Методические рекомендации

Нефтехимические продукты

Agilent
Trusted Answers

Оптимизация производительности и надежности анализа моноциклических ароматических углеводородов на чистоту в соответствии с требованиями ASTM D7504 с помощью газового хроматографа Agilent 8890

Авторы

Jie Pan (Цзи Пан), Lukas Wieder (Лукас Видер) и James McCurry (Джеймс Мак-Карри)
Agilent Technologies, Inc., Уилмингтон, Делавэр

Аннотация

В данных методических рекомендациях рассматривается применение двухканального газового хроматографа Agilent 8890 с двумя колонками Agilent J&W DB-HeavyWAX для анализа моноциклических ароматических углеводородов по методике ASTM D7504 [1]. С помощью одновременного ввода двух различных проб для каждого из каналов хроматографа удалось увеличить пробопоток на 100%. Для согласования времен удерживания между каналами применялась относительная временная шкала, это позволило упростить и увеличить точность идентификации пиков и калибровки. Система продемонстрировала великолепное разделение пиков определяемых соединений и диапазон количественного определения от 0,0004 до 99,9787% (масс.). Точность, наблюдаемая при повторных анализах нескольких различных ароматических растворителей, превышает требования ASTM к воспроизводимости результатов анализа.

Введение

Моноциклические ароматические углеводороды — это важные крупнотоннажные продукты химической промышленности, применяемые в производстве полимеров, присадок и реактивов специального назначения. Многие из этих реагентов комитет D16 ASTM разделяет на классы в зависимости от их чистоты. Химическая чистота этих реагентов и концентрация основных примесей определяются по методике ASTM D7405 с помощью газовой хроматографии. Для упрощения процедуры без ухудшения точности анализа методика D7504 не использует пробоподготовку и калибровку прибора по эффективному числу углеродных атомов (ECN). Из-за этого данная методика должна быть способной определять в одном анализе компоненты в диапазоне концентраций от 0,0001 до более 99,9 массового процента.

Этот анализ часто выполняется в промышленных лабораториях контроля качества, для которых пробопоток важен ничуть не меньше, чем точность анализа. Обе эти проблемы позволяет решить одновременный анализ двух проб с относительной временной шкалой на газовом хроматографе модели 8890. Два идентичных канала данного хроматографа позволяют увеличить пробопоток на 100%, анализируя две разные пробы одновременно. Использование относительной временной шкалы позволяет хроматографу точно воспроизводить времена удерживания независимо от канала и тем самым увеличивает точность анализа. Это облегчает задачу сравнения результатов и позволяет избежать ошибок, связанных с неправильной идентификацией основных примесей. Методика позволяет использовать относительную временную шкалу для любого прибора, на котором выполняется анализ, что делает возможным прямое сравнение результатов различных лабораторий.

Оборудование

Газовый хроматограф модели 8890 двумя испарителями с делением потока/без деления потока и двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД), колонки – J&W DB-HeavyWAX. Для ввода проб использовался два автосамплера Agilent 7693A. Детали конфигурации прибора, включая использованные расходные материалы, приведены в табл. 1. Для управления прибором, а также сбора и анализа данных использовался пакет ПО Agilent OpenLab ChemStation.

Вещества и реактивы

Сероуглерод (реагент ACS, ≥ 99,9%), *н*-нонан (безводный, ≥ 99%), толуол, 1,4-диоксан (безводный, 99,8%), этилбензол (безводный, 99,8%), *п*-ксилол (для HPLC, ≥ 99%), *о*-ксилол (для HPLC, 98%), стирол (аналитический стандарт), *м*-ксилол (безводный, ≥ 99%), кумол (99%), 2-этилтолуол (99%), 3-этилтолуол (99%), 1,4-диэтилбензол (96%), бутилбензол (≥ 99%) и 4-этилтолуол (х. ч., ≥ 95,0% ГХ) были приобретены в компании Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США).

Таблица 1. Конфигурация газового хроматографа модели 8890 для одновременного анализа двух проб по методике ASTM D7504

Передний канал	
Ввод проб	Автосамплер 7693A
Испаритель	С делением потока/без деления потока
Колонка	J&W DB-HeavyWAX, 60 м × 0,320 мм, 0,25 мкм (кат. № 123-7162)
Детектор	ПИД
Задний канал	
Ввод проб	Автосамплер 7693A
Испаритель	С делением потока/без деления потока
Колонка	J&W DB-HeavyWAX, 60 м × 0,320 мм, 0,25 мкм (кат. № 123-7162)
Детектор	ПИД
Расходные материалы	
Септа испарителя	Непригорающая усовершенствованная зеленая (кат. № 5183-4759)
Лайнер испарителя	Ultra-Inert, с делением потока, со стекловатой (кат. № 5190-2295)
Шприц для автосамплера	10 мкл, 23s/42/конический (кат. № G4513-80230)
Феррулы для колонок	Короткие графитовые для колонок 0,32 мм, 10 шт/уп (кат. № 5080-8853)

Параметры методики ГХ

Параметры методики ГХ для данного анализа приведены в табл. 2. Все эти параметры аналогичны опубликованным в методике ASTM D7504.

