

# Ottimizzazione della produttività e dell'affidabilità dell'analisi della purezza di idrocarburi monociclici aromatici secondo il metodo ASTM D7504 con un sistema GC Agilent 8890

## **Autori**

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

## **Abstract**

Questa nota applicativa evidenzia l'uso di un GC Agilent 8890 a doppio canale configurato con due colonne Agilent J&W DB-HeavyWAX per l'analisi di idrocarburi monociclici aromatici secondo il metodo ASTM D7504<sup>1</sup>. La produttività dei campioni è stata aumentata del 100% usando l'iniezione doppia simultanea di diversi campioni su ciascun canale del GC. E' stato usato il software retention time locking (RTL) per ottenere l'accordo preciso del tempo di ritenzione su ciascun canale, rendendo più semplici ed affidabili l'identificazione dei picchi e la calibrazione. Il sistema mostra un'eccellente separazione tra i composti di interesse e permette la quantificazione nell'intervallo tra lo 0,0004 e il 99,9787% in peso. La precisione osservata per l'analisi ripetuta di svariati solventi aromatici ha superato i requisiti ASTM di ripetibilità.

## Introduzione

Gli idrocarburi monociclici aromatici sono importanti sostanze chimiche di base che trovano impiego nella produzione di polimeri, additivi e prodotti chimici speciali. Il Committee D16 dell'ASTM fissa le specifiche di purezza per molte di queste sostanze chimiche. Il metodo ASTM D7405 supporta tali specifiche prevedendo l'uso della gascromatografia (GC) per misurare la purezza chimica complessiva e le concentrazioni delle impurezze principali. Per semplificare la tecnica di analisi senza sacrificare la precisione, il metodo D7504 non prevede la preparazione del campione né la calibrazione dello strumento optando invece per la risposta in funzione del numero di atomi di carbonio equivalente (ECN). Affinché questa tecnica sia efficace, è necessario rilevare in un'unica analisi componenti del campione presenti in concentrazioni comprese tra lo 0,0001 e >99,9% in peso.

Queste analisi vengono spesso eseguite nei laboratori di controllo qualità della produzione dove la produttività dei campioni è importante quanto la precisione delle analisi. Entrambe le problematiche possono essere trattate tramite iniezione doppia simultanea e RTL con il gascromatografo 8890. Si può ottenere un aumento del 100% della produttività dei campioni analizzando simultaneamente due campioni su un singolo GC configurato con due canali identici. Applicando inoltre l'RTL a questo metodo, la precisione viene migliorata, permettendo di ottenere tempi di ritenzione pressoché identici sui due canali. In questo modo è più semplice confrontare i risultati evitando al contempo errori di errata identificazione delle impurezze principali. Inoltre, può essere utilizzato il retention time locking su qualsiasi strumento che utilizzi questo metodo, permettendo il confronto diretto tra i risultati di laboratori diversi.

## Apparecchiature

Un GC 8890 è stato configurato con due iniettori split/splitless e due rivelatori a ionizzazione di fiamma (FID) per creare due percorsi del flusso identici usando colonne J&W DB-HeavyWAX. I campioni sono stati introdotti con due campionatori automatici per liquidi (ALS) Agilent 7693A. La Tabella 1 mostra i dettagli di questa configurazione, inclusi i prodotti di consumo. Il software Agilent OpenLab ChemStation è stato usato per il controllo di tutti gli strumenti, l'acquisizione e l'analisi dei dati.

## Prodotti chimici e reagenti

I seguenti prodotti chimici sono stati acquistati da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA): disolfuro di carbonio (reagente ACS  $\geq 99,9\%$ ), *n*-nonano (anidro  $\geq 99\%$ ), toluene, 1,4-diossano (anidro 99,8%), etilbenzene (anidro 99,8%), *p*-xilene (grado HPLC >99%), *o*-xilene (grado HPLC 98%), stirene (standard analitico), *m*-xilene (anidro >99%), cumene (99%), 2-etiltoluene (99%), 3-etiltoluene (99%), 1,4-dietilbenzene (96%), butilbenzene (>99%) e 4-etiltoluene (puro  $\geq 95,0\%$  GC).

