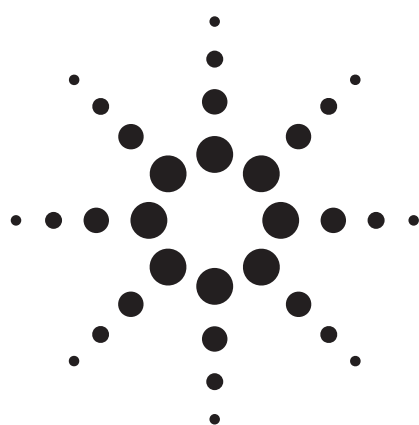




采用配置 RRHT 柱的 1200 快速高分离度液相色谱 (RRLC) 系统快速分析橡胶中化学抗降解剂应用

石化行业

作者

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

采用液相色谱-紫外/可见光检测器，基于 ASTM D5666-95 方法概要，开发了一种最优测定橡胶中抗降解剂 *p*-苯二胺 (PPD) 及它的相似物的方法。使用配备 ZORBAX 1.8 μm RRHT (Rapid Resolution High Throughput) 柱的 Agilent 1200 RRLC 系统，一次运行 5 种 PPDs 总的分析时间大约比传统 5 μm 柱子方法快 6.4 倍。

前言

各种添加剂按一定比例人工添加到高分子材料中，以改变高聚物的某些性质。因此，准确地给出添加剂及浓度对最终产品的性质非常重要。77PD，DTPD，IPPD，PPD，和 6PPD 经常被用作化学抗降解剂，添加到橡胶材料中。五种 PPDs 的详细化学信息列于表 1。

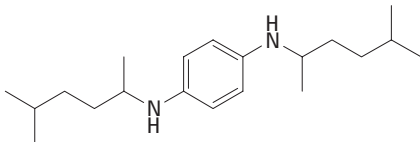
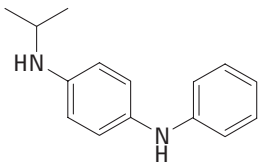
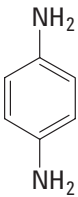
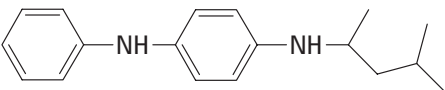
液相色谱-紫外/可见光检测器是一种定性与定量橡胶中化学抗降解剂的强有力工具。五种 PPDs 的等度液相色谱方法基于 ASTM D5666。这个方法中，将五种 PPDs 按三个不同的方法分为三组（表 1 ASTM D5666-95 方法，2004）。

Agilent 1200 RRLC 系统采用常规或亚二微米柱，有多种规格柱长，最长至 300 mm，能提供与原始方法相同或更好分离度的快速分离。本应用比较了两种不同固定相的保留能力和峰形，同时重点研究了用配有安捷伦 RRHT 反相柱的 1200 RRLC 系统的分析方法，在 5 分钟内，一次运行既可实现 5 种 PPDs 的分离。



Agilent Technologies

表 1. 五种 PPDs 的化学信息

商品名	CAS 号	化学结构与化学名称
77PD	3081-14-9	N,N'-bis-(1,4-dimethylpentyl)- <i>p</i> -phenylenediamine 
DTPD	27417-40-9	N,N'-ditolyl- <i>p</i> -phenylenediamine $x(\text{H}_3\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3)_x$
IPPD	101-72-4	N-isopropyl-N'-phenyl- <i>p</i> -phenylenediamine 
PPD	106-50-3	<i>p</i> -phenylenediamine 
6PPD	793-24-8	N-(1,3 dimethylbutyl)-N'-phenyl- <i>p</i> -phenylenediamine 

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 μL 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 μm
 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 2.1 mm x 50 mm, 1.8 μm
 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4.6 mm x 100 mm, 3.5 μm
 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4.6 mm x 50 mm, 1.8 μm

