

Optimierung der Produktivität und Zuverlässigkeit der Reinheitsanalyse von monozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gemäß ASTM D7504 auf dem Agilent 8890 GC-System

Autoren

Jie Pan, Lukas Wieder, and
James McCurry
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE

Zusammenfassung

Diese Application Note behandelt die Verwendung eines Agilent 8890 GC-Systems mit zwei Kanälen in einer Konfiguration mit zwei Agilent J&W DB-HeavyWAX-Säulen für die Analyse monozyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Übereinstimmung mit der ASTM D7504-Methode ¹. Der Probendurchsatz wurde mittels dualer Simultaninjektion verschiedener Proben auf jedem GC-Kanal um 100 % gesteigert. Es wurde Retention Time Locking (RTL) verwendet, um eine genaue Übereinstimmung der Retentionszeiten auf jedem Kanal für eine einfachere und zuverlässigere Peakerkennung und Kalibrierung zu erzielen. Das System liefert eine hervorragende Trennung der Verbindungen von Interesse und ermöglicht die Quantifizierung im Bereich von 0,0004 bis 99,9787 Gewichtsprozent. Die beobachtete Genauigkeit der Wiederholungsanalysen verschiedener aromatischer Lösemittel übertraf die ASTM-Anforderungen für die Reproduzierbarkeit.

Einführung

Monozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind wichtige Industriechemikalien zur Herstellung von Polymeren, Zusatzstoffen und Spezialchemikalien. Das ASTM-Komitee D16 gibt Spezifikationen für die Reinheit einer ganzen Reihe dieser chemischen Stoffe vor. Die ASTM D7405-Methode unterstützt diese Spezifikationen, indem zur Messung der chemischen Gesamtreinheit und der Konzentrationen an wichtigen Verunreinigungen die Gaschromatographie (GC) verwendet wird. Zur Vereinfachung der Technik bei gleichzeitiger Wahrung der Genauigkeit eliminiert die D7504-Methode die Probenvorbereitung und die Gerätekalibrierung durch Verwendung von ECN (Effective Carbon Number)-Signalen. Damit diese Technik effektiv ist, müssen Probenkomponenten mit einem Gewichtsanteil von 0,0001 bis > 99,9 % in ein und demselben Lauf nachgewiesen werden.

Diese Analysen werden häufig in Laboren für die Qualitätskontrolle bei der Herstellung durchgeführt, bei denen der Probendurchsatz genauso wichtig wie die Analysengenauigkeit ist. Beide Anforderungen können auf dem 8890 Gaschromatographen mit dualer Simultaninjektion und Retention Time Locking erfüllt werden. Eine Steigerung des Probendurchsatzes um 100 % kann durch die simultane Analyse von zwei Proben auf einem GC-System, das mit zwei identischen Kanälen konfiguriert ist, erreicht werden. Die Präzision wird durch Anwendung des Retention Time Locking bei dieser Methode verbessert, mit dem das GC-System nahezu identische Retentionszeiten für beide Kanäle erzielen kann. Dies vereinfacht den Vergleich von Ergebnissen und vermeidet gleichzeitig Fehler aufgrund einer falschen Identifizierung wesentlicher Verunreinigungen. Darüber hinaus

kann auf jedem Gerät, das mit dieser Methode läuft, Retention Time Locking angewendet werden, was den direkten Vergleich von Ergebnissen zwischen Laboren ermöglicht.

Ausstattung

Ein 8890 GC-System wurde mit zwei Split/Splitless-Einlässen und zwei Flammenionisationsdetektoren (FID) konfiguriert, um zwei identische Flusswege mit J&W DB-HeavyWAX-Säulen zu schaffen. Die Probenzuführung wurde mit zwei Agilent 7693A automatischen Flüssigprobengebern (ALS) durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Details dieser Konfiguration, einschließlich der Verbrauchsmaterialien. Zur Steuerung

aller Geräte sowie für die Datenakquisition und Datenanalyse wurde Agilent OpenLab ChemStation verwendet.

Chemikalien und Reagenzien

Die folgenden Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) erworben: Schwefelkohlenstoff (ACS-Reagens $\geq 99,9\%$), *n*-Nonan (wasserfrei $\geq 99\%$), Toluol, 1,4-Dioxan (wasserfrei $99,8\%$), Ethylbenzol (wasserfrei $99,8\%$), *p*-Xylol (HPLC-Qualität $99+\%$), *o*-Xylol (HPLC-Qualität 98%), Styrol (analytischer Standard), *m*-Xylol (wasserfrei $99+\%$), Cumen (99%), 2-Ethyltoluol (99%), 3-Ethyltoluol (99%), 1,4-Diethylbenzol (96%), Butylbenzol ($99+\%$) und 4-Ethyltoluol (purum $\geq 95,0\%$ GC).

Tabelle 1: 8890 GC-Konfiguration für die duale simultane Analyse nach ASTM D7504.

