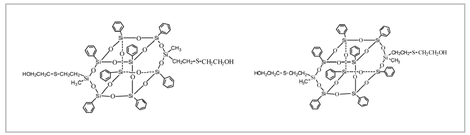
超高效合相色谱串联质谱法分离笼状半硅氧烷（POSS）顺反异构体

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

张云，杜振霞 *
北京化工大学

引言

多面体聚倍半硅氧烷（POSS）是近年来出现的一种新型纳米材料，将 POSS 引入聚合物中，赋予聚合物材料良好的耐热性，低的介电常数等性质，在液晶材料、介电材料等具有广阔应用前景。由纯的顺、反异构体聚合得到的 Polymers Pcis，Ptrans，and Pmix 具有很好的热稳定性，尤其反式的性能更佳。由于 POSS 的分子量大，结构复杂，空间位阻大，这使其表征和顺反异构的分离具有一定的困难。目前未见用色谱分离 POSS 顺、反异构体的报道。在本论文利用 UPC$^{2®}$-QTof 对 POSS 顺反异构体进行了分离和结构鉴定。



结构式 $C_{30}H_{64}O_{15}S_2Si_{10}$
精确分子量 1360.1328

方法

UPC^2-MS 法分析笼状半硅氧烷化合物实验条件

仪器：UPC^2/Xevo® G2-S QToF，质谱电离源为电喷雾电离源，正离子电离模式。所用的色谱柱分别是沃特世（Waters®）：

BEH 色谱柱：	3.0×100 mm 1.7 µm，
BEH 2-EP 色谱柱：	3.0×100 mm 1.7 µm，
HSS C_{18} SB 色谱柱：	3.0×100 mm 1.7 µm，
CSH Fluoro-Phenyl 色谱柱：	3.0×100 mm 1.7 µm， 流速 2.0 mL/min、温度 40 °C，
PDA 检测波长为：	3D：190-410 nm，2D：215 nm。
洗脱液构成情况如下：	洗脱液 A：超临界 CO_2；洗脱液 B：甲醇。
所用梯度如下：	0-2 分钟，5 % B；2-3 分钟，5 %-15 % B；3-4 分钟，15 % B；4-4.2 分钟，15 %-5 % B；4.2-6 分钟，5 % B。

一台 UPC^2 MS 分流器与沃特世 515 补偿泵系统（在甲醇溶液以 0.3 mL/min 的速率等度运行的状态下）共同作用，将洗脱液导向至 Xevo G2-S 质谱仪的电喷雾探头。

采集 / 处理方法

数据文件使用沃特世 MassLynx® 进行采集并借助沃特世 UNIFI® 软件进行处理，这样可得出每张色谱图中的每个色谱峰对应的精确分子量信息，以及相应的元素组成。

结果

为了得到较好的分离效果，我们对影响 UPC^2 分离效果的各个参数进行了筛选和优化。

色谱柱的选择

本研究在上述的流动相梯度下，流速 2.0 mL/min，上样浓度 500 ppm，稀释溶剂为甲醇，进样量 1 µL，柱温 40 °C ， 背压 1700 psi 的条件下分别对比了 4 种 UPC^2 的色谱柱，分离结果如下图 1 所示。

BEH 2-EP 的的分离效果最不理想，在相同的洗脱条件下它的单波长通道的色谱图的基线不稳，灵敏度和分离度较差。其他 3 种填料的柱子的分离效果都比较好，CSH Fluoro-Pheny 柱子虽然其灵敏度要较低于 HSS C_{18} SB 以及 BEH 柱，但是在相同的梯度条件下该柱子分离度最优，峰形好且能够在 4 分钟之内洗脱出较多的杂质，因此我们选择在 CSH Fluoro-Pheny 柱子对其他因素进行进一步的考察。

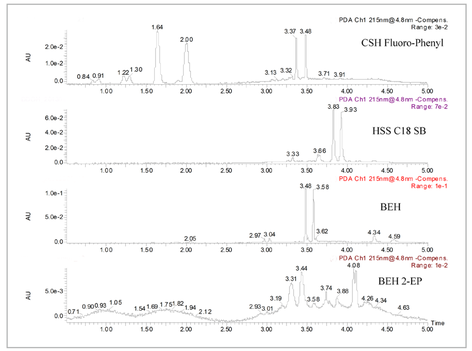


图1. 四种填料的色谱柱对POSS的分离效果色谱图

共溶剂的选择

超临界二氧化碳是非极性溶剂，对非极性化合物具有一定洗脱能力，为了增强流动相的极性，以保证极性组分都能够洗脱出来，要加入共溶剂。根据样品的性质，本试验尝试甲醇，乙腈，异丙醇，分别作为共溶剂对样品的分离效果进行考察。实验结果显示，在相同的梯度条件下，只有在共溶剂是甲醇的情况下，样品才能洗脱出来，乙腈和异丙醇都不能将样品洗脱。

柱温和背压的选择

柱温的改变会影响到流动相中二氧化碳的密度和粘度，因此会影响色谱分离效果和灵敏度。柱温升高，二氧化碳密度降低，粘度减小，对样品的洗脱能力减弱，导致保留时间增长；反之，柱温的降低会使得二氧化碳的密度和粘度增大，对样品的洗脱能力增强，样品流出的时间缩短。实验结果表明，选择柱温为 40 °C时分离效果和样品的保留效果较好。