Таблица 2. Условия проведения анализа по методике ASTM D7504

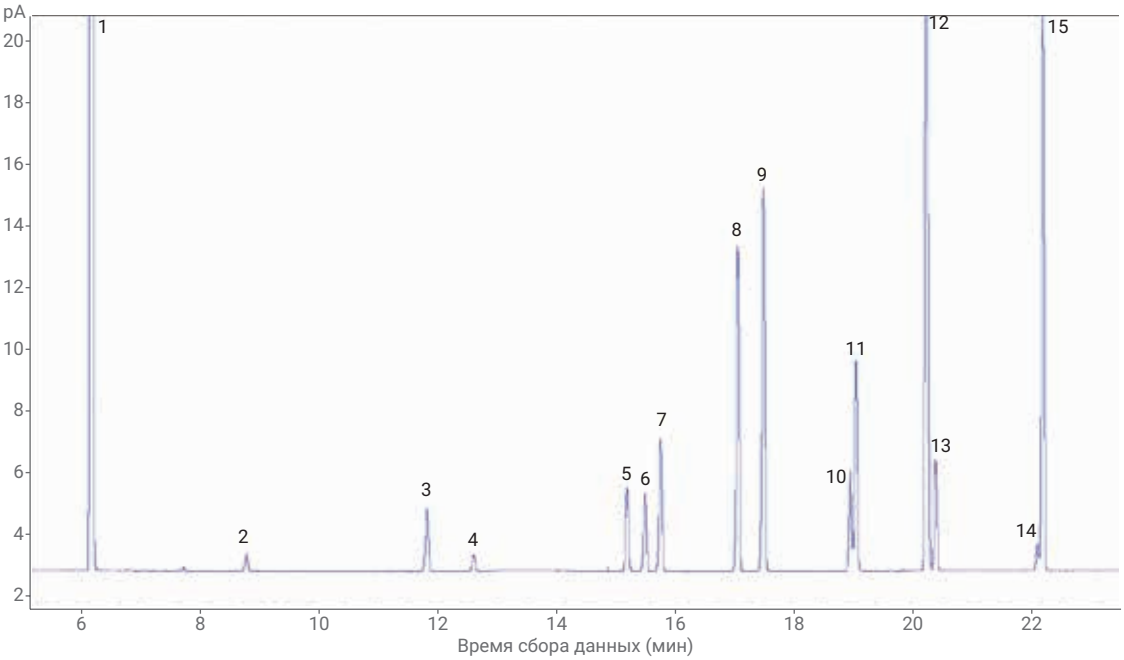
Автосамплер и испаритель	
Объем пробы	0,6 мкл
Газ-носитель	Гелий, 1,2 мл/мин Режим постоянного потока
Режим ввода	С делением потока в отношении 100 : 1
Температура	270 °C
Температура термостата	
Начальная температура	60 °C
Начальная выдержка	10 мин
Скорость увеличения температуры	5 °C/мин
Финальная температура	150 °C
Конечная выдержка	2 мин
Детектор	
Температура	300 °C
Расход воздуха	400 мл/мин
Расход водорода	30 мл/мин
Расход вспомогательного газа (N_2)	25 мл/мин

Калибровка относительной временной шкалы

Для калибровки относительной временной шкалы готовился раствор из 2 мл сероуглерода и одной капли каждого из 15 перечисленных растворителей: *н*-нонан, бензол, толуол, 1,4-диоксан, этилбензол, *п*-ксилол, *м*-ксилол, кумол, *о*-ксилол, 4-этилтолуол, 3-этилтолуол, стирол, 2-этилтолуол, *п*-диэтилбензол и бутилбензол. Данный стандарт применялся для калибровки относительной временной шкалы и оценки степени разделения исследуемых соединений.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена хроматограмма раствора ароматических растворителей и примесей в сероуглероде. Для большинства соединений пики разделены до базовой линии. Две пары соединений разделены только частично. Первая пара, 4-этилтолуол и 3-этилтолуол, также не разделена в методике ASTM (D7504, примеси этилбензола) и совместно с 2-этилтолуолом учитывается суммарно как этилтолуолы. Вторая пара, п-диэтилбензол и 2-бутилбензол, также разделяется только частично. Однако это не является недостатком методики, так как по большей части эти соединения не встречаются совместно.