流动相

A: 含 0.1 g/L 乙醇胺的水溶液
 B: 含 0.1 g/L 乙醇胺的乙腈 (ACN) 溶液

样品

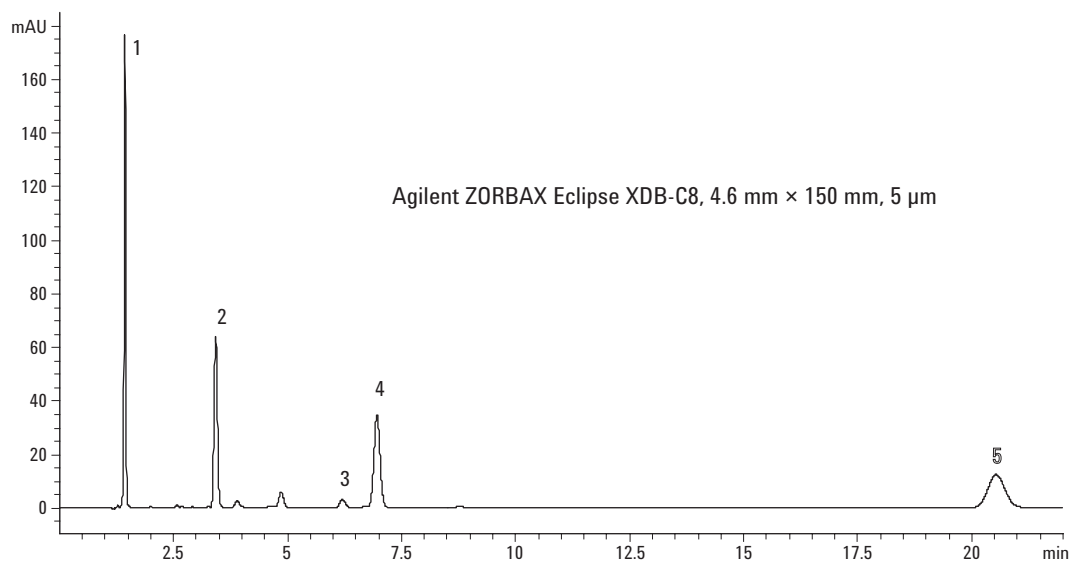
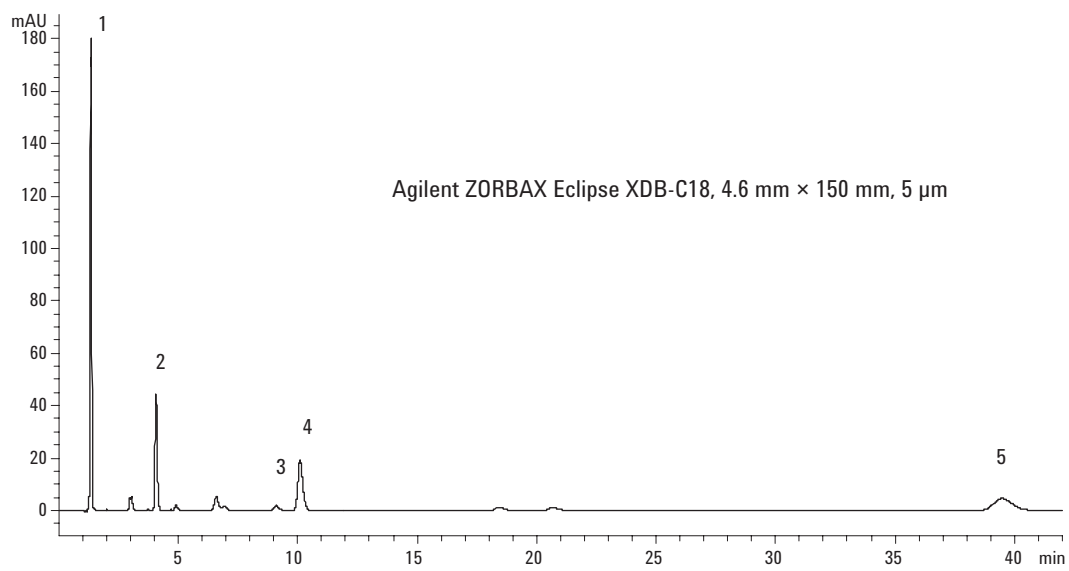
77PD, DTPD, IPPD, PPD, 和 6PPD 的混标, 均溶于乙腈, 浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 。77PD, IPPD, 和 PPD 标准物购自 Sigma-Aldrich, DTPD 和 6PPD 由客户提供。

