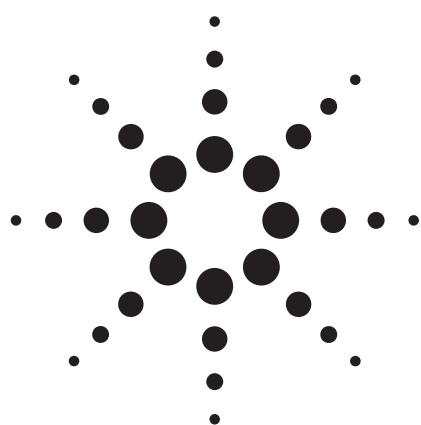




采用配备 RRHT 色谱柱和方法的 1200 快速高分离度液相色谱 (RRLC) 快速分析聚丙烯均聚物中酚类抗氧化剂和芥酸酰胺润滑添加剂

应用

石化行业

作者

Wei Luan and Chunxiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
P. R. China

Michael Woodman
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington DE 19808
USA

摘要

采用液相色谱-紫外/可见检测器，在 ASTM D6042 方法的指导下，分离和检测了聚丙烯均聚物中维生素 E (tocopherol)，酚类抗氧化剂和芥酸酰胺润滑添加剂。采用安捷伦快速分离液相色谱和 ZORBAX (RRHT) Rapid resolution high throughput 柱，可在相同或提高分离度的情况下，快速分离抗氧化剂。使用安捷伦方法转换器，基于仪器参数，柱尺寸和粒径大小等参数，采用简单转换、速率转换、分离度转换等三种模式将 ASTM 方法转换为新方法。

前言

高聚物由于空前的物理性质，在世界上被广泛应用。在高聚物材料中加入各种添加剂，以改变高聚物的某些性质。Erucamide, Irganox 3114, Irganox 1010, 维生素 E (tocopherol), Irganox 1076, and Irgafos168 被作为抗氧化剂使用以阻止聚丙烯均聚物在光，热，氧条件下的降解。本工作的目的是在不损失分离效率的情况下，缩短分析时间，减少溶剂消耗，采用小颗粒的色谱柱，对现有的 ASTM 方法重新计算新的色谱条件。抗氧化剂和作为内标 Tinuvin P 的详细化学信息列于表 1。

确定高聚物中添加剂的类型和浓度对高聚物的性能非常重要，需要对添加剂和浓度仔细分析以满足需求。本应用根据分析物的保留特性和峰形，比较两种不同的固定相，给出了实际样品的不同进样体积对峰形的影响，然后讨论了如何使用方法转换软件。后者被用来将传统的方法转换为采用小颗粒柱的新方法，通过简单的转换，扩展为高效快速的方法。

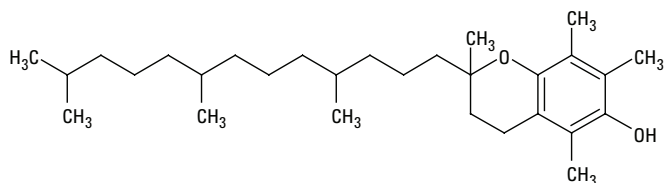


Agilent Technologies

表 1. 抗氧化剂和 Tinuvin P 的化学性质

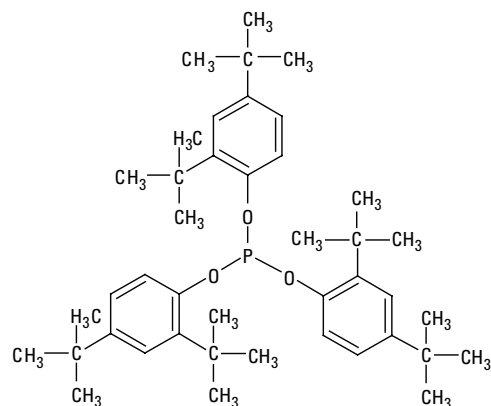
名称 Vitamin E
分子式 $C_{29}H_{50}O_2$
分子量 430.71
CAS 号 10191-41-0

DL-all-rac- α -Tocopherol



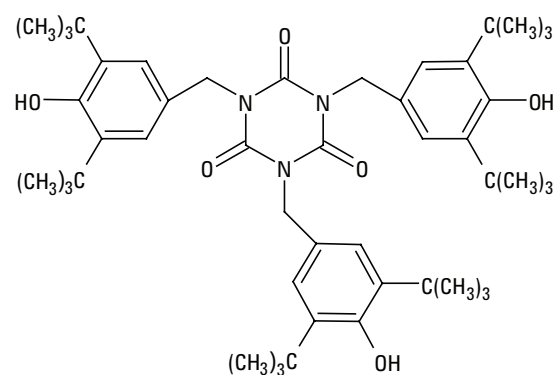
名称 Irgafos 168
分子式 $[(CH_3)_3C]_2C_6H_3O]_3P$
分子量 646.92
CAS 号 31570-04-4