1. Нонан
2. Бензол
3. Толуол
4. 1,4-Диоксан
5. Этилбензол
6. *П*-ксилол
7. *М*-ксилол
8. Кумол
9. *О*-ксилол
10. 4-Этилтолуол
11. 3-Этилтолуол
12. Стирол
13. 2-Этилтолуол
14. П-диэтилбензол
15. Бутилбензол

Рис. 1. Хроматограмма 15 соединений, определяемых в методике ASTM D7504

Относительная временная шкала

Относительная временная шкала калибровалась по пику *о*-ксилола. На рис. 2 приведены хроматограммы пяти экспериментов для калибровки относительной временной шкалы с указанным временем удерживания для *о*-ксилола. На рис. 3 приведена таблица калибровки относительной временной шкалы. На основе этих данных можно выполнить калибровку относительной временной шкалы для этой методики для любого газового хроматографа модели 8890. Для создания методики с относительной временной шкалой на основе этих данных следует:

- Создать новую методику с параметрами, идентичными указанным в табл. 1.
- Создать новую калибровку относительной временной шкалы с помощью программы ChemStation RTL.
- Ввести в нее данные, приведенные на рис. 3.

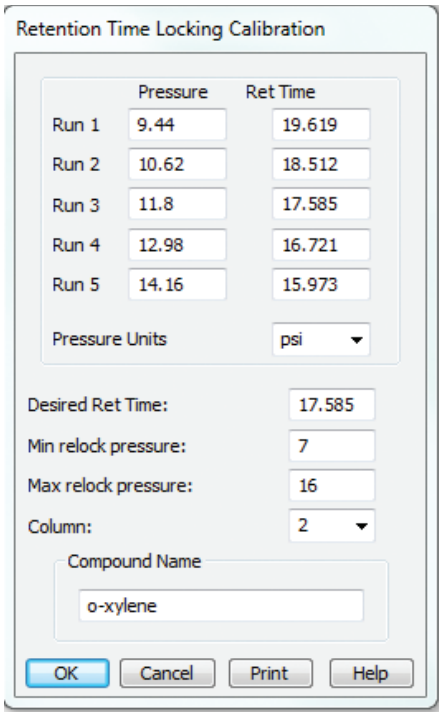


Рис. 3. Калибровка относительной временной шкалы по пику *о*-ксилола

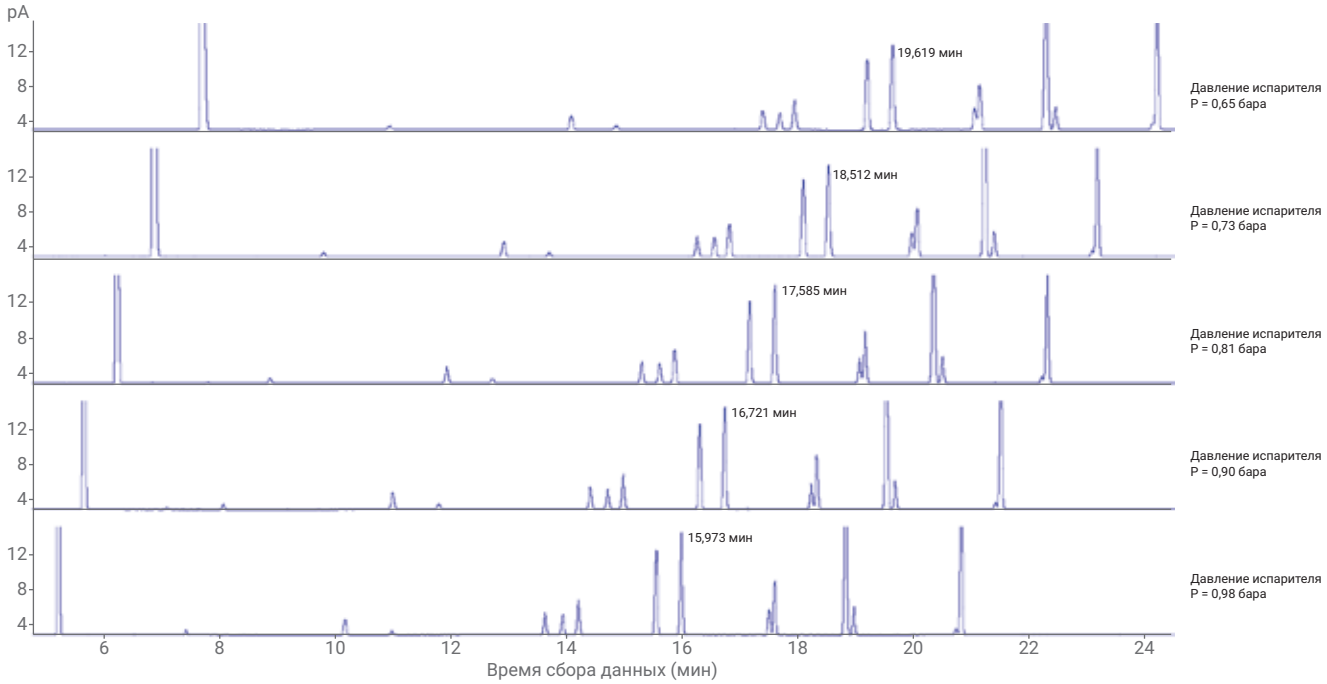


Рис. 2. Эксперименты для калибровки относительной временной шкалы по пику *о*-ксилола