**Tabella 1.** Configurazione del GC 8890 per l'analisi doppia simultanea usando il metodo ASTM D7504.

Canale anteriore	
Campionatore	Campionatore automatico per liquidi 7693A (ALS)
Iniettore	Split/Splitless
Colonna	J&W DB-HeavyWAX, 60 m x 0,320 mm, 0,25 $\mu$ m (codice 123-7162)
Rivelatore	FID
Canale posteriore	
Campionatore	Campionatore automatico per liquidi 7693A (ALS)
Iniettore	Split/Splitless
Colonna	J&W DB-HeavyWAX, 60 m x 0,320 mm, 0,25 $\mu$ m (codice 123-7162)
Rivelatore	FID
Prodotti di consumo	
Setti per l'iniettore	Advanced Green non-stick (codice 5183-4759)
Liner per iniettore	Liner split Ultra Inert, a bassa caduta di pressione con lana di vetro (codice 5190-2295)
Siringhe per ALS	Siringa per ALS da 10 $\mu$ L, 23s/42/conica (codice G4513-80230)
Ferule per colonne	Corte in grafite per colonne da 0,32 mm, 10/conf. (codice 5080-8853)

## Condizioni operative del GC

La Tabella 2 mostra le condizioni operative per queste misurazioni. Le impostazioni sono uguali a quelle pubblicate nel metodo ASTM D7504.

**Tabella 2.** Condizioni operative per il metodo ASTM D7504.

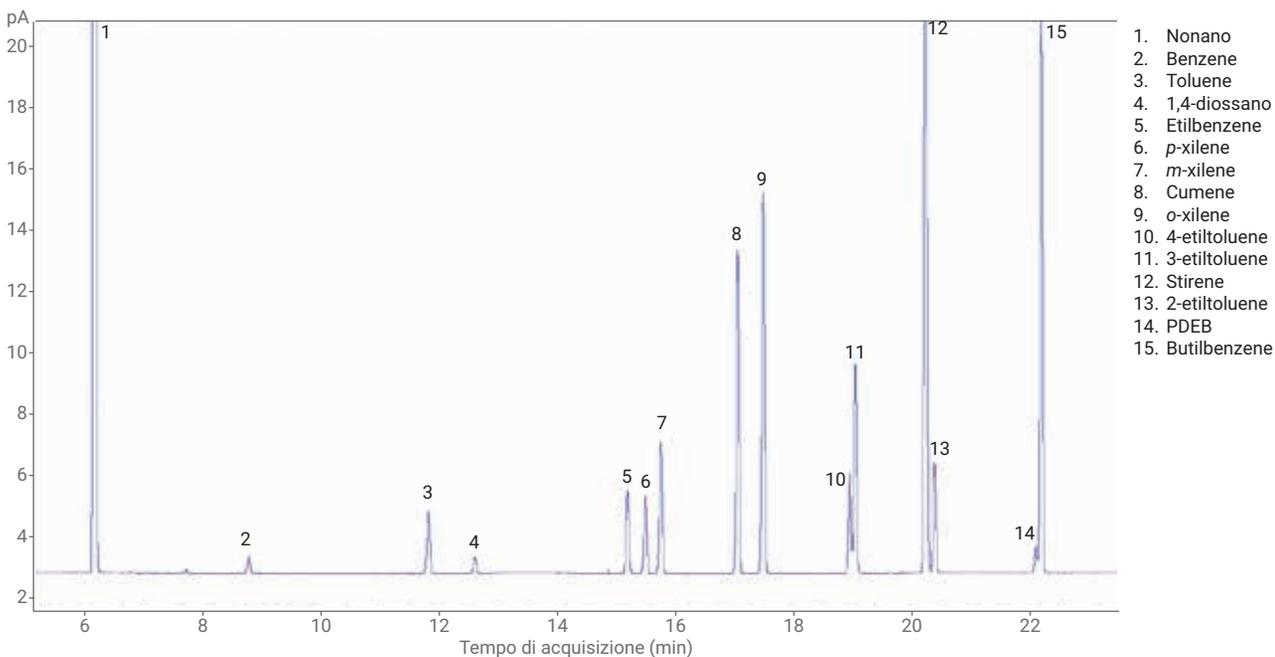
ALS e iniettori	
Volume del campione	0,6 µL
Gas di trasporto	Elio, 1,2 mL/min flusso costante
Modalità	Split, rapporto di splittaggio 100:1
Temperatura	270 °C
Temperatura del forno	
Temperatura iniziale	60 °C
Isoterma iniziale	10 minuti
Velocità di rampa	5 °C/min
Temperatura finale	150 °C
Isoterma finale	2 minuti
Rivelatore	
Temperatura	300 °C
Flusso d'aria	400 mL/min
Flusso di idrogeno	30 mL/min
Flusso di make-up (N <sub>2</sub> )	25 mL/min

## Calibrazione dell'RTL

È stata preparata una soluzione di calibrazione per l'RTL aggiungendo a 2 mL di disolfuro di carbonio una goccia di 15 solventi: *n*-nonano, benzene, toluene, 1,4-diossano, etilbenzene, *p*-xilene, *m*-xilene, cumene, *o*-xilene, 4-etiltoluene, 3-etiltoluene, stirene, 2-etiltoluene, *p*-diethylbenzene (PDEB) e butilbenzene. Questo standard è stato usato per la calibrazione dell'RTL e per valutare la separazione di ciascun composto.

