

Optimización de la productividad y fiabilidad del análisis de pureza de hidrocarburos aromáticos monocíclicos según ASTM D7504 en el sistema GC Agilent 8890

Autores

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

Resumen

Esta nota de aplicación destaca el uso de un sistema GC Agilent 8890 de doble canal configurado con dos columnas Agilent J&W DB-HeavyWAX para el análisis de hidrocarburos aromáticos monocíclicos de acuerdo con el método D75041 de la norma ASTM¹. El número de muestras analizadas se incrementó en un 100 % gracias a la doble inyección simultánea de diferentes muestras en cada canal de GC. Se utilizó la congelación de tiempos de retención (RTL) a fin de lograr un acuerdo preciso del tiempo de retención en cada canal, lo que facilitó e hizo más fiable la identificación y calibración de los picos. El sistema muestra una excelente separación entre los compuestos de interés y permite una cuantificación que oscila entre el 0,0004 y el 99,9787 % en peso. La precisión observada para el análisis de réplicas de varios disolventes aromáticos diferentes superó los requisitos de reproducibilidad de la ASTM.

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos monocíclicos son importantes productos químicos usados en la fabricación de polímeros, aditivos y química fina. El Comité D16 de la ASTM designa las especificaciones de pureza de muchos de estos productos químicos. El método D7405 de la ASTM da soporte a estas especificaciones mediante el uso de la cromatografía de gases para medir la pureza química global y las concentraciones de las principales impurezas. Con el fin de simplificar la técnica sin perder precisión, el método D7504 elimina la preparación de muestras y la calibración del instrumento mediante el uso de las respuestas de número de carbono efectivo (ECN). Para que esta técnica resulte eficaz, es necesario detectar en un único análisis los componentes de la muestra comprendidos entre el 0,0001 y el >99,9 % en peso.

Estos análisis se realizan a menudo en laboratorios de control de calidad de fabricación, donde el rendimiento de las muestras es tan importante como la precisión de los análisis. Ambos problemas pueden resolverse mediante la doble inyección simultánea y congelación de tiempos de retención en el cromatógrafo de gases 8890. Se puede lograr un incremento del 100 % en el procesamiento de las muestras si se analizan simultáneamente dos muestras en un único GC configurado con dos canales idénticos. La precisión se mejora al aplicar la RTL a este método, lo que permite que el GC produzca tiempos de retención casi idénticos entre los dos canales. Esto facilita la comparación de resultados y evita errores por identificación incorrecta de impurezas importantes. Además, cualquier instrumento que utilice este método puede bloquearse mediante el tiempo de retención, lo que permite la comparación directa de los resultados entre laboratorios.

Equipo

Se configuró un sistema GC 8890 con doble inyector split/splitless y doble detector de ionización de llama (FID) a fin de crear dos rutas de flujo idénticas con las columnas J&W DB-HeavyWAX. La introducción de la muestra se realizó mediante el uso de dos muestreadores automáticos de líquidos (ALS) Agilent 7693A. La Tabla 1 muestra los detalles de esta configuración, incluidos los consumibles. El software Agilent OpenLab ChemStation se utilizó para todo el control del instrumento, la adquisición de datos y el análisis de datos.

Productos químicos y reactivos

Se compraron a Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE.UU.) los siguientes productos químicos: disulfuro de carbono (reactivo ACS $\geq 99,9$ %), *n*-nonano (anhidro ≥ 99 %), tolueno, 1,4-dioxano (anhidro 99,8 %), etilbenceno (anhidro 99,8 %), *p*-xileno (calidad HPLC 99+ %), *o*-xileno (calidad HPLC 98 %), estireno (estándar analítico), *m*-xileno (anhidro 99+ %), cumeno (99 %), 2-etiltolueno (99 %), 3-etiltolueno (99 %), 1,4-dietilbenceno (96 %), butilbenceno (99+ %) y 4-etiltolueno (purum $\geq 95,0$ % GC).

Tabla 1. Configuración del GC 8890 para el doble análisis simultáneo con la norma ASTM D7504.

| Canal frontal | |
|----------------------|--|
| Muestreador | Inyector automático de líquidos (ALS) Serie 7693A |
| Inyector | Split/splitless |
| Columna | J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0,320 mm, 0,25 μ m (ref. 123-7162) |
| Detector | FID |
| Canal trasero | |
| Muestreador | Inyector automático de líquidos (ALS) Serie 7693A |
| Inyector | Split/splitless |
| Columna | J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0,320 mm, 0,25 μ m (ref. 123-7162) |
| Detector | FID |
| Consumibles | |
| Séptum para inyector | Advanced Green antiadherente (ref. 5183-4759) |
| Liner de inyección | Liner ultrainerte, con baja caída de presión split y lana de vidrio (ref. 5190-2295) |
| Jeringas ALS | Jeringa ALS de 10 μ l, 23s/42/cono (ref. G4513-80230) |
| Férrulas de columna | Grafito corto para columnas de 0,32 mm, 10/paq. (ref. 5080-8853) |

Condiciones de funcionamiento de GC

La Tabla 2 muestra las condiciones de funcionamiento de estas medidas. Estos valores programados son los mismos que los publicados en el método D7504 de ASTM.

