

采用快速高分离度液相色谱仪快速分析聚合物中酚类抗氧化剂和氨基化合物添加剂

应用

石化行业

作者

Chun-Xiao Wang and Wei Luan
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

液相色谱-紫外/可见检测器是一种分析高聚物中添加剂的强有力工具。本应用给出了采用 Agilent 1200 快速分离液相色谱系统分离抗氧化剂和氨基类润滑剂。同传统的液相色谱比，本系统在不损失分离度、精密度和灵敏度的情况下，客人快速分离抗氧化剂。同时讨论了色谱柱的化学性能和温度对分离和样品制备方法的影响。

前言

在高聚物材料中加入各种添加剂，以阻止高聚物在光，热，氧条件下的降解或改变高聚物的某些性质。需要建立快速准确的分析方法，确保有特定量的添加剂在聚合物生产过程中被添加并且混合均匀。传统的液相色谱分析方法每次分析一般需 30 多分钟，而本应用只需 3 分钟，便可实现相同的分析。

安捷伦开发了方法转换软件将现有的常规 HPLC 方法转换为快速高分离度的方法。这个软件用于本应用的方法优化中。

本应用测定了 ASTM D5815 和 D1996 方法提及的添加剂。化学结构见表 1。



Agilent Technologies

表 1. ASTM D5815 和 D1996 方法提及的聚合物添加剂

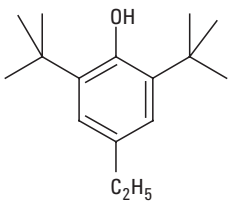
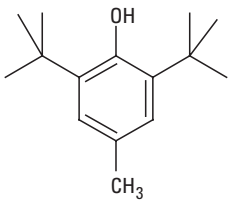
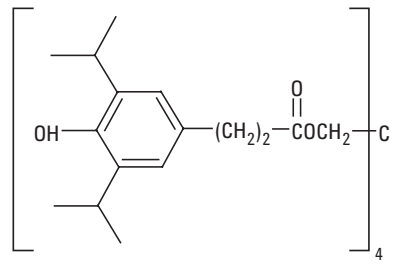
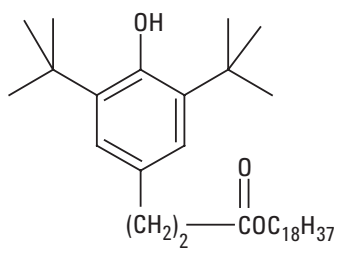
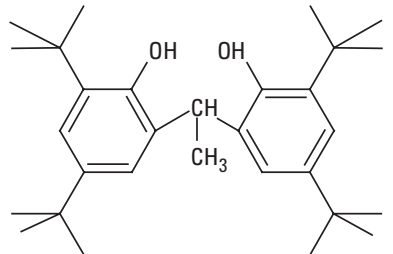
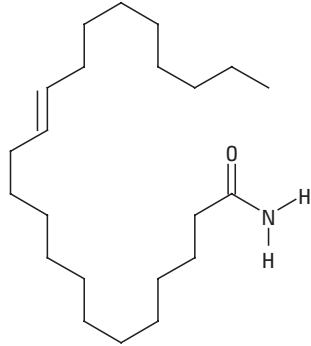
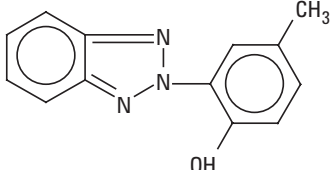
Registered trade name	CAS no.	Chemical name	Chemical structure
BHEB	4310-42-1	2,6-di-tert-butyl-4-ethyl-phenol or butylated hydroxyethyl benzene	
BHT	128-37-0	2,6-di-t-butyl-cresol or butylated hydroxy toluene	
Irganox 1010	6683-19-8	Tetrakis[methylene(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy hydrocinnamate)] methane	
Irganox 1076	2082-79-3	Octadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy hydrocinnamate	
Isonox 129	35958-30-6	2,2-ethylidene bis (4,6-di-t-butyl phenol)	

表 1. ASTM D5815 和 D1996 方法提及的聚合物添加剂 (续)