## Risultati e discussione

La Figura 1 mostra un cromatogramma della soluzione di disolfuro di carbonio contenente un aggregato di solventi aromatici e impurezze. Per la maggior parte dei composti, è stata ottenuta la risoluzione alla linea di base. Due coppie sono risolte solo parzialmente. La prima coppia, 4-etiltoluene e 3-etiltoluene, non è risolta neanche nel metodo ASTM (D7504 Impurezze in etilbenzene) e questi composti, insieme al 2-etiltoluene, sono riportati come etiltoluene totale. Anche una seconda coppia, PDEB e 2-butilbenzene, è solo parzialmente risolta ma ciò non rappresenta un problema in quanto questi due componenti non si trovano generalmente insieme nello stesso materiale.



**Figura 1.** Cromatogramma dei 15 composti analizzati con il metodo ASTM D7504.

## RTL

La calibrazione dell'RTL è stata effettuata usando *o*-xilene come picco target.

La Figura 2 mostra le cinque analisi di calibrazione dell'RTL con indicati i tempi di ritenzione dell'*o*-xilene, mentre la Figura 3 mostra la tabella di calibrazione dell'RTL. Queste analisi di calibrazione non devono essere ripetute da chiunque desideri bloccare il metodo sui sistemi 8890. Per usare questa calibrazione dell'RTL:

- Creare un nuovo metodo con le condizioni indicate nella Tabella 1.
- Usare il software ChemStation RTL per creare la nuova calibrazione dell'RTL.
- Inserire i dati mostrati nella Figura 3.

Il GC può quindi essere bloccato analizzando il campione che contiene *o*-xilene e usando il software RTL per ribloccare il metodo. La teoria generale e l'uso dell'RTL sono descritti dettagliatamente in pubblicazioni precedenti<sup>2,3</sup>.

	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. Calibrazione dell'RTL usando *o*-xilene come picco target.

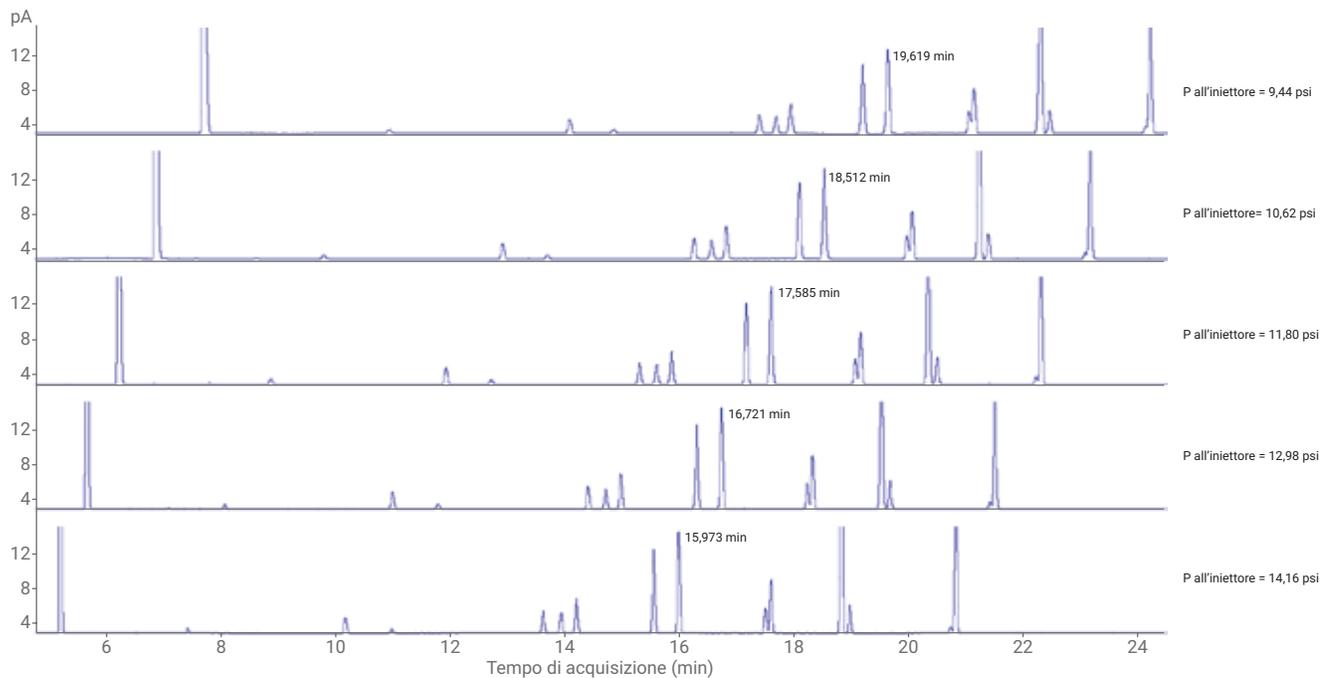


Figura 2. Analisi di calibrazione dell'RTL usando *o*-xilene come picco target.

