

Optimisation de la productivité et de la fiabilité de l'analyse de pureté des hydrocarbures aromatiques monocycliques, effectuée selon la méthode ASTM D7504 avec le GC Agilent 8890

Auteurs

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

Résumé

Cette note d'application décrit l'utilisation d'un GC Agilent 8890 à deux canaux, configuré avec deux colonnes Agilent J&W DB-HeavyWAX pour analyser des hydrocarbures aromatiques monocycliques conformément à la méthode ASTM D7504¹. La cadence d'analyse a été augmentée de 100 % à l'aide d'injections simultanées de différents échantillons sur chaque canal du GC. Le calage des temps de rétention (RTL) a été utilisé pour obtenir une correspondance précise des temps de rétention sur chaque canal, rendant plus simples et plus fiables l'étalonnage et l'identification des pics. Le système permet une excellente séparation des composés d'intérêt et une quantification allant de 0,0004 à 99,9787 % en poids. La précision observée pour l'analyse répétée de plusieurs solvants aromatiques différents a dépassé les exigences de reproductibilité de la méthode ASTM.

Introduction

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques sont des produits chimiques de base utilisés dans la fabrication des polymères, des additifs et des produits chimiques de spécialité. Le comité D16 de l'ASTM établit les spécifications de pureté pour bon nombre de ces produits chimiques. La méthode ASTM D7405 permet de contrôler ces spécifications à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour mesurer la pureté chimique globale et la teneur des principales impuretés. Afin de simplifier la technique tout en préservant la précision, la méthode D7504 élimine les étapes de préparation des échantillons et d'étalonnage de l'instrument en utilisant les réponses en termes de nombre de carbones effectifs (Effective Carbon Number, ECN). Pour que cette technique soit efficace, les composants de l'échantillon de 0,0001 à plus de 99,9 % massique doivent être détectés en une seule analyse.

Ces analyses sont souvent réalisées dans les laboratoires de contrôle-qualité en fabrication, pour lesquels la cadence d'analyse est aussi importante que la précision des résultats. Ces deux exigences peuvent être satisfaites en effectuant des injections simultanées et un calage des temps de rétention sur le chromatographe en phase gazeuse 8890. Une augmentation de 100 % de la cadence d'analyse peut être obtenue en analysant deux échantillons simultanément sur un seul GC configuré avec deux canaux identiques. La précision est améliorée en appliquant le calage des temps de rétention à cette méthode, permettant au GC de donner des temps de rétention pratiquement identiques sur les deux canaux. Cela simplifie la comparaison des résultats tout en évitant les erreurs d'identification des principales impuretés. En outre, le calage des temps de rétention peut être appliqué à tout instrument exécutant cette méthode, permettant de comparer directement les résultats entre différents laboratoires.

Équipement

Un GC 8890 a été configuré avec deux injecteurs split/splitless et deux détecteurs à ionisation de flamme (FID) afin d'établir deux circuits identiques avec des colonnes J&W DB-HeavyWAX. L'introduction des échantillons a été réalisée à l'aide d'un passeur automatique d'échantillons liquides (ALS) Agilent série 7693A. Le Tableau 1 présente les détails de cette configuration, y compris les consommables. Agilent OpenLab ChemStation a été utilisé pour le pilotage de l'instrument, l'acquisition et le traitement des données.

Produits chimiques et réactifs

Les produits chimiques suivants ont été achetés chez Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, États-Unis) : disulfure de carbone (réactif ACS $\geq 99,9\%$), *n*-nonane (anhydre $\geq 99\%$), toluène, 1,4-dioxane (anhydre 99,8 %), éthylbenzène (anhydre 99,8 %), *p*-xylène (qualité HPLC 99+ %), *o*-xylène (qualité HPLC 98 %), styrène (qualité analytique), *m*-xylène (anhydre 99+ %), cumène (99 %), 2-éthyltoluène (99 %), 3-éthyltoluène (99 %), 1,4-diéthylbenzène (96 %), butylbenzène (99+ %) et 4-éthyltoluène (purum $\geq 95,0\%$ GC).

Tableau 1. Configuration du GC 8890 pour l'analyse simultanée de deux échantillons en suivant la méthode ASTM D7504.