Vorderer Kanal	
Probengeber	7693A automatischer Flüssigprobengeber (ALS)
Einlass	Split/Splitless
Säule	J&W DB-HeavyWAX, 60 m \times 0,320 mm, 0,25 μ m (Best.-Nr. 123-7162)
Detektor	FID
Hinterer Kanal	
Probengeber	7693A automatischer Flüssigprobengeber (ALS)
Einlass	Split/Splitless
Säule	J&W DB-HeavyWAX, 60 m \times 0,320 mm, 0,25 μ m (Best.-Nr. 123-7162)
Detektor	FID
Verbrauchsmaterialien	
Einlass-Septa	Nicht haftendes Advanced Green (Best.-Nr. 5183-4759)
Einlass-Liner	Ultra-Inert, Split-Liner mit geringem Druckabfall und Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2295)
ALS-Spritzen	10- μ l-ALS-Spritze, 23s/42/Konus (Best.-Nr. G4513-80230)
Säulenferrullen	Kurze Graphitferrullen für 0,32-mm-Säulen, 10 Stück (Best.-Nr. 5080-8853)

GC-Betriebsbedingungen

Tabelle 2 zeigt die Betriebsbedingungen für diese Messungen. Die Sollwerte stimmen mit den in der ASTM D7504-Methode veröffentlichten Werten überein.

Tabelle 2: Betriebsbedingungen für ASTM D7504.

ALS und Einlässe	
Probenvolumen	0,6 µl
Trägergas	Helium, 1,2 ml/min konstanter Fluss
Modus	Split, Splitverhältnis 100:1
Temperatur	270 °C
Ofentemperatur	
Anfangstemperatur	60 °C
Anfangshaltezeit	10 Minuten
Anstiegsrate	5 °C/min
Endtemperatur	150 °C
Endhaltezeit	2 Minuten
Detektor	
Temperatur	300 °C
Luftstrom	400 ml/min
Wasserstofffluss	30 ml/min
Makeup-Gas-Fluss (N ₂)	25 ml/min

RTL-Kalibrierung

Es wurde eine RTL-Kalibrierungslösung in 2 ml Schwefelkohlenstoff durch Hinzufügen eines Tropfens von 15 Lösemitteln vorbereitet: *n*-Nonan, Benzol, Toluol, 1,4-Dioxan, Ethylbenzol, *p*-Xylol, *m*-Xylol, Cumen, *o*-Xylol, 4-Ethyltoluol, 3-Ethyltoluol, Styrol, 2-Ethyltoluol, *p*-Diethylbenzol (PDEB) und Butylbenzol. Dieser Standard wurde verwendet, um die RTL-Kalibrierung zu entwickeln und die Trennung der einzelnen Verbindungen zu bewerten.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt ein Chromatogramm der Schwefelkohlenstoff-Lösung, die die Gesamtheit der aromatischen Lösemittel und Verunreinigungen enthält. Für die meisten Verbindungen wurde Basislinienauflösung erreicht. Zwei Paare sind nur teilweise aufgelöst. Das erste Paar, 4-Ethyltoluol und 3-Ethyltoluol, ist auch nicht mit der ASTM-Methode (D7504 Verunreinigungen in Ethylbenzol) aufgelöst und wird mit 2-Ethyltoluol als Gesamt-Ethyltoluol angegeben. Ein zweites Paar, PDEB und 2-Butylbenzol, ist ebenfalls nur teilweise aufgelöst. Dies stellt kein Problem dar, da diese beiden Komponenten typischerweise nicht zusammen in demselben Material vorkommen.