Il retention time locking sul GC è stato effettuato usando un tempo di ritenzione dell'*o*-xilene target di 17,585 minuti.

La Figura 4 mostra i cromatogrammi ottenuti con la colonna sul canale anteriore e posteriore prima del blocco.

Le differenze nei tempi di ritenzione per la maggior parte dei composti erano superiori a 0,1 minuti tra una colonna e l'altra. La Figura 5 mostra una sovrapposizione dei cromatogrammi dopo il blocco dei tempi di ritenzione per ciascuna colonna. Si è osservato un accordo eccellente tra i tempi di ritenzione per ciascun canale, con differenze generalmente inferiori a 0,01 minu

Non è sempre necessario ricorrere all'*o*-xilene per effettuare l'RTL. Gli analisti che desiderano utilizzare questo metodo per campioni che non contengono *o*-xilene possono scegliere un composto diverso come picco target dell'RTL.

I composti che non eluiscono vicino ai cambi di programmata di temperatura possono servire da picchi target per l'RTL.

Composto	RT anteriore (min)	RT posteriore (min)	Differenza
1. Nonano	6,208	6,137	0,071
2. Benzene	8,864	8,765	0,099
3. Toluene	11,916	11,800	0,116
4. 1,4-diossano	12,706	12,585	0,121
5. Etilbenzene	15,288	15,166	0,122
6. <i>p</i> -xilene	15,591	15,468	0,123
7. <i>m</i> -xilene	15,852	15,729	0,123
8. Cumene	7,150	17,026	0,124
9. <i>o</i> -xilene	17,585	17,461	0,124
10. 4-etiltoluene	19,048	18,925	0,123
11. 3-etiltoluene	19,142	19,018	0,124
12. Stirene	20,325	20,203	0,122
13. 2-etiltoluene	20,482	20,358	0,124
14. PDEB	22,196	22,072	0,124
15. Butilbenzene	22,286	22,160	0,126

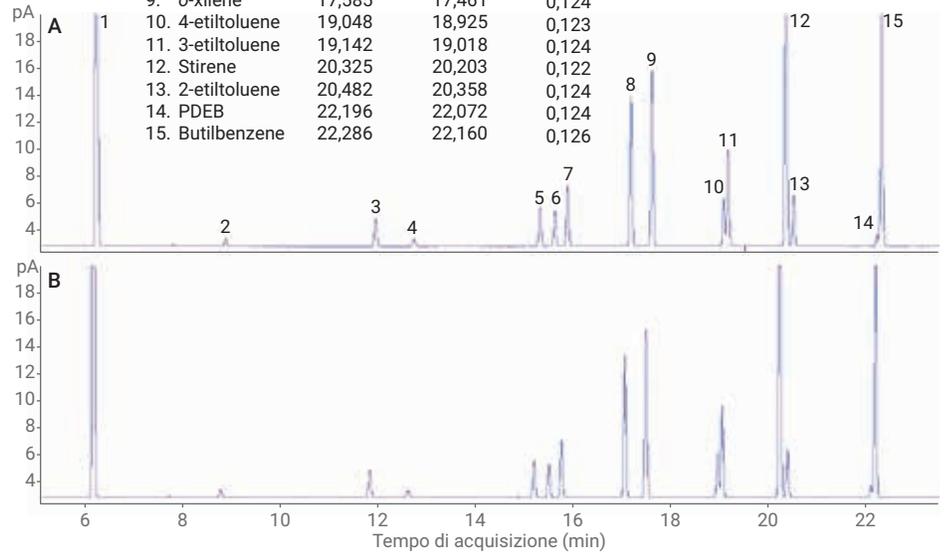


Figura 4. Senza RTL, cromatogrammi dei 15 composti analizzati con il metodo ASTM D7504, canale anteriore e posteriore.