Tris(2,4 di-tert-butylphenyl) phosphite



名称 Irganox 3114
分子式 $C_{48}H_{69}N_3O_6$
分子量 784.08
CAS 号 27676-62-6

Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate



名称 Erucamide
分子式 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}CONH_2$
分子量 337.58
CAS 号 112-84-5

cis-13-docosenamide

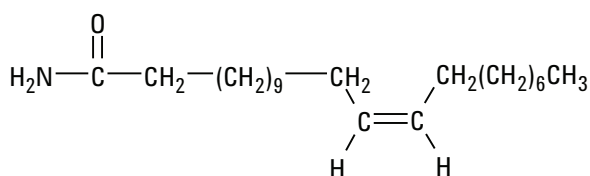


表 1. 抗氧化剂和 Tinuvin P 的化学性质 (续)

名称	Irganox 1010	Pentaerythritol tetrakis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)
分子式	$[\text{HOC}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2]_4\text{C}$	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2]_4\text{C}$
分子量	1177.63	
CAS 号	6683-19-8	
名称	Irganox 1076	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate
分子式	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$
分子量	530.86	
CAS 号	2082-79-3	
名称	Tinuvin P	2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole
分子式	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$
分子量	225.25	
CAS 号	2440-22-4	

实验部分

仪器系统

Agilent1200 快速高分离度液相色谱 (RRLC), 包括:

G1379B 真空脱气装置

G1312B SL 型二元泵

G1367C SL 型高效自动进样器

G1316B SL 型柱温箱

G1315C SL 型二极管阵列检测器, 3 mm, 2 μL 流动池

化学工作站 32-bitB.02.01-SR1

色谱柱

安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm

安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm

安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4.6 mm $\times$ 100 mm, 3.5 μm

安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4.6 mm $\times$ 50 mm, 1.8 μm

安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 3.0 mm $\times$ 100 mm, 3.5 μm

安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 3.0 mm $\times$ 50 mm, 1.8 μm

流动相

梯度:

A: 水

B: 乙腈 (ACN)

梯度条件:

见各个色谱图

柱温:

见各个色谱图

样品

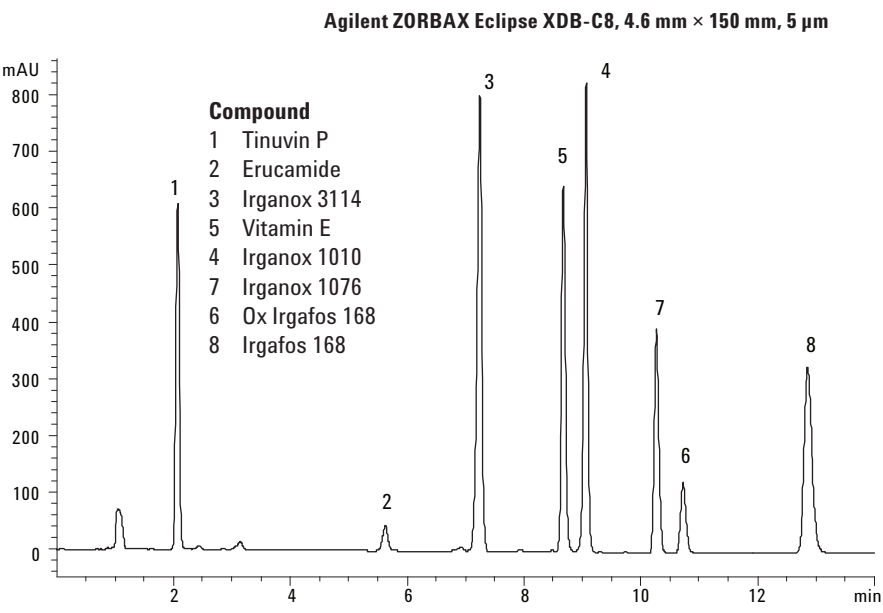
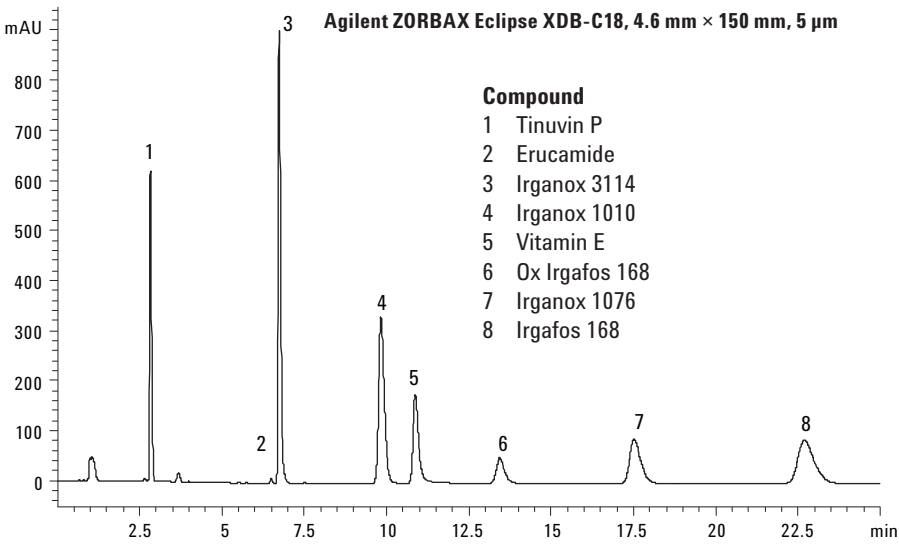
1. Tinuvin P, Erucamide, Irganox 3114, Irganox 1010, Vitamin E, Irganox 1076, and Irgafos168 标准品, 均溶于异丙醇, 浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$
2. 聚丙烯均聚物, 来自客户, 按 ASTM D6042-04 超声波萃取
3. 聚丙烯萃取物与 20 $\mu\text{g/mL}$ 标准品混标