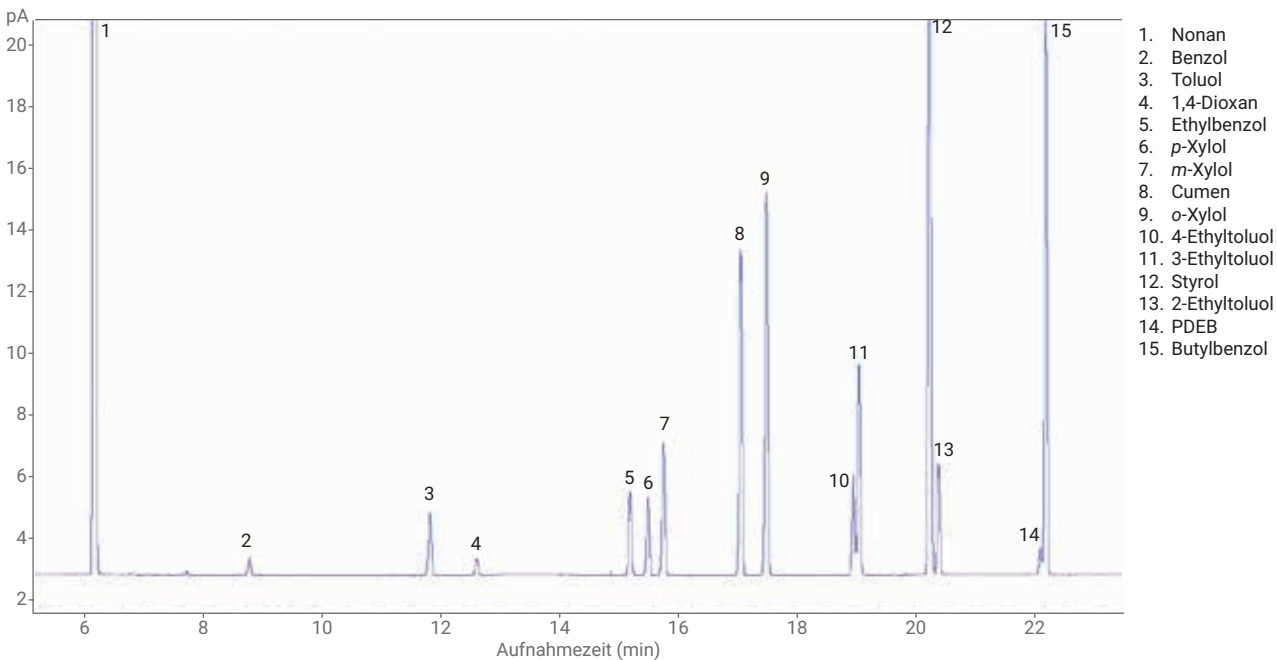


Abbildung 1: Chromatogramm der 15 Verbindungen, die mit der ASTM D7504-Methode analysiert wurden.

RTL

Die RTL-Kalibrierung wurde unter Verwendung von *o*-Xylol als Zielpeak durchgeführt. Abbildung 2 zeigt die fünf RTL-Kalibrierungsläufe unter Angabe der Retentionszeiten von *o*-Xylol, und Abbildung 3 zeigt die RTL-Kalibrierungstabelle. Diese Kalibrierungsläufe müssen nicht wiederholt werden, wenn diese Methode auf dem 8890 GC-System gesperrt werden soll. Gehen Sie wie folgt vor, um diese RTL-Kalibrierung zu verwenden:

- Erstellen Sie eine neue Methode mit den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen.
- Verwenden Sie die ChemStation RTL Software, um eine neue RTL-Kalibrierung durchzuführen.
- Geben Sie die Daten wie in Abbildung 3 ein.

Retention Time Locking Calibration

	Pressure	Ret Time
Run 1	9.44	19.619
Run 2	10.62	18.512
Run 3	11.8	17.585
Run 4	12.98	16.721
Run 5	14.16	15.973

Pressure Units:

Desired Ret Time:

Min relock pressure:

Max relock pressure:

Column:

Compound Name:

Abbildung 3: RTL-Kalibrierung mit *o*-Xylol als RTL-Zielpeak.

