합용 이소프렌을 얻을 수 있음을 이번 분석방법을 통해 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기체 크로마토그래프/질량분석기를 이용하여 시약용 이소프렌과 중국산 공업용 이소프렌 그리고 C5 유분을 1차 정제한 이소프렌과 2차 정제한 이소프렌 중 미량의 불순물의 농도를 측정하였다. 불순물은 삼중결합 화합물과 컨쥬게이트 된 이중결합 화합물들로 이소프렌을 중합하여 폴리이소프렌을 제조할 때 촉매 독으로 작용하는 물질들이다. Isopropenyl acetylene과 cis-piperylene, trans-piperylene, cyclopentadiene 그리고 dicyclopentadiene의 경우 DB-1701/DB-Wax를 연결한 컬럼을 이용하였고 2-butyn의 경우 Poraplot Q 컬럼을 이용하여 분석하였다. 본 방법은 재현성이 양호하였으며 검출한계도 좋은 분석법이었다. 분석결과 C5 유분을 2차 정제하여 중합용 이소프렌의 조건에 해당하는 순도의 이소프렌을 얻을 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of chemical technology",

3rd ed., pp 818 - 837, Wiley-Interscience, 1984.

2. T. F. McCall, US Patent 4,419,188 (1983).

3. M. Arakawa, US Patent 4,147,848 (1979).

4. P. V. Patel, US Patent 4,174,355 (1979).

5. C. T. Winchester, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 19 - 22 (1959).

6. A. M. Henke and V. N. Hurd, US Patent 2,851,505 (1958).

7. A. M. Henke and V.N. Hurd, US patent 2,900,430 (1959).

8. R. Fowler and D. Barker, *Chem. Eng.*, **253**, 322 - 327(1971).

9. J. Zhou, *Shiyu Huagong*, **21**(9), 624-628, (1992). *Chem. Abstr.* vol. 119, 273145 (1993).

10. S. Xu, *Ranlian Huaxue Xuebao*, **9**(1), 88 - 92, (1981). *Chem. Abstr.* vol. 96, 86758 (1982).

11. L. Sojak, P. Farkas, P. Skalac, *Ropa Uhlie*, **33**(1-2), 15 - 21 (1991). *Chem. Abstr.* vol. 115, 185726.

12. L. Wang, *Tianranqi Huagong*, **17**(3), 57 - 59, (1992). *Chem. Abstr.* vol. 119, 51713.

13. I. Repasova, Z. Cvenegrosova, J. Hrivnak, *Ropa Uhlie*, **24**(1), 21 - 28 (1982). *Chem. Abstr.* vol. 97, 58145.

14. N. Robjohn, *Organic synthesis*, coll. vol. IV, p 238 (1963).