

Otimização da Produtividade e Confiabilidade da Análise de Pureza de Hidrocarbonetos Aromáticos Monocíclicos de Acordo com o ASTM D7504 no Sistema de GC Agilent 8890

Autores

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

Resumo

Esta nota de aplicação destaca o uso de um GC Agilent 8890 de canal duplo configurado com duas colunas Agilent J&W DB-HeavyWAX para a análise de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos de acordo com o método ASTM D7504¹. A produtividade das amostras foi aumentada em 100% usando a injeção simultânea dupla de amostras diferentes em cada canal de GC. O travamento do tempo de retenção (RTL) foi usado para obter uma concordância precisa do tempo de retenção em cada canal, tornando a identificação e a calibração de picos mais fáceis e confiáveis. O sistema demonstra excelente separação entre compostos de interesse e permite quantificação variando de 0,0004 a 99,9787 em % de peso. A precisão observada para a análise de réplicas de vários solventes aromáticos diferentes excedeu os requisitos de repetibilidade da ASTM.

Introdução

Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos são produtos químicos importantes usados para fabricar polímeros, aditivos e produtos químicos especiais. O Comitê ASTM D16 define especificações de pureza para muitos desses produtos químicos. O método ASTM D7405 suporta essas especificações usando cromatografia gasosa (GC) para medir a pureza química geral e a concentração das principais impurezas. Para simplificar a técnica e ao mesmo tempo manter a precisão, o método D7504 elimina o preparo de amostras e a calibração do instrumento usando respostas de Número de Carbono Efetivo (ECN). Para essa técnica ser eficiente, a % de peso de componentes da amostra de 0,0001 a >99,9 deve ser detectada em uma única corrida.

Essas análises são frequentemente realizadas em laboratórios de controle de qualidade de fabricação, onde a produtividade das amostras é tão importante quanto a precisão da análise. Ambas as preocupações podem ser abordadas usando injeção simultânea dupla e RTL no cromatógrafo gasoso 8890. Um aumento de 100% na produtividade das amostras pode ser obtido executando simultaneamente duas amostras em um único GC configurado com dois canais idênticos. A precisão é aprimorada pela aplicação de RTL a esse método, permitindo que o GC produza tempos de retenção quase idênticos entre cada canal. Isso facilita a comparação dos resultados, evitando erros na identificação incorreta das principais impurezas. Além disso, qualquer instrumento que execute esse método pode ser travado pelo tempo de retenção, permitindo a comparação direta dos resultados entre laboratórios.

Equipamento

Um GC 8890 foi configurado com dois injetores split/splitless e dois detectores de ionização de chama (FIDs) para criar duas trajetórias de fluxo idênticas usando as colunas J&W DB-HeavyWAX. A introdução de amostras foi realizada com o uso de Amostradores Automáticos Líquidos (ALS) Agilent Série 7693A. A Tabela 1 mostra os detalhes dessa configuração, incluindo consumíveis. O Agilent OpenLab ChemStation foi usado para controle de todos os instrumentos, aquisição de dados e análise de dados.

Tabela 1. Configuração do GC 8890 para análise simultânea dupla usando o ASTM D7504.

Canal frontal	
Amostrador	Amostrador automático líquido (ALS) 7693A
Injetor	Split/splitless
Coluna	J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0,320 mm, 0,25 µm (p/n 123-7162)
Detector	FID
Canal traseiro	
Amostrador	Amostrador automático líquido (ALS) 7693A
Injetor	Split/splitless
Coluna	J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0,320 mm, 0,25 µm (p/n 123-7162)
Detector	FID
Consumíveis	
Septo de injetor	Septo verde avançado antiaderente (p/n 5183-4759)
Liner do injetor	Liner de split de queda de pressão baixa, ultra inerte, com lâ de vidro (p/n 5190-2295)
Seringas ALS	Seringa ALS de 10 µL, 23s/42/cone (p/n G4513-80230)
Anilhas da coluna	Grafite curto para colunas de 0,32 mm, 10/pcte (p/n 5080-8853)

Produtos químicos e reagentes

Os seguintes produtos químicos foram comprados da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA): dissulfeto de carbono (reagente ACS ≥99,9%), *n*-nonano (anidro ≥99%), tolueno, 1,4-dioxano (anidro 99,8%), etilbenzeno (anidro 99,8%), *p*-xileno (grau HPLC 99+%), *o*-xileno (grau HPLC 98%), estireno (padrão analítico), *m*-xileno (anidro 99+%), cumeno (99%), 2-etiltolueno (99%), 3-etiltolueno (99%), 1,4-dietilbenzeno (96%), butilbenzeno (99+%) e 4-etiltolueno (GC purificada ≥95,0%).