Для использования относительной временной шкалы в анализе пробы должны содержать *о*-ксилол, а для пересчета времен удерживания необходимо использовать специализированную программу. Общая теория и детали использования относительной временной шкалы изложены в предыдущих публикациях [2, 3].

Для пересчета времен удерживания в относительную временную шкалу использовался пик *о*-ксилола с фиксированным значением времени удерживания 17,585 минуты. На рис. 4 приведены хроматограммы, полученные на передней и задней колонках до пересчета времен удерживания в относительную временную шкалу. Разница времен удерживания между колонками для большинства соединений превышает 0,1 минуты. На рис. 5 показаны эти же хроматограммы после пересчета времен удерживания в относительную шкалу, наложенные друг на друга. В этом случае времена удерживания для обоих каналов совпадают с точностью более 0,01 минуты для большинства соединений.

Не всегда для пересчета времен удерживания в относительную шкалу необходим пик *о*-ксилола. Аналитики, которые собираются применять этот метод для образцов, не содержащих *о*-ксилола, могут выполнять пересчет относительно пика другого соединения. Для этого можно использовать пик любого соединения, которое не элюируется вблизи переходов программы термостата.

	Соединение	Время удерживания на передней колонке (мин)	Время удерживания на задней колонке (мин)	Разница
1.	Нонан	6,208	6,137	0,071
2.	Бензол	8,864	8,765	0,099
3.	Толуол	11,916	11,800	0,116
4.	1,4-Диоксан	12,706	12,585	0,121
5.	Этилбензол	15,288	15,166	0,122
6.	*П*-ксилол	15,591	15,468	0,123
7.	*М*-ксилол	15,852	15,729	0,123
8.	Кумол	7,150	17,026	0,124
9.	*О*-ксилол	17,585	17,461	0,124
10.	4-Этилтолуол	19,048	18,925	0,123
11.	3-Этилтолуол	19,142	19,018	0,124
12.	Стирол	20,325	20,203	0,122
13.	2-Этилтолуол	20,482	20,358	0,124
14.	П-диэтилбензол	22,196	22,072	0,124
15.	Бутилбензол	22,286	22,160	0,126

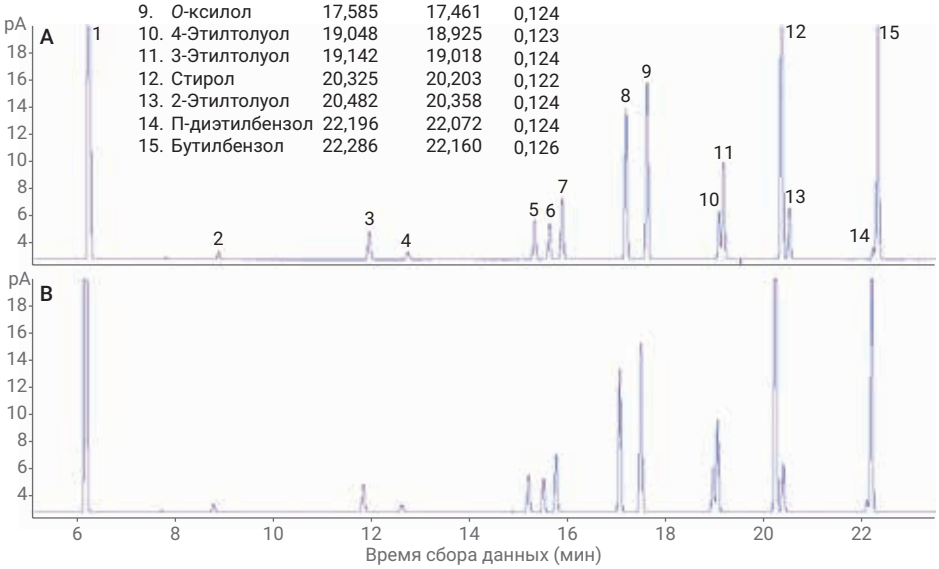


Рис. 4. Хроматограммы 15 соединений, определяемых в методике ASTM D7504, на передней и задней колонках с временами удерживания в абсолютной временной шкале

