应用简报

石油化工

在 Agilent 8890 气相色谱系统上根据 ASTM D7504 优化单环芳烃纯度分析的效率和可靠性

作者

Jie Pan, Lukas Wieder,
James McCurry
安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE, USA

摘要

本应用简报重点介绍了使用配备两根 Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱的双通道 Agilent 8890 气相色谱系统根据 ASTM 方法 D7504 分析单环芳烃[1]。在每个气相色谱通道上使用双塔同时进样分析不同样品，样品通量可提高 100%。利用保留时间锁定 (RTL) 在每个通道上获得精确的保留时间一致性，使色谱峰鉴定和校准更简单且更可靠。该系统在目标化合物之间表现出优异的分离能力，并能对 0.0004%–99.9787%（重量百分比）范围内的分析物进行定量分析。在几种不同芳烃溶剂的重复分析中观察到的精密度超过了 ASTM 重现性要求。

前言

单环芳烃是用于生产聚合物、添加剂和专用化学品的重要通用化学品。ASTM 委员会 D16 针对许多这类化学品规定了纯度指标。ASTM D7405 方法使用气相色谱 (GC) 测量整体化学纯度和关键杂质浓度，以此对这些指标提供支持。为了在简化方法的同时确保精密度，D7504 方法通过使用有效碳数 (ECN) 响应省略了样品前处理和仪器校准步骤。为了使这种技术更高效，必须在单次运行中检测 0.0001% 至 > 99.9%（重量百分比）的样品组分。

这些分析通常在生产质量控制实验室中进行，其中样品通量与分析精密度一样重要。在 8890 气相色谱仪上使用双塔同时进样和 RTL 可以解决这两个问题。通过在配备了两个相同通道的单台气相色谱仪上同时运行两个样品，可将样品通量提高 100%。在该方法中应用 RTL 提高精密度，从而使气相色谱系统的每个通道产生几乎相同的保留时间。这样更容易比较结果，同时可避免关键杂质的鉴定出现错误。此外，运行该方法的任何仪器都可以采用保留时间锁定，从而实现实验室之间结果的直接比较。

设备

8890 气相色谱系统配备分流/不分流双进样口和双火焰离子化检测器 (FID) 以形成两个相同的流路，并且该系统使用 J&W DB-HeavyWAX 色谱柱。使用双 Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS) 执行样品引入。表 1 显示了该配置的详细信息，其中包括消耗品。采用 Agilent OpenLab ChemStation 进行所有的仪器控制、数据采集和数据分析。

化学品与试剂

下列化学品购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)：二硫化碳（ACS 试剂，≥ 99.9%）、正壬烷（无水，≥ 99%）、甲苯、1,4-二氧六环（无水，99.8%）、乙苯（无水，99.8%）、对二甲苯（HPLC 级，99+%）、邻二甲苯（HPLC 级，98%）、苯乙烯（分析标准品）、间二甲苯（无水，99+%）、异丙苯 (99%)、2-乙基甲苯 (99%)、3-乙基甲苯 (99%)、1,4-二乙基苯 (96%)、丁苯 (99+%) 和 4-乙基甲苯（气相色谱级，纯度 ≥ 95.0%）。

表 1. 用于按照 ASTM D7504 进行双塔同时进样分析的 8890 气相色谱配置

前通道	
进样器	7693A 自动液体进样器 (ALS)
进样口	分流/不分流
色谱柱	J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0.320 mm, 0.25 µm（部件号 123-7162）
检测器	FID
后通道	
进样器	7693A 自动液体进样器 (ALS)
进样口	分流/不分流
色谱柱	J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0.320 mm, 0.25 µm（部件号 123-7162）
检测器	FID
消耗品	
进样口隔垫	不粘连高级绿色隔垫（部件号 5183-4759）
进样口衬管	带玻璃毛的超高惰性低压降分流衬管（部件号 5190-2295）
ALS 进样针	10 µL ALS 进样针，23s/42/锥形（部件号 G4513-80230）
色谱柱密封垫圈	用于 0.32 mm 色谱柱的短型石墨密封垫圈，10/包（部件号 5080-8853）

气相色谱操作条件

表 2 列出了这些测量的操作条件。这些设定值与 ASTM D7504 方法中规定的设定值相同。

表 2. ASTM D7504 操作条件

ALS 和进样口	
样品量	0.6 µL
载气	氦气，1.2 mL/min，恒流
模式	分流，分流比 100:1
温度	270 °C
柱温箱温度	
初始温度	60 °C
初始保持时间	10 分钟
升温速率	5 °C/min
最终温度	150 °C
最终保持时间	2 分钟
检测器	
温度	300 °C
空气流速	400 mL/min
氢气流速	30 mL/min
尾吹气 (N_2) 流速	25 mL/min