Condições de operação do GC

A Tabela 2 mostra as condições de operação para essas medições. Esses pontos de ajuste são os mesmos que os publicados no método ASTM D7504.

Tabela 2. Condições de operação para o ASTM D7504.

ALS e injetores	
Tamanho de amostra	0,6 µL
Gás de arraste	Hélio a 1,2 mL/min fluxo constante
Modo	Split, razão de split 100:1
Temperatura	270 °C
Temperatura do forno	
Temperatura inicial	60 °C
Tempo de espera inicial	10 minutos
Taxa de aumento	5 °C/min
Temperatura final	150 °C
Tempo de espera final	2 minutos
Detector	
Temperatura	300 °C
Fluxo de ar	400 mL/min
Fluxo de hidrogênio	30 mL/min
Fluxo de makeup (N ₂)	25 mL/min

Calibração de RTL

Uma solução de calibração de RTL foi preparada em 2 mL de dissulfeto de carbono pela adição de uma gota de 15 solventes: *n*-nonano, benzeno, tolueno, 1,4-dioxano, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno, cumeno, *o*-xileno, 4-etiltolueno, 3-etiltolueno, estireno, 2-etiltolueno, *p*-dietilbenzeno (PDEB) e butilbenzeno. Este padrão foi usado para desenvolver a calibração de RTL e para avaliar a separação de cada composto.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra um cromatograma da solução de dissulfeto de carbono contendo um agregado de solventes aromáticos e impurezas. Para a maioria dos compostos, a resolução na linha de base foi alcançada. Dois pares foram apenas parcialmente resolvidos. O primeiro par, 4-etiltolueno e 3-etiltolueno, também não foi resolvido no método ASTM (Impurezas D7504 em etilbenzeno) e, com o 2-etiltolueno, foi relatado como etiltolueno total. Um segundo par, PDEB e 2-butilbenzeno, foi também apenas parcialmente resolvido. Isso não representa um problema, pois esses dois componentes não são normalmente encontrados juntos no mesmo material.