Tabla 2. Condiciones de funcionamiento de la norma ASTM D7504.

| ALS e inyectores | |
|----------------------------------|---|
| Tamaño de muestra | 0,6 µl |
| Gas portador | Helio, a un flujo constante de 1,2 ml/min |
| Modo | Split, relación de split de 100:1 |
| Temperatura | 270 °C |
| Temperatura del horno | |
| Temperatura inicial | 60 °C |
| Tiempo de permanencia inicial | 10 minutos |
| Velocidad de rampa | 5 °C/min |
| Temperatura final | 150 °C |
| Tiempo de permanencia final | 2 minutos |
| Detector | |
| Temperatura | 300 °C |
| Flujo de aire | 400 ml/min |
| Flujo de hidrógeno | 30 ml/min |
| Flujo auxiliar (N ₂) | 25 ml/min |

Calibración de la RTL

Se preparó una solución de calibración de RTL en 2 ml de disulfuro de carbono añadiendo una gota de 15 disolventes: *n*-nonano, benceno, tolueno, 1,4-dioxano, etilbenceno, *p*-xileno, *m*-xileno, cumeno, *o*-xileno, 4-etiltolueno, 3-etiltolueno, estireno, 2-etiltolueno, *p*-dietilbenceno (PDEB), y butilbenceno. Este patrón se utilizó para desarrollar la calibración de RTL y para evaluar la separación de cada compuesto.

Resultados y comentarios

La Figura 1 muestra un cromatograma de la solución de disulfuro de carbono que contiene un agregado de disolventes aromáticos e impurezas. Para la mayoría de los compuestos, se logró la resolución a línea base. Dos parejas solo se han podido resolver parcialmente. La primera pareja, 4-etiltolueno y 3-etiltolueno, tampoco se han resuelto con el método ASTM (D7504 Impurezas en etilbenceno) y, con el 2-etiltolueno, se han notificado como etiltolueno total. Una segunda pareja, PDEB y 2-butilbenceno, también se ha podido resolver solo parcialmente. Esto no presenta ningún problema, ya que estos dos componentes no suelen encontrarse juntos en el mismo material.

