

## 使用一套系统完成对聚合物分子量分布和添加剂的表征

---

Karl Lo, Mark Ritchie, Nobutake Sato

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

---

### 摘要

本应用简报展示了ACQUITY超高效聚合物色谱(APC)系统与Waters 2414示差折光(RI)检测器和Waters ACQUITY QDa质谱检测器联用，如何凭借一套系统同时实现聚合物分子量分布和添加剂的准确测定，从而加快聚合物分析速度。

### 优势

将ACQUITY APC系统与2414示差折光(RI)检测器和ACQUITY QDa质谱检测器的优势合为一体，大幅提升实验室效率。

---

### 简介

所有特定聚合物的功能均取决于聚合物基本结构、分子量(MW)分布以及聚合过程所使用添加剂的类型和比例。过

---

去，聚合物分析需要使用两套色谱系统；一套用于研究聚合物分子量(MW)分布，另一套用于确定添加剂浓度。传统GPC系统通常分辨率较低、运行时间长并且无法检出或测定聚合物添加剂。虽然在此类系统中增加质谱检测器可提供高灵敏度的定性和定量信息，但质谱检测一般不能与MW分布分析所使用的正相溶剂相容。将ACQUITY APC系统与2414示差折光(RI)检测器和ACQUITY QDa质谱检测器的优势合为一体，大幅提升实验室效率。

本研究展示了如何将ACQUITY超高效聚合物色谱(APC)系统与2414示差折光(RI)检测器和ACQUITY QDa质谱检测器联用，以实现聚合物分子量分布和添加剂的同时测定。

## 结果与讨论

实验的系统配置如图1所示，其中将ACQUITY APC系统与2414示差折光(RI)检测器和ACQUITY QDa质谱检测器联用以获得预期结果。色谱分析在THF等度洗脱条件下进行，流速0.6 mL/min。使用分流器将液流分流(99:1)至2414 RI检测器和ACQUITY QDa质谱检测器，以便同时进行MW测定和添加剂分析。分流后，以0.3 mL/min的流速为流向ACQUITY QDa质谱检测器的洗脱液提供补偿液（5 mM甲酸铵的甲醇溶液），目的是确保洗脱液既能够相容于ACQUITY QDa质谱检测器，又能够促进分析物电离。

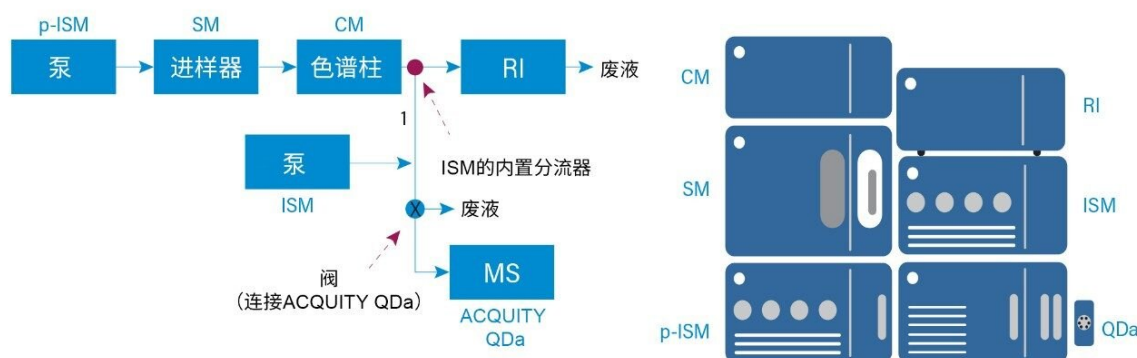


图1. 实验的系统配置。前1~7 min将阀切换至废液，然后在7~9 min切换至ACQUITY QDa质谱检测器

在分析的前7分钟，利用切换阀将流向ACQUITY QDa质谱检测器的液流导向废液，同时利用2414 RI检测器对聚合物进行监测。之后，利用切换阀恢复流向ACQUITY QDa质谱检测器的液流进行添加剂分析。分析过程中使用的色谱柱包括ACQUITY APC XT - 温度范围扩展色谱柱, 450Å, 2.5 μm, 4.6 mm x 150 mm (20,000~400,000, 部件号