RTL 校准

通过向 2 mL 二硫化碳加入一滴 15 种溶剂来配制 RTL 校准溶液，这些溶剂为：正壬烷、苯、甲苯、1,4-二氧六环、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、4-乙基甲苯、3-乙基甲苯、苯乙烯、2-乙基甲苯、对二乙基苯 (PDEB) 和丁苯。该标样用于开发 RTL 校准，并评估各种化合物的分离效果。

结果与讨论

图 1 显示了包含芳烃溶剂混合物和杂质的二硫化碳溶液的色谱图。大多数化合物均实现了基线分离。两对化合物仅得到部分分离。第一对化合物 4-乙基甲苯和 3-乙基甲苯在 ASTM 方法（D7504，乙苯杂质）中也未得到分离，并且将它们与 2-乙基甲苯一起报告为总乙基甲苯。第二对化合物 PDEB 和 2-丁苯也仅得到部分分离。这不算一个问题，因为这两种组分通常不会存在于同一材料中。

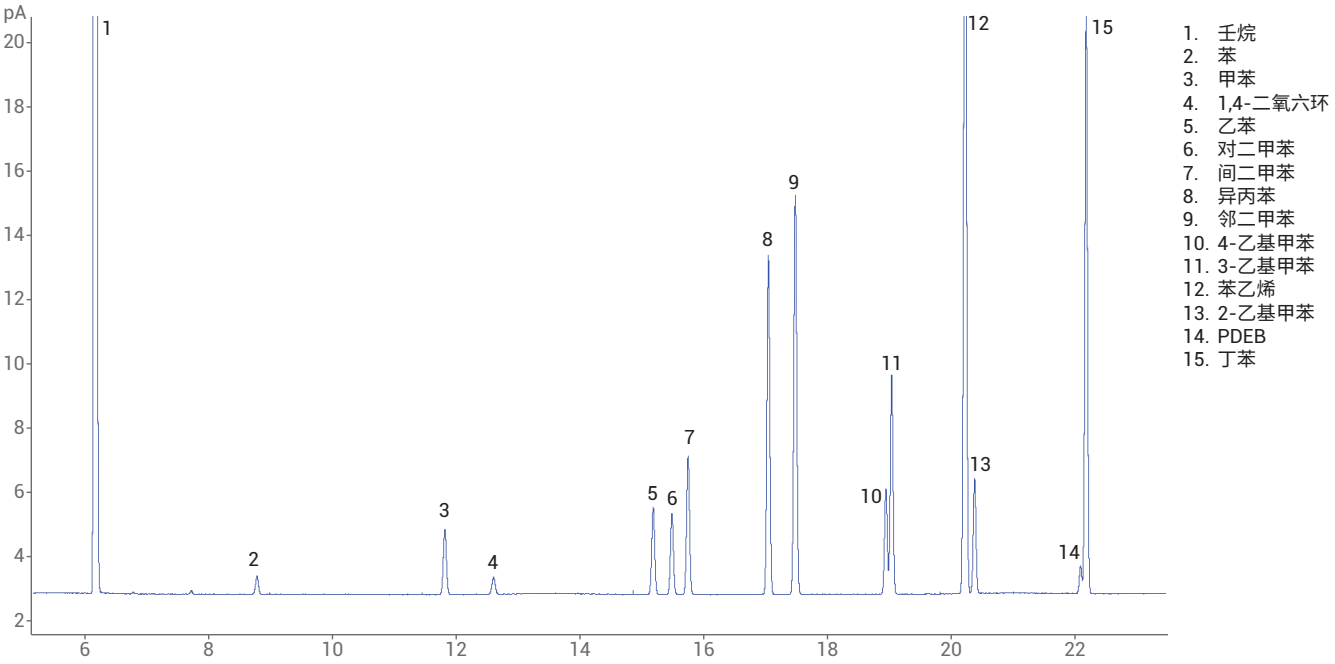


图 1. 利用 ASTM D7504 方法分析得到的 15 种化合物的色谱图

RTL

使用邻二甲苯作为目标峰进行 RTL 校准。图 2 显示了五个 RTL 校准运行，其中标明了邻二甲苯的保留时间，而图 3 显示了 RTL 校准表。任何希望在 8890 系统上锁定此方法的分析人员都不必重复这些校准运行。如需使用此 RTL 校准：