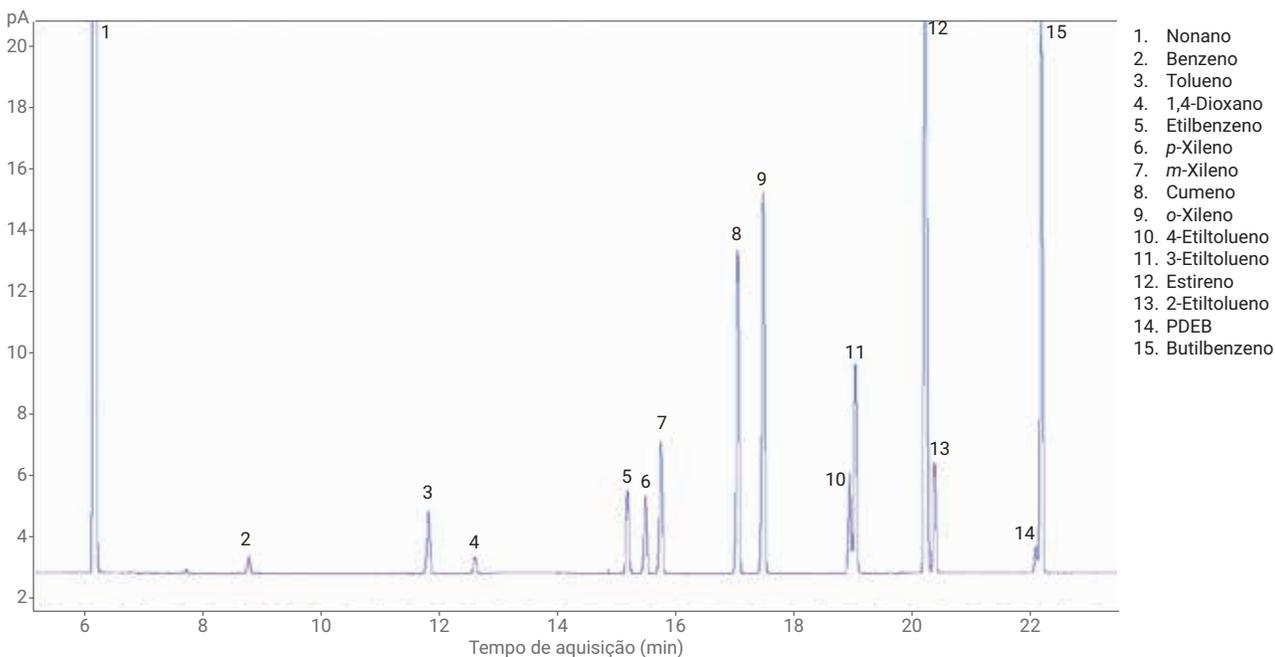


Figura 1. Cromatograma dos 15 compostos analisados pelo método ASTM D7504.

RTL

A calibração de RTL foi realizada usando *o*-xileno como o pico-alvo. A Figura 2 mostra as cinco corridas de calibração de RTL com os tempos de retenção do *o*-xileno indicados, e a Figura 3 mostra a tabela de calibração de RTL. Essas corridas de calibração não precisam ser repetidas por qualquer pessoa que deseje travar esse método nos sistemas 8890. Para usar esta calibração de RTL:

- Crie um novo método com as condições descritas na Tabela 1.
- Use o software ChemStation RTL para criar uma nova calibração de RTL.
- Introduza os dados mostrados na Figura 3.

O GC pode então ser bloqueado ao executar a amostra contendo *o*-xileno e usando o software RTL para travar novamente o método. A teoria geral e o uso do RTL são detalhados em publicações anteriores^{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:

Desired Ret Time:

Min relock pressure:

Max relock pressure:

Column:

Compound Name:

Figura 3. Calibração de RTL usando *o*-xileno como o pico-alvo de RTL.

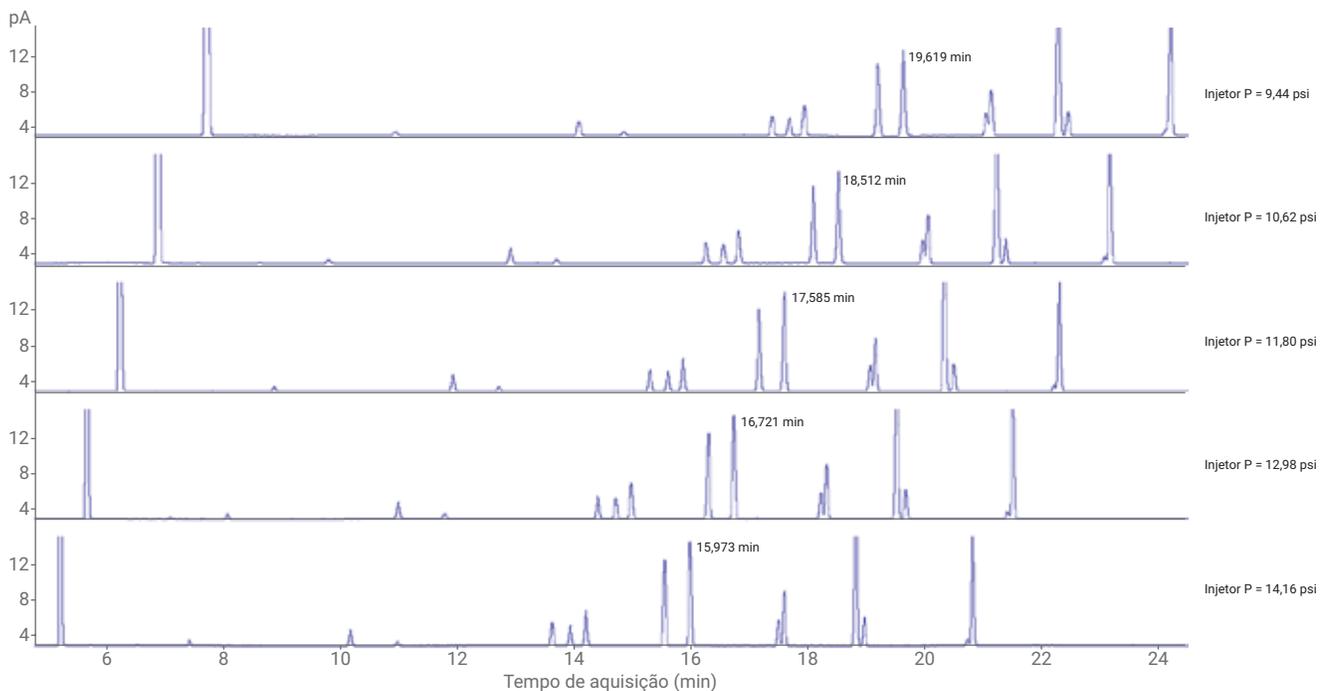


Figura 2. Corridas de calibração de RTL usando *o*-xileno como o pico-alvo de RTL.

