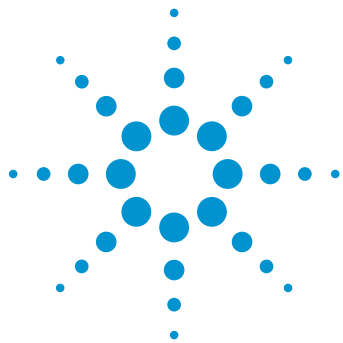




利用超临界流体色谱与紫外检测定量分析 E7 液晶混合物中的化合物

应用简报

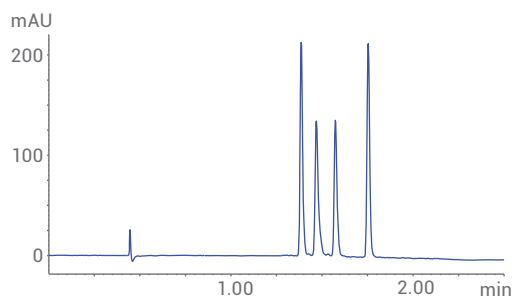
专用化学品

作者

Edgar Naegele
安捷伦科技有限公司
Waldbronn, Germany

摘要

本应用简报展示了 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统对液晶化合物进行定量分析的能力。证明该系统能够在几分钟内完成对商业化液晶混合物的快速分离。利用紫外检测器完成检测，并介绍了对 E7 混合物的组成的相对定量分析。结果得到统计评估的支持。



Agilent Technologies

前言

液晶是一类物理性质介于固态和液态之间的物质^{1,2}。生理学家 Friedrich Reinitzer 于 1888 年在胆固醇衍生物中发现了一些化学和生物化合物的液晶状态³。他观察到此类化合物具有两个熔点。在第一个熔点下，化合物熔化成浑浊液体，在第二个熔点下熔化成透明液体。这项工作由物理学家 Otto Lehmann 继续进行，他对液晶在偏振光下的行为进行了研究⁴。20 世纪初，化学家 Daniel Vorländer 制造出大量合成液晶⁵。

液晶可以在热致、溶致和金属相中获得。热致液晶包括（例如）棒状有机分子。它们随温度的变化发生相变，成为液晶相。通常，在特定温度范围以下，热致液晶表现为固体，而在该温度范围以上则表现为液体。在液晶性范围内，它们可能表现出某些向列相和近晶相。在向列相中，棒状分子通常沿它们的轴排列并且与磁场和电场对准。在近晶相中，分子按层排列。

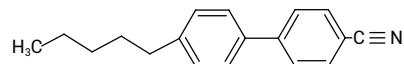
通常，向列相范围远高于室温。但是，某些分子或混合物的向列相温度范围处于使用液晶显示器 (LCD) 所需的温度范围内。LCD 由两个玻璃层之间夹一层液晶以及电极和两个偏振滤光片组成。根据电场以及液晶取向不同，LCD 可以切换为高度透明的开启 (ON) 状态或散射光的关闭 (OFF) 状态⁶。

氰基联苯和氰基三联苯类化合物包含在所需温度范围内呈现向列相的液晶。可通过合成仅在脂肪族结构单元的长度上有所不同的化合物，或通过混合不同的液晶化合物，对它们的性质进行设计。常用的液晶 4-氰基-4'-戊基联苯 (5CB) 长约 20 埃 (Å)，在 18 °C 下发生相变成为向列相，并在 35 °C 下发生相变呈各向同性状态⁷。广泛使用的 E7 液晶混合物 (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) 就是这样一个例子 (图 1)。它具有较高的双折射率和正介电各向异性，因此可广泛用于聚合物 LCD 中⁸。E7 混合物的组成对于液晶的物理性质和特性至关重要。即使微小的组成变化也会影响（例如）向列相转变为各向同性的温度 (T_{NI})。

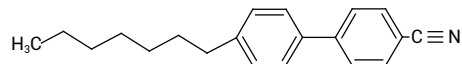
通常利用反相高效液相色谱 (HPLC) 与紫外 (UV) 或质谱 (MS) 检测相结合，对液晶化合物和混合物进行分析。液晶混合物的典型反相 HPLC 分离需要约 1 小时的分析时间^{9,10}。

本应用简报介绍了利用 Agilent 1260 分析型 SFC 系统在较短的分析时间内实现对液晶化合物混合物的分离。在 UV 检测后创建相应的校准曲线，实现对所有化合物的定量分析。展示了对市售液晶混合物的含量的相对定量结果。