Canal avant	
Échantillonneur	Passeur automatique d'échantillons liquides Agilent série 7693A (ALS)
Injecteur	Split/splitless
Colonne	J&W DB-HeavyWAX, 60 m x 0,320 mm, 0,25 μ m (réf. 123-7162)
Détecteur	FID
Canal arrière	
Échantillonneur	Passeur automatique d'échantillons liquides Agilent série 7693A (ALS)
Injecteur	Split/splitless
Colonne	J&W DB-HeavyWAX, 60 m x 0,320 mm, 0,25 μ m (réf. 123-7162)
Détecteur	FID
Consommables	
Septa Agilent	Antiadhérents Advanced Green (réf. 5183-4759)
Insert d'injection	Insert ultra inerte, à faible perte de charge, avec division, avec laine de verre (réf. 5190-2295)
Seringues pour ALS	Seringue pour ALS de 10 μ L, 23s/42/poignée conique (réf. G4513-80230)
Ferrules de colonne	Courtes, en graphite, pour colonnes de 0,32 mm, 10/pqt (réf. 5080-8853)

Conditions expérimentales du GC

Les conditions expérimentales pour la réalisation des mesures sont indiquées dans le Tableau 2. Ces consignes sont identiques à celles de la méthode ASTM D7504.

Tableau 2. Conditions expérimentales pour la méthode ASTM D7504.

ALS et injecteurs	
Taille de l'échantillon	0,6 µL
Gaz vecteur	Hélium, 1,2 mL/min, débit constant
Mode	Split, rapport de division 100:1
Température	270 °C
Température du four	
Température initiale	60 °C
Durée du palier initial	10 minutes
Vitesse de montée en température	5 °C/min
Température finale	150 °C
Durée du palier final	2 minutes
DéTECTEUR	
Température	300 °C
Débit d'air	400 mL/min
Débit d'hydrogène	30 mL/min
Débit du gaz d'appoint (N ₂)	25 mL/min

Étalonnage RTL

Une solution d'étalonnage RTL a été préparée dans 2 mL de disulfure de carbone en ajoutant une goutte des 15 solvants suivants : *n*-nonane, benzène, toluène, 1,4-dioxane, éthylbenzène, *p*-xylène, *m*-xylène, cumène, *o*-xylène, 4-éthyltoluène, 3-éthyltoluène, styrène, 2-éthyltoluène, *p*-diéthylbenzène (PDEB) et butylbenzène. Cet étalon a été utilisé pour effectuer l'étalonnage RTL et évaluer la séparation de chaque composé.

Résultats et discussion

La Figure 1 présente le chromatogramme de la solution de disulfure de carbone contenant un mélange d'impuretés et de solvants aromatiques. La résolution à la ligne de base a été obtenue pour la plupart des composés. Deux paires ne sont que partiellement résolues. La première paire, le 4-éthyltoluène et le 3-éthyltoluène, n'est également pas résolue dans la méthode ASTM D7504 (impuretés dans l'éthylbenzène), et ces deux composés, avec le 2-éthyltoluène, sont rapportés comme l'éthyltoluène total. Le PDEB et le 2-butylbenzène constituent la seconde paire de composés partiellement résolus. Cette paire ne pose pas problème puisque ces deux composés ne sont généralement pas présents simultanément dans les mêmes produits.