O GC foi travado pelo tempo de retenção usando um tempo de retenção do alvo *o*-xileno de 17,585 minutos. A Figura 4 mostra cromatogramas nas colunas frontal e traseira antes do travamento. Diferenças no tempo de retenção para a maioria dos compostos excederam 0,1 minuto entre cada coluna. A Figura 5 mostra uma sobreposição dos cromatogramas depois que as colunas foram travadas. Observou-se excelente concordância do tempo de retenção para cada canal, com diferenças tipicamente inferiores a 0,01 minuto.

Nem sempre é necessário usar *o*-xileno para executar o RTL. Os analistas que querem usar este método para amostras que não contêm *o*-xileno podem selecionar um composto diferente como o pico-alvo de RTL. Compostos que não eluem próximo de transições do programa de temperatura podem servir como picos-alvo de RTL.

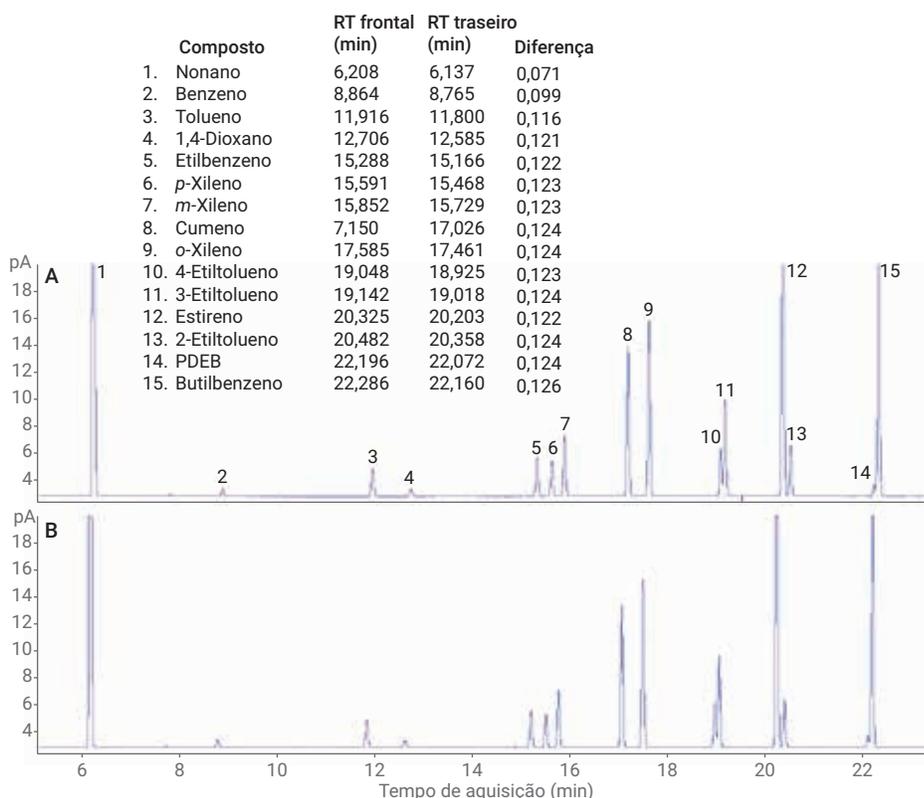


Figura 4. Sem o uso de RTL, cromatogramas de 15 compostos analisados pelo método ASTM D7504, frontal e traseiro.