结果与讨论

分离抗氧化剂所用固定相的选择

在方法开发中，需要选择合适的色谱柱，以优化被分析物的分离并缩短分析时间。ASTMD6042-04 推荐使用反相 C18 柱，然而在本应用中，ZORBAX XDB-

C18 柱在一定洗脱条件下对样品的保留太强，导致后流出峰的峰形宽，定量困难。同 ZORBAX XDB-C18 柱相比，ZORBAX XDB-C8 柱有好的峰形和适当的保留。因此在进一步方法开发中，选择 ZORBAX XDB-C8 柱。ZORBAX XDB-C18 和 ZORBAX XDB-C8 柱分离比较见图 1。



条件

流动相:	A: 水; B: 乙腈	固定相种类:	Eclipse XDB-C18	Eclipse XDB-C8
流速:	1.5 mL/min	梯度:	Min %B	Min %B
检测波长:	200 nm		0.00 75	0.00 75
进样体积:	10 μL		5.00 100	8.00 100
柱温:	50 °C		25.00 100	15.00 100
色谱柱规格:	4.6 mm x 150 mm, 5 μm		25.10 75	15.10 75
样品:	标准品混标, 200 μg/mL 于异丙醇中		30.00 75	20.00 75

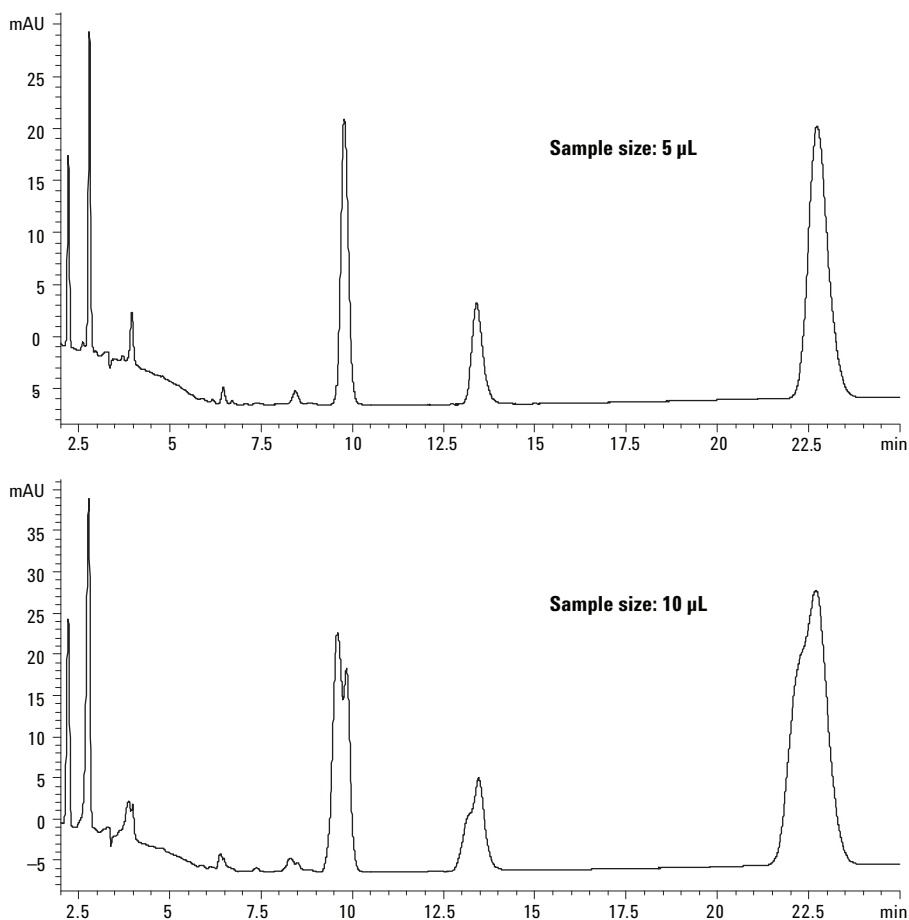
图 1. 用于抗氧化剂分析的 ZORBAX 固定相比较

实际样品进样体积对峰形的影响

依据 ASTM D6042-04^[1], 二氯甲烷和环己烷 (1/1 v/v) 的混合溶剂作为萃取溶剂, 经过滤后, 萃取溶液直接进入液相色谱中。二氯甲烷和环己烷均不易溶于乙腈和水的流动相中。进样量为 10 μL 时, 可观察到峰的分裂。降低实际样品的进样量, 发现当进样体积为 5 μL 时, 峰型不受溶剂的影响。分裂峰和不分裂峰见图 2。同时, 发现按 ASTM 方法, 溶解于异丙醇中的混标溶液峰型不受影响。

基于 1200 RRLC 和方法转换器基础上的快速方法开发

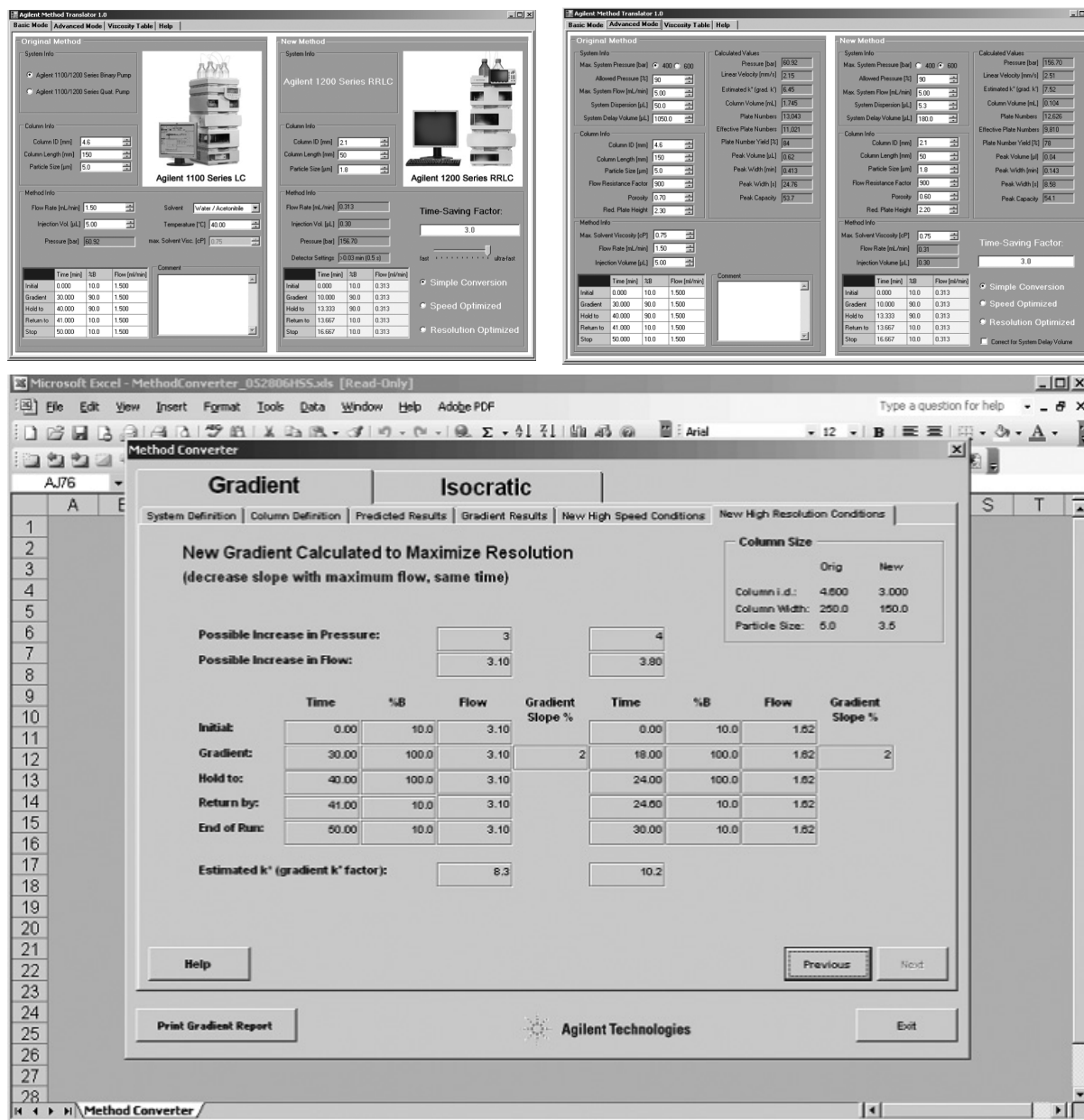
由于亚二微米柱的出现和液相色谱系统耐压性能的增强, 超快速分离的研究越来越普及。因此, 很必要快速容易地将传统的方法转换为快速高分离度的方法。安捷伦给 RRLC 系统的用户提供了两个版本的方法转换软件; 一个是微软网络版, 需要计算机内安装 Net-Framework 2.0, 另一个为微软 Excel 版, 需要 PC 机上安装 Excel 软件。两个转换软件的界面见图 3。