: 186007010)、ACQUITY APC XT - 温度范围扩展色谱柱, 125Å, 2.5 μm, 4.6 mm x 150 mm (1,000~30,000, 部件号: 186007000) 和ACQUITY APC XT - 温度范围扩展色谱柱, 45Å, 1.7 μm, 4.6 mm x 150 mm (200~5,000, 部件号: 186006995)。本研究采用这种独特的色谱柱组合可防止较大的聚合物进入ACQUITY QDa质谱检测器, 避免在利用2414 RI检测器监测聚合物时造成污染。随后进样MW校准品、添加剂浓度校准品和样品。

图2展示了表征聚合物MW分布时所用标准品 (ACQUITY APC聚苯乙烯高分子量校准试剂盒, 部件号: 186007541) 的色谱图。色谱柱适用的质量范围是0.2~40 KDa, 因此排除前两个分子量(MW)最高的标准品, 如图3所示。三阶拟合结果表明标准曲线的线性良好,  $R^2 > 0.9996$ 。相较于传统GPC系统, APC系统对低MW标准品 (<1K)的分辨率更高, 并且在标准曲线的低MW范围内存在可鉴定峰以提供额外的数据点<sup>1</sup>。所用样品为0.1% (w/v) 的聚苯乙烯706a (NIST) THF溶液, 样品色谱图如图4a所示。图4b中的分子量分布曲线和表格汇总了样品的分析结果。该结果与聚苯乙烯706a的理论质量数相当, 充分表明超高效聚合物色谱(APC)系统的分辨率优于传统GPC。