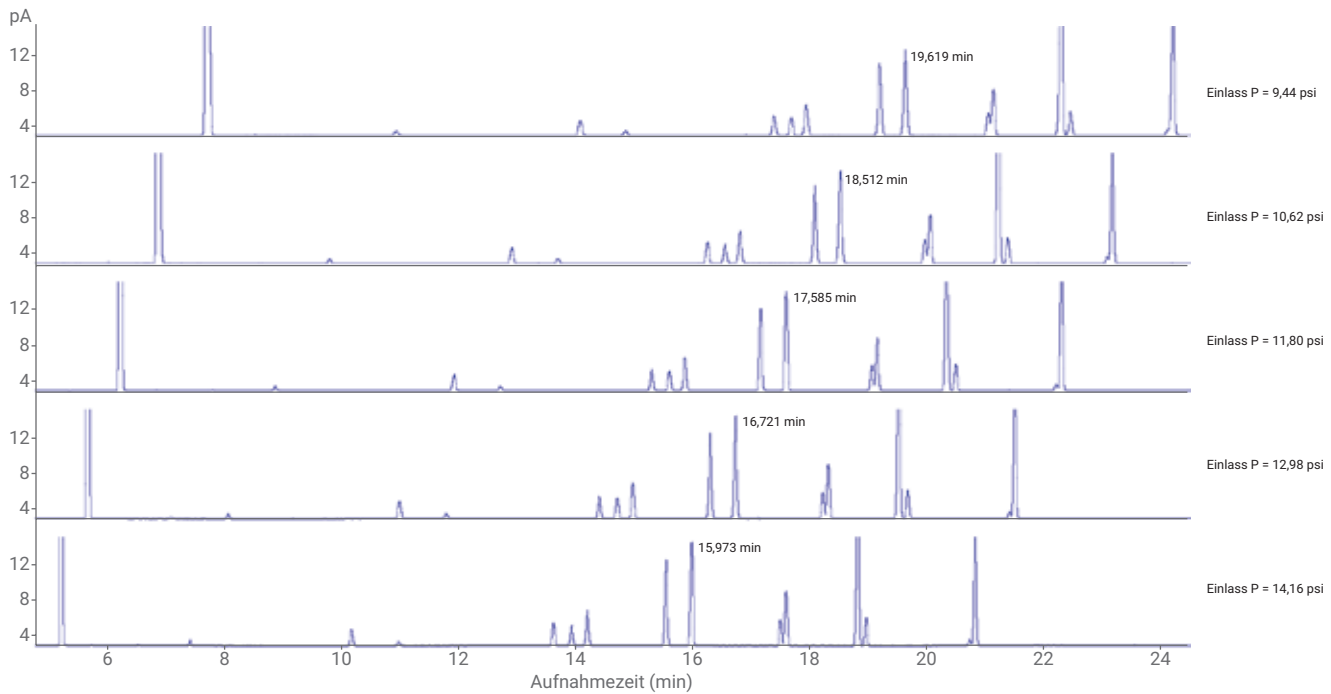


Abbildung 2: RTL-Kalibrierungsläufe mit *o*-Xylol als RTL-Zielpeak.

Das GC-System kann dann durch Analyse der Probe mit *o*-Xylol gesperrt und die Methode mit der RTL-Software erneut gesperrt werden. Die zugrundeliegende Theorie und Verwendung des Retention Time Locking sind in früheren Veröffentlichungen dargelegt^{2,3}.

Das Retention Time Locking des GC-Systems wurde mit einer Zielretentionszeit für *o*-Xylol von 17,585 Minuten durchgeführt. Abbildung 4 zeigt die Chromatogramme für die vordere und hintere Säule vor dem Sperren. Die Unterschiede bei der Retentionszeit zwischen den einzelnen Säulen überschritten für die meisten Verbindungen 0,1 Minuten. Abbildung 5 zeigt eine überlagerte Darstellung der Chromatogramme, nachdem die Säulen gesperrt wurden. Es wurde für jeden Kanal eine hervorragende Übereinstimmung der Retentionszeiten beobachtet, mit Unterschieden typischerweise unter 0,01 Minuten.

Es ist nicht immer notwendig, *o*-Xylol für die Durchführung des Retention Time Locking zu verwenden. Analytiker, die diese Methode für Proben anwenden möchten, die kein *o*-Xylol enthalten, können eine andere Verbindung als RTL-Zielpeak auswählen. Verbindungen, die nicht in der Nähe von Temperatur-Programmübergängen eluieren, können als RTL-Zielpeaks dienen.

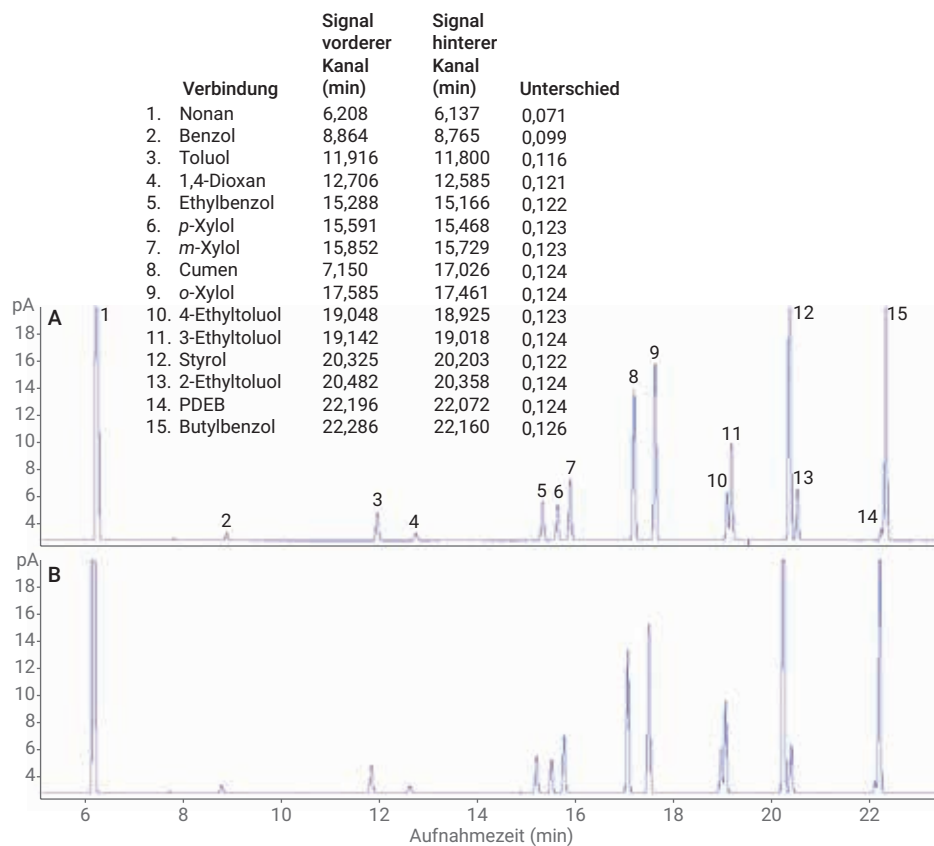


Abbildung 4: Chromatogramme der 15 Verbindungen, die mit der ASTM D7504-Methode, vorderer und hinterer Kanal, ohne Verwendung von Retention Time Locking analysiert wurden.