结果与讨论

分离五种 PPDs 固定相的选择

ASTM D5666-95 方法推荐使用 10 至 15 cm 长, 填充 3 至 5 μm 粒径的 C18 改性硅胶色谱柱。然而, 在我们研究中发现: ZORBAX Eclipse XDB-C18 的

保留性能太强，导致总分析时间超过 40 分钟。发现同条件下保留时间仅为 C18 柱的一半。因此，我们选择 C8 柱，用于方法的进一步开发。分离见图 1。



化合物	条件	
1 PPD	流动相:	A: 含 0.1 g/L 乙醇胺的水溶液 B: 含 0.1 g/L 乙醇胺的乙腈 (ACN) 溶液
2 IPPD	流速:	1.0 mL/min
3 DTPD	波长:	260 nm
4 6PPD	进样体积:	10 μL
5 77PD	柱温:	35 °C
	样品:	混标, 50 μg/mL ACN
	等度组成:	30% A, 70% B (v/v)
	色谱柱规格:	4.6 mm × 150 mm, 5 μm
	固定相:	ZORBAX Eclipse XDB-C18 ZORBAX Eclipse XDB-C8
	分析时间:	42 min 22.5 min

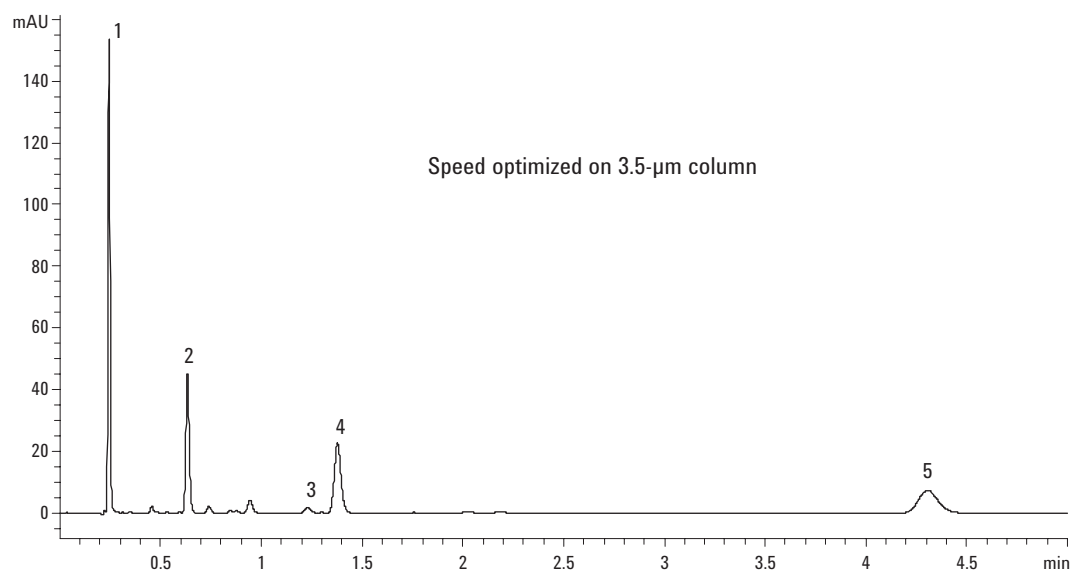
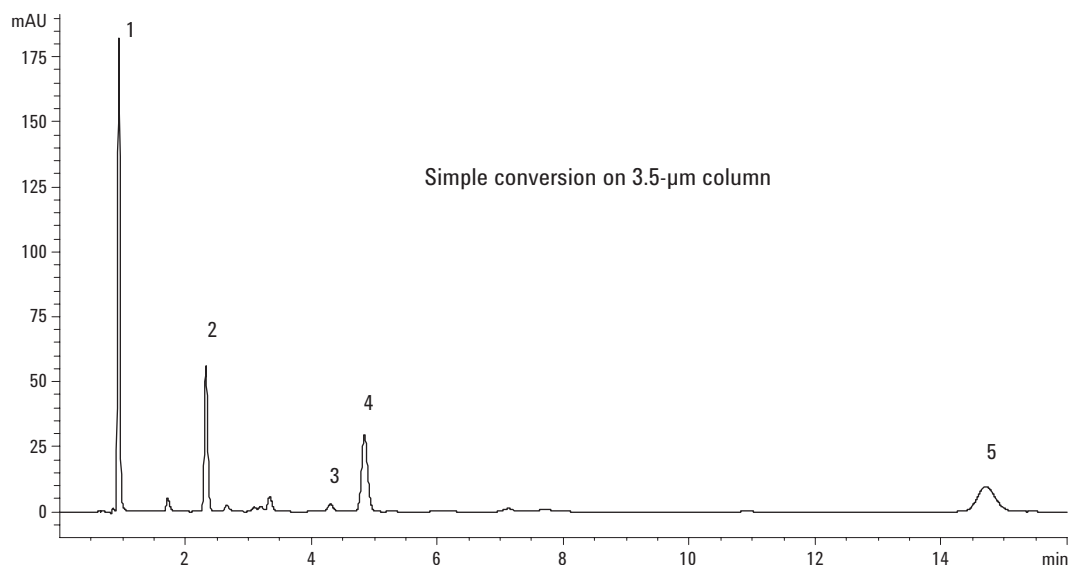
图 1. 五种 PPDs 的柱固定相比较