- 使用表 1 中概述的条件新建方法
- 使用 ChemStation RTL 软件新建 RTL 校准
- 输入图 3 中所示的数据

然后可以通过运行包含邻二甲苯的样品并使用 RTL 软件重新锁定方法，从而锁定气相色谱系统。RTL 的一般理论和使用方法在先前的出版物中有详细介绍[2,3]。

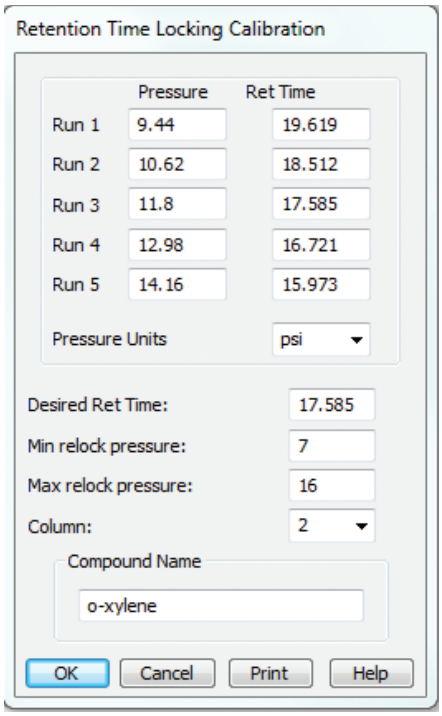


图 3. 使用邻二甲苯作为 RTL 目标峰的 RTL 校准

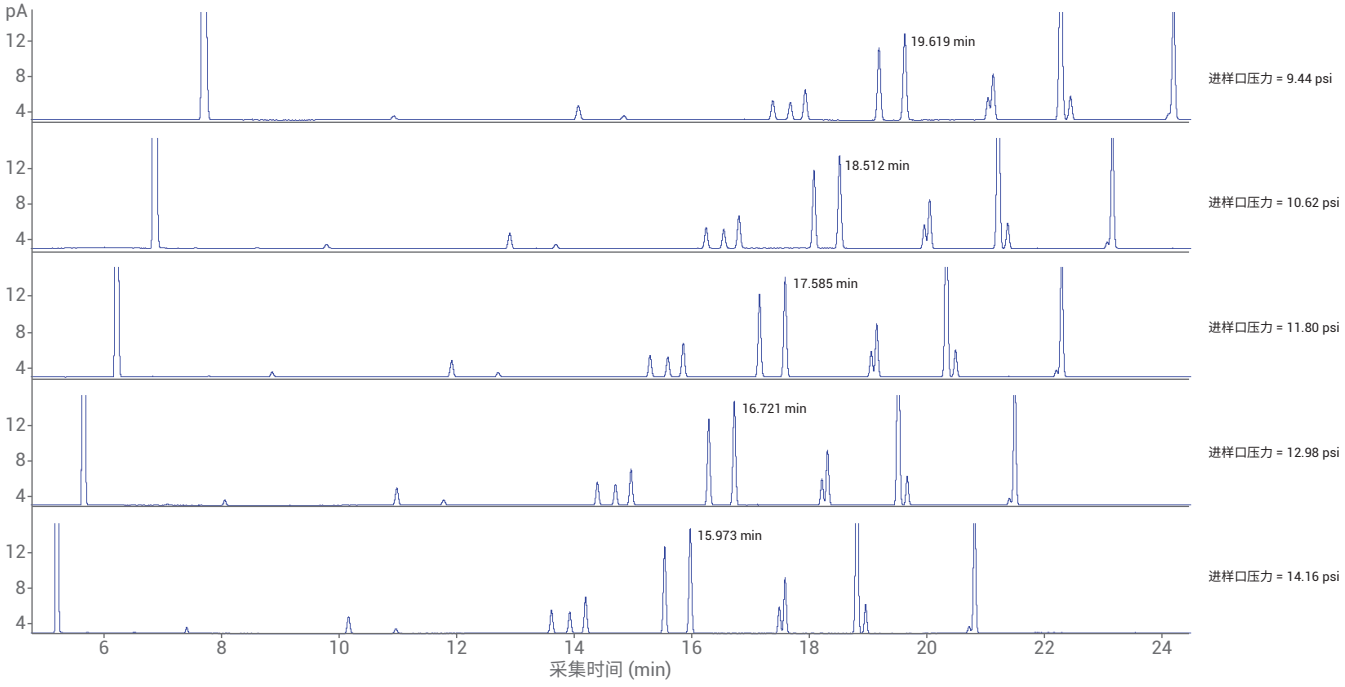


图 2. 使用邻二甲苯作为 RTL 目标峰的 RTL 校准运行

使用目标物邻二甲苯的保留时间 17.585 分钟对气相色谱系统进行保留时间锁定。图 4 显示了锁定前在前色谱柱和后色谱柱上得到的色谱图。大多数化合物在两根色谱柱上的保留时间差超过 0.1 分钟。图 5 显示了锁定色谱柱后得到的叠加色谱图。在每个通道上观察到优异的保留时间一致性，保留时间差小于 0.01 分钟。

并不总是需要使用邻二甲苯进行 RTL。希望使用该方法分析不含邻二甲苯的样品的分析人员可以选择其他化合物作为 RTL 目标峰。可采用不在升温程序转换附近洗脱的化合物作为 RTL 目标峰。

	化合物	前 RT (min)	后 RT (min)	差异
1.	壬烷	6.208	6.137	0.071
2.	苯	8.864	8.765	0.099
3.	甲苯	11.916	11.800	0.116
4.	1,4-二氧六环	12.706	12.585	0.121
5.	乙苯	15.288	15.166	0.122
6.	对二甲苯	15.591	15.468	0.123
7.	间二甲苯	15.852	15.729	0.123