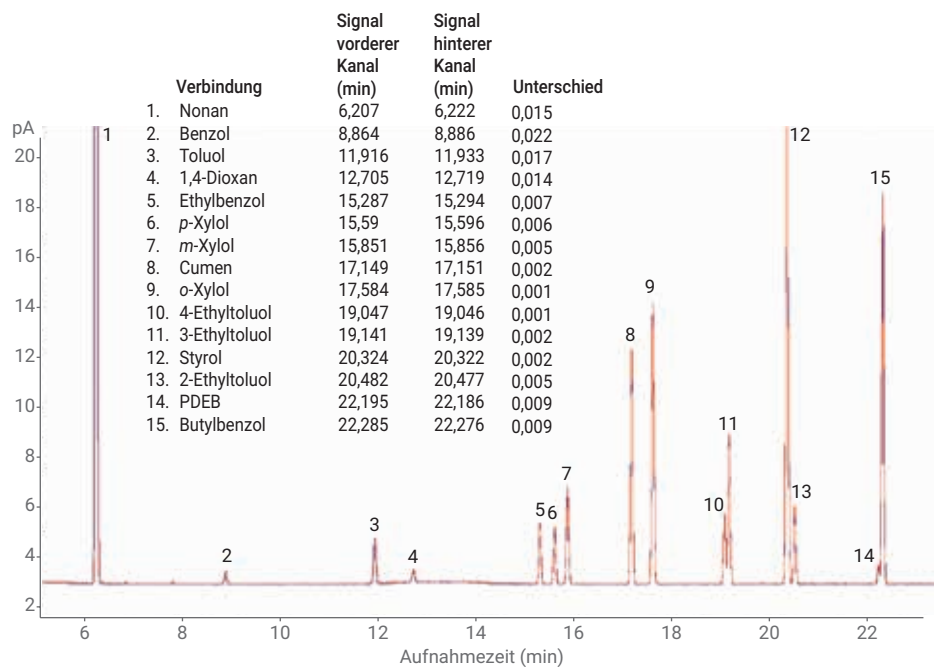


Abbildung 5: Überlagerte Darstellung der 15 Verbindungen, die mit der ASTM D7504-Methode, vorderer und hinterer Kanal, mit Verwendung von Retention Time Locking analysiert wurden.

Reinheitsanalyse von Benzol

Abbildung 6 zeigt das Chromatogramm von Benzol, das mit der ASTM D7504-Methode mit *o*-Xylol als RTL-Zielpeak analysiert wurde. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen die Gewichtsprozent von Benzol und seinen Verunreinigungen. Der Gehalt von Nicht-Aromaten wurde berechnet, indem alle Peaks von 0 bis 8 Minuten aufsummiert wurden. Da die Methode mit Retention Time Locking durchgeführt wurde, wurde dasselbe Fenster für die Summe der Peaks der Nicht-Aromaten auch für die Analyse von Toluol, Ethylbenzol, *p*-Xylol und Styrol verwendet. Die beobachtete Reproduzierbarkeit (*r*) der häufigsten Verbindungen erfüllte die ASTM-Standards für die Reproduzierbarkeit.

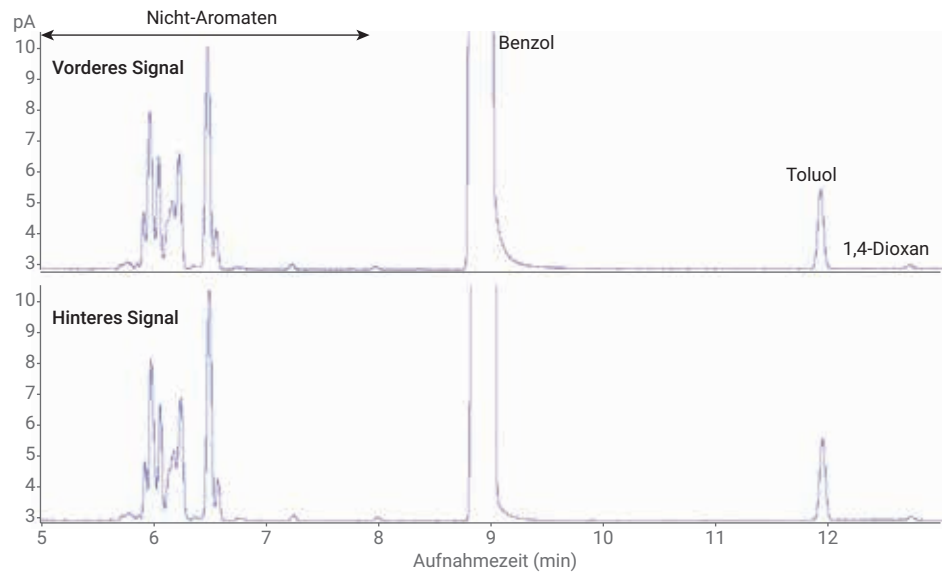


Abbildung 6: Benzol-Lösemittel mit RTL.

