

## 超高效合相色谱(UPC<sup>2</sup>)配备PDA检测器 对液晶中间体进行杂质分析

Jane Cooper  
沃特世公司(英国曼彻斯特)

### 应用优势

本应用纪要介绍了使用沃特世(Waters®) ACQUITY UPC<sup>2</sup>™系统配备PDA检测器以低成本且有效的方式对液晶中间体化合物进行杂质分析。与标准方法相比,此方法具有以下优点:

- 有毒溶剂的使用量减少超过110倍。
- 样品通量增加超过13倍。

### 沃特世解决方案

ACQUITY UPC<sup>2</sup>系统

ACQUITY UPC<sup>2</sup> PDA检测器

ACQUITY UPC<sup>2</sup> CSH™氟苯基色谱柱

Empower® 3软件

### 关键词

液晶, 合相色谱, UPC<sup>2</sup>®, 液晶  
中间体, 超临界流体色谱, SFC

### 简介

液晶兼有液体和固体的物理和光学性质。其流动性能类似液体,但同时具有一些固体的光学性质,例如双折射性。它还可以按照预期对电流产生反应,从而控制光的通过。由于这些性质,液晶可应用于多种电子显示相关商品,例如手表、计算器、手机、桌面显示器和电视机。

液晶中间体化合物是制备液晶的基础材料。为了获得所需的材料性质,典型的液晶混合物包含10到20种中间体化合物。所用液晶中间体化合物的纯度是确保电子显示设备实现最佳光学质量、性能和使用寿命的关键因素。

现在已有多种分析方法可用于对液晶中间体化合物进行定性,包括:示差扫描量热法<sup>1,2</sup>、傅里叶变换红外光谱法<sup>3</sup>、拉曼光谱法<sup>3</sup>、紫外吸收分光光度法<sup>1</sup>和光学显微镜法<sup>2</sup>。

对于鉴定中的杂质分析,通常会采用色谱技术分析液晶中间体化合物,例如HPLC结合UV检测器<sup>4</sup>、HPLC结合MS检测器<sup>5</sup>以及GC结合MS检测器<sup>6</sup>。但是,这些技术有一定的限制,包括:化合物可能具有热不稳定性 and/或挥发性;样品量可能有限;样品溶解性可能与技术中所需的溶剂不互溶,从而需要额外的样品制备步骤;分析时间长,且选择性和灵敏度不足。

合相色谱(CC)是一种正相分离技术,使用二氧化碳作为主要流动相,并同时使用助溶剂,例如甲醇。沃特世 UltraPerformance Convergence Chromatography™ (UPC<sup>2</sup>)基于CC的潜力,其中采用了稳定可靠的沃特世 UPLC®技术。

许多液晶中间体化合物在高温下并不十分稳定,且挥发性低,UV光谱相似。因此,利用UPC<sup>2</sup>的分离能力并使用CO<sub>2</sub>作为流动相是HPLC和GC分析的一种理想替代方法。

## 实验

### UPC<sup>2</sup> 条件

系统:	ACQUITY UPC <sup>2</sup>
运行时间:	5.00 min
色谱柱:	ACQUITY UPC <sup>2</sup> CSH 氟苯基, 1.7 μm, 3.0 x 100 mm
柱温:	50 °C
CCM 背压:	2000 psi
样品室温度:	20 °C
流动相 A:	CO <sub>2</sub>
流动相 B:	甲醇 (2% 甲酸+15 mM 醋酸铵)
流速:	2.0 mL/min
进样体积:	1 μL
样品瓶:	沃特世琥珀色螺纹 颈口玻璃瓶 12 x 32 mm, 2 mL

	时间 (min)	流速 (mL/min)	A%	B%	曲线
1	初始	2.00	98.0	2.0	-
2	1.00	2.00	98.0	2.0	6
3	2.00	2.00	90.0	10.0	6
4	2.50	2.00	80.0	20.0	6
5	3.00	2.00	80.0	20.0	6
6	3.01	2.00	98.0	2.0	6
7	5.00	2.00	98.0	2.0	6

表1. ACQUITY UPC<sup>2</sup>系统流动相梯度。

### PDA 条件

UV 检测器:	ACQUITY UPC <sup>2</sup> PDA
范围:	210 to 450 nm
分辨率:	1.2 nm
采样速率:	20 点/秒
过滤时间常数:	慢 (0.2 s)