条件

流动相:	A: 水; B: 乙腈	梯度:	
流速:	1.5 mL/min	Min	%B
检测波长:	200 nm	0.00	75
进样体积:	5 或 10 μL	5.00	100
柱温:	50 $^{\circ}\text{C}$	25.00	100
色谱柱:	ZORBAX Eclipse XDB-C18	25.10	75
	4.6 mm x 150 mm, 5 μm		
样品:	聚丙烯萃取溶液	30.00	75

图 2. 实际样品的进样体积对峰形的影响



上面的为微软网络版，下面的为微软 Excel 版。

图 3. 两种不同的方法转换器

样品制备

两种版本的方法转换软件提供了三种方法转换模式；第一种是简单转换方式，采用与传统方法相同的梯度变化率，并按方程 1 改变流速：

$$Flow_{Col. 2} = \left[\frac{Diam_{Col. 2}}{Diam_{Col. 1}} \right]^2 \times Flow_{Col. 1} \quad (eq. 1)$$

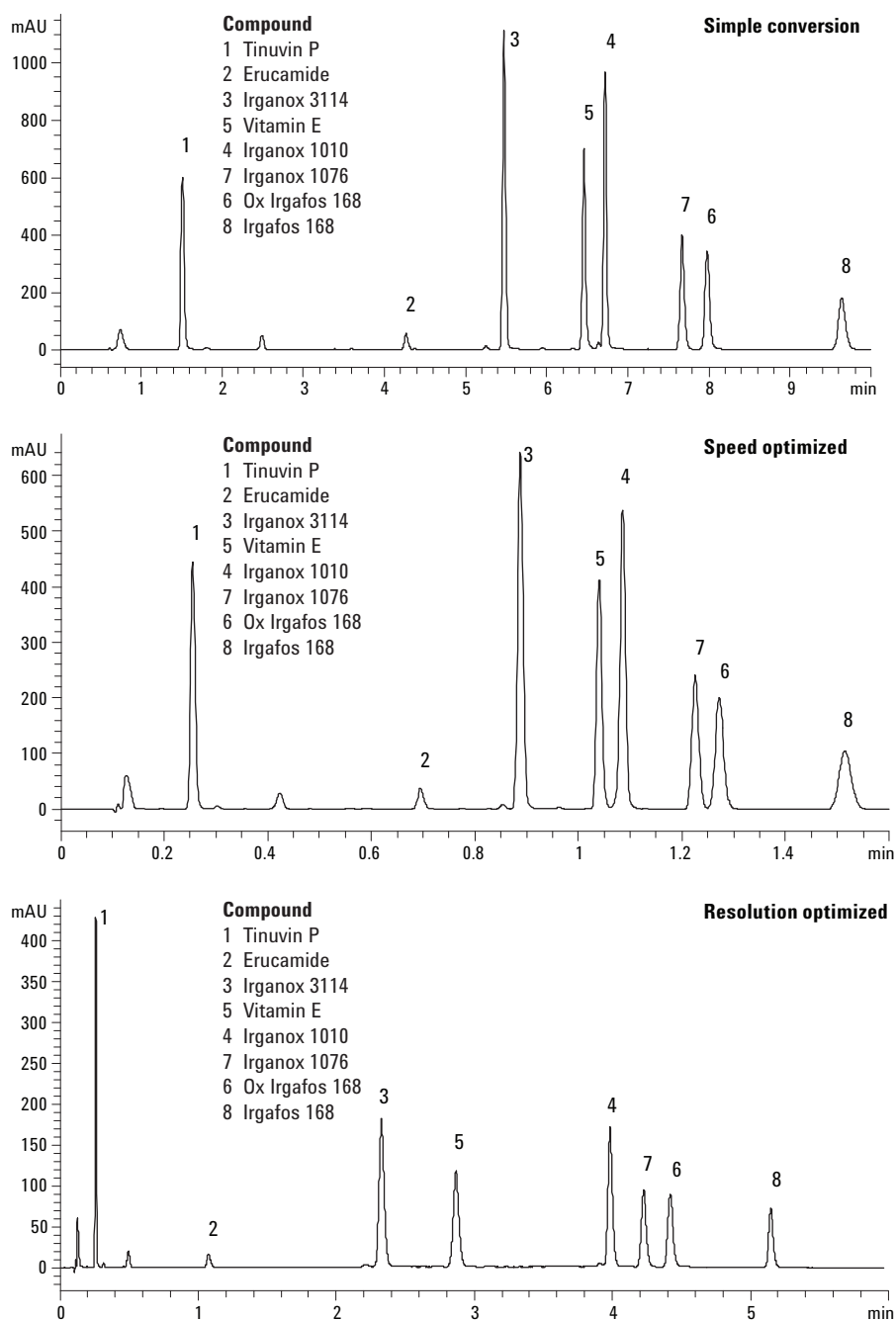
第二种是速度优化转换模式，采用与传统方法相同的梯度变化率，按液相色谱系统的压力性能，使流速最大。最后一种是分离度优化模式，按液相色谱系统的