Tabelle 3: Benzolreinheit und Verunreinigungen.

Verbindung	Ergebnisse (Gew.%)		Reproduzierbarkeit (<i>r</i>)		Erfüllt
	Vorderer Kanal	Hintere Kanal	Beobachtet	ASTM-Spezifikation	
Nicht-Aromaten	0,0714	0,0717	0,0003	0,0026	ja
Benzol	99,9193	99,9189	0,0004	0,0085	ja
Toluol	0,0008	0,0008	0,0000	0,0036	ja
1,4-Dioxan	0,0012	0,0012	0,0000	Nicht von ASTM angegeben	

Reinheitsanalyse von Toluol

Abbildung 7 zeigt das Chromatogramm von Toluol, das mit der ASTM D7504-Methode mit *o*-Xylol als RTL-Zielpeak analysiert wurde. Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen die Reinheit von Toluol und die Zielverunreinigungen, berechnet in Gewichtsprozenten.

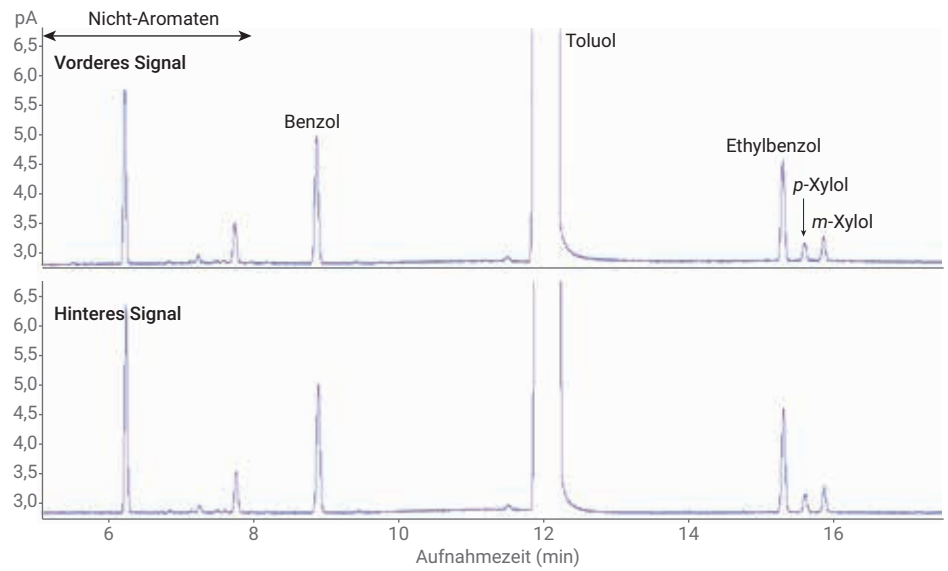


Abbildung 7: Toluol-Lösemittel mit RTL.

Tabelle 4: Toluolreinheit und Verunreinigungen.

Verbindung	Ergebnisse (Gew.%)		Reproduzierbarkeit (r)		Erfüllt
	Vorderer Kanal	Hinterer Kanal	Beobachtet	ASTM-Spezifikation	
Nicht-Aromaten	0,0099	0,0111	0,0013	0,0032	ja
Benzol	0,0065	0,0064	0,0001	0,0008	ja
Toluol	99,9760	99,9748	0,0012	0,0068	ja
Ethylbenzol	0,0053	0,0053	0,0000	0,0014	ja
<i>p</i> -Xylol	0,0010	0,0010	0,0000	0,0018	ja
<i>m</i> -Xylol	0,0014	0,0014	0,0000	0,0020	ja

Reinheitsanalyse von Ethylbenzol

Abbildung 8 zeigt das Chromatogramm von Ethylbenzol, das mit der ASTM D7504-Methode mit *o*-Xylol als RTL-Zielpeak analysiert wurde. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen die Reinheit von Ethylbenzol und seine Verunreinigungen in Gewichtsprozenten.