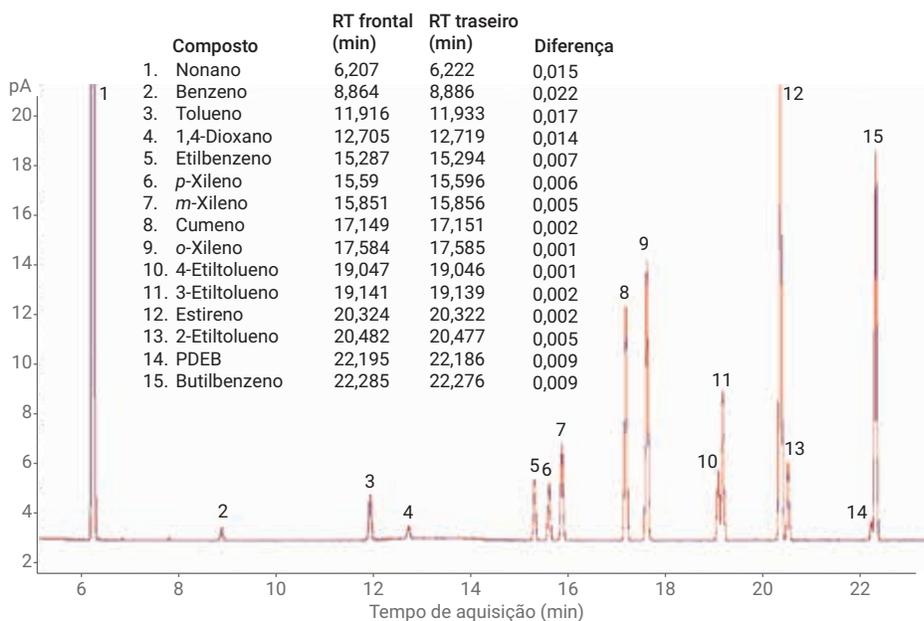


Figura 5. Com o uso de RTL, sobreposição de 15 compostos analisados pelo método ASTM D7504, frontal e traseiro.

Análise de pureza do benzeno

A Figura 6 mostra o cromatograma do benzeno analisado com o método ASTM D7504 usando *o*-xileno como o pico-alvo de RTL. Os resultados da Tabela 3 mostram a % em peso de benzeno e suas impurezas. O conteúdo dos não aromáticos foi calculado pela soma de todos os picos de 0 a 8 minutos. Como o método foi travado pelo tempo de retenção, a mesma janela de soma de pico não aromático também foi usada para a análise de tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno e estireno. A repetibilidade (*r*) observada dos compostos mais proeminentes passou nos padrões de repetibilidade da ASTM.

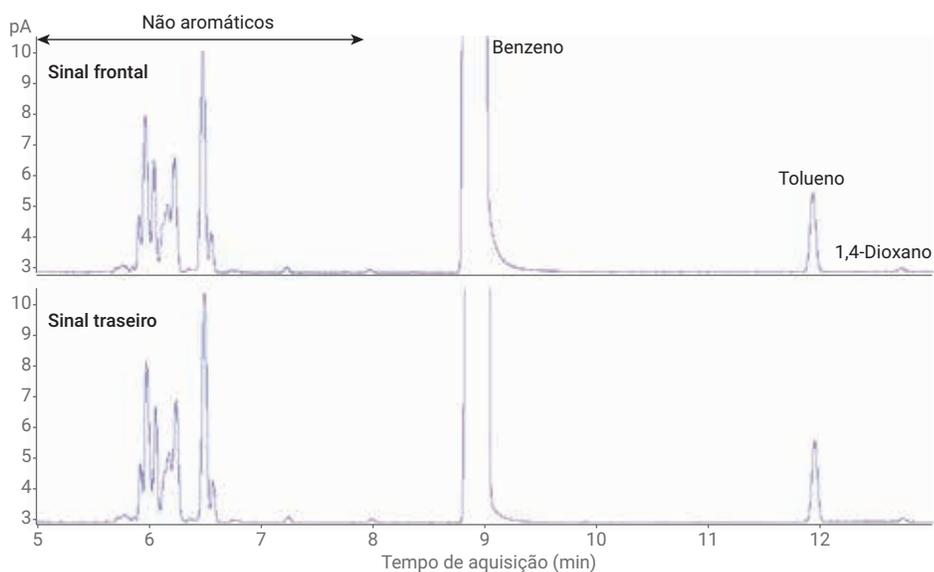


Figura 6. Solvente benzeno com RTL.

Tabela 3. Pureza e impurezas do benzeno.

Composto	Resultados (% de peso)		Reprodutibilidade (<i>r</i>)		Aprovado
	Canal frontal	Canal traseiro	Observado	Especificação da ASTM	
Não aromáticos	0,0714	0,0717	0,0003	0,0026	sim
Benzeno	99,9193	99,9189	0,0004	0,0085	sim
Tolueno	0,0008	0,0008	0,0000	0,0036	sim
1,4-Dioxano	0,0012	0,0012	0,0000	Não relatado pela ASTM	

Análise de pureza do tolueno

A Figura 7 mostra o cromatograma do tolueno analisado com o método ASTM D7504 usando *o*-xileno como o pico-alvo de RTL. Os resultados na Tabela 4 mostram a pureza do tolueno e as impurezas-alvo calculadas em % de peso.