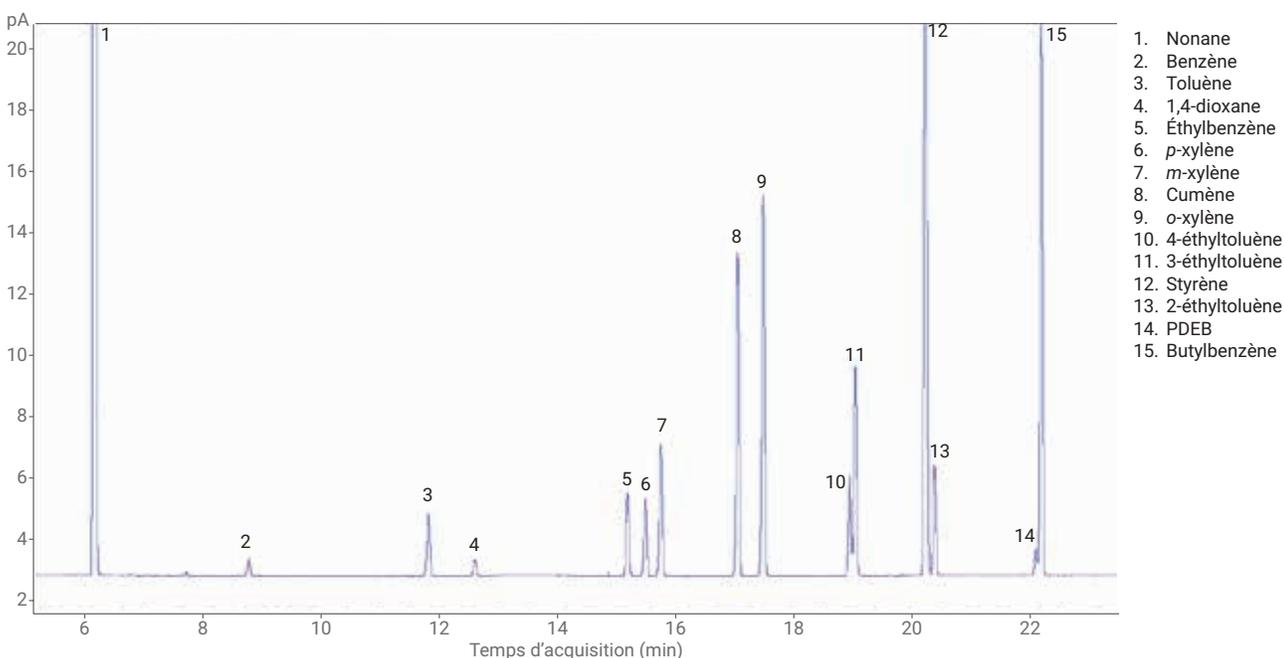


Figure 1. Chromatogramme des 15 composés analysés avec la méthode ASTM D7504.

RTL

L'étalonnage RTL a été effectué en utilisant l'o-xylène comme pic cible. La Figure 2 présente les cinq analyses d'étalonnage RTL avec indication du temps de rétention de l'o-xylène et la Figure 3 présente la table d'étalonnage RTL. Il est inutile de répéter ces analyses d'étalonnage pour caler cette méthode sur les systèmes 8890. Pour utiliser cet étalonnage RTL :

- Créez une nouvelle méthode avec les conditions indiquées dans le Tableau 1.
- Utilisez le logiciel ChemStation RTL pour créer un nouvel étalonnage RTL.
- Entrez les données indiquées dans la Figure 3.

Les temps de rétention du GC peuvent alors être calés en analysant l'échantillon contenant l'o-xylène et en utilisant le logiciel RTL pour caler de nouveau la méthode. La théorie et l'utilisation du calage des temps de rétention ont été décrites dans de précédentes publications^{2,3}.

	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: psi

Desired Ret Time: 17.585

Min relock pressure: 7

Max relock pressure: 16

Column: 2

Compound Name: o-xylene

Buttons: OK, Cancel, Print, Help

Figure 3. Étalonnage RTL avec l'o-xylène comme pic cible.