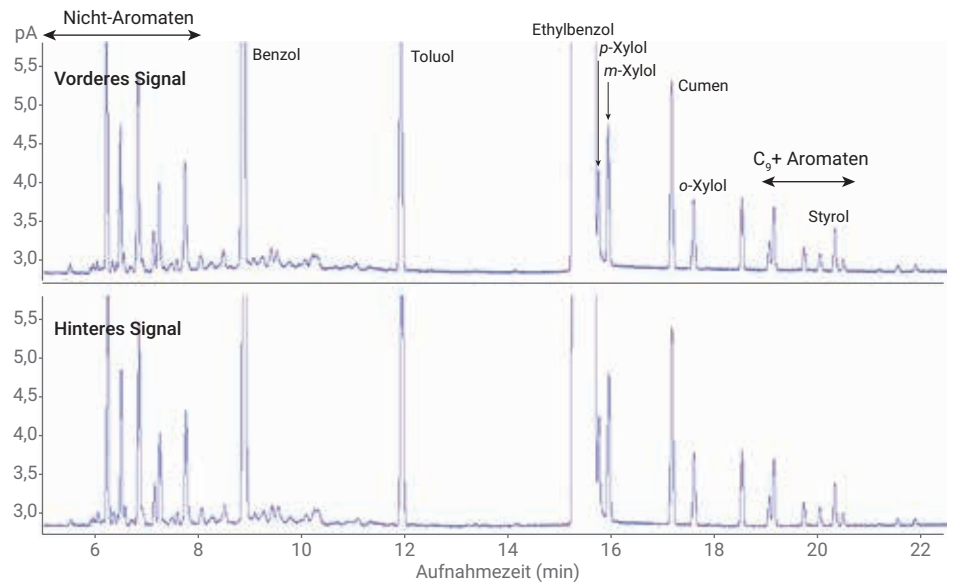


Abbildung 8. Ethylbenzol-Lösemittel mit RTL.

Tabelle 5: Ethylbenzolreinheit und Verunreinigungen.

Verbindung	Ergebnisse (Gew.%)		Reproduzierbarkeit (r)		Erfüllt
	Vorderer Kanal	Hinterer Kanal	Beobachtet	ASTM-Spezifikation	
Nicht-Aromaten	0,0386	0,0379	0,0007	0,0047	ja
Benzol	0,0470	0,0464	0,0006	0,0069	ja
Toluol	0,0133	0,0129	0,0004	0,0015	ja
Ethylbenzol	99,8797	99,8804	0,0007	0,0146	ja
<i>p</i> -Xylol	0,0041	0,0042	0,0001	0,0086	ja
<i>m</i> -Xylol	0,0053	0,0054	0,0001	0,0004	ja
Cumen	0,0071	0,0072	0,0001	0,0003	ja
<i>o</i> -Xylol	0,0027	0,0027	0,0000	0,0007	ja
Styrol	0,0015	0,0018	0,0003	Nicht von ASTM angegeben	
C ₉ + Aromaten	0,0007	0,0010	0,0003	0,003	ja

Reinheitsanalyse von *p*-Xylol

Abbildung 9 zeigt das Chromatogramm von *p*-Xylol, das mit der ASTM D7504-Methode mit *o*-Xylol als RTL-Zielpeak analysiert wurde. Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen die Reinheit von *p*-Xylol und seine Verunreinigungen in Gewichtsprozenten.

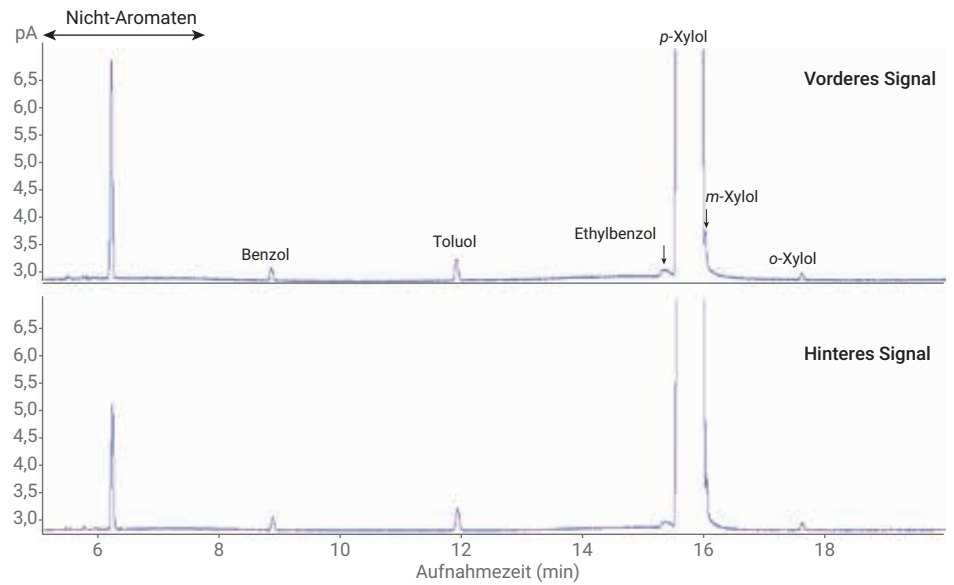


Abbildung 9: *p*-Xylol-Lösemittel mit RTL.

Tabelle 6: *p*-Xylolreinheit und Verunreinigungen.

Verbindung	Ergebnisse (Gew.%)		Reproduzierbarkeit (r)		Erfüllt
	Vorderer Kanal	Hinterer Kanal	Beobachtet	ASTM-Spezifikation	
Nicht-Aromaten	0,0150	0,0124	0,0026	0,0029	ja
Benzol	0,0008	0,0007	0,0001	0,0005	Ja
Toluol	0,0014	0,0013	0,0001	0,0009	Ja
Ethylbenzol	0,0008	0,0007	0,0001	0,0006	Ja
<i>p</i> -Xylol	99,9787	99,9813	0,0026	0,0034	Ja
<i>m</i> -Xylol	0,0028	0,0031	0,0003	0,0014	Ja
<i>o</i> -Xylol	0,0004	0,0004	0,0000	0,0003	Ja

Reinheitsanalyse von Styrol

Abbildung 10 zeigt das Chromatogramm von Styrol, das mit der ASTM D7504-Methode mit *o*-Xylol als RTL-Zielpeak analysiert wurde. Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen die Reinheit von Styrol und seine Verunreinigungen in Gewichtsprozenten.