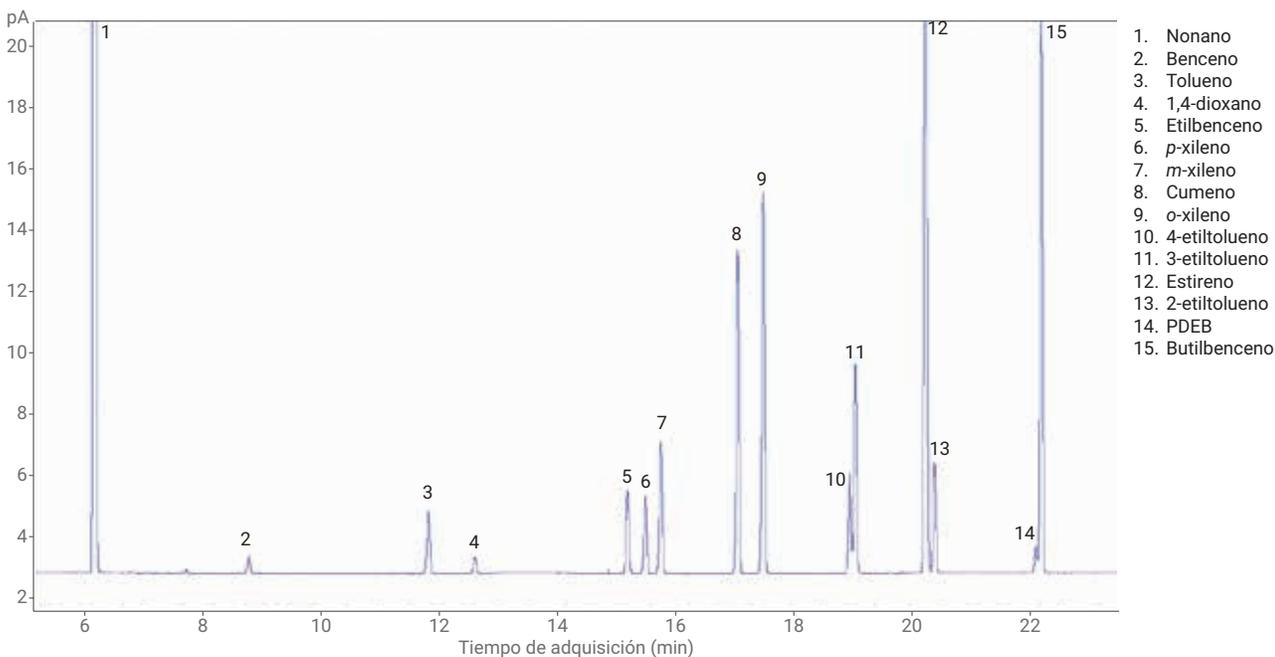


Figura 1. Cromatograma de los 15 compuestos analizados por el método D7504 de la ASTM.

RTL

La calibración de RTL se realizó mediante el uso de o-xileno como pico diana. La Figura 2 muestra los cinco ensayos de calibración de RTL con los tiempos de retención de o-xileno indicados y la Figura 3 muestra la tabla de calibración de RTL. Estos procesos de calibración no necesitan que nadie los repita si desea bloquear este método en los sistemas 8890. Para utilizar esta calibración RTL:

- Cree un nuevo método con las condiciones descritas en la Tabla 1.
- Utilice el software ChemStation RTL para generar una nueva calibración de RTL.
- Introduzca los datos que se muestran en la Figura 3.

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:

Figura 3. La calibración de RTL funciona mediante el uso de o-xileno como pico RTL diana.

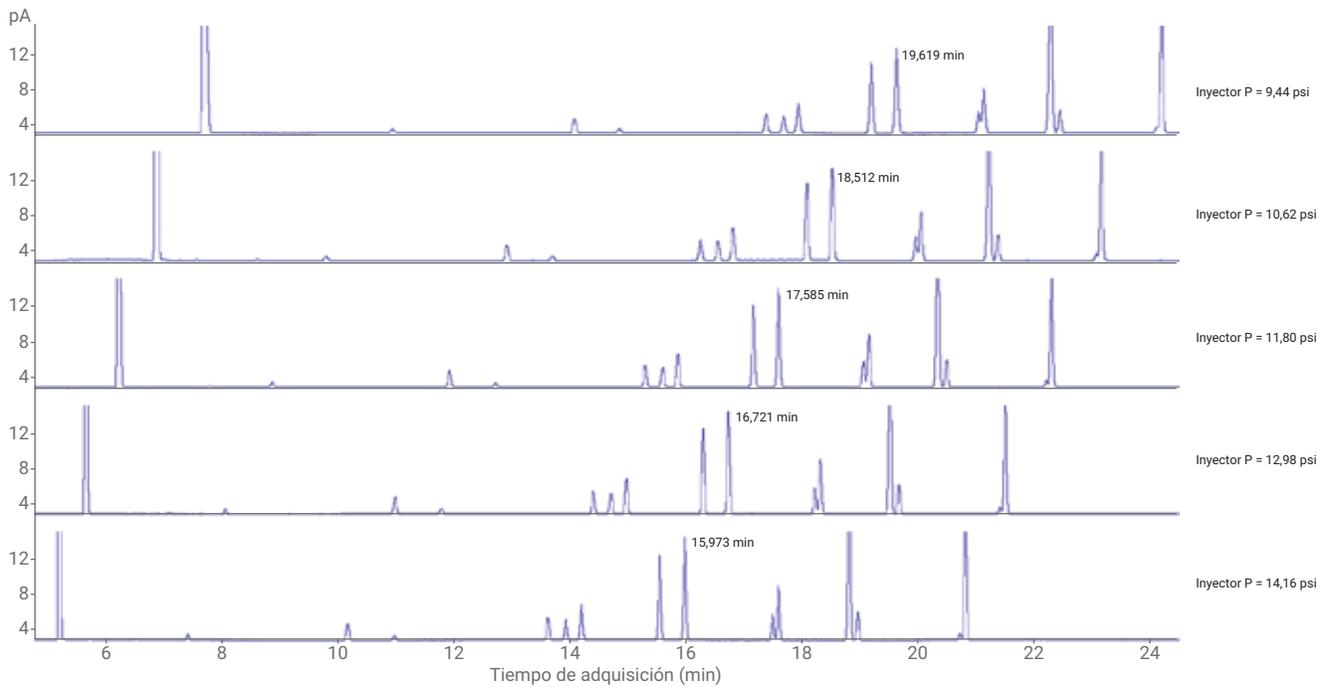


Figura 2. La calibración de RTL funciona mediante el uso de o-xileno como pico RTL diana.