本应用纪要介绍了利用UPC<sup>2</sup>结合光电二极管阵列(PDA)检测器对液晶中间体进行杂质分析, 结果表明该方法具有良好的稳定性、选择性和灵敏度, 运行时间短, 并且降低了成本和非毒性溶剂处理费用。

### 样品描述

液晶中间体化合物购自西格玛奥德里奇公司(其结构示于表2中)。每种储备液的浓度均为5 mg/mL, 以9:1的庚烷/乙醇或甲醇溶解。使用9:1的庚烷/异丙醇将储备液进行一系列的稀释, 制成混合校准标准品。

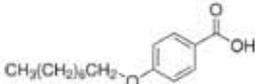
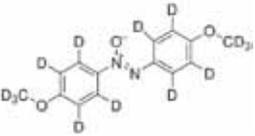
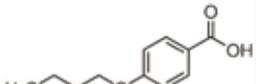
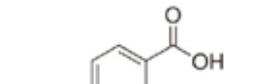
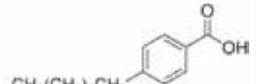
液晶中间体化合物		
<p><b>4-(辛氧基)苯甲酸</b> C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub></p> 	<p><b>4,4'-氧化偶氮苯甲酸-d<sub>14</sub>(内标)</b> C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>DN<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p> 	<p><b>4-丁氧基苯甲酸</b> C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub></p> 
<p><b>4-丁基苯甲酸</b> C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub></p> 	<p><b>4-氰基苯甲酸</b> C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></p> 	<p><b>4-辛基苯甲酸</b> C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub></p> 

表2. 液晶中间体化合物、相关的化学式和结构。

### 仪器控制、数据采集和结果处理

利用Empower 3软件控制ACQUITY UPC<sup>2</sup>系统和ACQUITY UPC<sup>2</sup> PDA检测器, 并进行数据采集。

## 结果与讨论

优化UPC<sup>2</sup>条件，以分析所选的液晶中间体化合物。其中通过分析单个组分标准品获得保留时间和UV最大吸收波长(表3)。

化学物质	CAS 编号	保留时间 (minutes)	UV最大吸收波长 (nm)
4,4'-氧化偶氮苯甲醚-d <sub>14</sub>	39750-11-3	0.69	346
4-丁基苯甲酸	20651-71-2	1.39	235
4-辛基苯甲酸	3575-31-3	1.62	235
4-氰基苯甲酸	3575-31-3	1.75	252
4-丁氧基苯甲酸	1498-96-0	1.90	252
4-(辛氧基)苯甲酸	2493-84-7	2.09	235

表3. 液晶中间体化合物、相关CAS编号、测得的保留时间和UV最大吸收波长。

使用沃特世的ACQUITY UPC<sup>2</sup>系统和ACQUITY UPC<sup>2</sup> PDA检测器对五种液晶中间体化合物和一种内标物进行分析。

优化最佳UPC<sup>2</sup>和PDA条件，使所有化合物均在五分钟内被洗脱。对于液晶中间体化合物的分析，据报道在用HPLC分析时，运行时间介于65至110分钟之间<sup>4,5</sup>。