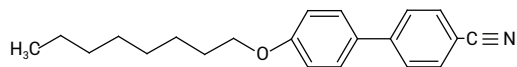
4-氰基-4'-正戊基联苯 (5CB)
CAS 号: 40817-08-1



4-氰基-4'-正庚基联苯 (7CB)
CAS 号: 41122-71-8



4-氰基-4'-正辛氧基联苯 (8OCB)
CAS 号: 52364-73-5



4-氰基-4'-正戊基三联苯 (5CT)
CAS 号: 54211-46-0

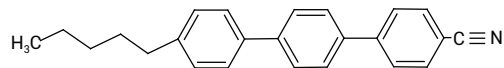


图 1. 本研究使用的氰基联苯和氰基三联苯的化学结构，这些化合物包含于市售 E7 液晶混合物中

实验部分

仪器

Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统 (G4309A)，包括以下模块：

- Agilent 1260 Infinity SFC 控制模块
- Agilent 1260 Infinity SFC 二元泵
- Agilent 1260 Infinity 高性能脱气机
- Agilent 1260 Infinity SFC 标准自动进样器
- Agilent 1260 Infinity DAD，配备高压标准 SFC 流通池
- Agilent 1260 Infinity 柱温箱

色谱柱

Agilent ZORBAX SB-C8, 4.6 × 100 mm, 1.8 μm (部件号 828975-906)

软件

Agilent OpenLAB CDS ChemStation 版，适用于 LC 和 LC/MS 系统，修订版 C.01.07

样品

将图 1 所示的所有液晶化合物（各 10 mg）溶于 10 mL 庚烷/乙醇 (90/10)。最终混合储备液中各种化合物的浓度为 200 μg/mL。用庚烷作为稀释剂并按 1:2 的稀释模式稀释制得校准标样，创建校准曲线。

化学品

所有溶剂均购自德国 Merck 公司。化学品均购自德国 Sigma-Aldrich 公司。

SFC 方法

参数	值
溶剂 A	CO ₂
改性剂 B	乙腈
SFC 流速	2.5 mL/min
梯度	0 分钟时 1% B，1.5 分钟时 13% B
停止时间	2.25 分钟
后运行时间	1 分钟
BPR 温度	60 °C
BPR 压力	100 bar
柱温	60 °C
进样量	1 μL，定量环过量填充 9 倍
用庚烷/乙醇 (90/10) 在样品瓶中清洗进样针并冲洗定量环	
检测	280 nm/带宽 4 nm；参比 360 nm/带宽 100 nm；数据采集速率：20 Hz

结果与讨论

由液晶化合物 5CB、7CB、8OCB 和 5CT 的单独储备液制得混合储备液。利用该溶液开发 SFC 分离方法。根据各个谱图，确定用于检测所有化合物的单一波长为 280 nm，在该波长下，所有化合物均具有足够高的响应。所开发的方法使四种相似的化合物在 1.38 分钟和 1.73 分钟之间分离

(图 2)。5CB 和 7CB 的区别在于烷基链的长度相差一个 -CH₂CH₂- 结构单元。它们得到了基线分离，保留时间分别为 1.38 分钟和 1.46 分钟。采用快速梯度，其中改性剂浓度在 1.50 分钟内从 1% 增加至 13%，整体分析时间为 2.25 分钟。在 SB-C8 色谱柱上进行这一分离时，利用乙腈作为中等极性改性剂。