基于 1200 RRLC 的快速方法开发

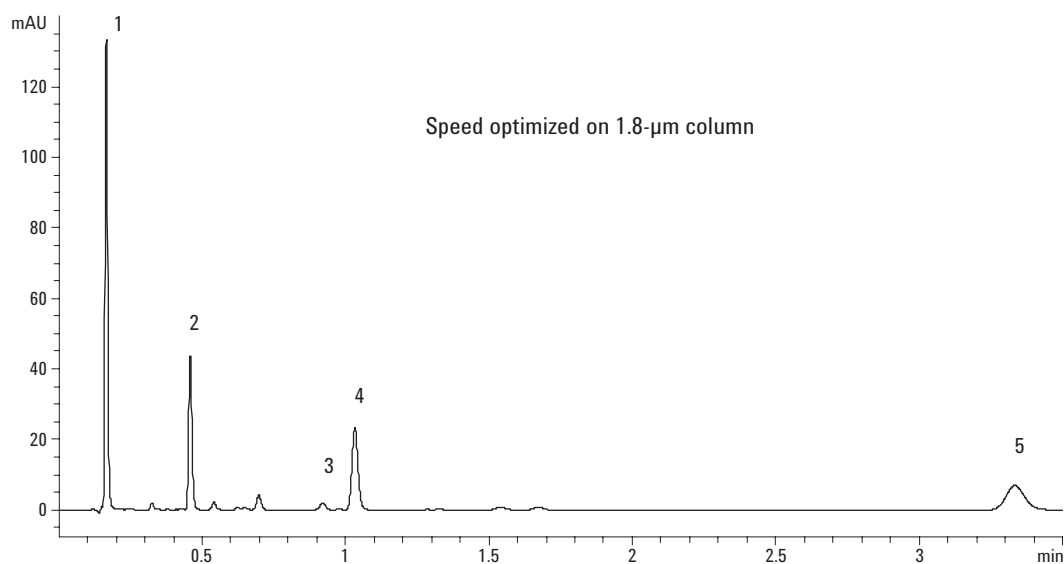
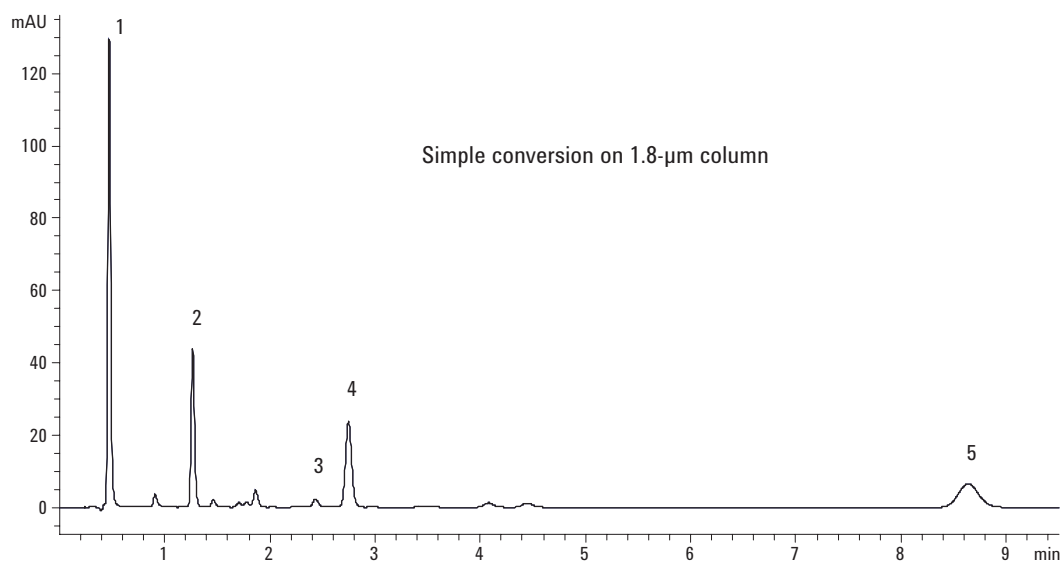
色谱工作者的普遍愿望是降低分析时间，并在相同或相似分离度下，增加每日分析量。现在，配备高压系统和高温度控制范围的安捷伦 1200 RRLC 系统，可在非常短的运行时间下，提供良好的色谱分离度。此外，针对普遍关心的怎样将常规方法转换为快速方法。安捷伦提供了两种版本的方法转换软件：一种是 Microsoft.net 版，需要在计算机中安装 Net-Framework 2.0，另一种是 Microsoft Excel 版，需要在计算机中安装 Excel。初始方法为等度方法时，方法转换