压力性能，使流速最大，并与第一种转换模式有相同的梯度洗脱时间，将降低梯度的变化率，通常情况下，会得到高的分离度。对不同的色谱柱，进样体积依据方程 2 给出的关系变化。

$$Inj. vol_{Col. 2} = \left[\frac{Volume_{Col. 2}}{Volume_{Col. 1}} \right] \times Inj. vol_{Col. 1} \quad (eq. 2)$$

前面提及，基于 ZORBAX Eclipse XDB-C8 4.6 mm x 150 mm, 5 μ m 的方法被作为初始方法。然后，用方法转换器将初始方法分别转换为不同柱长 (100, 50 mm)

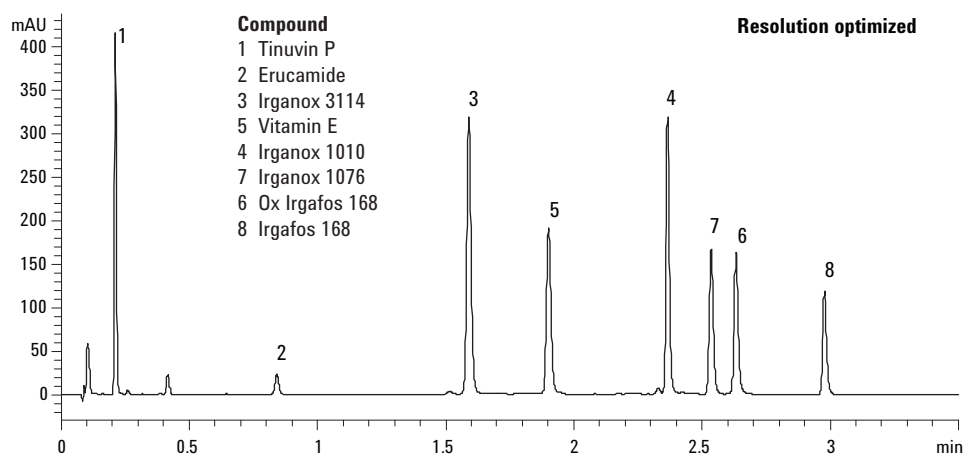
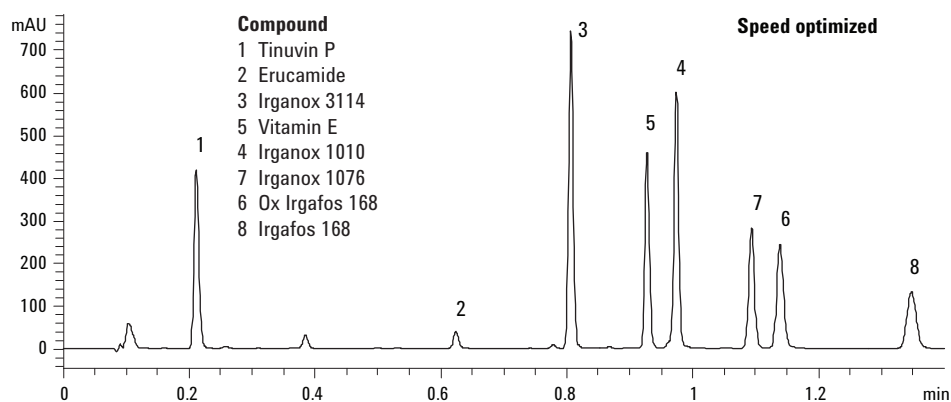
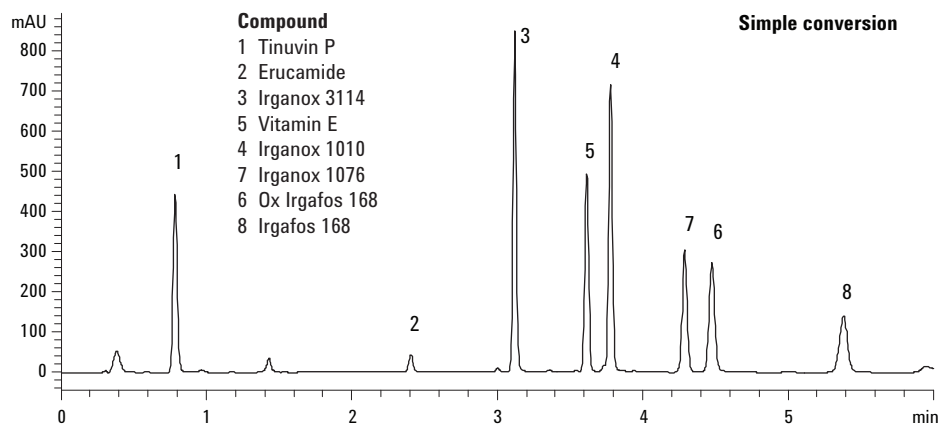
和颗粒大小 (3.5, 1.8 μm) 的三种模式。图 4 和图 5 为转换后的小粒径柱方法下的抗氧化剂的分离。



条件

样品:	标准品混标, 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 于异丙醇中		
流动相:	A: 水; B: 乙腈		
温度:	50 $^{\circ}\text{C}$		
检测波长:	200 nm		
进样体积:	6.7 μL		
色谱柱:	ZORBAX Eclipse XDB-C8 3.0 mm x 100 mm, 3.5 μm		
模式:	简单转换	流速优化	分离度优化
流速:	0.64 mL/min	4.00 mL/min	4.00 mL/min
压力:	110 bar	460 bar	460 bar
梯度变化率:	3.1%	3.1%	0.5%
分析时间:	10 min	1.6 min	5.5 min