Registered trade name	CAS no.	Chemical name	Chemical structure
Kemamide-E	112-84-5	Cis-13-docosenamide or Erucamide or Fatty acid amide (C ₂₂ H ₄₃ NO)	
Tinuvin P	2440-22-4	2(2'-hydroxy-5'-methyl phenyl) benzotriazole	

实验部分

仪器系统

Agilent 1200 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 μ L 流动池

化学工作站 32-bitB.02.01-SR1

色谱柱

ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4.6 mm x 150 mm, 5 μ m

ZORBAX Eclipse XDB-C18, 2.1 mm x 50 mm, 1.8 μ m

ZORBAX SB-C18, 4.6 mm x 150 mm, 5 μ m

ZORBAX SB-C18, 4.6 mm x 50 mm, 1.8 μ m

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

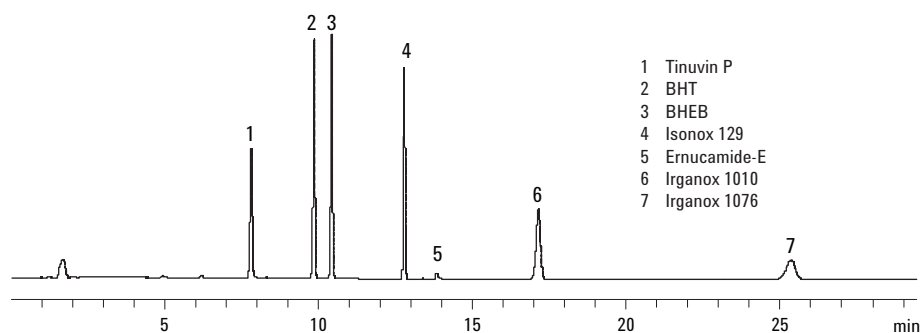
1. ASTM D5815 和 D1996 方法提及的标准品混标, 均溶于异丙醇, 浓度为 50 μ g/mL 200 μ g/mL
2. 线性低密度聚乙烯, 来自客户, 过 20 目筛用超声波或逆流方法萃取

结果与讨论

快速方法转换

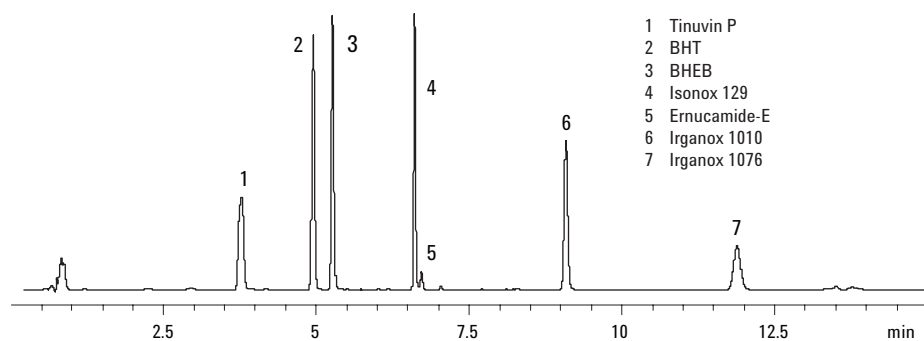
首先按照 ASTM D5815 (或方法 D1996) 的条件在标准的 4.6 mm x 150 mm, 5 μ m ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱上恒温 60°C 进行样品的分离 (图 1)。然后将该方法按流速与时间比例转到 2.1 mm x 50 mm, 1.8 μ m 柱上 (图 2)。分析时间可从 25.5 减少到 12.5 分钟, 溶剂消耗从 25 mL 降到 2.5 mL。

然后, 在相同的梯度变化率下, 将流速从 0.21 mL/min 增至 0.9 mL/min, 按比例降低梯度时间, 重新优化分离方法, 以达到快速分离 (图 3), 在不损失分离度, 精密度, 或灵敏度的情况下, 可比传统的液相色谱方法快 10 倍。图 4 表明按图 3 同样条件, 可检测到 1 ppm 添加剂, 且信噪响应良好, 已优于 ASTM D5815 (或 D1996) 方法中 2 ppm 的指标。例如, 峰 6, Irganox 1010, 在 1 ppm 时, 信噪比为 88。