El GC puede bloquearse al ejecutar la muestra que contiene *o*-xileno y utilizar el software RTL para volver a bloquear el método. La teoría general y el uso de RTL se detallan en publicaciones anteriores^{2,3}.

El tiempo de retención del GC se bloqueó utilizando un tiempo de retención diana de *o*-xileno de 17,585 minutos. La Figura 4 muestra los cromatogramas de las columnas delantera y trasera antes del bloqueo. Las diferencias de tiempo de retención para la mayoría de los compuestos superaron los 0,1 minutos entre las dos columnas. La Figura 5 muestra una superposición de los cromatogramas después de bloquear las columnas. Se observó una excelente coincidencia en el tiempo de retención para cada canal, cuyas diferencias son normalmente inferiores a 0,01 minutos.

No siempre es necesario usar *o*-xileno para realizar la RTL. Los analistas que deseen utilizar este método para las muestras sin contenido de *o*-xileno pueden seleccionar un compuesto diferente como pico diana de RTL. Los compuestos que no eluyen cerca de las transiciones del programa de temperatura pueden servir como picos diana de RTL.

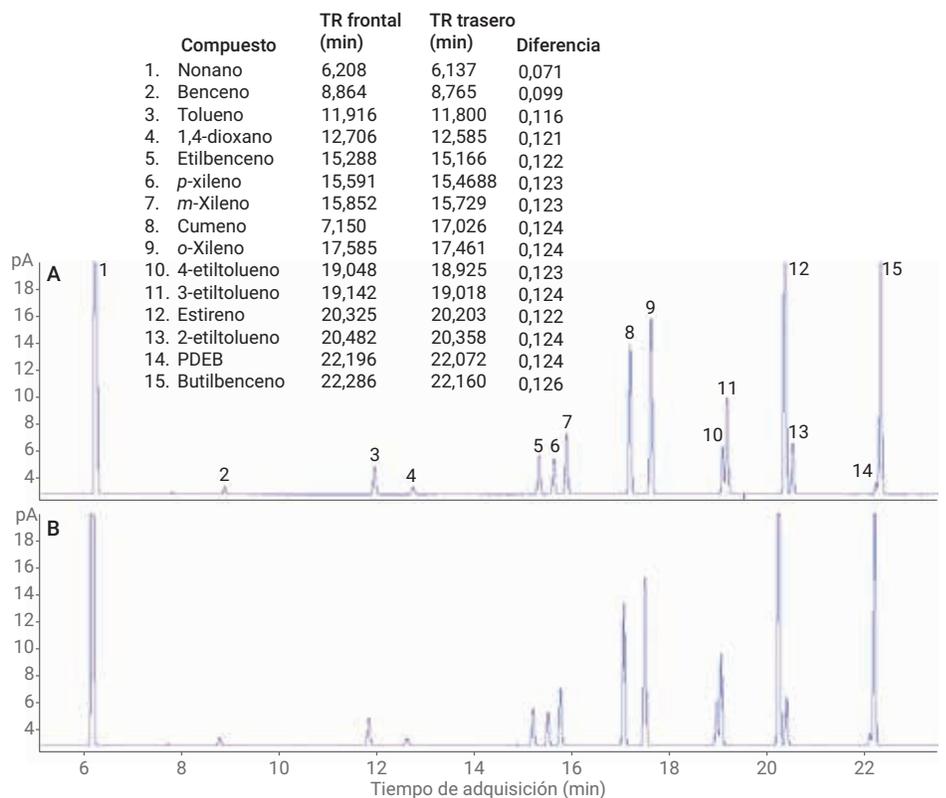


Figura 4. Sin usar la RTL, cromatogramas de 15 compuestos analizados por el método D7504 de la ASTM, frontal y trasero.