8.	异丙苯	7.150	17.026	0.124
9.	邻二甲苯	17.585	17.461	0.124
10.	4-乙基甲苯	19.048	18.925	0.123
11.	3-乙基甲苯	19.142	19.018	0.124
12.	苯乙烯	20.325	20.203	0.122
13.	2-乙基甲苯	20.482	20.358	0.124
14.	PDEB	22.196	22.072	0.124
15.	丁苯	22.286	22.160	0.126

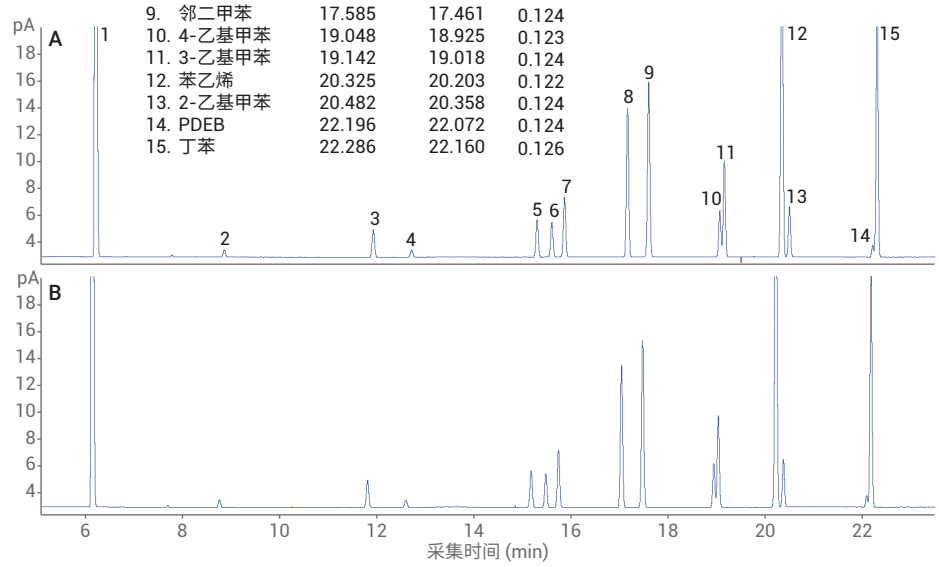


图 4. 不使用 RTL 时，利用 ASTM D7504 方法在前色谱柱和后色谱柱上分析得到的 15 种化合物的色谱图

	化合物	前 RT (min)	后 RT (min)	差异
1.	壬烷	6.207	6.222	0.015
2.	苯	8.864	8.886	0.022
3.	甲苯	11.916	11.933	0.017
4.	1,4-二氧六环	12.705	12.719	0.014
5.	乙苯	15.287	15.294	0.007
6.	对二甲苯	15.59	15.596	0.006
7.	间二甲苯	15.851	15.856	0.005
8.	异丙苯	17.149	17.151	0.002
9.	邻二甲苯	17.584	17.585	0.001
10.	4-乙基甲苯	19.047	19.046	0.001
11.	3-乙基甲苯	19.141	19.139	0.002
12.	苯乙烯	20.324	20.322	0.002
13.	2-乙基甲苯	20.482	20.477	0.005
14.	PDEB	22.195	22.186	0.009
15.	丁苯	22.285	22.276	0.009