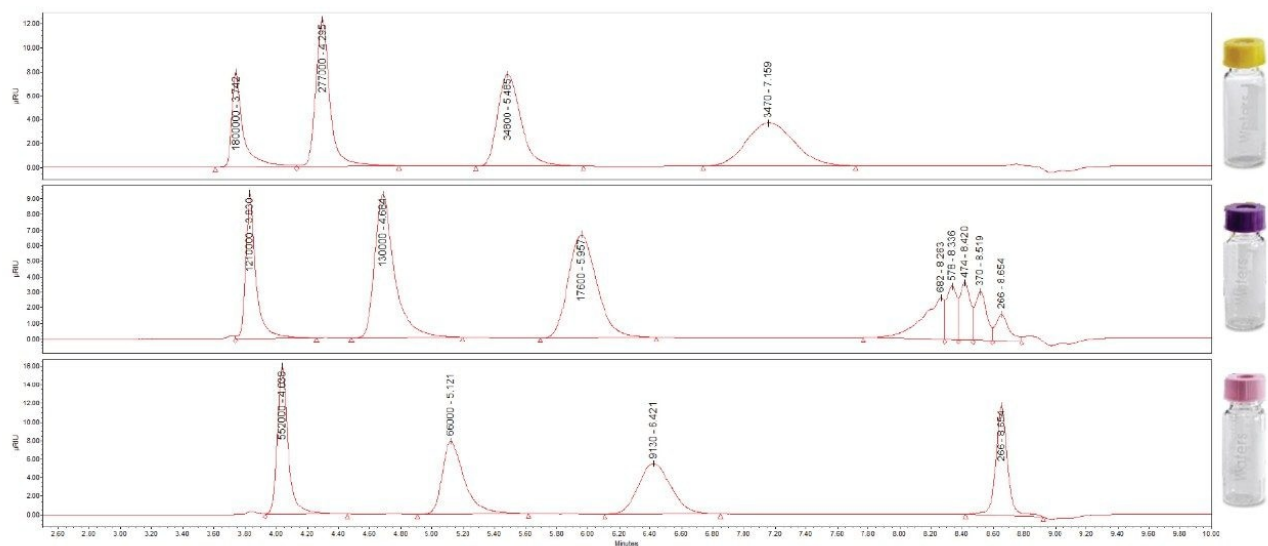


图2.使用2414 RI检测器得到的聚合物标准品色谱图

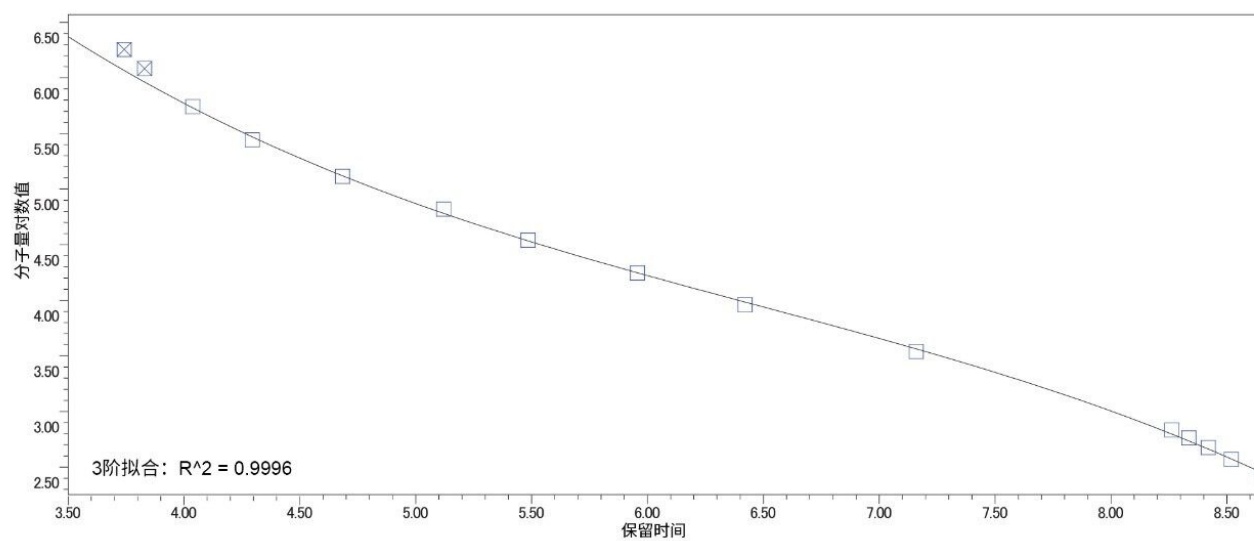