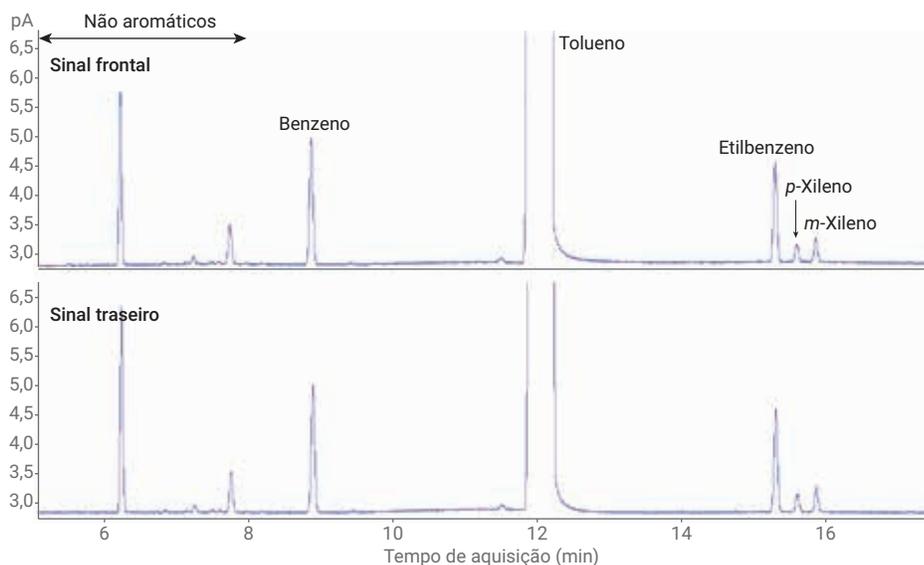


Figura 7. Solvente tolueno com RTL.

Tabela 4. Pureza e impurezas do tolueno.

Composto	Resultados (% de peso)		Reprodutibilidade (r)		Aprovado
	Canal frontal	Canal traseiro	Observado	Especificação da ASTM	
Não aromáticos	0,0099	0,0111	0,0013	0,0032	sim
Benzeno	0,0065	0,0064	0,0001	0,0008	sim
Tolueno	99,9760	99,9748	0,0012	0,0068	sim
Etilbenzeno	0,0053	0,0053	0,0000	0,0014	sim
<i>p</i> -Xileno	0,0010	0,0010	0,0000	0,0018	sim
<i>m</i> -Xileno	0,0014	0,0014	0,0000	0,0020	sim

Análise de pureza do etilbenzeno

A Figura 8 mostra o cromatograma do etilbenzeno analisado com o método ASTM D7504 usando *o*-xileno como o pico-alvo de RTL. Os resultados da Tabela 5 mostram a pureza de etilbenzeno e suas impurezas em % de peso.

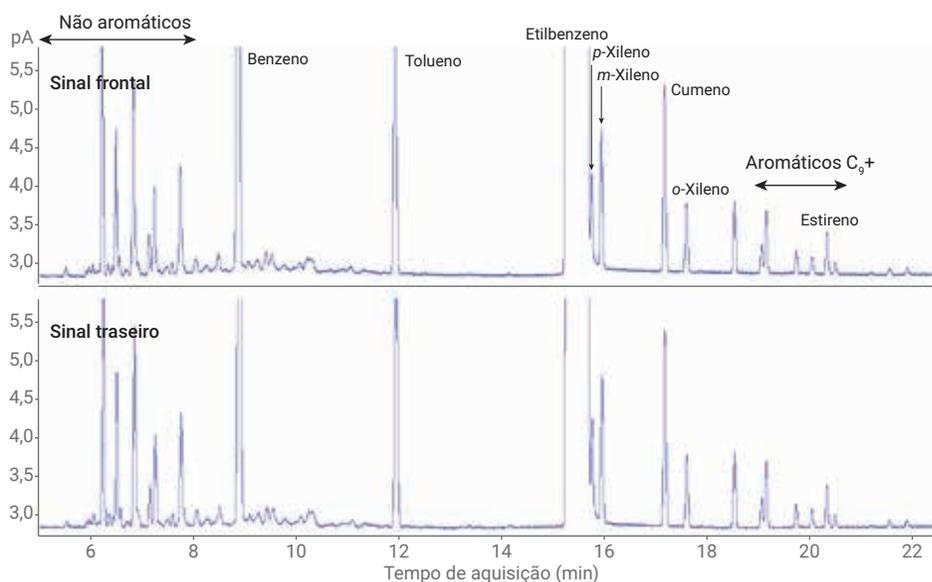


Figura 8. Solvente etilbenzeno com RTL.