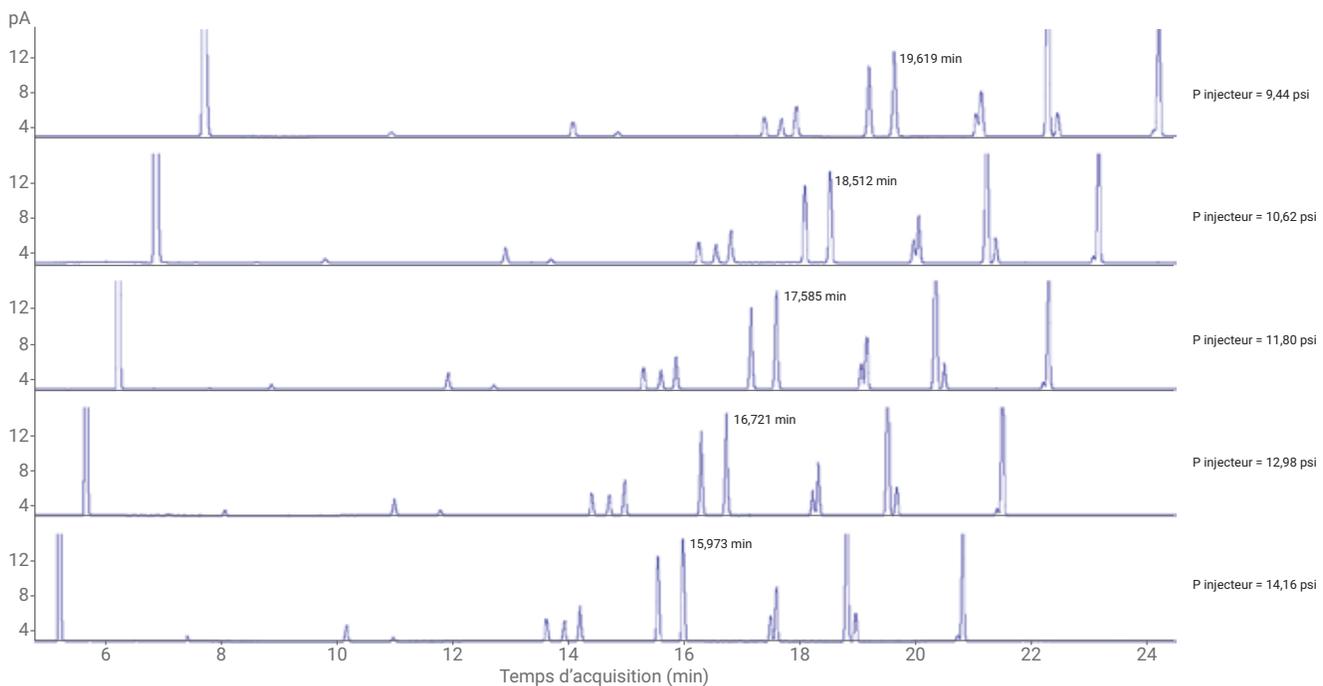


Figure 2. Analyses pour l'étalonnage RTL avec l'o-xylène comme pic cible.

Le calage des temps de rétention du GC a été effectué à l'aide d'un temps de rétention cible de 17,585 minutes pour l'*o*-xylène. La Figure 4 présente les chromatogrammes obtenus avant et après le calage sur les colonnes avant et arrière. Les différences de temps de rétention entre les deux colonnes dépassaient 0,1 minute pour la plupart des composés. La Figure 5 présente la superposition des chromatogrammes après le calage des colonnes. Un excellent alignement des temps de rétention a été obtenu entre chaque canal, avec des écarts généralement inférieurs à 0,01 minute.

Il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser l'*o*-xylène pour effectuer le calage des temps de rétention. Les analystes souhaitant utiliser cette méthode avec des échantillons ne contenant pas d'*o*-xylène peuvent sélectionner un autre composé comme pic cible du RTL. Les composés dont l'éluion ne se situe pas au voisinage des transitions du programme de température peuvent servir de pics cibles pour le RTL.

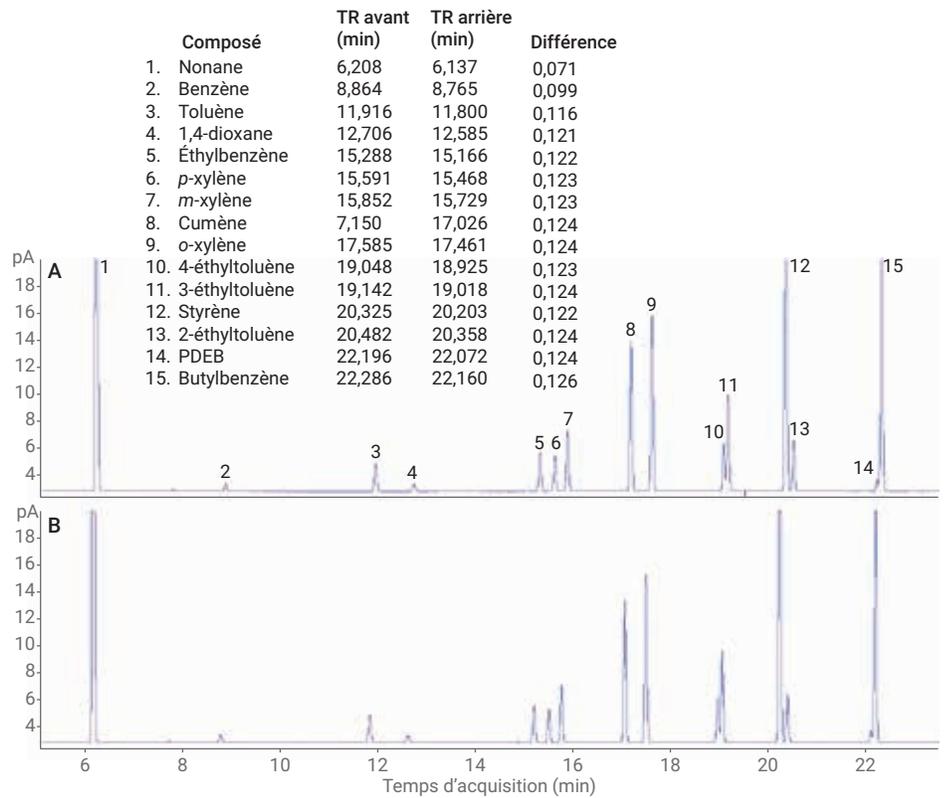


Figure 4. Chromatogrammes des canaux avant et arrière pour les 15 composés analysés avec la méthode ASTM D7504 sans RTL.