	Соединение	Время удерживания на передней колонке (мин)	Время удерживания на задней колонке (мин)	Разница
1.	Нонан	6,207	6,222	0,015
2.	Бензол	8,864	8,886	0,022
3.	Толуол	11,916	11,933	0,017
4.	1,4-Диоксан	12,705	12,719	0,014
5.	Этилбензол	15,287	15,294	0,007
6.	*П*-ксилол	15,59	15,596	0,006
7.	*М*-ксилол	15,851	15,856	0,005
8.	Кумол	17,149	17,151	0,002
9.	*О*-ксилол	17,584	17,585	0,001
10.	4-Этилтолуол	19,047	19,046	0,001
11.	3-Этилтолуол	19,141	19,139	0,002
12.	Стирол	20,324	20,322	0,002
13.	2-Этилтолуол	20,482	20,477	0,005
14.	П-диэтилбензол	22,195	22,186	0,009
15.	Бутилбензол	22,285	22,276	0,009

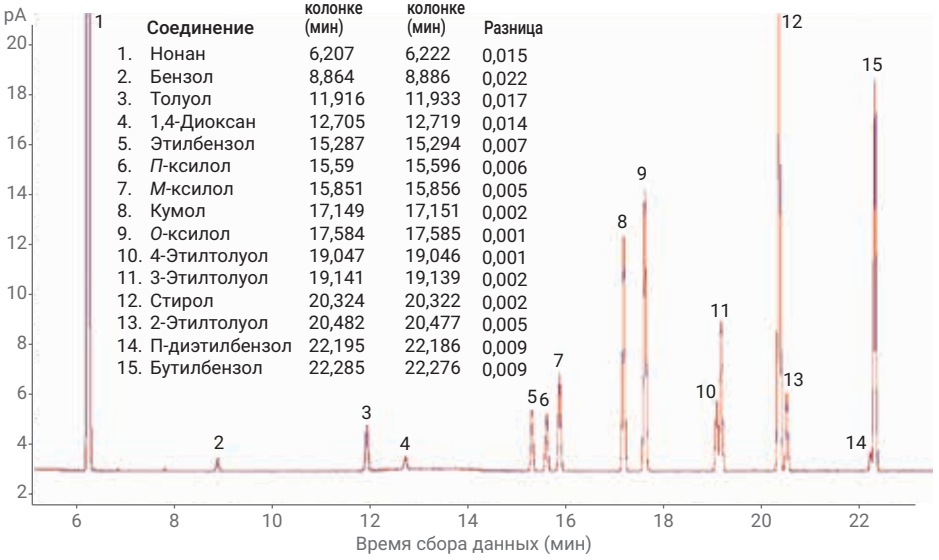


Рис. 5. Хроматограммы 15 соединений, определяемых в методике ASTM D7504, на передней и задней колонках с временами удерживания в относительной временной шкале

Определение чистоты бензола

На рис. 6 приведена хроматограмма анализа бензола по методике ASTM D7504 с использованием пика *о*-ксилола для пересчета времен удерживания в относительную шкалу. В табл. 3 приведены полученные концентрации бензола и примесей в массовых процентах. Содержание алифатических соединений рассчитывалось путем суммирования площадей всех пиков с 0-й по 8-ю минуты. Так как в методике используются относительные времена удерживания, этот же период применялся для учета содержания алифатических соединений при анализе толуола, этилбензола, *п*-ксилола и стирола. Полученная воспроизводимость (r) для основных компонентов превышает требования к воспроизводимости стандарта ASTM.