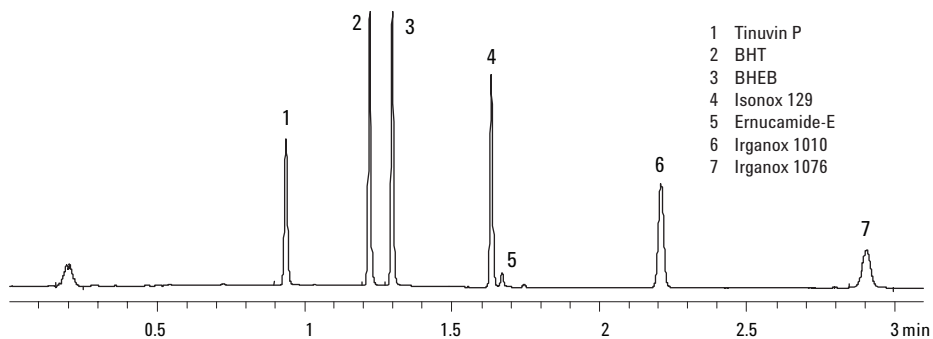
传统方法:	按照 ASTM D5815 (或 D1996) 方法,	梯度
	采用 ZORBAX Eclipse XDB-C18,	%B
	4.6 mm x 150 mm, 5 μm	0 50
样品:	标准品 50 μg/mL	11 100
进样体积:	10 μL	28 100
检测波长:	200 nm	28.1 50
柱温:	60 °C	
流动相:	A: 水	
	B: 乙腈	
流速:	1 mL/min	

图 1. 采用 Eclipse XDB-C18, 4.6 mm X 150 mm, 5 μm 柱分离添加剂标准品



简单转换:	将传统方法转换至 ZORBAX Eclipse XDB-C18,	梯度
	2.1 mm x 50 mm, 1.8 μm	%B
样品:	标准品 50 μg/mL	0 50
进样体积:	2 μL	5.2 100
检测波长:	200 nm	12 100
柱温:	60 °C	12.1 50
流动相:	A: 水	15 50
	B: 乙腈	
流速:	0.21 mL/min (73 bar)	

图 2. 采用 Eclipse XDB-C18, 2.1 mm X 50 mm, 1.8 μm 柱分离添加剂标准品

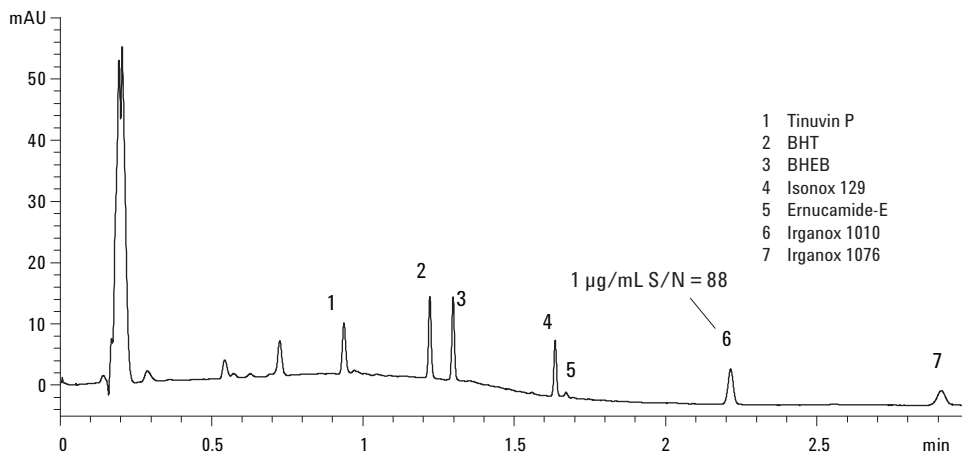


速度优化:	采用速率优化模式将方法转换至	梯度
	ZORBAX Eclipse XDB-C18,	%B
	2.1 mm x 50 mm, 1.8 μ m	0 50
样品:	标准品 50 μ g/mL	1.3 100
进样体积:	2 μ L	3 100
检测波长:	200 nm	3.1 50
柱温:	60 $^{\circ}$ C	3.5 50
流动相:	A: 水	
	B: 乙腈	
流速:	0.9 mL/min (357 bar)	

图 3 采用 Eclipse XDB-C18, 2.1 mm X 50 mm, 1.8 μ m 柱快速分离添加剂标准品

Table 2. Repeatability for the Methods of Conventional, Simple-Converted, and Speed-Optimized Methods (n = 5)