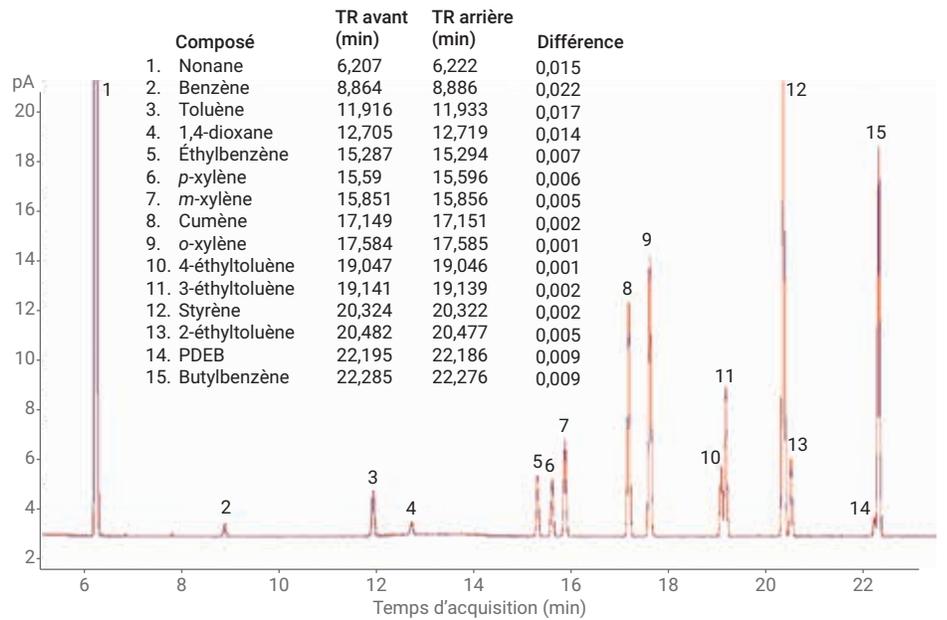


Figure 5. Superposition des chromatogrammes des canaux avant et arrière pour les 15 composés analysés avec la méthode ASTM D7504 avec RTL.

Analyse de la pureté du benzène

La Figure 6 présente le chromatogramme du benzène analysé avec la méthode ASTM D7504 en utilisant l'*o*-xylène comme pic cible du RTL. Le pourcentage massique du benzène et de ses impuretés est indiqué dans les résultats du Tableau 3. Le contenu en composés non aromatiques a été calculé en additionnant tous les pics entre 0 et 8 minutes. Puisque les temps de rétention de la méthode étaient calés, la même fenêtre a été utilisée pour déterminer le contenu en composés non aromatiques dans l'analyse du toluène, de l'éthylbenzène, du *p*-xylène et du styrène. La reproductibilité (*r*) observée des composés les plus importants était conforme aux normes de reproductibilité de l'ASTM.

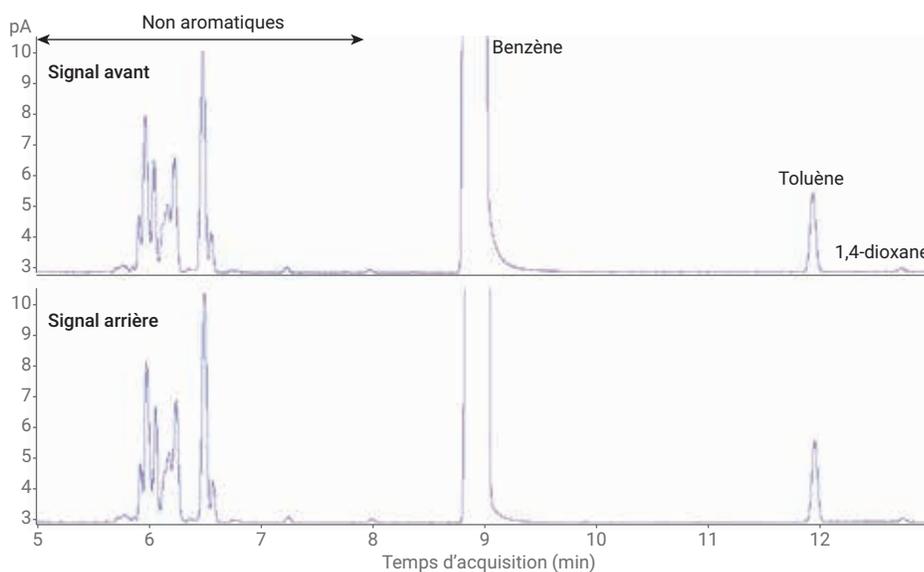


Figure 6. Solvant benzène avec RTL.

Tableau 3. Pureté du benzène et ses impuretés.