制备浓度在0.001至0.25 mg/mL间的混合校准标准品，并分析所有相关化合物。图1显示了由Empower 3软件生成的4-氰基苯甲酸校准曲线结果。

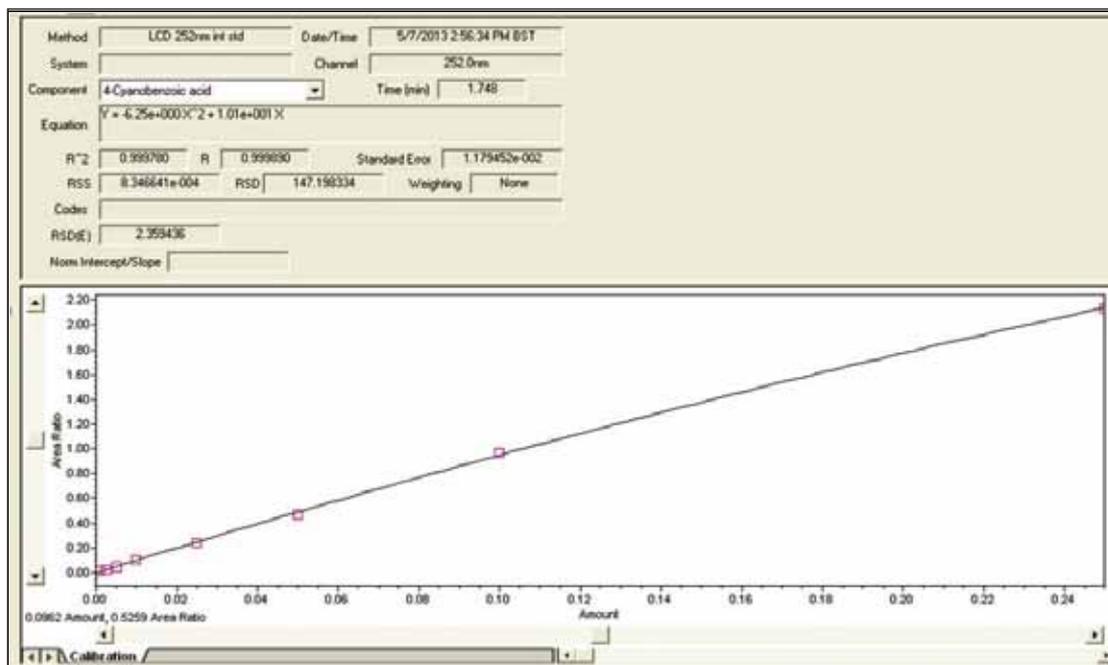


图1. Empower 3软件生成的氰基苯甲酸校准曲线。

图2显示了0.1 mg/mL混合校准标准品中每种液晶中间体化合物的UV色谱图，相关的UV光谱图示于图3中。

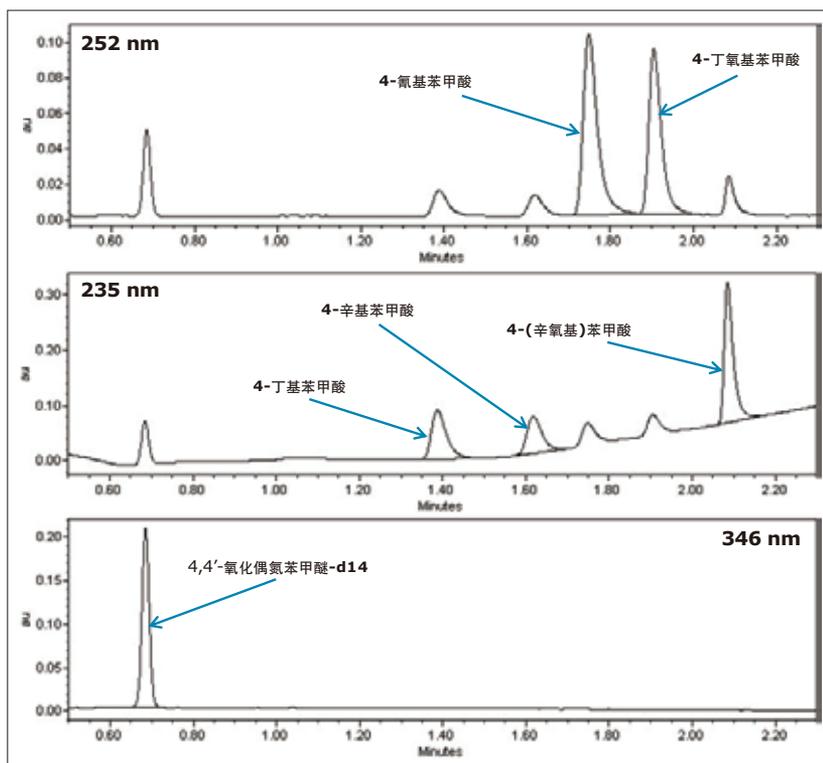


图2. 0.1 mg/mL混合校准标准品中的每种液晶中间体化合物在其最佳吸收波长 (分别为252、235或346 nm) 下的UV色谱图。

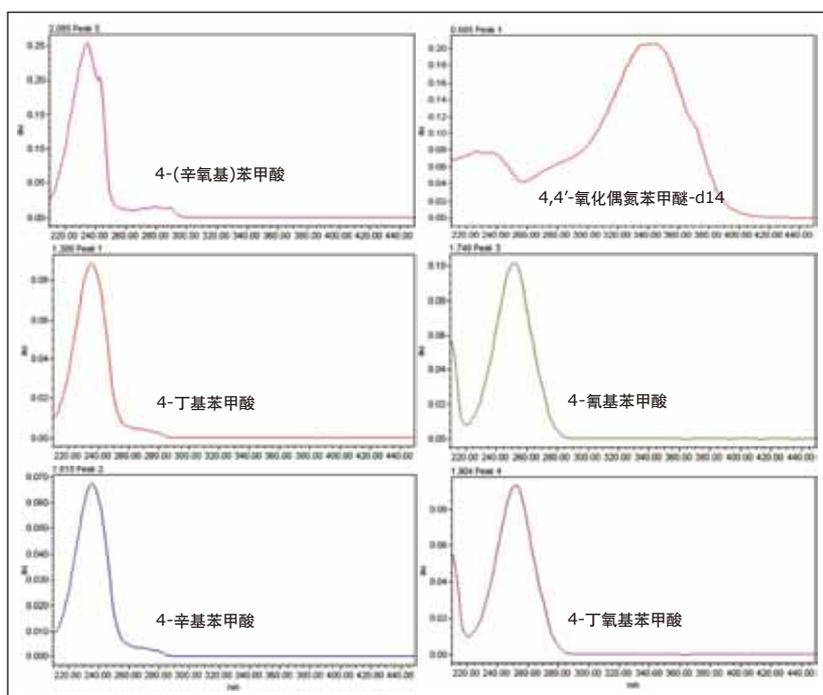


图3. 0.1 mg/mL混合校准标准品中的每种液晶中间体化合物的UV光谱图 (所有化合物按保留时间分离)。

## 杂质分析

液晶中间体化合物的纯度是使电子设备实现最佳光学质量、性能和使用寿命的关键因素。因此，检测杂质的能力对于确保液晶的最佳性能十分关键。杂质的出现可能有很多原因，包括污染物，例如副产物或降解产物。

UPC<sup>2</sup>可用于液晶中间体化合物的杂质分析。一般而言，杂质超过0.1%便可认为是显著存在，并且可能会降低光学质量、性能和产品寿命。为了证实这一点，在一种液晶中间体化合物(4-丁基苯甲酸)中加入0.1%的三种其它液晶中间体化合物，并用建立的UPC<sup>2</sup>条件和PDA检测进行分析。图4中显示了所得的UV色谱图，结果证明利用该方法对相关液晶中间体化合物分析可鉴定出0.1%的杂质。