Composto	RT anteriore (min)	RT posteriore (min)	Differenza
1. Nonano	6,207	6,222	0,015
2. Benzene	8,864	8,886	0,022
3. Toluene	11,916	11,933	0,017
4. 1,4-diossano	12,705	12,719	0,014
5. Etilbenzene	15,287	15,294	0,007
6. <i>p</i> -xilene	15,59	15,596	0,006
7. <i>m</i> -xilene	15,851	15,856	0,005
8. Cumene	17,149	17,151	0,002
9. <i>o</i> -xilene	17,584	17,585	0,001
10. 4-etiltoluene	19,047	19,046	0,001
11. 3-etiltoluene	19,141	19,139	0,002
12. Stirene	20,324	20,322	0,002
13. 2-etiltoluene	20,482	20,477	0,005
14. PDEB	22,195	22,186	0,009
15. Butilbenzene	22,285	22,276	0,009

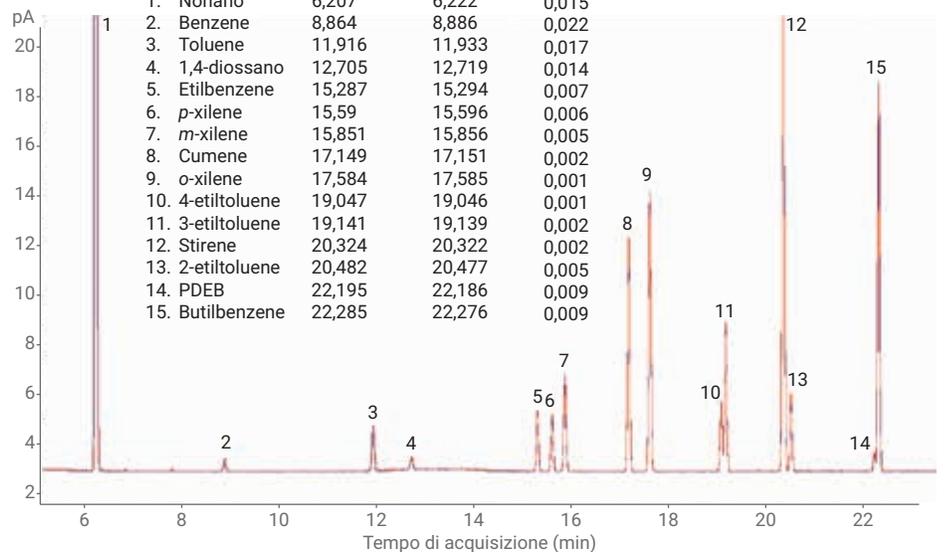


Figura 5. Con RTL, sovrapposizione dei 15 composti analizzati con il metodo ASTM D7504, canale anteriore e posteriore.

### Analisi della purezza del benzene

La Figura 6 mostra il cromatogramma del benzene analizzato con il metodo ASTM D7504 usando l'*o*-xilene come picco target dell'RTL. I risultati nella Tabella 3 mostrano la percentuale in peso del benzene e delle sue impurezze. Il contenuto di composti non aromatici è stato calcolato sommando tutti i picchi da 0 a 8 minuti. Poiché il metodo aveva i tempi di ritenzione bloccati, la stessa finestra ottenuta dalla somma dei picchi dei composti non aromatici è stata usata anche per l'analisi di toluene, etilbenzene, *p*-xilene e stirene. La ripetibilità (*r*) osservata per i composti più importanti ha superato gli standard ASTM di ripetibilità.

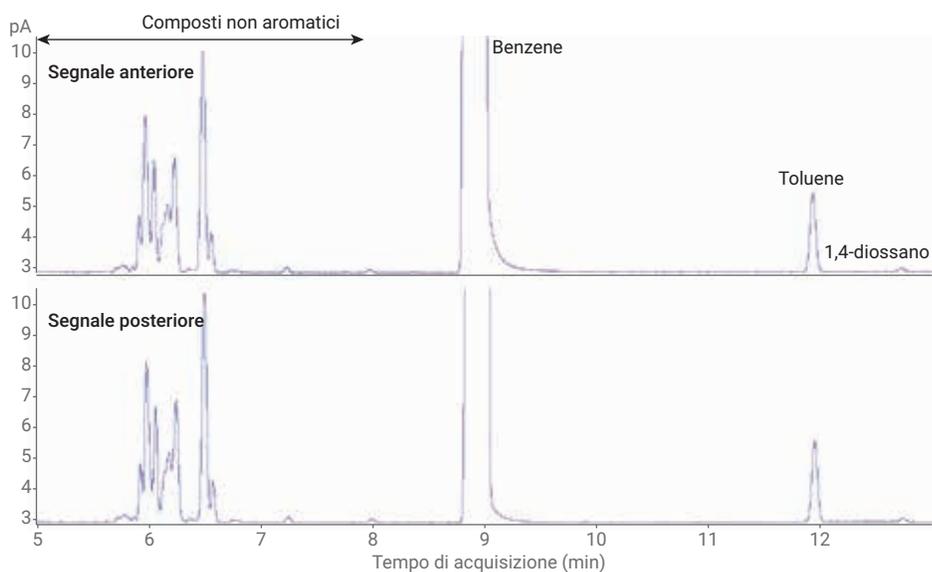


Figura 6. Solvente benzene con RTL.