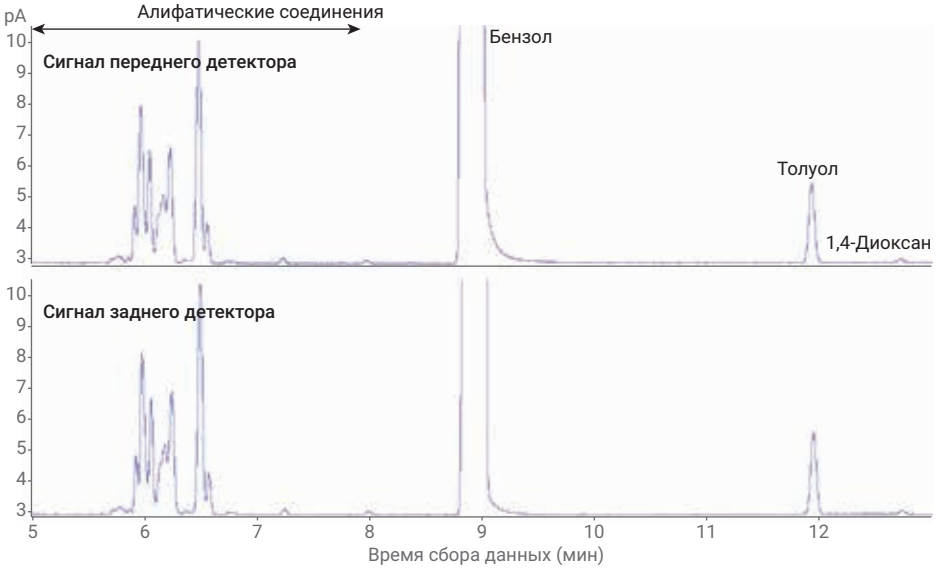


Рис. 6. Хроматограмма бензола в относительной временной шкале

Таблица 3. Чистота бензола и его примеси

	Результаты (% масс.)		Воспроизводимость (r)		
Соединение	**Передний канал**	**Задний канал**	**Полученное значение**	**Требование ASTM**	**Соотв.**
Алифатические соединения	0,0714	0,0717	0,0003	0,0026	Да
Бензол	99,9193	99,9189	0,0004	0,0085	Да
Толуол	0,0008	0,0008	0,0000	0,0036	Да
1,4-Диоксан	0,0012	0,0012	0,0000	Не определяется в методике ASTM	

Определение чистоты толуола

На рис. 7 приведена хроматограмма анализа толуола по методике ASTM D7504 с использованием пика о-ксилола для пересчета времен удерживания в относительную шкалу. В табл. 4 приведены полученные значения чистоты толуола и концентраций примесей в массовых процентах.

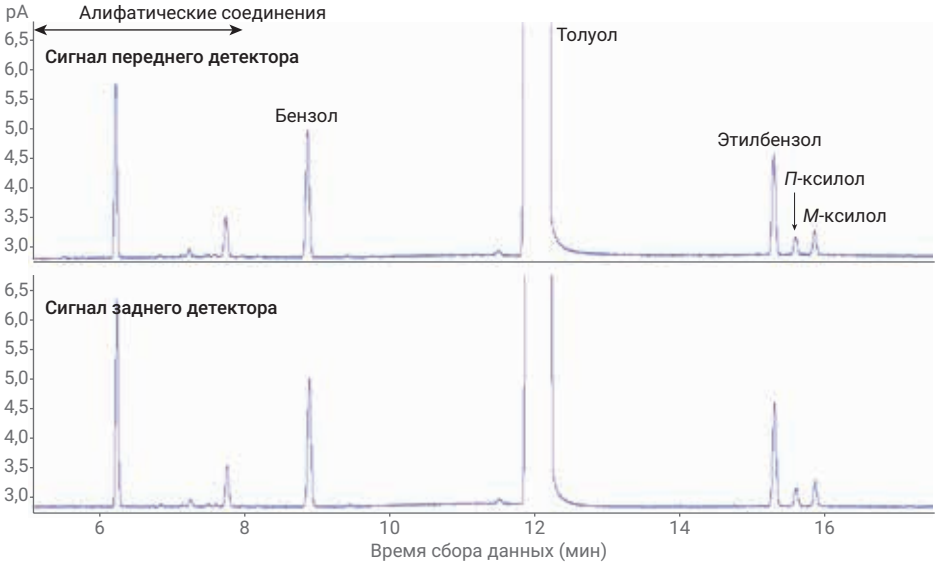


Рис. 7. Хроматограмма толуола в относительной временной шкале

Таблица 4. Чистота толуола и его примеси

	Результаты (% масс.)		Воспроизводимость (r)		
Соединение	**Передний канал**	**Задний канал**	**Полученное значение**	**Требование ASTM**	**Соотв.**
Алифатические соединения	0,0099	0,0111	0,0013	0,0032	Да
Бензол	0,0065	0,0064	0,0001	0,0008	Да
Толуол	99,9760	99,9748	0,0012	0,0068	Да
Этилбензол	0,0053	0,0053	0,0000	0,0014	Да
П-ксилол	0,0010	0,0010	0,0000	0,0018	Да
М-ксилол	0,0014	0,0014	0,0000	0,0020	Да

Определение чистоты этилбензола

На рис. 8 приведена хроматограмма анализа этилбензола по методике ASTM D7504 с использованием пика *о*-ксилола для пересчета времен удерживания в относительную шкалу. В табл. 5 приведены полученные значения чистоты этилбензола и концентраций примесей в массовых процентах.