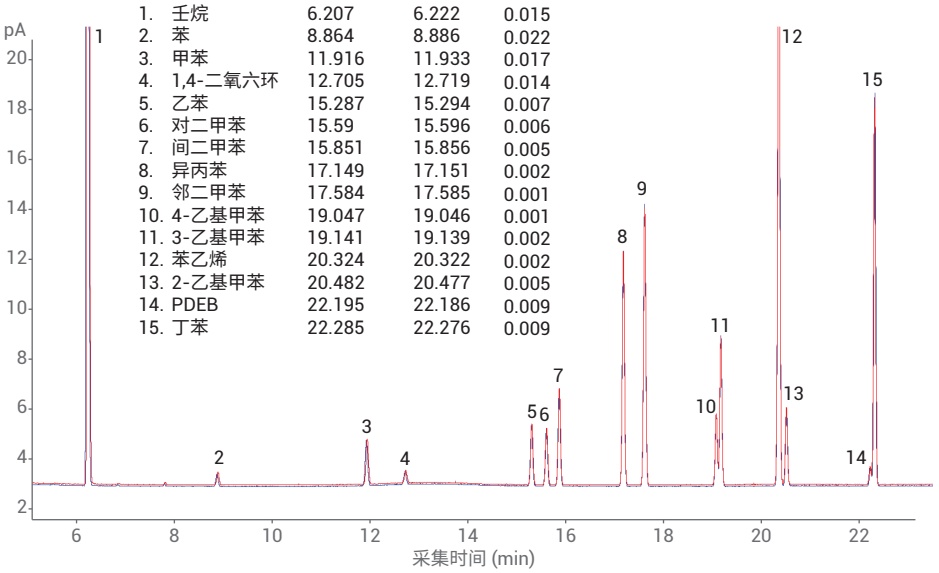


图 5. 在使用 RTL 的情况下，利用 ASTM D7504 方法在前色谱柱和后色谱柱上分析得到的 15 种化合物的叠加色谱图

苯纯度分析

图 6 显示了使用 ASTM D7504 方法分析得到的苯的色谱图，其中采用邻二甲苯作为 RTL 目标峰。表 3 中的结果显示了以重量百分比计算的苯及其杂质含量。通过对 0 至 8 分钟的所有色谱峰求和来计算非芳烃的含量。由于该方法采用保留时间锁定，因此用相同的非芳烃峰求和窗口分析甲苯、乙苯、对二甲苯以及苯乙烯。观察到的大多数主要化合物的重现性 (r) 均满足 ASTM 重现性标准的要求。

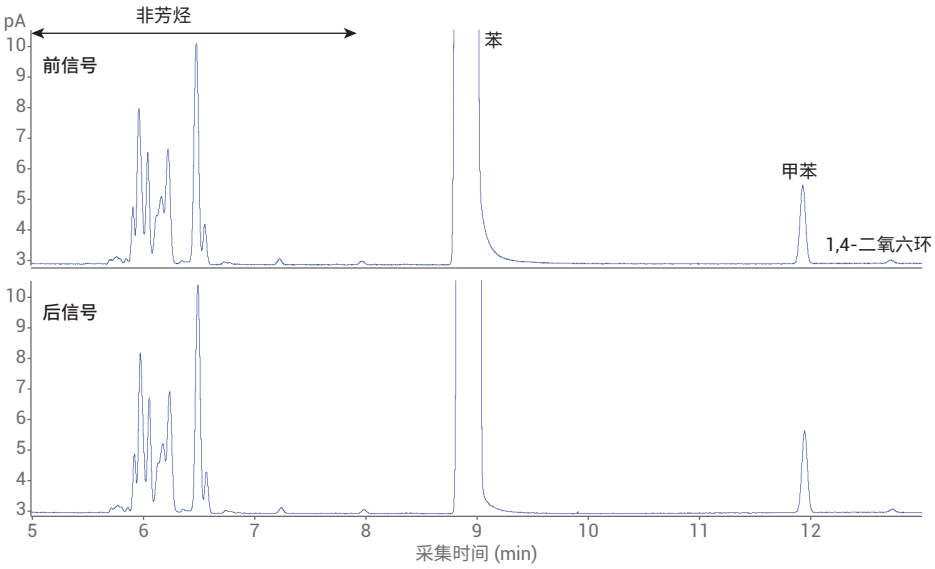


图 6. 采用 RTL 获得的苯溶剂分析结果

表 3. 苯纯度和杂质

	结果（重量%）		重现性 (r)		
化合物	前通道	后通道	实际观察值	ASTM 指标	通过
非芳烃	0.0714	0.0717	0.0003	0.0026	是
苯	99.9193	99.9189	0.0004	0.0085	是
甲苯	0.0008	0.0008	0.0000	0.0036	是
1,4-二氧六环	0.0012	0.0012	0.0000	ASTM 未报告	