Tabella 3. Purezza del benzene e impurezze.

Composto	Risultati (% peso)		Riproducibilità ( <i>r</i> )		Superata
	Canale anteriore	Canale posteriore	Osservata	Specifica ASTM	
Composti non aromatici	0,0714	0,0717	0,0003	0,0026	si
Benzene	99,9193	99,9189	0,0004	0,0085	si
Toluene	0,0008	0,0008	0,0000	0,0036	si
1,4-diossano	0,0012	0,0012	0,0000	Non riportata dal metodo ASTM	

### Analisi della purezza del toluene

La Figura 7 mostra il cromatogramma del toluene analizzato con il metodo ASTM D7504 usando l'*o*-xilene come picco target dell'RTL. I risultati nella Tabella 4 mostrano la purezza del toluene e le impurezze target calcolate come percentuale in peso.

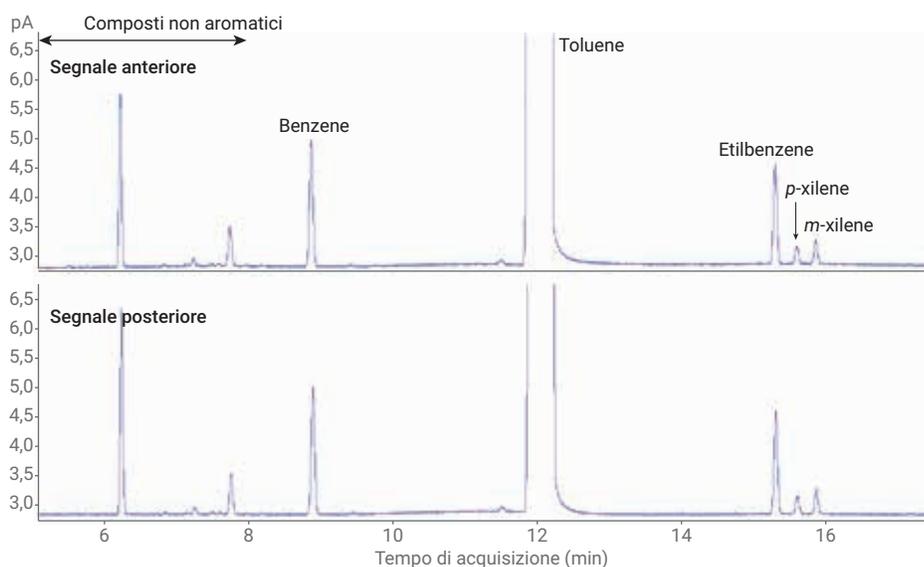


Figura 7. Solvente toluene con RTL.

Tabella 4. Purezza del toluene e impurezze.

Composto	Risultati (% peso)		Riproducibilità (r)		Superata
	Canale anteriore	Canale posteriore	Osservata	Specificata ASTM	
Composti non aromatici	0,0099	0,0111	0,0013	0,0032	sì
Benzene	0,0065	0,0064	0,0001	0,0008	sì
Toluene	99,9760	99,9748	0,0012	0,0068	sì
Etilbenzene	0,0053	0,0053	0,0000	0,0014	sì
<i>p</i> -xilene	0,0010	0,0010	0,0000	0,0018	sì
<i>m</i> -xilene	0,0014	0,0014	0,0000	0,0020	sì

## Analisi della purezza dell'etilbenzene

La Figura 8 mostra il cromatogramma dell'etilbenzene analizzato con il metodo ASTM D7504 usando l'*o*-xilene come picco target dell'RTL. I risultati nella Tabella 5 mostrano la purezza dell'etilbenzene e le sue impurezze espresse come percentuale in peso.