Composé	Résultats (% poids)		Reproductibilité (<i>r</i>)		Conforme
	Canal avant	Canal arrière	Observée	Spécification de l'ASTM	
Non aromatiques	0,0714	0,0717	0,0003	0,0026	oui
Benzène	99,9193	99,9189	0,0004	0,0085	oui
Toluène	0,0008	0,0008	0,0000	0,0036	oui
1,4-dioxane	0,0012	0,0012	0,0000	Non rapportée par l'ASTM	

Analyse de la pureté du toluène

La Figure 7 présente le chromatogramme du toluène analysé avec la méthode ASTM D7504 en utilisant l'*o*-xylène comme pic cible du RTL. Le pourcentage massique du toluène et des impuretés cibles est indiqué dans les résultats du Tableau 4.

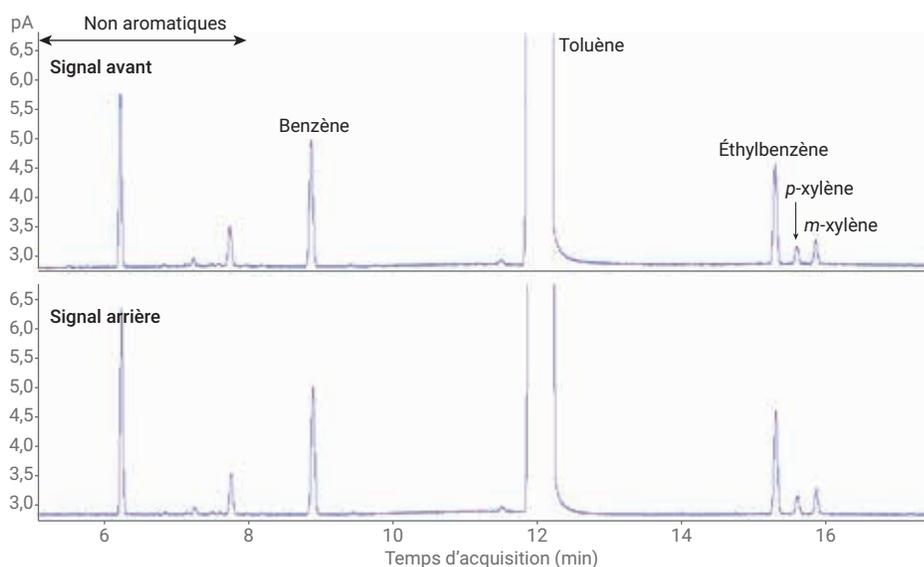


Figure 7. Solvant toluène avec RTL.

Tableau 4. Pureté du toluène et ses impuretés.

Composé	Résultats (% poids)		Reproductibilité (r)		Conforme
	Canal avant	Canal arrière	Observée	Spécification de l'ASTM	
Non aromatiques	0,0099	0,0111	0,0013	0,0032	oui
Benzène	0,0065	0,0064	0,0001	0,0008	oui
Toluène	99,9760	99,9748	0,0012	0,0068	oui
Éthylbenzène	0,0053	0,0053	0,0000	0,0014	oui
<i>p</i> -xylène	0,0010	0,0010	0,0000	0,0018	oui
<i>m</i> -xylène	0,0014	0,0014	0,0000	0,0020	oui

Analyse de la pureté de l'éthylbenzène

La Figure 8 présente le chromatogramme de l'éthylbenzène analysé avec la méthode ASTM D7504 en utilisant l'*o*-xylène comme pic cible du RTL. Le pourcentage massique de l'éthylbenzène et de ses impuretés est indiqué dans les résultats du Tableau 5.