Tabela 5. Pureza e impurezas do etilbenzeno.

Composto	Resultados (% de peso)		Reprodutibilidade (r)		Aprovado
	Canal frontal	Canal traseiro	Observado	Especificação da ASTM	
Não aromáticos	0,0386	0,0379	0,0007	0,0047	sim
Benzeno	0,0470	0,0464	0,0006	0,0069	sim
Tolueno	0,0133	0,0129	0,0004	0,0015	sim
Etilbenzeno	99,8797	99,8804	0,0007	0,0146	sim
<i>p</i> -Xileno	0,0041	0,0042	0,0001	0,0086	sim
<i>m</i> -Xileno	0,0053	0,0054	0,0001	0,0004	sim
Cumeno	0,0071	0,0072	0,0001	0,0003	sim
<i>o</i> -Xileno	0,0027	0,0027	0,0000	0,0007	sim
Estireno	0,0015	0,0018	0,0003	Não relatado pela ASTM	
Aromáticos C ₉ +	0,0007	0,0010	0,0003	0,003	sim

Análise de pureza do *p*-xileno

A Figura 9 mostra o cromatograma do *p*-xileno analisado com o método ASTM D7504 usando *o*-xileno como o pico-alvo de RTL. Os resultados da Tabela 6 mostram a pureza do *p*-xileno e suas impurezas em % de peso.

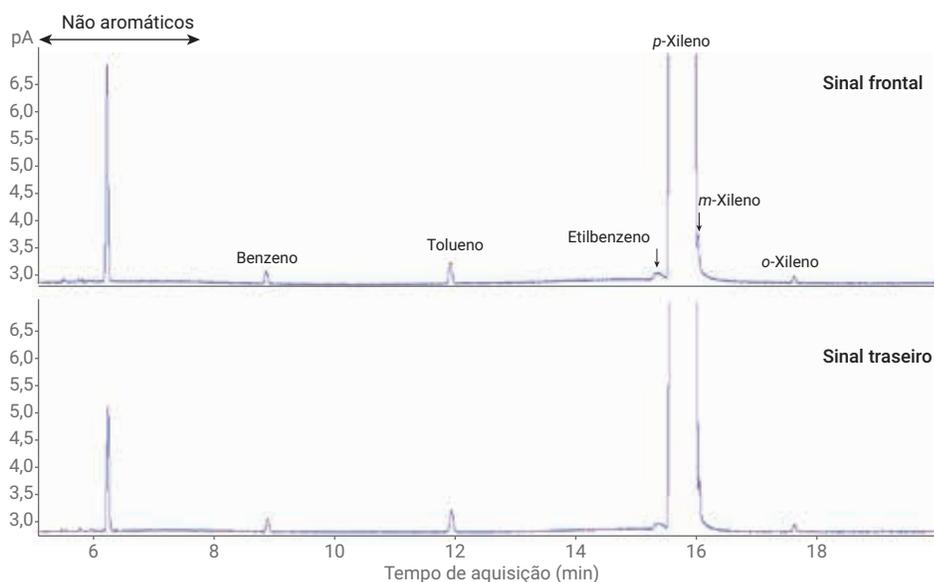


Figura 9. Solvente *p*-xileno com RTL.

Tabela 6. Pureza e impurezas do *p*-xileno.

Composto	Resultados (% de peso)		Reprodutibilidade (r)		Aprovado
	Canal frontal	Canal traseiro	Observado	Especificação da ASTM	
Não aromáticos	0,0150	0,0124	0,0026	0,0029	Sim
Benzeno	0,0008	0,0007	0,0001	0,0005	Sim
Tolueno	0,0014	0,0013	0,0001	0,0009	Sim
Etilbenzeno	0,0008	0,0007	0,0001	0,0006	Sim
<i>p</i> -Xileno	99,9787	99,9813	0,0026	0,0034	Sim
<i>m</i> -Xileno	0,0028	0,0031	0,0003	0,0014	Sim
<i>o</i> -Xileno	0,0004	0,0004	0,0000	0,0003	Sim

Análise de pureza do estireno

A Figura 10 mostra o cromatograma do estireno analisado com o método ASTM D7504 usando o-xileno como o pico-alvo de RTL. Os resultados da Tabela 7 mostram a pureza do estireno e suas impurezas em % de peso.