Compounds (50 ppm)	Conventional	Area, RSD%	
		Simple-converted	Speed-optimized
Tinuvin P	0.37	0.39	0.09
Erucamide	0.40	0.57	0.13
Irganox 3114	0.44	0.49	0.22
Irganox 1010	0.38	0.39	0.26
Vitamin E	0.58	0.80	0.68
Irganox 1076	0.58	1.49	0.17
Irgafos 168	0.53	0.77	0.32



速度优化模式用于分析 1 μ g/mL 浓度的添加剂标准品。液相色谱条件与图 3 完全一致

图 4. 采用 Eclipse XDB-C18, 2.1 mm X 50 mm, 1.8 μ m 柱快速分离 1 μ g/mL 添加剂标准品

柱温的优化

增加柱子温度，可降低溶剂的黏度及色谱柱与被分析物之间的相互作用。新 ZORBAX StableBond RRHT 色谱柱操作温度可达 90℃。采用 ZORBAX SB-C8 4.6 mm x 150 mm, 5 μm 柱，试验了60, 75, 85, 和 90℃ 几个操作温度。结果 (图5) 表明从 60℃ 到 85℃，分析时间可从 23.5 分钟减至 17 分钟；至 90℃，只再节省 0.5 分钟。基于峰 4 和峰 5 的分离度和速度提高程度，选择 85℃ 为柱子的合适温度。

该方法可按流速和时间比例完全转移到 4.6 mm x 50 mm, 1.8 μm 柱上 (图 6)。最后，为实现快速分离，优化分离方法，通过将柱子流速从 1 mL/min 增加至 3.5 mL/min，分析时间仅为 1.7 分钟 (图 7)。这是一个实现大量样品分析的高通量的检测和定量方法。图 8 为混有 20 μg/mL 标准溶液的线性低密度聚乙烯萃取物的分离图，表明了实际样品基质的良好分离。