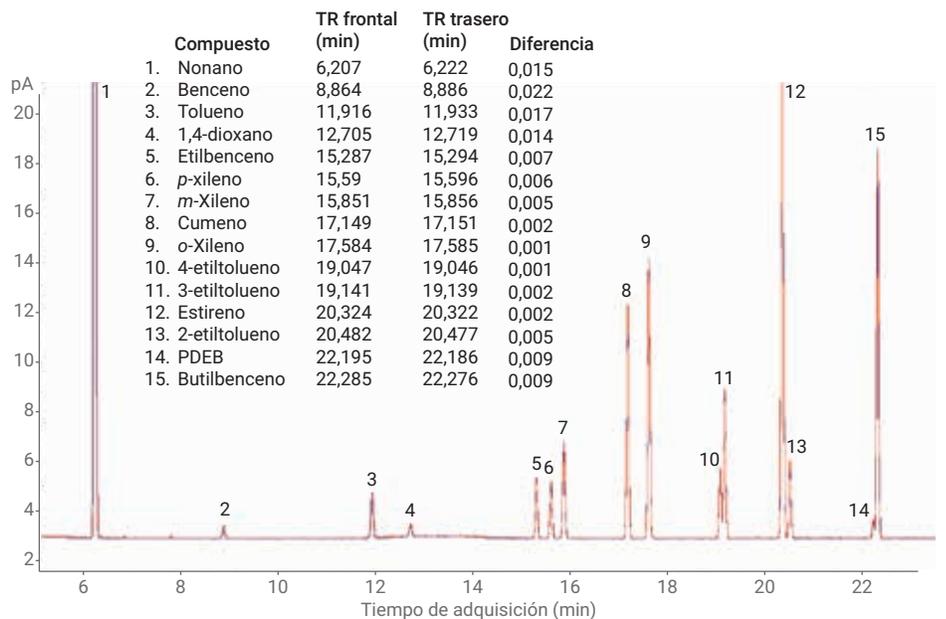


Figura 5. Con la RTL, superposición de 15 compuestos analizados por el método D7504 de la ASTM, frontal y trasero.

Análisis de pureza del benceno

La Figura 6 muestra el cromatograma del benceno analizado con el método D7504 de la ASTM que utiliza el *o*-xileno como pico diana de RTL. Los resultados de la Tabla 3 muestran el porcentaje en peso de benceno y sus impurezas. El contenido de no aromáticos se calculó mediante la suma de todos los picos de 0 a 8 minutos. Dado que el método tenía un tiempo de retención bloqueado, se utilizó la misma ventana de suma de picos no aromáticos para el análisis de tolueno, etilbenceno, *p*-xileno y estireno. La repetibilidad observada (*r*) de los compuestos más destacados superó las normas de reproducibilidad de la ASTM.

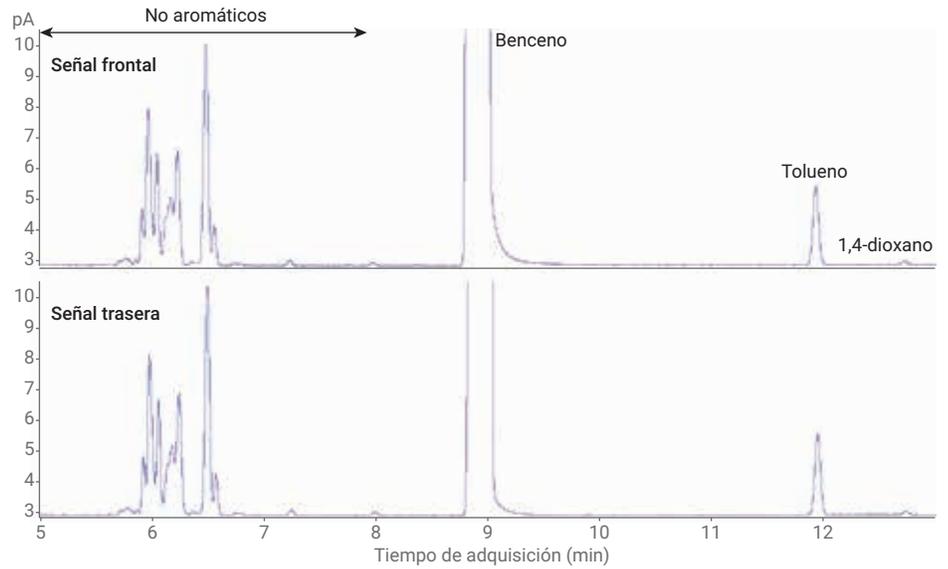


Figura 6. Disolvente de benceno con RTL.

Tabla 3. Pureza e impurezas del benceno.

| Compuesto | Resultados (% en peso) | | Reproducibilidad (<i>r</i>) | | Supera |
|---------------|------------------------|---------------|-------------------------------|--------------------------|--------|
| | Canal frontal | Canal trasero | Observación | Especificación de ASTM | |
| No aromáticos | 0,0714 | 0,0717 | 0,0003 | 0,0026 | sí |
| Benceno | 99,9193 | 99,9189 | 0,0004 | 0,0085 | sí |
| Tolueno | 0,0008 | 0,0008 | 0,0000 | 0,0036 | sí |
| 1,4-dioxano | 0,0012 | 0,0012 | 0,0000 | No informado por la ASTM | |

Análisis de pureza del tolueno

La Figura 7 muestra el cromatograma del tolueno analizado con el método D7504 de la ASTM que utiliza el *o*-xileno como pico diana de RTL. Los resultados de la Tabla 4 muestran la pureza del tolueno y las impurezas diana calculadas en porcentaje en peso.