甲苯纯度分析

图 7 显示了使用 ASTM D7504 方法分析得到的甲苯的色谱图，其中采用邻二甲苯作为 RTL 目标峰。表 4 中的结果显示了以重量百分比计算的甲苯纯度和目标杂质含量。

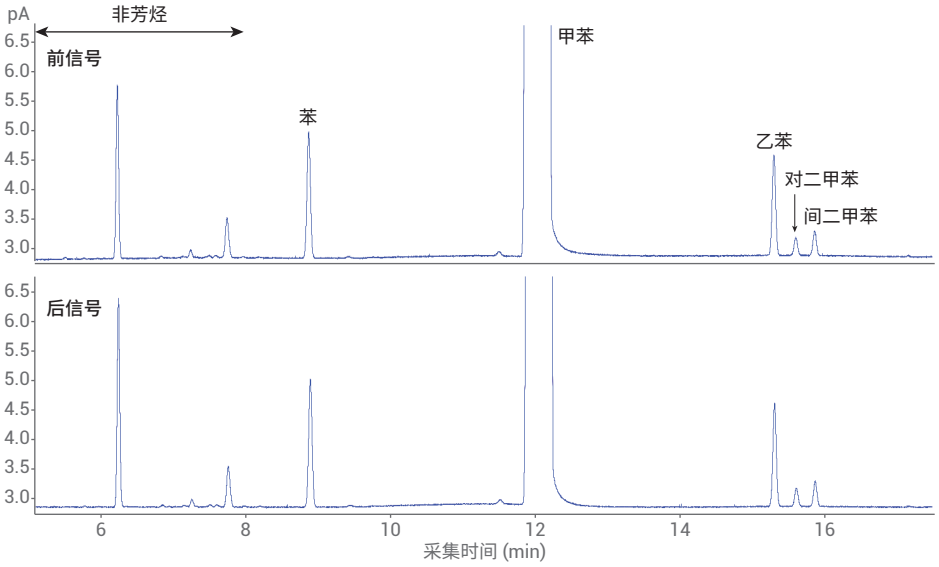


图 7. 采用 RTL 获得的甲苯溶剂分析结果

表 4. 甲苯纯度和杂质

	结果（重量%）		重现性 (r)		
化合物	前通道	后通道	实际观察值	ASTM 指标	通过
非芳烃	0.0099	0.0111	0.0013	0.0032	是
苯	0.0065	0.0064	0.0001	0.0008	是
甲苯	99.9760	99.9748	0.0012	0.0068	是
乙苯	0.0053	0.0053	0.0000	0.0014	是
对二甲苯	0.0010	0.0010	0.0000	0.0018	是
间二甲苯	0.0014	0.0014	0.0000	0.0020	是

乙苯纯度分析

图 8 显示了使用 ASTM D7504 方法分析得到的乙苯的色谱图，其中采用邻二甲苯作为 RTL 目标峰。表 5 中的结果显示了以重量百分比计算的乙苯纯度及其杂质含量。