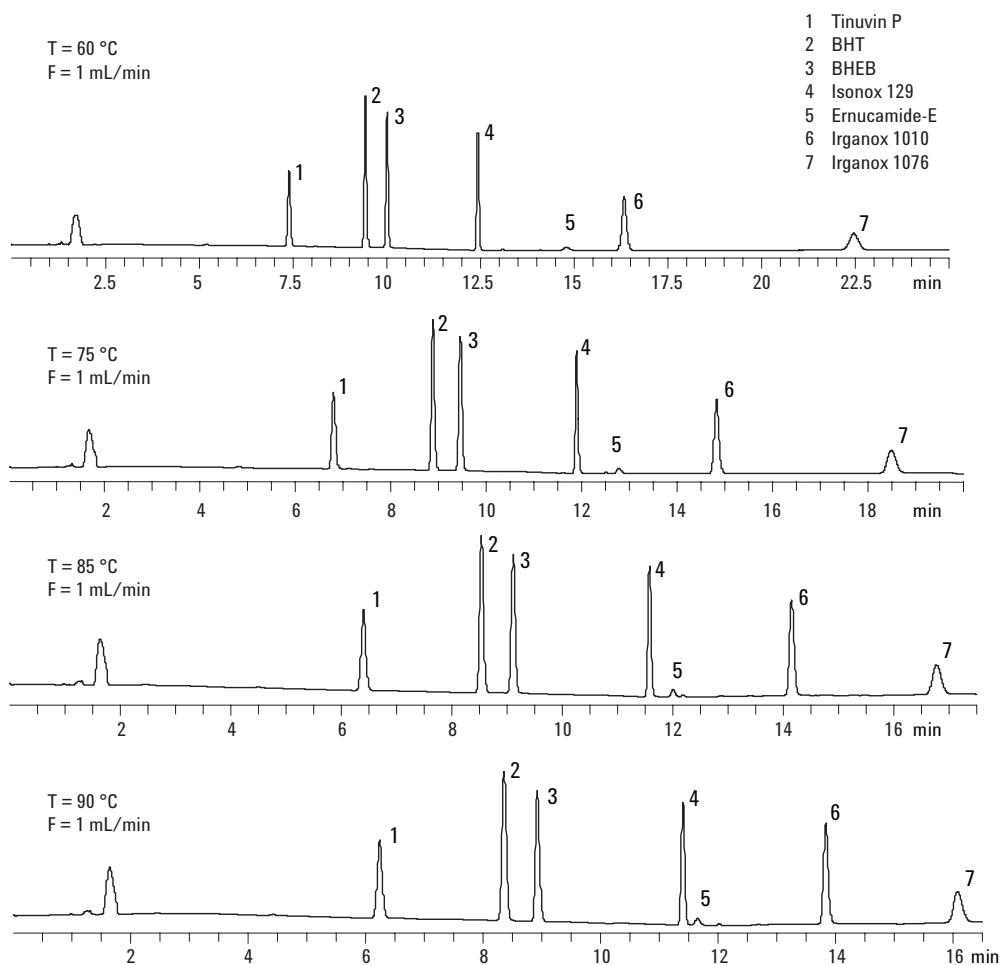
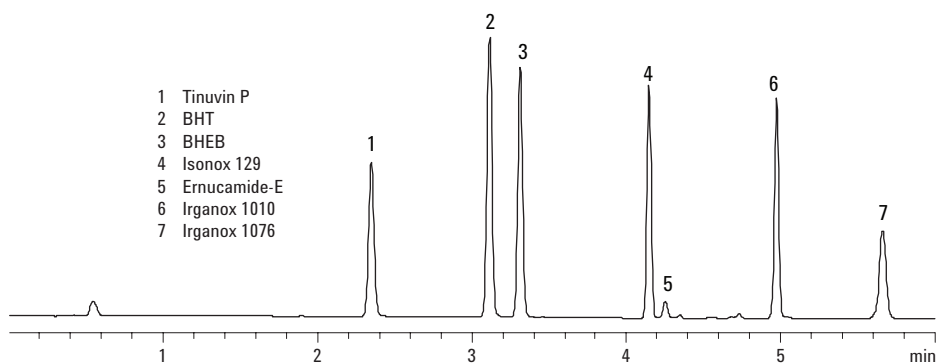
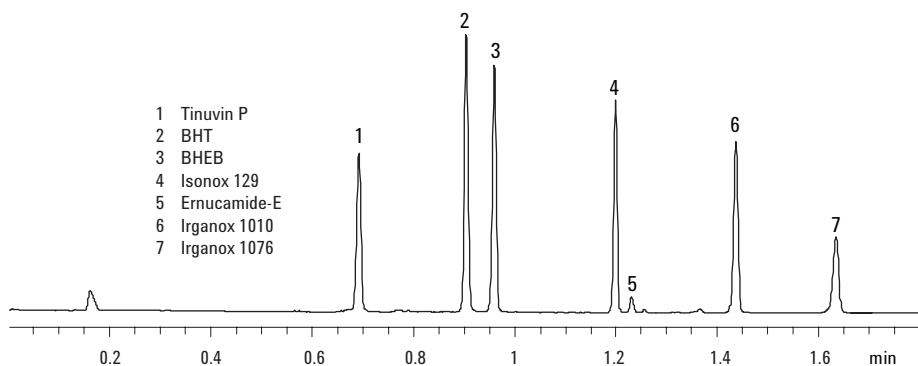


图 5. 采用 ZORBAX 稳定键合快速分辨高通量 SB-C18, 4.6 mm X 150 mm, 1.8 μm 柱分离添加剂标准品



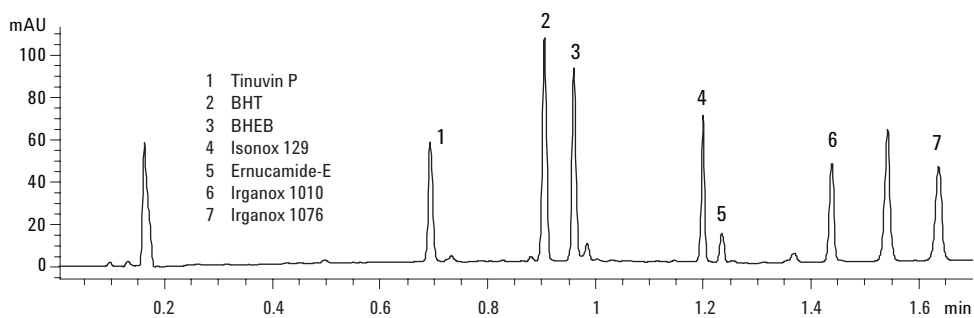
样品: 标准品 200 µg/mL
进样体积: 2 µL
检测波长: 200 nm
流动相: A: 水
B: 乙腈
梯度变化率: 6.8%
流速: 1 mL/min