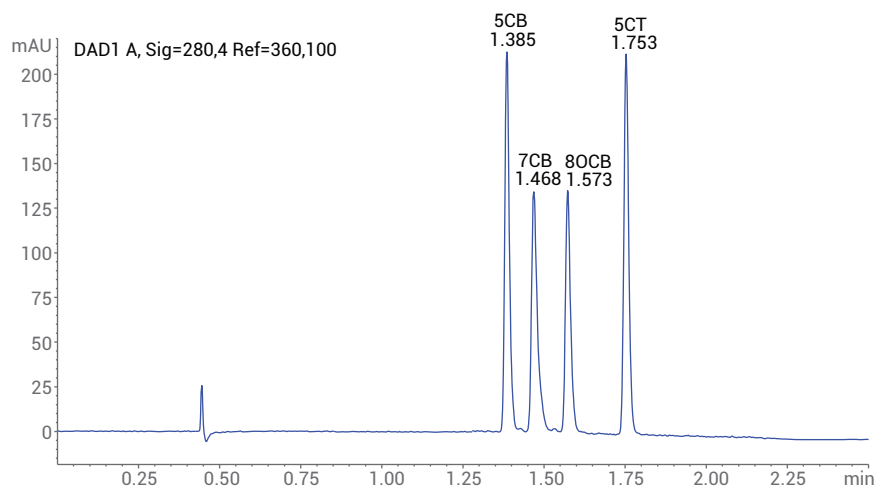


图 2. 采用快速梯度并在较短的分析时间内获得的液晶化合物 5CB、7CB、8OCB 和 5CT 的混合物（各自浓度为 50 μg/mL）的分离结果

还利用混合储备液按 1:2 的稀释模式将各种化合物的浓度稀释至最低 6.25 $\mu\text{g/mL}$ ，由此生成各种化合物的校准曲线。各种化合物的校准曲线均表现出优于 0.99990 的线性（图 2）。将 50 $\mu\text{g/mL}$ 的校准稀释液进样分析 10 次，从而对最重要的结果进行统计评估（表 1）。保留时间 RSD 通常低于 0.24%，证明即使这些保留时间短的化合物也获得了出色的保留时间精密度。实测含量的精密度介于 1.75% 和 1.97% 之间，并且计算得出的准确度约为 98%。化合物洗脱得到尖锐的峰，半峰高处的典型峰宽约为 0.015 分钟（0.9 秒），所有峰的分离度均高于 3。

表 1. 对 50 $\mu\text{g/mL}$ 液晶混合物进行统计评估得到的结果，显示了保留时间 RSD、浓度精密度、峰宽和峰分离度

	5CB				7CB			
	RT (min)	含量 (mg/mL)	峰宽	分离度	RT (min)	含量 (mg/mL)	峰宽	分离度
均值	1.384	48.72	0.015		1.466	49.06	0.018	3.01
RSD (%)	0.25	1.97	1.09		0.24	1.95	1.69	1.29

	8OCB				5CT			
	RT (min)	含量 (mg/mL)	峰宽	分离度	RT (min)	含量 (mg/mL)	峰宽	分离度
均值	1.571	49.04	0.016	3.56	1.751	48.61	0.016	6.61
RSD (%)	0.24	1.75	1.09	1.31	0.21	1.76	1.01	1.01

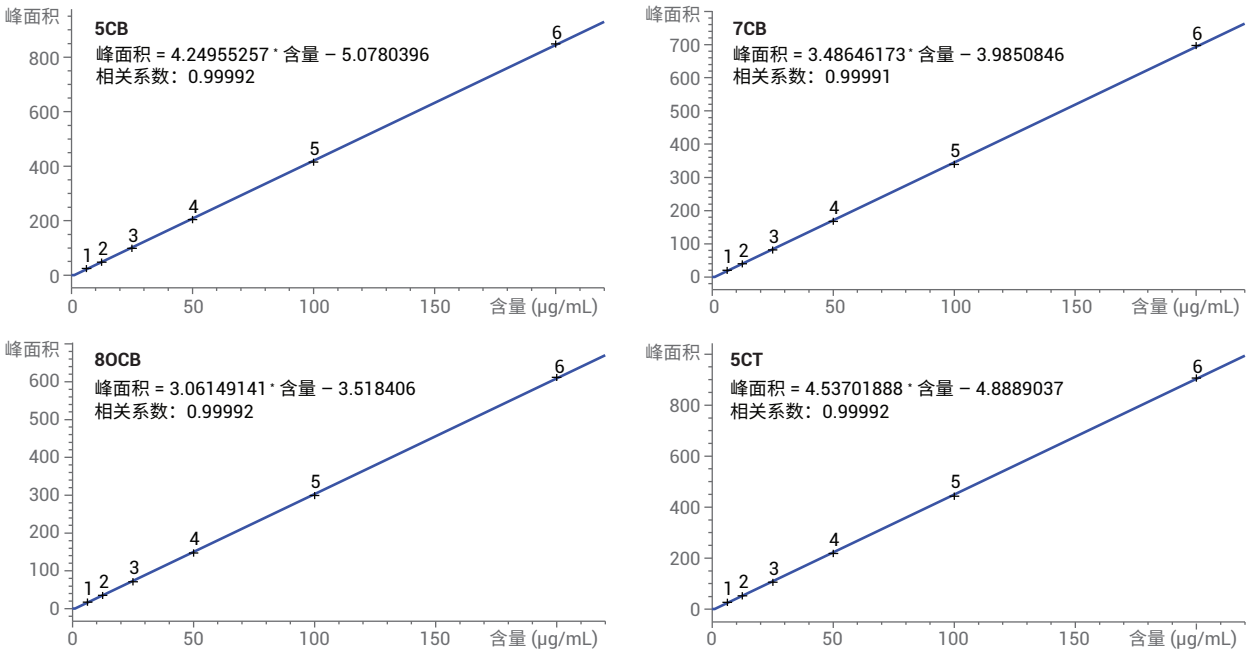


图 3. 混合物中浓度为 6.25 $\mu\text{g/mL}$ 至 200 $\mu\text{g/mL}$ 的液晶化合物 5CB、7CB、8OCB 和 5CT 的校准曲线，线性优于 0.99990