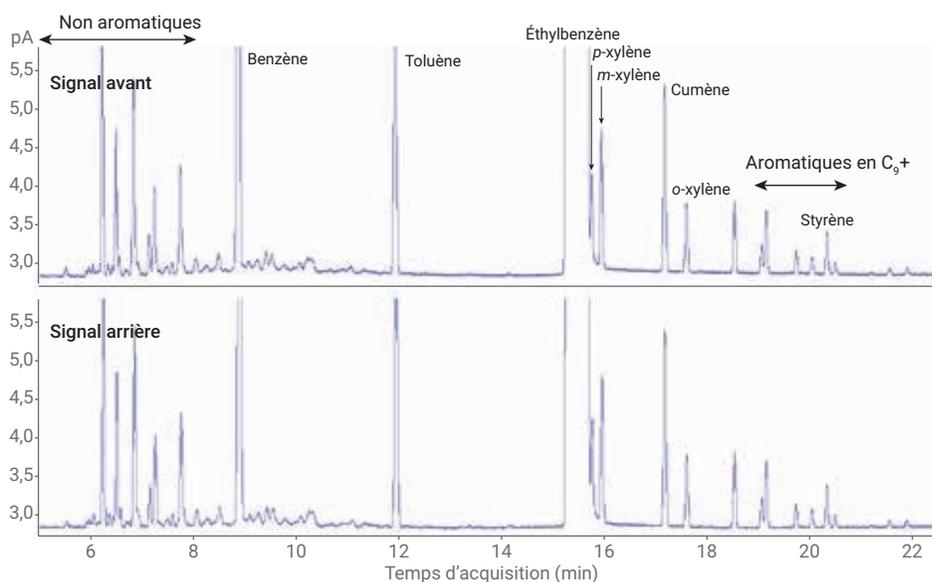


Figure 8. Solvant éthylbenzène avec RTL.

Tableau 5. Pureté de l'éthylbenzène et ses impuretés.

Composé	Résultats (% poids)		Reproductibilité (r)		Conforme
	Canal avant	Canal arrière	Observée	Spécification de l'ASTM	
Non aromatiques	0,0386	0,0379	0,0007	0,0047	oui
Benzène	0,0470	0,0464	0,0006	0,0069	oui
Toluène	0,0133	0,0129	0,0004	0,0015	oui
Éthylbenzène	99,8797	99,8804	0,0007	0,0146	oui
<i>p</i> -xylène	0,0041	0,0042	0,0001	0,0086	oui
<i>m</i> -xylène	0,0053	0,0054	0,0001	0,0004	oui
Cumène	0,0071	0,0072	0,0001	0,0003	oui
<i>o</i> -xylène	0,0027	0,0027	0,0000	0,0007	oui
Styrène	0,0015	0,0018	0,0003	Non rapportée par l'ASTM	
Aromatiques en C ₉ +	0,0007	0,0010	0,0003	0,003	oui

Analyse de la pureté du *p*-xylène

La Figure 9 présente le chromatogramme du *p*-xylène analysé avec la méthode ASTM D7504 en utilisant l'*o*-xylène comme pic cible du RTL. Le pourcentage massique du *p*-xylène et de ses impuretés est indiqué dans les résultats du Tableau 6.

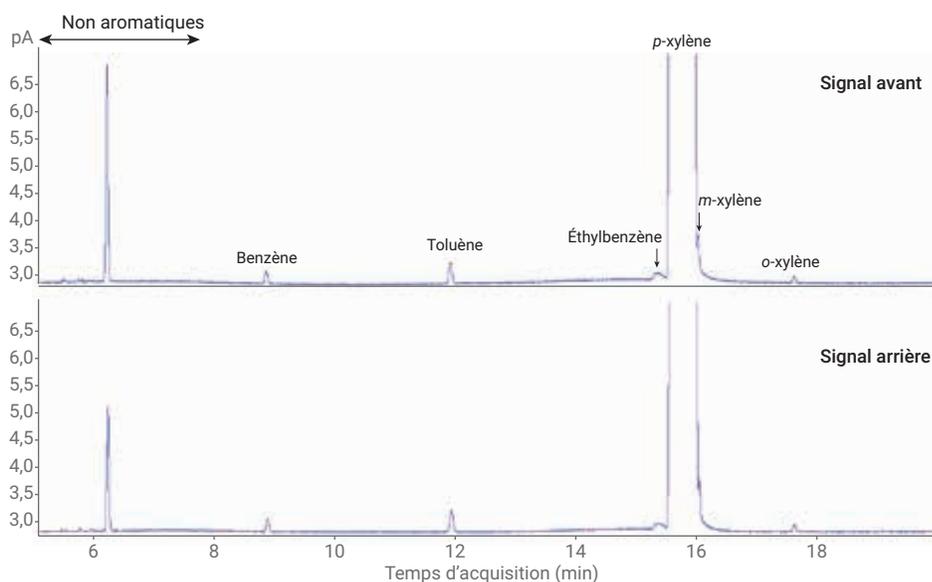


Figure 9. Solvant *p*-xylène avec RTL.

Tableau 6. Pureté du *p*-xylène et ses impuretés.