图 6. 采用 ZORBAX SB-C18, 4.6 mm X 50 mm, 1.8 µm 柱分离添加剂标准品, 85 °C



样品: 标准品 200 µg/mL
进样体积: 2 µL
检测波长: 200 nm
流动相: A: 水
B: 乙腈
梯度变化率: 6.8%
流速: 3.5 mL/min

图 7. 采用 ZORBAX SB-C18, 4.6 mm X 50 mm, 1.8 µm 柱快速分离添加剂标准品, 85 °C



液相色谱条件与图 7 完全一致

图 8. 采用 ZORBAX SB-C18, 4.6 mm X 50 mm, 1.8 µm 柱快速分离加标实际样品 LLDPE (20 µg/mL), 85 °C

样品制备

ASTM D5815 (或 D1996) 方法推荐使用逆流仪器萃取高聚物中的添加剂。这需要长达 1.5 小时的萃取时间。为了找到省时的样品制备方法。试验了超声萃取, 得到相同的结果需 30 分钟。就萃取效率而言, 这两种方法没有明显不同。图 9 表明对 LLDPE 逆流和超声萃取方法的结果完全一致。色谱条件同图 1。

结论

液相色谱-紫外/可见检测器是一种分析高聚物中添加剂的有效工具。配备快速分辨高通量的 1.8 μm 柱的 Agilent 1200 液相色谱系统, 可比传统的液相色谱方法快 10 倍。超声波萃取方法可在无需人工干预的情况下快速萃取, 可显著缩短总分析时间。同传统分析和萃取方法相比, 每个样品的分析时间可节省 80 分钟。

参考文献

1. ASTM D5815-95, "Standard Test Method for Determination of Phenolic Antioxidants and Erucamide Slip Additives in Linear Low-Density Polyethylene Using Liquid Chromatography (LC)."
2. ASTM D1996-97, "Standard Test Method for Determination of Phenolic Antioxidants and Erucamide Slip Additives in Low-Density Polyethylene Using Liquid Chromatography (LC)."
3. Agilent Application Compendium CD, 5989-5130EN, June 2006.
4. Michael Woodman, "Improving the Effectiveness of Method Translation for Fast and High Resolution Separations," Agilent Technologies, publication 5989-5177EN.

更多的信息

要了解我们产品和服务的更多信息, 可浏览我们的网页 www.agilent.com/chem/cn。

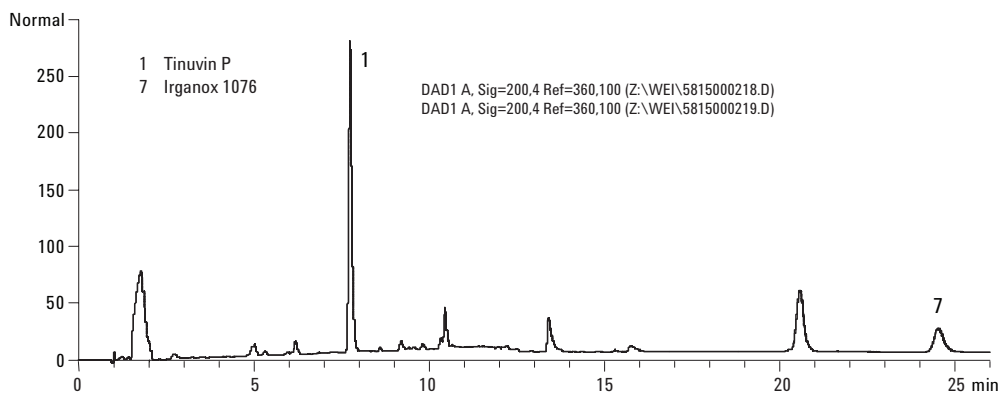


图 9. LLDPE 的逆流和超声萃取物的色谱重叠图

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 17 日中国印刷
出版号: 5989-5850CHCN



Agilent Technologies