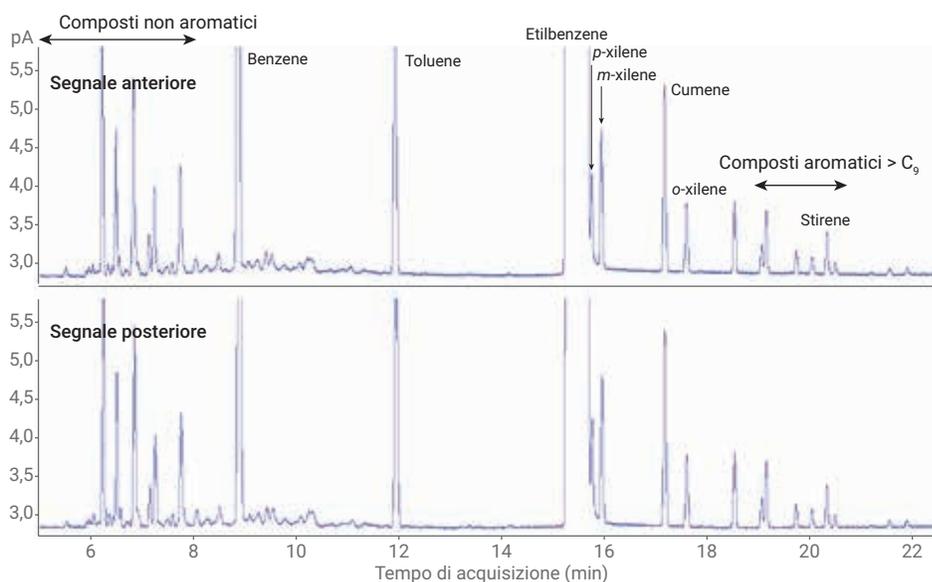


Figura 8. Solvente etilbenzene con RTL.

Tabella 5. Purezza dell'etilbenzene e impurezze.

Composto	Risultati (% peso)		Riproducibilità (r)		Superata
	Canale anteriore	Canale posteriore	Osservata	Specifica ASTM	
Composti non aromatici	0,0386	0,0379	0,0007	0,0047	si
Benzene	0,0470	0,0464	0,0006	0,0069	si
Toluene	0,0133	0,0129	0,0004	0,0015	si
Etilbenzene	99,8797	99,8804	0,0007	0,0146	si
<i>p</i> -xilene	0,0041	0,0042	0,0001	0,0086	si
<i>m</i> -xilene	0,0053	0,0054	0,0001	0,0004	si
Cumene	0,0071	0,0072	0,0001	0,0003	si
<i>o</i> -xilene	0,0027	0,0027	0,0000	0,0007	si
Stirene	0,0015	0,0018	0,0003	Non riportata dal metodo ASTM	
Composti aromatici >C <sub>9</sub>	0,0007	0,0010	0,0003	0,003	si

### Analisi della purezza del p-xilene

La Figura 9 mostra il cromatogramma del *p*-xilene analizzato con il metodo ASTM D7504 usando l'*o*-xilene come picco target dell'RTL. I risultati nella Tabella 6 mostrano la purezza del *p*-xilene e le sue impurezze espresse come percentuale in peso.

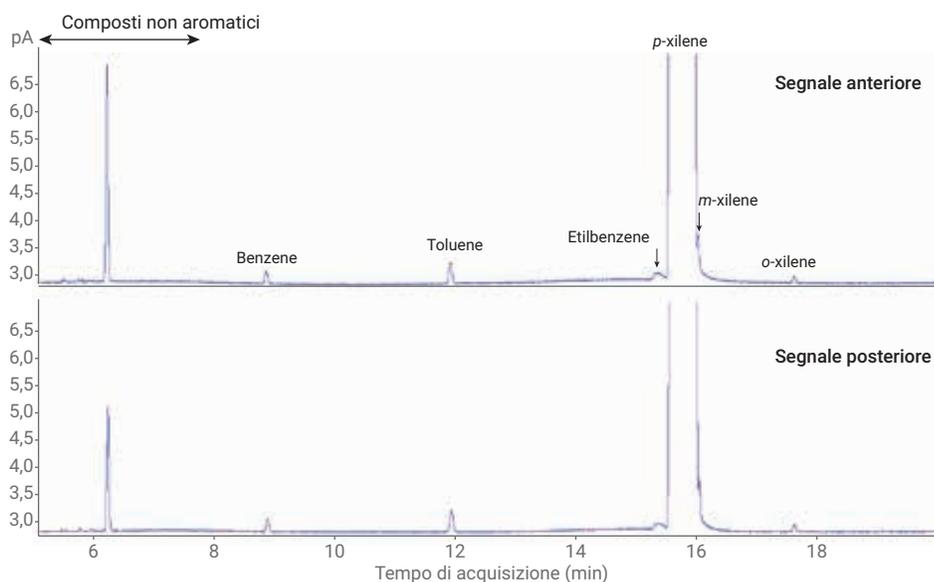


Figura 9. Solvente *p*-xilene con RTL.

Tabella 6. Purezza del *p*-xilene e impurezze.