Composé	Résultats (% poids)		Reproductibilité (r)		Conforme
	Canal avant	Canal arrière	Observée	Spécification de l'ASTM	
Non aromatiques	0,0150	0,0124	0,0026	0,0029	oui
Benzène	0,0008	0,0007	0,0001	0,0005	oui
Toluène	0,0014	0,0013	0,0001	0,0009	oui
Éthylbenzène	0,0008	0,0007	0,0001	0,0006	oui
<i>p</i> -xylène	99,9787	99,9813	0,0026	0,0034	oui
<i>m</i> -xylène	0,0028	0,0031	0,0003	0,0014	oui
<i>o</i> -xylène	0,0004	0,0004	0,0000	0,0003	oui

Analyse de la pureté du styrène

La Figure 10 présente le chromatogramme du styrène analysé avec la méthode ASTM D7504 en utilisant l'*o*-xylène comme pic cible du RTL. Le pourcentage massique du styrène et de ses impuretés est indiqué dans les résultats du Tableau 7.

Les normes de reproductibilité de l'ASTM ont été respectées pour tous les composés dans chaque solvant, comme indiqué dans les tableaux 3 à 7.

Conclusions

Cette étude a démontré que le GC 8890 équipé de colonnes HP-HeavyWAX est adapté à l'application de la méthode ASTM D7504 pour la détermination de la pureté des solvants aromatiques monocycliques avec un haut degré de précision. Une augmentation de 100 % de la cadence d'analyse a été obtenue à l'aide d'un GC 8890 configuré avec deux canaux identiques et permettant l'analyse simultanée de deux échantillons. L'application de la technologie RTL à la méthode permet de simplifier la comparaison des résultats entre les instruments et entre différents laboratoires et d'améliorer la reproductibilité des résultats au cours du temps. Le calage des temps de rétention est particulièrement utile pour cette méthode lors de l'identification d'isomères élués de façon rapprochée tels que les aromatiques en C₈. Cette méthode aux temps de rétention calés répond au besoin d'une méthode rapide, simple, mais efficace, qui permette d'améliorer la productivité et la fiabilité dans les laboratoires de production d'aujourd'hui.

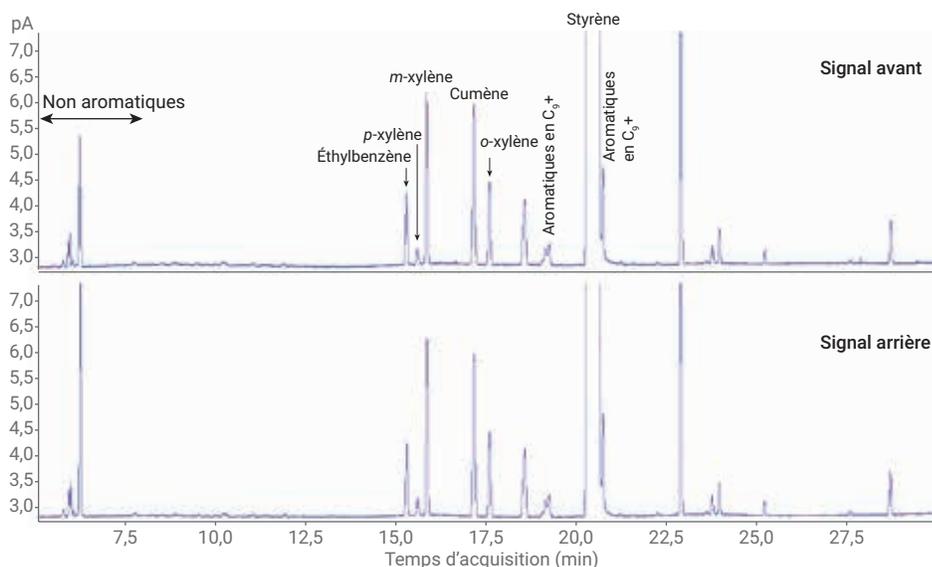


Figure 10. Solvant styrène avec RTL.

Tableau 7. Pureté du styrène et ses impuretés.

Composé	Résultats (% poids)		Reproductibilité (r)		Conforme
	Canal avant	Canal arrière	Observée	Spécification de l'ASTM	
Non aromatiques	0,0087	0,0111	0,0024	0,0044	oui
Éthylbenzène	0,0044	0,0043	0,0001	0,0005	oui
<i>p</i> -xylène	0,0012	0,0012	0,0000	0,0018	oui
<i>m</i> -xylène	0,0104	0,0104	0,0000	0,0009	oui
Cumène	0,0110	0,0110	0,0000	0,0003	oui
<i>o</i> -xylène	0,0053	0,0053	0,0000	0,0005	oui
Styrène	99,9580	99,9556	0,0024	0,0059	oui
Aromatiques en C ₉ +	0,0011	0,0010	0,0001	0,0027	oui

Références

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, *Note d'application d'Agilent Technologies 228-392*, numéro de publication 5966-2469E, décembre **1997**.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5988-3741EN, août **2001**.

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 8 janvier 2019
5994-0597FR