Wie in den Tabellen 3 bis 7 ersichtlich, werden die ASTM-Standards für die Reproduzierbarkeit für alle Verbindungen in den einzelnen Lösemitteln erfüllt.

Schlussfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, dass die ASTM D7504-Methode für die Reinheitsanalyse von monozyklischen aromatischen Lösemitteln erfolgreich und mit einem hohen Genauigkeitsgrad auf dem 8890 GC-System in Kombination mit der HP-HeavyWax-Säule durchgeführt werden kann. Es wurde eine Steigerung des Probendurchsatzes um 100 % bei Verwendung eines 8890 GC-Systems in Konfiguration mit zwei identischen Kanälen, die eine simultane Analyse von zwei Proben ermöglichen, nachgewiesen. Zusammen mit der RTL-Technologie ermöglicht die Methode den Vergleich von Ergebnissen zwischen Geräten und verschiedenen Laboren und verbessert die Konsistenz der Ergebnisse im Zeitverlauf. Die Verwendung von Retention Time Locking bei dieser Methode ist besonders nützlich, wenn Isomere identifiziert werden, die nahe beieinander liegen, wie z. B. C₈-Aromaten. Die Methode mit Retention Time Locking wird der Anforderung einer schnellen, einfachen und zugleich effektiven Methode gerecht und steigert die Produktivität und Zuverlässigkeit in den Produktionslaboren von heute.

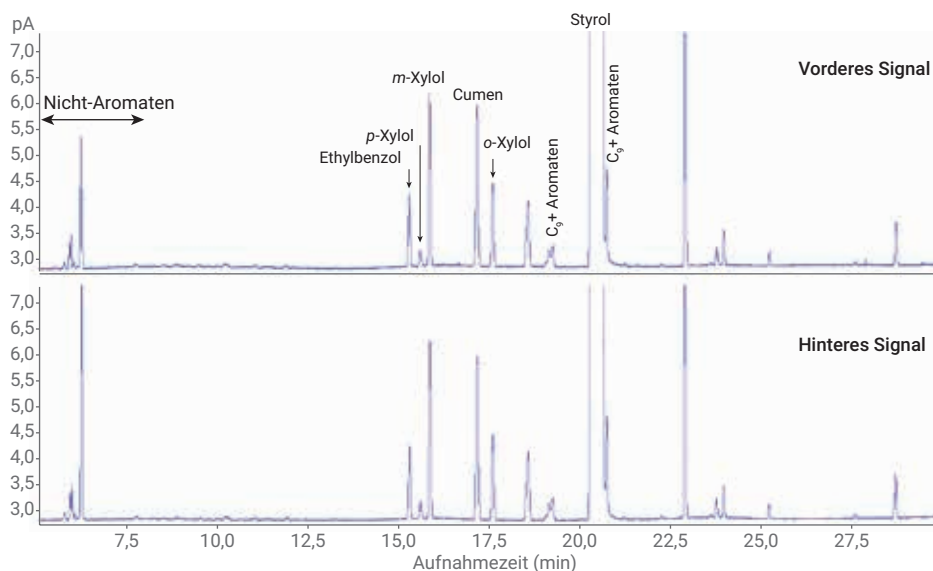


Abbildung 10: Styrol-Lösemittel mit RTL.

Tabelle 7: Styrolreinheit und Verunreinigungen.

Verbindung	Ergebnisse (Gew.%)		Reproduzierbarkeit (r)		Erfüllt
	Vorderer Kanal	Hinterer Kanal	Beobachtet	ASTM-Spezifikation	
Nicht-Aromaten	0,0087	0,0111	0,0024	0,0044	Ja
Ethylbenzol	0,0044	0,0043	0,0001	0,0005	Ja
<i>p</i> -Xylol	0,0012	0,0012	0,0000	0,0018	Ja
<i>m</i> -Xylol	0,0104	0,0104	0,0000	0,0009	Ja
Cumen	0,0110	0,0110	0,0000	0,0003	Ja
<i>o</i> -Xylol	0,0053	0,0053	0,0000	0,0005	Ja
Styrol	99,9580	99,9556	0,0024	0,0059	Ja
C ₉ + Aromaten	0,0011	0,0010	0,0001	0,0027	Ja

Literatur

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, *Agilent Technologies Application Note 228-392*, Veröffentlichungsnummer 5966-2469E, Dezember **1997**.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *Agilent Technologies Application Note*, Veröffentlichungsnummer 5988-3741EN, August **2001**.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 8. Januar 2019
5994-0597DEE