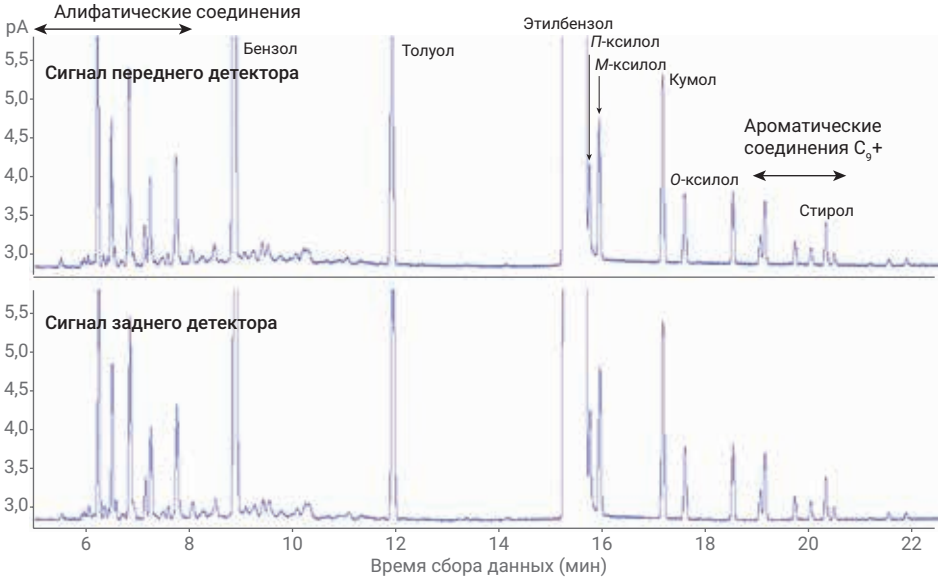


Рис. 8. Хроматограмма этилбензола в относительной временной шкале

Таблица 5. Чистота этилбензола и его примеси

	Результаты (% масс.)		Воспроизводимость (r)		
Соединение	**Передний канал**	**Задний канал**	**Полученное значение**	**Требование ASTM**	**Соотв.**
Алифатические соединения	0,0386	0,0379	0,0007	0,0047	Да
Бензол	0,0470	0,0464	0,0006	0,0069	Да
Толуол	0,0133	0,0129	0,0004	0,0015	Да
Этилбензол	99,8797	99,8804	0,0007	0,0146	Да
П-ксилол	0,0041	0,0042	0,0001	0,0086	Да
М-ксилол	0,0053	0,0054	0,0001	0,0004	Да
Кумол	0,0071	0,0072	0,0001	0,0003	Да
О-ксилол	0,0027	0,0027	0,0000	0,0007	Да
Стирол	0,0015	0,0018	0,0003	Не определяется в методике ASTM	
Ароматические соединения C_9+	0,0007	0,0010	0,0003	0,003	Да

Определение чистоты *п*-ксилола

На рис. 9 приведена хроматограмма анализа *п*-ксилола по методике ASTM D7504 с использованием пика *о*-ксилола для пересчета времен удерживания в относительную шкалу. В табл. 6 приведены полученные значения чистоты *п*-ксилола и концентраций примесей в массовых процентах.

Определение чистоты стирола

На рис. 10 приведена хроматограмма анализа стирола по методике ASTM D7504 с использованием пика *о*-ксилола для пересчета времен удерживания в относительную шкалу. В табл. 7 приведены полученные значения чистоты стирола и концентраций примесей в массовых процентах.

Как видно из таблиц 3–7, требования стандарта ASTM к воспроизводимости выполняются для всех соединений в каждом из растворителей.