工具可提供快速方法转换的两种模式。一种是简单模式，按柱内径的比例改变流速；另一种是速度优化模式，采用最大流速或系统压力。在梯度模式中，还有分离度优化模式。

本应用为一套安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4.6 mm x 150 mm (5 μ m), 4.6 mm x 100 mm (3.5 μ m), 4.6 mm x 50 mm (1.8 μ m) 色谱柱。使用方法转换软件将 5 μ m 柱的方法分别转换为 3.5 μ m 和 1.8 μ m 柱的两个快速方法。五种 PPDs 的分离结果见图 2。



Continued



化合物	条件			
1 PPD	固定相:	ZORBAX Eclipse XDB-C8		
2 IPPD	流动相:	A: 含 0.1 g/L 乙醇胺的水溶液		
3 DTPD		B: 含 0.1 g/L 乙醇胺的乙腈 (ACN) 溶液		
4 6PPD	等度组成:	30% A, 70% B (v/v)		
5 77PD	柱温:	35 °C		
	波长:	260 nm		
	色谱柱规格:	4.6 mm x 100 mm, 3.5 μ m		4.6 mm x 50 mm, 1.8 μ m
	转换模式:	简单	速度优化	简单 速度优化
	流速:	1.0 mL/min	4.0 mL/min	1.0 mL/min 3.0 mL/min
	进样体积:	6.7 μ L	6.7 μ L	3.3 μ L 3.3 μ L
	分析时间:	15 min	5 min	10 min 3.5 min

图 2. 采用转换方法, 五种 PPDs 在小颗粒柱上的分离

结论

液相色谱-紫外/可见检测器是一种定性与定量橡胶中化学抗降解剂的强有力工具。Agilent 1200 RRLC 系统能提供与原始方法相同或更好分离度的快速分离。方法转换软件将等度或梯度方法按用户需求转换为快速方法。本应用详细地选择了分离 5 种 PPDs 的色谱柱, 采用 1200 RRLC 系统在一次运行中实现 5 种 PPDs 的分离, 应用方法转换软件开发基于小颗粒柱的快速方法。使用 1.8 μm 色谱柱, 一次分析 5 种 PPDs 总的分析时间大约比传统 5 μm 柱子方法快 6.4 倍。

参考文献

1. ASTM D5666-95 (Reapproved 2004)
“Standard Test Method for Rubber Chemical Antidegradants - Purity of *p*-Phenylenediamine (PPD) Antidegradants by High Performance Liquid Chromatography”
2. Michael Woodman, “Improving the Effectiveness of Method Translation for Fast and High Resolution Separations,” Agilent Technologies publication 5989-5177EN, 2006.

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 8 日中国印刷
出版号: 5989-6011CHCN



Agilent Technologies