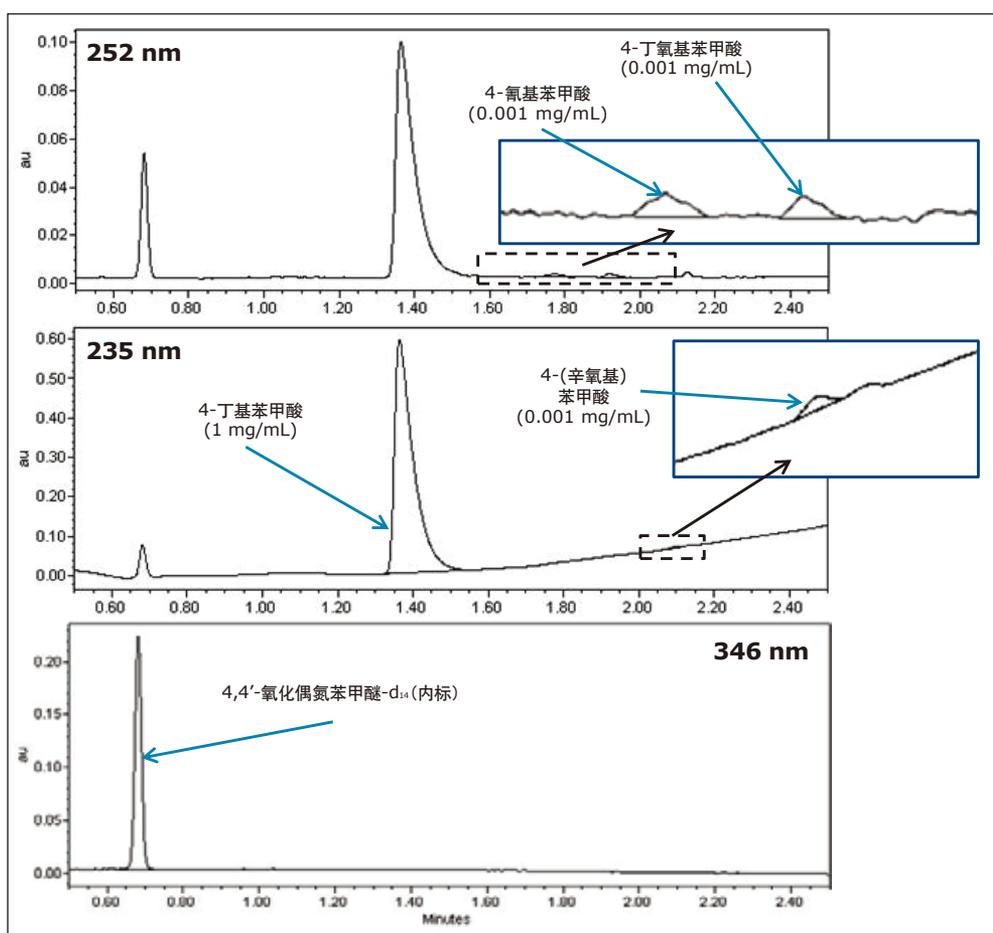


图4. 杂质分析UV色谱图。4-丁基苯甲酸为1 mg/mL，加入4-氧基苯甲酸、4-丁氧基苯甲酸和4-(辛氧基)苯甲酸，浓度均为0.001 mg/mL(相当于产品中的0.1%杂质)。

## 结论

通过使用配备PDA检测器的ACQUITY UPC<sup>2</sup>, 建立了一种成本效益高且有效的杂质分析方法, 用于分析液晶中间体化合物。

许多液晶中间体化合物在高温下并不十分稳定, 且挥发性低, 而且UV光谱相似。因此, 利用UPC<sup>2</sup>进行分离并使用CO<sub>2</sub>作为流动相是HPLC和GC分析的一种理想替代方法。

由于高效率的ACQUITY UPC<sup>2</sup>系统是基于合相色谱的潜力而开发的, 并采用了稳定可靠的UPLC技术, 可作为一种正交技术以确保液晶中间体化合物的全面表征。

在分析液晶中间体化合物时, 与HPLC分析相比, 本文所述的方法具有众多商业优势和分析优势, 样品通量可增加13倍以上, 有毒溶剂的用量可减少110倍以上。

## 参考文献

1. Özgan S, Okumus M. Thermal and Spectrophotometric Analysis of Liquid Crystal 8CB/\*OCB Mixtures. *Braz. J. Phys.* 2011; 41: 118-122.
2. Delica S, Estonactoc M, Micaller M, *et al.* Phase Diagram of Binary Mixture E7: TM74A Liquid Crystals. *Science Diliman.* 1999; 11: 22-24.
3. Fathima Beegum M, Usha Kurari L, Harikumar B. Vibrational Spectroscopic Studies of 4-Cyanobenzoic Acid. *Rasayan J. Chem.* 2008; 1(2): 258-262.
4. Brás A, Henriques S, Casimiro T, *et al.* Characterization of a Nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behavior Studies in Liquid Crystal-CO Systems. *electronic-Liquid Crystal Communications.* March 28, 2005. [cited 2013 May 2020]. Available from: [http://www.e-lc.org/tmp/M.\\_\\_\\_Dion%EDsio\\_2005\\_03\\_21\\_07\\_41\\_31.pdf](http://www.e-lc.org/tmp/M.___Dion%EDsio_2005_03_21_07_41_31.pdf)
5. Martin T, Hass W. Analysis of Liquid Crystal Mixtures. *Analytical Chemistry.* 1981; 53(4): 593-602.
6. Laclercq P, van den Bogaert H. Mass Spectra of Liquid Crystals. *Organic Mass Spectrometry.* 1991; 26: 276-278.

# Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters, UPC<sup>2</sup>, UPLC, ACQUITY, Empower和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。ACQUITY UPC<sup>2</sup>, Ultra Performance Convergence Chromatography和CSH是沃特世公司的商标。其他所有商标均归各自的拥有者所有。

© 2013 沃特世公司。印制于中国。  
2013年6月 720004743ZH AG-PDF

沃特世科技(上海)有限公司  
北京: 010 - 5209 3866  
上海: 021 - 6156 2666  
广州: 020 - 2829 6555  
成都: 028 - 6554 5999

沃特斯中国有限公司  
香港: 852 - 2964 1800

免费售后服务热线: 800 (400) 820 2676  
[www.waters.com](http://www.waters.com)