图 4. 在 ZORBAX Eclipse XDB-C8 3.0 mm X 100 mm, 3.5 μm 分离抗氧化剂



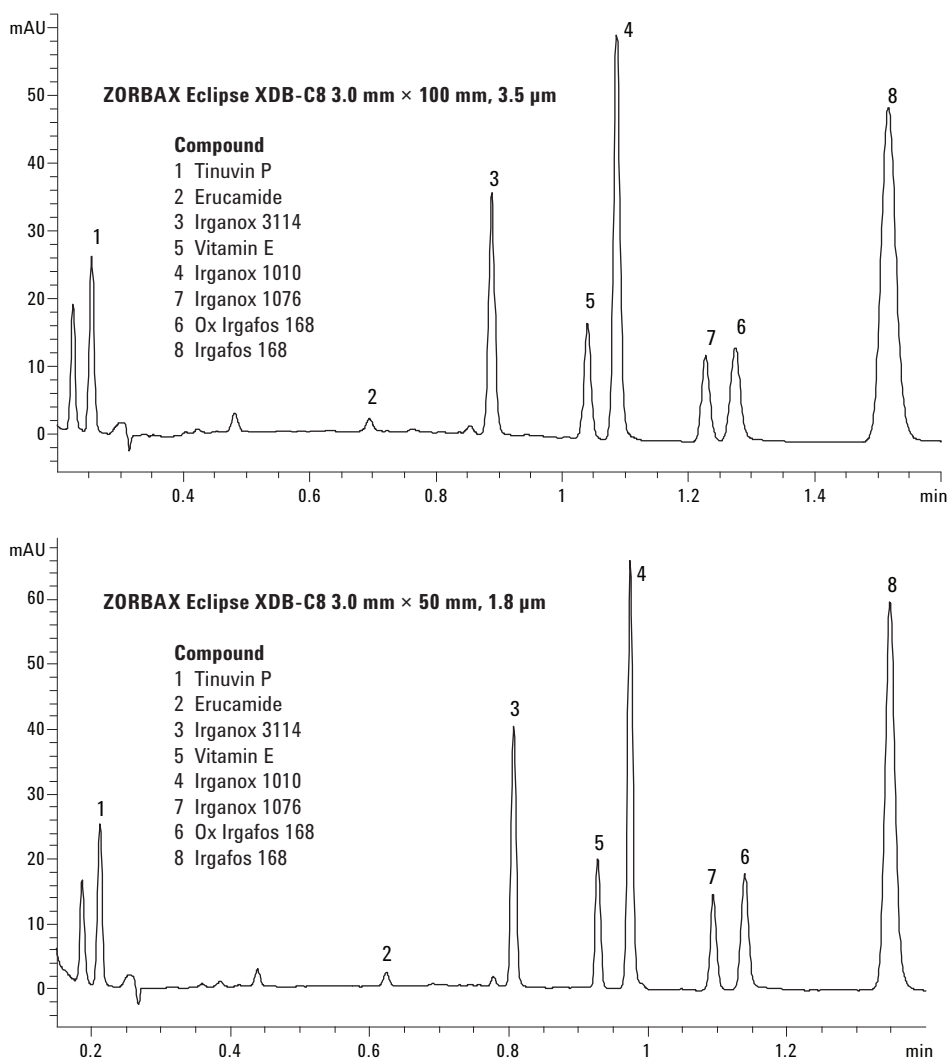
条件

样品:	标准品混标, 200 µg/mL 于异丙醇中		
流动相:	A: 水; B: 乙腈		
温度:	50 °C		
检测波长:	200 nm		
进样体积:	3.3 µL		
色谱柱:	ZORBAX Eclipse XDB-C8 3.0 mm X 50 mm, 1.8 µm		
模式:	简单转换	流速优化	分离度优化
流速:	0.64 mL/min	2.50 mL/min	2.50 mL/min
压力:	160 bar	460 bar	460 bar
梯度变化率:	3.1%	3.1%	0.8%
分析时间:	6 min	1.4 min	3 min

图 5. 在 ZORBAX Eclipse XDB-C8 3.0 mm X 50 mm, 1.8 µm 上抗氧化剂的分离

为了考查基质对分离的影响，聚丙烯萃取液与 20 $\mu\text{g/mL}$ 混标合后，进入 LC 系统。图 6 为了采用流速优化模式的分析方法下混合样品的分离，表明了

在聚合物基质下，抗氧化剂可完全分离，且比前面提及的传统分析方法，分析速度提高 10 倍。



条件

样品:	聚丙烯萃取液与 20 $\mu\text{g/mL}$ 标准品混标	
流动相:	A: 水; B: 乙腈	
温度:	50 $^{\circ}\text{C}$	
检测波长:	200 nm	
固定相:	ZORBAX Eclipse XDB-C8	
色谱柱规格:	3.0 mm × 100 mm, 3.5 μm 3.0 mm × 50 mm, 1.8 μm	
进样体积:	3 μL	1 μL
模式:	流速优化	流速优化
流速:	4.00 mL/min	2.50 mL/min
压力:	460 bar	460 bar
梯度变化率:	3.1%	3.1%
分析时间:	1.6 min	1.4 min

图 6. 采用速度优化方法分离混合的聚丙烯萃取液

结论

作为在液相色谱进展方面的重要创新，Agilent 1200 快速分离 LC 系统不仅为用户提供了具有相同或相似分离度的快速分离方法，而且包括可按用户需求将任何初始传统方法转化为快速高效方法的方法转换器。本文应用方法转换工具于高聚物添加剂中，表明方法转换器可简便有力地用于标准样品和实际混合物样品的分析中。

参考文献

1. ASTM D6042-04, "Standard Test Method for Determination of Phenolic Antioxidants and Erucamide Slip Additives in Polypropylene Homopolymer Formulations Using Liquid Chromatography (LC)"
2. Michael Woodman, "Improving the Effectiveness of Method Translation for Fast and High Resolution Separations"
3. Michael Woodman, "Screening and Qualitative Identification of Antioxidant Polymer Additives by HPLC with UV/VIS and APCI-MS Detection"

更多的信息

要得到我们产品和服务的更多信息，浏览我们的网页 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有©, 2007

2007 年 1 月 5 日中国印刷
出版号: 5989-5849CHCN



Agilent Technologies