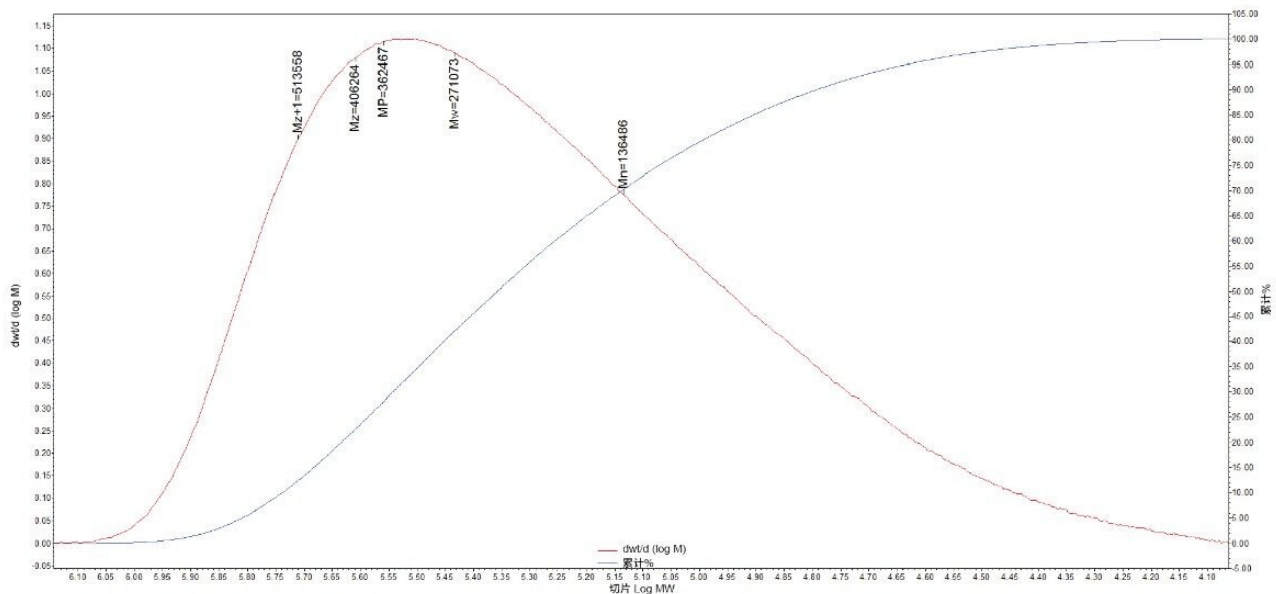
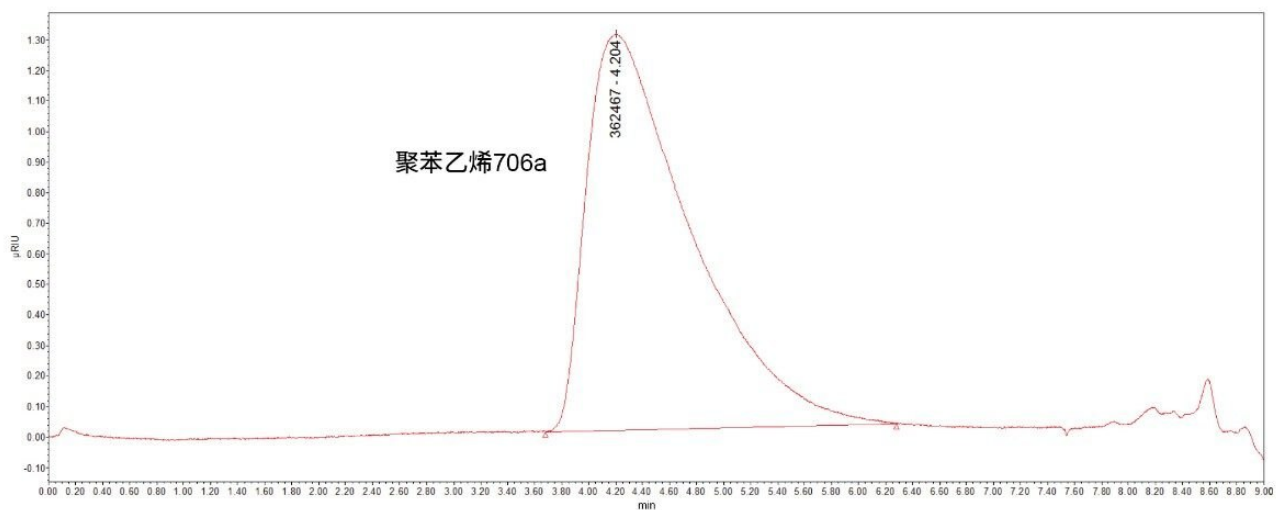