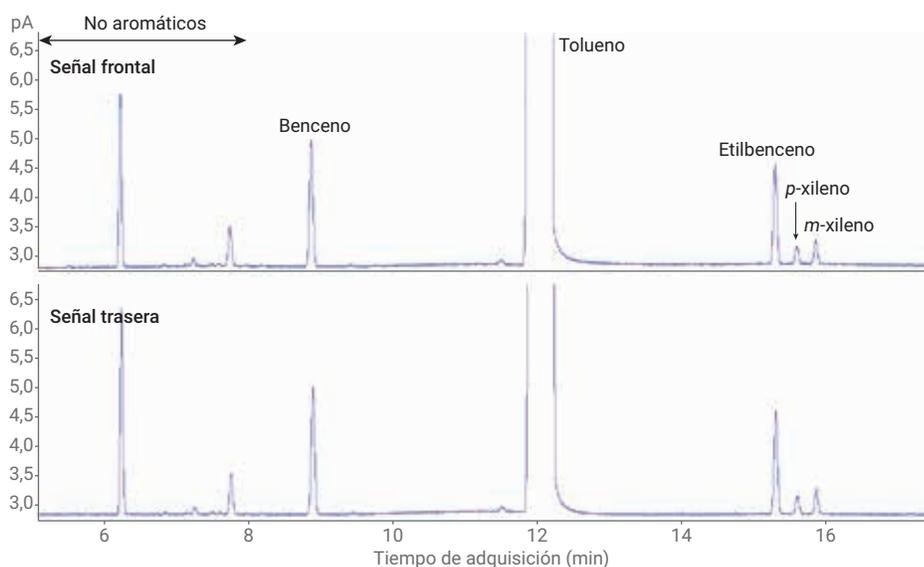


Figura 7. Disolvente de tolueno con RTL.

Tabla 4. Pureza e impurezas del tolueno.

| Compuesto | Resultados (% en peso) | | Reproducibilidad (r) | | Supera |
|------------------|------------------------|---------------|----------------------|------------------------|--------|
| | Canal frontal | Canal trasero | Observación | Especificación de ASTM | |
| No aromáticos | 0,0099 | 0,0111 | 0,0013 | 0,0032 | sí |
| Benceno | 0,0065 | 0,0064 | 0,0001 | 0,0008 | sí |
| Tolueno | 99,9760 | 99,9748 | 0,0012 | 0,0068 | sí |
| Etilbenceno | 0,0053 | 0,0053 | 0,0000 | 0,0014 | sí |
| <i>p</i> -xileno | 0,0010 | 0,0010 | 0,0000 | 0,0018 | sí |
| <i>m</i> -xileno | 0,0014 | 0,0014 | 0,0000 | 0,0020 | sí |

Análisis de pureza del etilbenceno

La Figura 8 muestra el cromatograma del etilbenceno analizado con el método D7504 de la ASTM que utiliza el *o*-xileno como pico diana de RTL. Los resultados de la Tabla 5 muestran la pureza del etilbenceno y sus impurezas en porcentaje de peso.

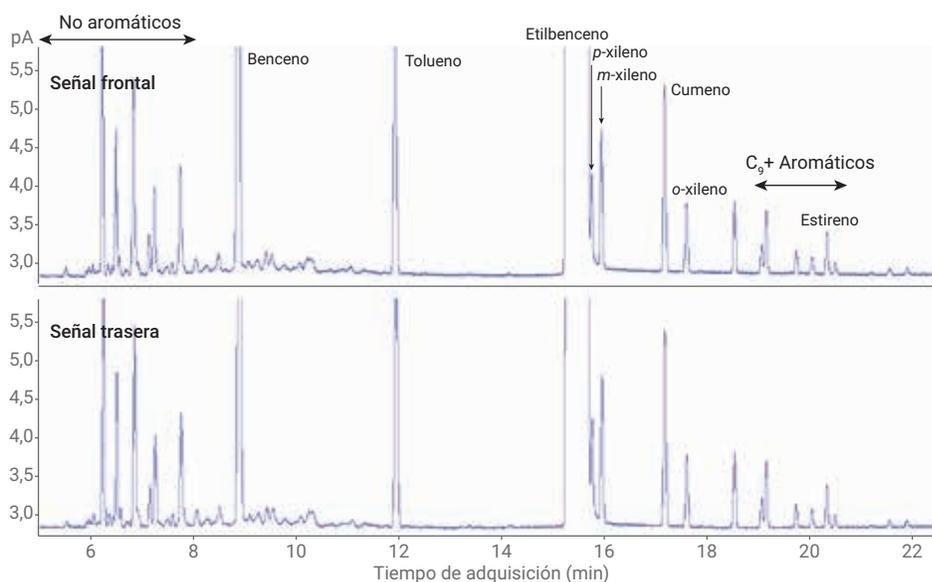


Figura 8. Disolvente de etilbenceno con RTL.