所用的化合物均可以 E7 液晶混合物的形式购买得到。该混合物的组成包括 51 wt.%（重量百分比）的 5CB、25 wt.% 的 7CB、16 wt.% 的 8OCB 和 8 wt.% 的 CT。该组成对于确保其所需的物理性质至关重要⁸。所开发的方法能够用于（例如）E7 液晶混合物的生产质量控制。为快速决定化合物组成是否处于允许误差范围内，可以在 ChemStation 中生成显示峰面积百分比的报告，或者可利用智能报告器基于上述校准对报告进行定制。图 4 显示了典型 E7 混合物的色谱图。

结论

本应用简报介绍了使用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统对液晶化合物混合物的分离。结果证明，在技术上极为重要的四种液晶化合物的混合物能够在很短的分析时间（2.25 分钟）内获得基线分离。本方法的分析速度比通常所用的传统 RP-HPLC 分离技术快大约 20 倍。保留时间 RSD 低于 0.25%，校准曲线线性优于 0.99990。展示了对商业化 E7 液晶混合物的组成的定量测定结果。

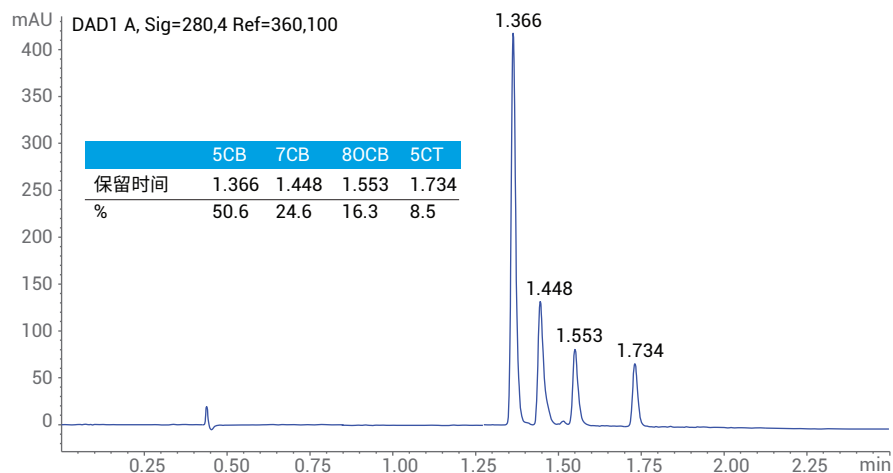


图 4. E7 液晶混合物的色谱图。所需组成为 51 wt.% 的 5CB、25 wt.% 的 7CB、16 wt.% 的 8OCB 和 8 wt.% 的 CT

参考文献

1. Chandrasekhar, S. In *Liquid Crystals*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1992; ISBN 0-521-41747-3
2. https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal (2015 年 11 月 1 日访问)
3. Reinitzer, F. Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie (Wien)* **1888**, 9 (1), 421–441, doi 10.1007/BF01516710
4. Lehmann, O. Über fließende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 4, 462-472
5. Sluckin, T. J.; Dunmur, D. A.; Stegemeyer, H. In *Crystals That Flow – Classic Papers from the History of Liquid Crystals*; Taylor & Francis: London, 2004; ISBN 0-415-25789-1
6. Castellano, J. A. In *Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*; World Scientific Publishing, 2005, ISBN 978-981-238-956-5
7. Gray, G. W.; Harrison, K. J.; Nash, J. A. New Family of Nematic Liquid Crystals for Displays. *Electronics Lett.* **1973**, 9(6), 130, doi 10.1049/el:19730096
8. Derouiche, Y.; et al. Some Properties on nematic Liquid Crystal E7/Acrylic Polymer Networks. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2011**, 541, 201/[439]–210/[448]
9. Bras, A. R. E.; et al. Characterization of a nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behaviors Studies in Liquid Crystal-CO₂ Systems. *Electronic-Liquid Crystal Communication* **2005**, March 28
10. Martin, T. I.; Haas, W. E. Analysis of Liquid Crystal Mixtures. *Analytical Chemistry* **1981**, 53(4), 593A–602A

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，
恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 10 月 15 日，中国出版
5991-6436ZHCN



Agilent Technologies