Composto	Risultati (% peso)		Riproducibilità (r)		Superata
	Canale anteriore	Canale posteriore	Osservata	Specifica ASTM	
Composti non aromatici	0,0150	0,0124	0,0026	0,0029	sì
Benzene	0,0008	0,0007	0,0001	0,0005	Sì
Toluene	0,0014	0,0013	0,0001	0,0009	Sì
Etilbenzene	0,0008	0,0007	0,0001	0,0006	Sì
<i>p</i> -xilene	99,9787	99,9813	0,0026	0,0034	Sì
<i>m</i> -xilene	0,0028	0,0031	0,0003	0,0014	Sì
<i>o</i> -xilene	0,0004	0,0004	0,0000	0,0003	Sì

## Analisi della purezza dello stirene

La Figura 10 mostra il cromatogramma dello stirene analizzato con il metodo ASTM D7504 usando l'o-xilene come picco target dell'RTL. I risultati nella Tabella 7 mostrano la purezza dello stirene e le sue impurezze espresse come percentuale in peso.

Come illustrato nelle Tabelle 3-7, gli standard ASTM di ripetibilità sono soddisfatti per tutti i composti in ogni solvente.

## Conclusioni

Il GC 8890 con la colonna HP-HeavyWax ha dimostrato di poter eseguire con successo il metodo ASTM D7504 per la determinazione della purezza dei solventi monociclici aromatici con un elevato grado di precisione. È stato dimostrato un aumento del 100% della produttività dei campioni usando un GC 8890 configurato con due canali identici, che permettono l'analisi simultanea di due campioni. L'aggiunta della tecnologia RTL al metodo permette di confrontare facilmente i risultati tra strumenti e laboratori diversi e migliora la coerenza dei risultati nel tempo. I tempi di ritenzione bloccati sono particolarmente utili per questo metodo quando si identificano isomeri che eluiscono molto vicini come i composti aromatici C<sub>8</sub>. Questo metodo con il blocco dei tempi di ritenzione soddisfa la necessità di un metodo rapido e semplice ma efficace, migliorando la produttività e l'affidabilità degli odierni laboratori di produzione.

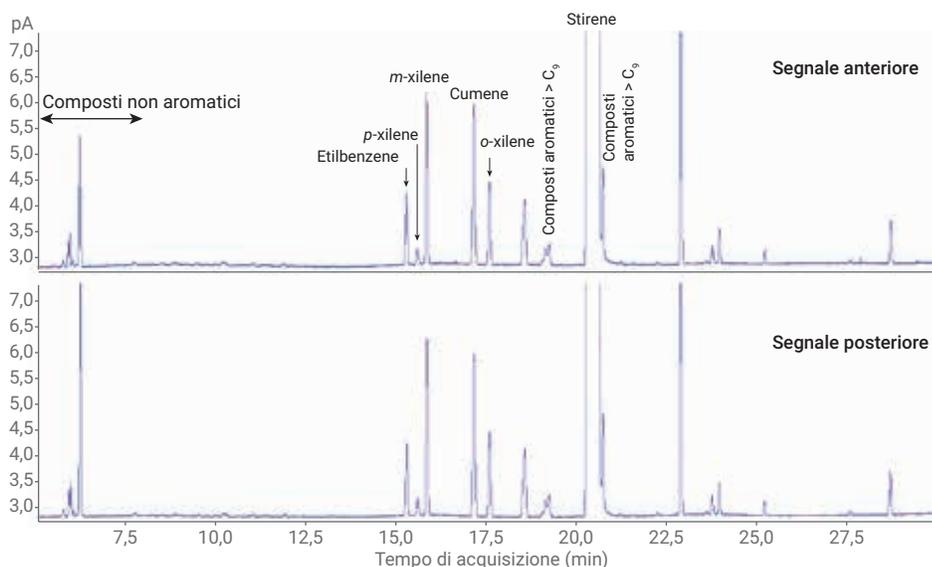


Figura 10. Solvente stirene con RTL.

Tabella 7. Purezza dello stirene e impurezze.

Composto	Risultati (% peso)		Riproducibilità (r)		
	Canale anteriore	Canale posteriore	Osservata	Specifica ASTM	Superata
Composti non aromatici	0,0087	0,0111	0,0024	0,0044	Si
Etilbenzene	0,0044	0,0043	0,0001	0,0005	Si
p-xilene	0,0012	0,0012	0,0000	0,0018	Si
m-xilene	0,0104	0,0104	0,0000	0,0009	Si
Cumene	0,0110	0,0110	0,0000	0,0003	Si
o-xilene	0,0053	0,0053	0,0000	0,0005	Si
Stirene	99,9580	99,9556	0,0024	0,0059	Si
Composti aromatici >C <sub>9</sub>	0,0011	0,0010	0,0001	0,0027	Si

## Bibliografia

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](http://www.astm.org)
2. Giarrocco, V.; Quimby, B. D.; Klee, M. S.; Retention Time Locking: Concepts and Applications, *Agilent Technologies Application Note 228-392*, publication number 5966-2469E, December **1997**.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5988-3741EN, August **2001**.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Stampato negli Stati Uniti, 8 gennaio 2019  
5994-0597ITE