Tabla 5. Pureza e impurezas del etilbenceno.

| Compuesto | Resultados (% en peso) | | Reproducibilidad (r) | | Supera |
|-----------------------------|------------------------|---------------|----------------------|--------------------------|--------|
| | Canal frontal | Canal trasero | Observación | Especificación de ASTM | |
| No aromáticos | 0,0386 | 0,0379 | 0,0007 | 0,0047 | sí |
| Benceno | 0,0470 | 0,0464 | 0,0006 | 0,0069 | sí |
| Tolueno | 0,0133 | 0,0129 | 0,0004 | 0,0015 | sí |
| Etilbenceno | 99,8797 | 99,8804 | 0,0007 | 0,0146 | sí |
| <i>p</i> -xileno | 0,0041 | 0,0042 | 0,0001 | 0,0086 | sí |
| <i>m</i> -xileno | 0,0053 | 0,0054 | 0,0001 | 0,0004 | sí |
| Cumeno | 0,0071 | 0,0072 | 0,0001 | 0,0003 | sí |
| <i>o</i> -xileno | 0,0027 | 0,0027 | 0,0000 | 0,0007 | sí |
| Estireno | 0,0015 | 0,0018 | 0,0003 | No informado por la ASTM | |
| C ₉ + Aromáticos | 0,0007 | 0,0010 | 0,0003 | 0,003 | sí |

Análisis de pureza del *p*-Xileno

La Figura 9 muestra el cromatograma del *p*-xileno analizado con el método D7504 de la ASTM que utiliza el *o*-xileno como pico diana de RTL. Los resultados de la Tabla 6 muestran la pureza del *p*-xileno y sus impurezas en porcentaje de peso.

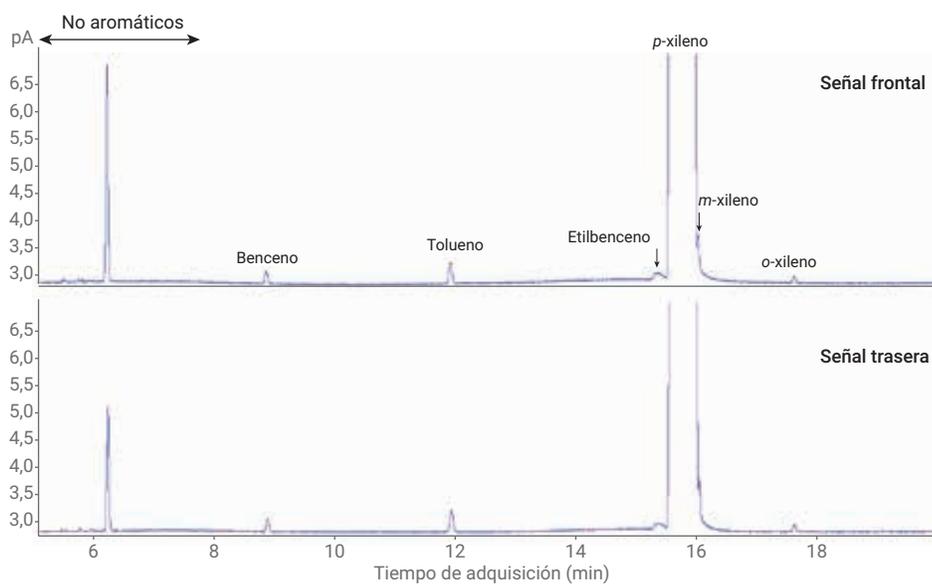


Figura 9. Disolvente de *p*-Xileno con R.

Tabla 6. Pureza e impurezas del *p*-Xileno.

| Compuesto | Resultados (% en peso) | | Reproducibilidad (r) | | Supera |
|------------------|------------------------|---------------|----------------------|------------------------|--------|
| | Canal frontal | Canal trasero | Observación | Especificación de ASTM | |
| No aromáticos | 0,0150 | 0,0124 | 0,0026 | 0,0029 | Sí |
| Benceno | 0,0008 | 0,0007 | 0,0001 | 0,0005 | Sí |
| Tolueno | 0,0014 | 0,0013 | 0,0001 | 0,0009 | Sí |
| Etilbenceno | 0,0008 | 0,0007 | 0,0001 | 0,0006 | Sí |
| <i>p</i> -xileno | 99,9787 | 99,9813 | 0,0026 | 0,0034 | Sí |
| <i>m</i> -xileno | 0,0028 | 0,0031 | 0,0003 | 0,0014 | Sí |
| <i>o</i> -xileno | 0,0004 | 0,0004 | 0,0000 | 0,0003 | Sí |

Análisis de pureza del estireno

La Figura 10 muestra el cromatograma del estireno analizado con el método D7504 de la ASTM que utiliza el *o*-xileno como pico diana de RTL. Los resultados de la Tabla 7 muestran la pureza del estireno y sus impurezas en porcentaje de peso.