Como mostrado nas Tabelas 3 a 7, os padrões de repetibilidade da ASTM são atendidos para todos os compostos em cada solvente.

Conclusões

O GC 8890, combinado com a coluna HP-HeavyWax, demonstrou executar com êxito o ASTM D7504 para a determinação da pureza do solvente aromático monocíclico com um alto grau de precisão. Um aumento de 100% na produtividade das amostras foi demonstrado usando um GC 8890 configurado com dois canais idênticos, permitindo a análise simultânea de duas amostras. A adição da tecnologia de RTL ao método permite uma comparação fácil dos resultados entre instrumentos e laboratórios diferentes e melhora a consistência dos resultados ao longo do tempo. Os tempos de retenção travados são especialmente úteis para este método quando identificam isômeros com eluição próxima, tais como aromáticos C_8 . Esse método com travamento do tempo de retenção atende à necessidade de um método rápido, simples e eficaz, melhorando a produtividade e a confiabilidade nos laboratórios de produção atuais.

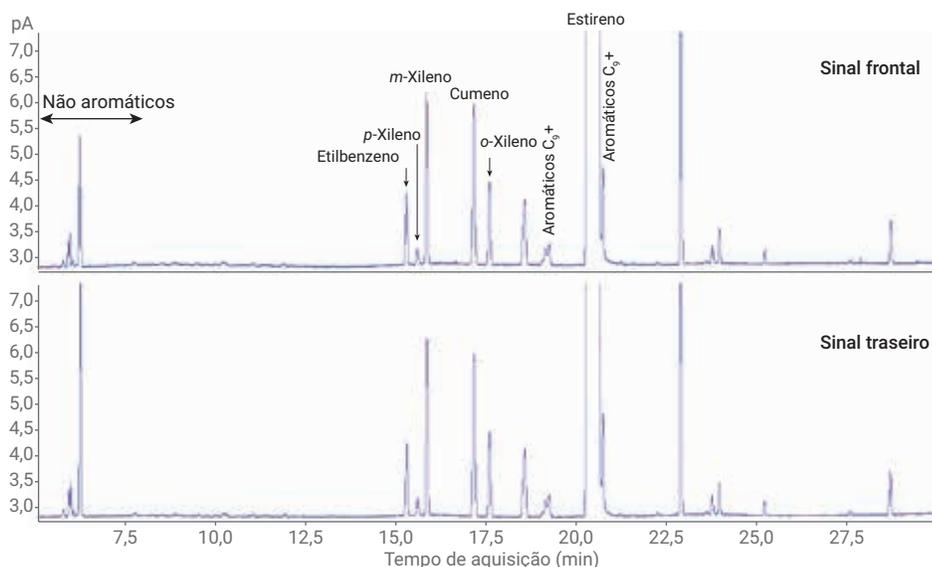


Figura 10. Solvente estireno com RTL.

Tabela 7. Pureza e impurezas do estireno.

Composto	Resultados (% de peso)		Reprodutibilidade (r)		Aprovado
	Canal frontal	Canal traseiro	Observado	Especificação da ASTM	
Não aromáticos	0,0087	0,0111	0,0024	0,0044	Sim
Etilbenzeno	0,0044	0,0043	0,0001	0,0005	Sim
p-Xileno	0,0012	0,0012	0,0000	0,0018	Sim
m-Xileno	0,0104	0,0104	0,0000	0,0009	Sim
Cumeno	0,0110	0,0110	0,0000	0,0003	Sim
o-Xileno	0,0053	0,0053	0,0000	0,0005	Sim
Estireno	99,9580	99,9556	0,0024	0,0059	Sim
Aromáticos C_8 +	0,0011	0,0010	0,0001	0,0027	Sim

Referências

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*, número de publicação 5966-2469E, dezembro de **1997**.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *Agilent Technologies Application Note*, número de publicação 5988-3741EN, agosto de **2001**.

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 8 de janeiro de 2019
5994-0597PTBR

 **Agilent**
Trusted Answers