图3.使用2414 RI检测器得到的聚合物标准品色谱图



Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	多分散性指数
136,486	271,073	362,467	406,264	513,558	1.986084

图4.样品的MW分析结果；a)样品（聚苯乙烯706a）的RI色谱图，b)分子量分布。

图5进一步强调了ACQUITY超高效聚合物色谱(APC)系统与2414示差折光(RI)检测器和ACQUITY QDa质谱检测器联

用时所能提供的附加功能，即能够同时分析聚合物中的添加剂浓度。将不同的抗氧化剂（Irganox和Irgafos）和光稳定剂（Tinuvin）加标到聚合物样品中，通过单次进样与聚合物MW测定同时进行分析。ACQUITY QDa质谱检测器可运行SIR或全扫描模式以进行定量和定性分析。356-1177 Da质量范围内的添加剂在聚苯乙烯后流出。图5显示了聚苯乙烯中加标0.5 ppm添加剂得到的SIR (M+H) 色谱图叠加图。添加剂按质量数降序的顺序流出，8种添加剂全都均匀分布在2 min保留时间内。这些结果有效证明了AQUITY APC系统分离低分子量化合物的出色性能。

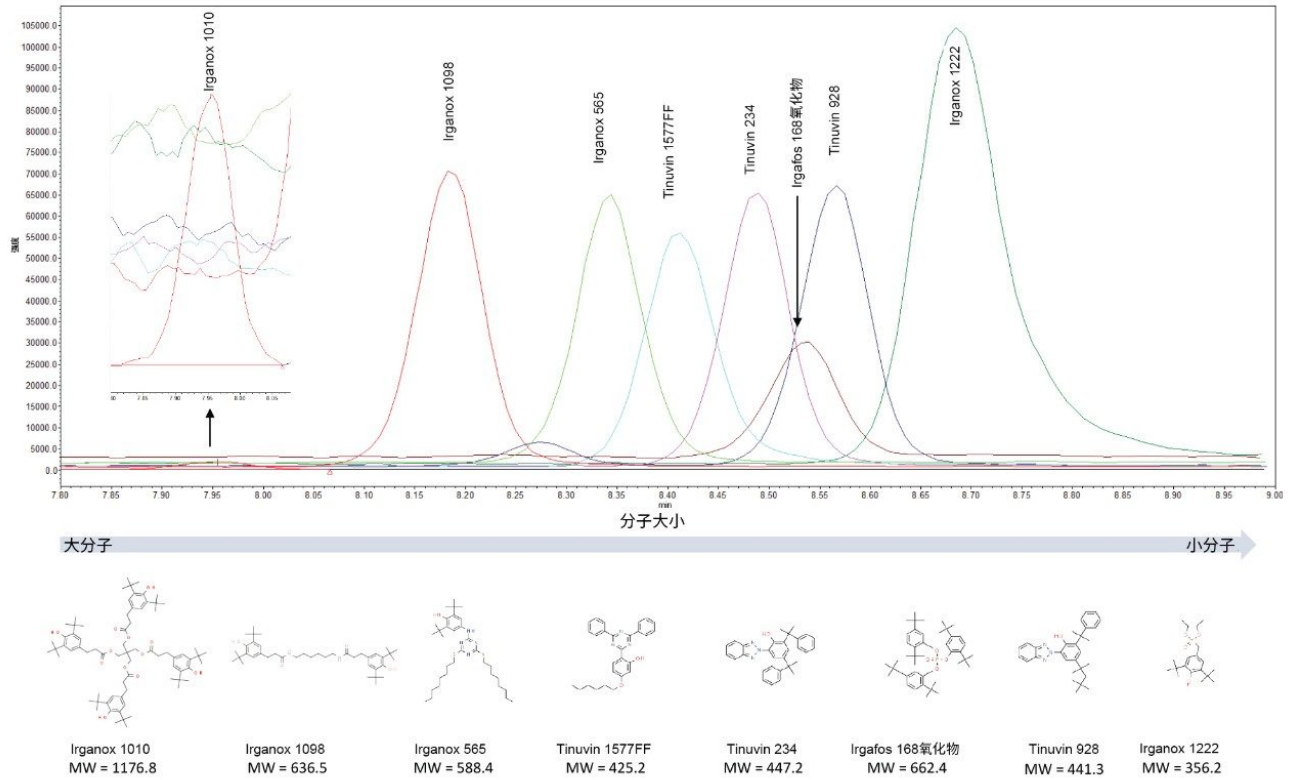


图5.0.5 ppm添加剂的质量色谱图叠加图，及其按质量数降序排列的洗脱顺序。

表1汇总了添加剂的定量分析结果。除Irganox 1010外，0.5~25 ppm浓度范围内标准品的相关系数均大于0.993。所有添加剂的信噪比(S/N)均大于20。加标浓度为1 ppm的聚合物回收率大于90%，3次重复进样的% RSD小于3%。

化合物	0.5 ppm标准溶液的S/N	校正范围(ppb)	标准曲线的R <sup>2</sup>	浓度结果(平均值)	%RSD (n=3)
Irganox 1098	314	0.5~25	0.9965	0.935	2.0
Irganox 1010	21	0.5~50	0.9943	0.984	2.7
Irganox 565	182	0.5~25	0.9957	0.944	1.4
Tunivin 1577FF	186	0.5~25	0.9995	0.934	1.1
Tunivin 234	313	0.5~25	0.9996	0.924	1.1
Irgafos 168氧化物	54	0.5~25	0.9992	0.927	0.9
Tunivin 928	276	0.5~25	0.9966	0.917	2.0
Irganox 1222	339	0.5~25	0.9977	0.917	0.5

表1. 添加剂分析结果汇总

上述结果表明，ACQUITY QDa质谱检测器用于添加剂分析可提供出色的灵敏度，即使聚合物样品中的添加剂含量不足0.1%也能够轻松检出。

## 结论

综上所述，超高效聚合物色谱系统与2414示差折光(RI)检测器和QDa质谱检测器联用可在9 min内同时完成聚合物MW和添加剂浓度的准确测定，从而有效缩短分析用时。经证明，加装补偿泵和分流器能够将液流有效分流至2414示差折光(RI)检测器进行聚合物MW测，并同兼容溶剂一起输送至ACQUITY QDa质谱检测器。ACQUITY APC系统相对传统GPC系统而言，之所以能够对低MW化合物提供更高的分离能力，关键在于采用了先进的色谱柱技术。ACQUITY QDa质谱检测器可提供添加剂的定性和定量信息。无需再为添加剂分析额外使用反相HPLC分析系统。

## 参考文献

1. High-Speed, High-Resolution Analysis of Low Molecular Weight Polymers Using the Advanced Polymer Chromatography (APC) System (《使用超高效聚合物色谱(APC)系统对低分子量聚合物进行快速

高分辨率分析》), 沃特世公司(美国), 2013. <https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720004630en.pdf>.

---

## 特色产品

[ACQUITY超高效聚合物色谱系统 <https://www.waters.com/134724426>](https://www.waters.com/134724426)

[ACQUITY QDa质谱检测器 <https://www.waters.com/134761404>](https://www.waters.com/134761404)

[2414示差折光\(RI\)检测器 <https://www.waters.com/514425>](https://www.waters.com/514425)

720006818ZH, 2020年4月

©2019 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号