Como se muestra en las Tablas 3-7, se cumplen las normas de reproducibilidad de la ASTM para todos los compuestos de cada disolvente.

Conclusiones

El GC 8890 combinado con la columna HP-HeavyWax ha demostrado que cumple con los requisitos de la norma ASTM D7504 para la determinación de la pureza monocíclica de los disolventes aromáticos con un alto grado de precisión. Se demostró un incremento del 100 % en el procesamiento de las muestras con un GC 8890 configurado con dos canales idénticos, lo que permite el análisis simultáneo de dos muestras. Al añadir la tecnología RTL al método, se pueden comparar fácilmente los resultados entre los instrumentos y los diferentes laboratorios, y se mejora la uniformidad de los resultados a lo largo del tiempo. Los tiempos de retención bloqueados son especialmente útiles para este método cuando se identifican isómeros de elución estrecha como los aromáticos C_8 . Este método de tiempo de retención bloqueado satisface la necesidad de un método rápido y simple pero efectivo, que mejore la productividad y la fiabilidad en los laboratorios de producción actuales.

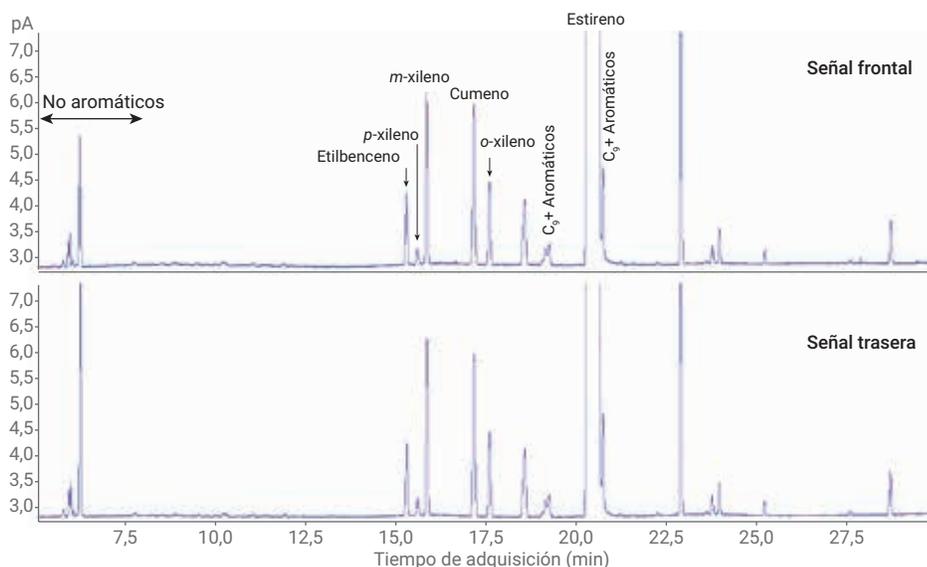


Figura 10. Disolvente de estireno con RTL.

Tabla 7. Pureza e impurezas del estireno.

| Compuesto | Resultados (% en peso) | | Reproducibilidad (r) | | Supera |
|-------------------|------------------------|---------------|----------------------|------------------------|--------|
| | Canal frontal | Canal trasero | Observación | Especificación de ASTM | |
| No aromáticos | 0,0087 | 0,0111 | 0,0024 | 0,0044 | Sí |
| Etilbenceno | 0,0044 | 0,0043 | 0,0001 | 0,0005 | Sí |
| <i>p</i> -xileno | 0,0012 | 0,0012 | 0,0000 | 0,0018 | Sí |
| <i>m</i> -xileno | 0,0104 | 0,0104 | 0,0000 | 0,0009 | Sí |
| Cumeno | 0,0110 | 0,0110 | 0,0000 | 0,0003 | Sí |
| <i>o</i> -xileno | 0,0053 | 0,0053 | 0,0000 | 0,0005 | Sí |
| Estireno | 99,9580 | 99,9556 | 0,0024 | 0,0059 | Sí |
| C_9+ Aromáticos | 0,0011 | 0,0010 | 0,0001 | 0,0027 | Sí |

Referencias

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 Nota de aplicación 228-392*, número de publicación 5966-2469E, diciembre de **1997**.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *Agilent Technologies Nota de aplicación*, número de publicación 5988-3741ES, agosto de **2001**.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 8 de enero de 2019
5994-0597ES