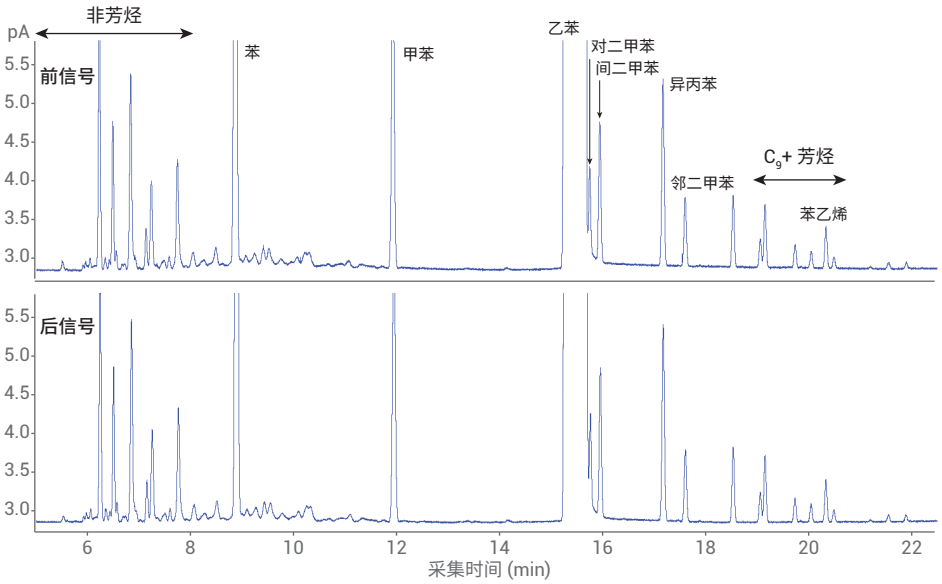


图 8. 采用 RTL 获得的乙苯溶剂分析结果

表 5. 乙苯纯度和杂质

	结果（重量%）		重现性 (r)		
化合物	前通道	后通道	实际观察值	ASTM 指标	通过
非芳烃	0.0386	0.0379	0.0007	0.0047	是
苯	0.0470	0.0464	0.0006	0.0069	是
甲苯	0.0133	0.0129	0.0004	0.0015	是
乙苯	99.8797	99.8804	0.0007	0.0146	是
对二甲苯	0.0041	0.0042	0.0001	0.0086	是
间二甲苯	0.0053	0.0054	0.0001	0.0004	是
异丙苯	0.0071	0.0072	0.0001	0.0003	是
邻二甲苯	0.0027	0.0027	0.0000	0.0007	是
苯乙烯	0.0015	0.0018	0.0003	ASTM 未报告	
C_9+ 芳烃	0.0007	0.0010	0.0003	0.003	是

对二甲苯纯度分析

图 9 显示了使用 ASTM D7504 方法分析得到的对二甲苯的色谱图，其中采用邻二甲苯作为 RTL 目标峰。表 6 中的结果显示了以重量百分比计算的对二甲苯纯度及其杂质含量。

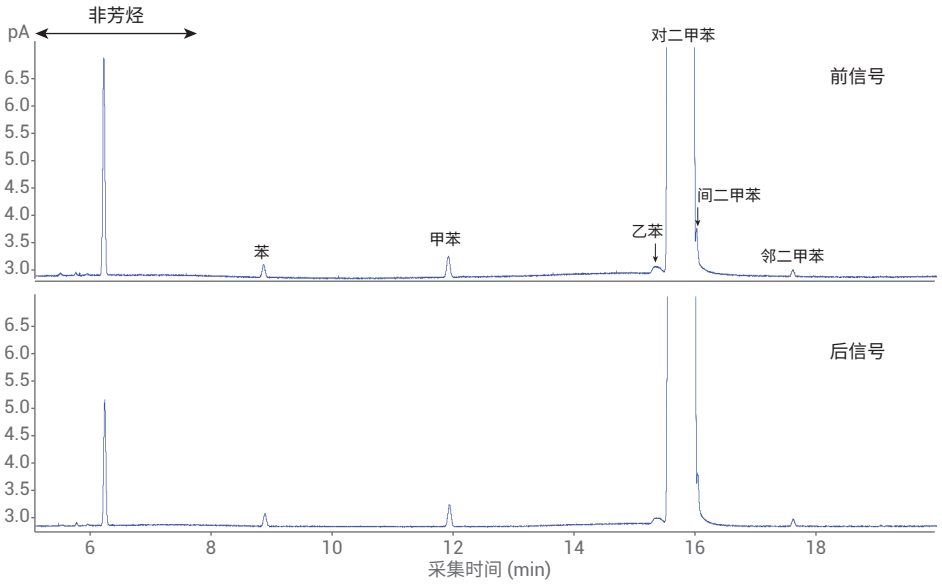


图 9. 采用 RTL 获得的对二甲苯溶剂分析结果

表 6. 对二甲苯纯度和杂质

	结果（重量%）		重现性 (r)		
化合物	前通道	后通道	实际观察值	ASTM 指标	通过
非芳烃	0.0150	0.0124	0.0026	0.0029	是
苯	0.0008	0.0007	0.0001	0.0005	是
甲苯	0.0014	0.0013	0.0001	0.0009	是
乙苯	0.0008	0.0007	0.0001	0.0006	是
对二甲苯	99.9787	99.9813	0.0026	0.0034	是
间二甲苯	0.0028	0.0031	0.0003	0.0014	是
邻二甲苯	0.0004	0.0004	0.0000	0.0003	是