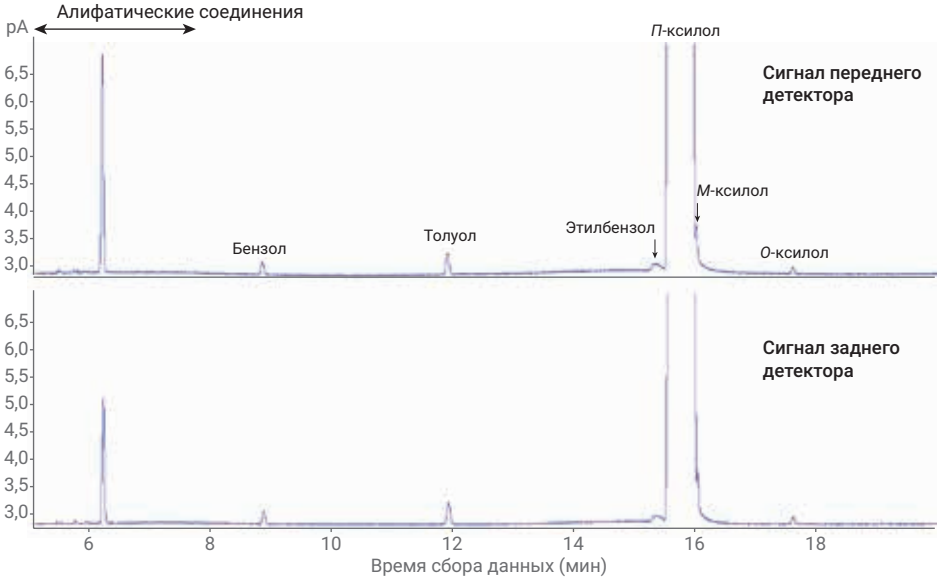


Рис. 9. Хроматограмма *п*-ксилола в относительной временной шкале

Таблица. 6. Чистота *п*-ксилола и его примеси

	Результаты (% масс.)		Воспроизводимость (r)		
Соединение	**Передний канал**	**Задний канал**	**Полученное значение**	**Требование ASTM**	**Соотв.**
Алифатические соединения	0,0150	0,0124	0,0026	0,0029	Да
Бензол	0,0008	0,0007	0,0001	0,0005	Да
Толуол	0,0014	0,0013	0,0001	0,0009	Да
Этилбензол	0,0008	0,0007	0,0001	0,0006	Да
П-ксилол	99,9787	99,9813	0,0026	0,0034	Да
М-ксилол	0,0028	0,0031	0,0003	0,0014	Да
О-ксилол	0,0004	0,0004	0,0000	0,0003	Да

Выводы

Исследование показало, что газовый хроматограф модели 8890 GC с колонкой HP-HeavyWax прекрасно справляется с задачей определения чистоты моноциклических ароматических растворителей по методике ASTM D7504 с высокой точностью. Показано, что данный хроматограф, оборудованный двумя идентичными каналами, позволяет в два раза увеличить пробопоток за счет одновременного анализа двух проб. Использование относительных времен удерживания позволяет легко сравнивать результаты, полученные на разных приборах и в разных лабораториях, и увеличивает постоянство результатов во времени. Использование относительных времен удерживания особенно полезно для данной методики при идентификации расположенных близко друг к другу изомерных пиков, например ароматических соединений C_8. Методика с использованием относительных времен удерживания отвечает требованиям к простому и быстрому, но в то же время эффективному анализу, который позволил бы увеличить производительность и надежность данных современных производственных лабораторий.

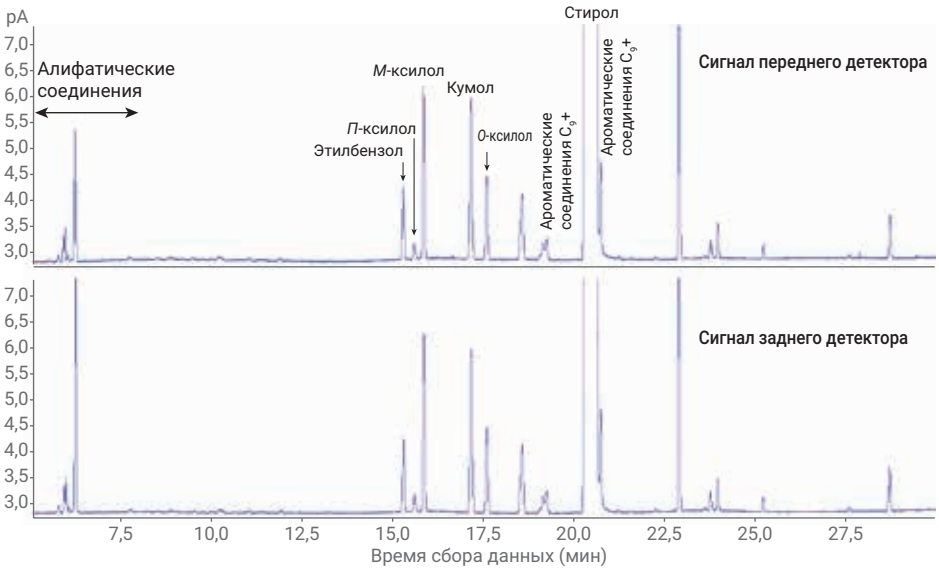


Рис. 10. Хроматограмма стирола в относительной временной шкале

Таблица 7. Чистота стирола и его примеси

	Результаты (% масс.)		Воспроизводимость (r)		
Соединение	Передний канал	Задний канал	Полученное значение	Требование ASTM	Соотв.
Алифатические соединения	0,0087	0,0111	0,0024	0,0044	Да
Этилбензол	0,0044	0,0043	0,0001	0,0005	Да
П-ксилол	0,0012	0,0012	0,0000	0,0018	Да
М-ксилол	0,0104	0,0104	0,0000	0,0009	Да
Кумол	0,0110	0,0110	0,0000	0,0003	Да
О-ксилол	0,0053	0,0053	0,0000	0,0005	Да
Стирол	99,9580	99,9556	0,0024	0,0059	Да
Ароматические соединения C_9+	0,0011	0,0010	0,0001	0,0027	Да

Литература

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, *Методические рекомендации Agilent Technologies 228-392*, номер публикации 5966-2469E, декабрь **1997** г.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *Методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 5988-3741EN, август **2001** г.

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2019

Напечатано в США 8 января 2019 г.
5994-0597RU

Agilent
Trusted Answers