苯乙烯纯度分析

图 10 显示了使用 ASTM D7504 方法分析得到的苯乙烯的色谱图，其中采用邻二甲苯作为 RTL 目标峰。表 7 中的结果显示了以重量百分比计算的苯乙烯纯度及其杂质含量。

如表 3–7 中所示，各种溶剂中的所有化合物均符合 ASTM 重现性标准的要求。

结论

本应用简报表明，8890 气相色谱系统与 HP-HeavyWax 色谱柱相结合，能够成功运行 ASTM D7504，并以高精密度测定单环芳烃溶剂纯度。同时还证明了，使用配备两个相同通道（允许同时分析两个样品）的 8890 气相色谱系统能够使样品通量提高 100%。将 RTL 技术加入该方法中，能够轻松比较仪器间和不同实验室之间的结果，并提高随时间推移的结果的一致性。在鉴定紧邻洗脱的异构体（如 C_8 芳烃）时，锁定保留时间对于该方法尤为有用。这种保留时间锁定方法可满足对快速、简单而有效的方法的需求，提高当今生产实验室的分析效率和可靠性。

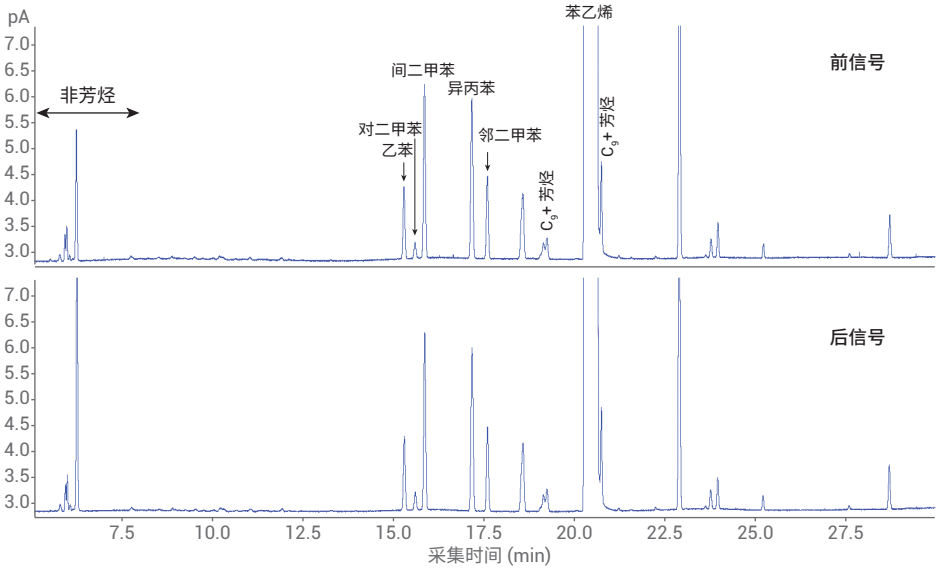


图 10. 采用 RTL 获得的苯乙烯溶剂分析结果

表 7. 苯乙烯纯度和杂质

	结果（重量%）		重现性 (r)		
化合物	前通道	后通道	实际观察值	ASTM 指标	通过
非芳烃	0.0087	0.0111	0.0024	0.0044	是
乙苯	0.0044	0.0043	0.0001	0.0005	是
对二甲苯	0.0012	0.0012	0.0000	0.0018	是
间二甲苯	0.0104	0.0104	0.0000	0.0009	是
异丙苯	0.0110	0.0110	0.0000	0.0003	是
邻二甲苯	0.0053	0.0053	0.0000	0.0005	是
苯乙烯	99.9580	99.9556	0.0024	0.0059	是
C_9+ 芳烃	0.0011	0.0010	0.0001	0.0027	是

参考文献

1. ASTM D7504-18, Standard Test Method for Trace Impurities in Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography and Effective Carbon Number, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, www.astm.org
2. Giarrocco, V.; Quimby, B. D.; Klee, M. S.; Retention Time Locking: Concepts and Applications（保留时间锁定：概念和应用），*安捷伦科技公司应用简报 228-392*，出版号 5966-2469E，**1997** 年 12 月
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis（用于芳烃溶剂分析的统一气相色谱方法），*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5988-3741EN，**2001** 年 8 月

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2019

2019 年 1 月 8 日，中国出版
5994-0597ZHCN

Agilent
Trusted Answers