ABPR 改变也会影响到流动相中二氧化碳的密度和粘度，从而在一定程度上影响色谱分离效果和灵敏度。ABPR 降低，二氧化碳密度降低，粘度降低，对样品的洗脱能力减弱，导致保留时间增长；反之，ABPR 升高会使得二氧化碳的密度和粘度增大，对样品的洗脱能力增强，样品流出的时间缩短。

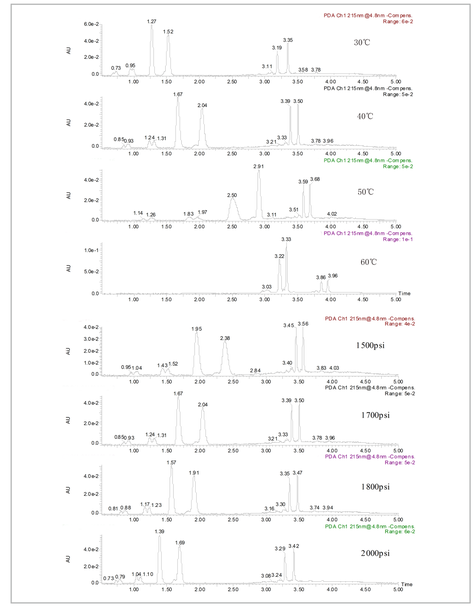


图2. 不同柱温和背压下的色谱分离图

进样溶剂和进样量的影响

已有文献报道进样溶剂对超临界流体色谱的分离效果有影响。本实验也对该因素进行了考察。由于 POSS 化合物在大多数溶剂中的溶解性不好，需用四氢呋喃将其溶解，再选择必须与四氢呋喃互溶且不能将样品析出的溶剂进行稀释。实验考察了甲醇，异丙醇，正己烷 / 异丙醇（1/1）分别作为进样溶剂对分离影响，实验结果如图所示，稀释溶剂对笼状半硅氧烷的分离效果基本没有影响，因此实验选择甲醇为进样溶剂。

当进样量增大时，会对较快流出物质的分离度和峰形有影响。

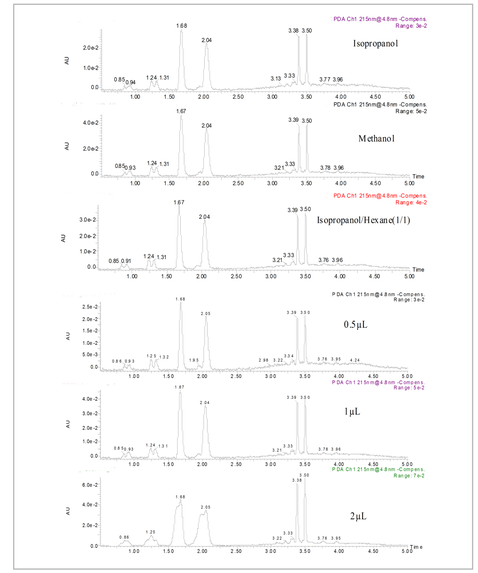


图3. 不同进样溶剂和不同进样量下的色谱分离图

UPC^2-QTof 主产物的确认

为了确认色谱峰，我们将 UPC^2 与 QToF 相连接，得到总离子流色谱图见图 4。经 UNIFI 软件处理可得出 1.69，2.06 分钟分别是该 POSS 样品的 M+Na 峰（m/z 1383.1095），3.41，3.52 分钟分别是 POSS 样品的 M+K（m/z1399.0960）和 M+NH4（m/z1378.1666）的峰，由此可知采用合相色谱的确能将该 POSS 样品的顺反异构体分开，同时，由于 CSH 柱的固定相是表面带电荷的结构，它会有对加合不同离子同一物质实现分离的特殊现象，这是在其他三种填料的柱子上没有发现的。此结果可以用于阳离子表面活性剂的表征。

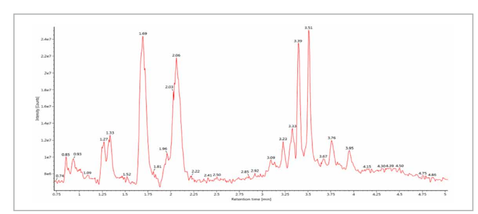


图4. 质谱采集到的色谱分离图

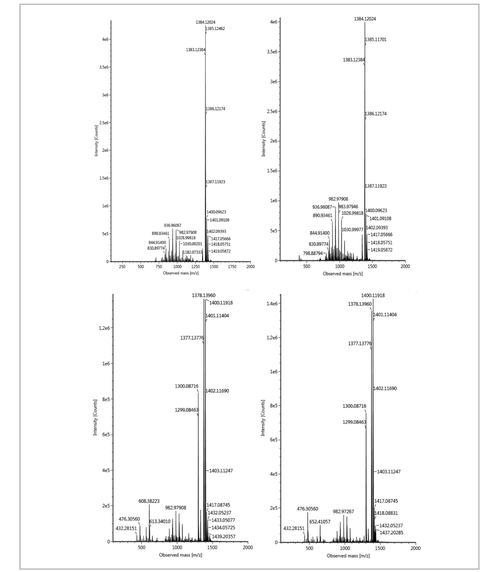


图5. 响应强度最高的四个色谱峰对应的质谱图（从左至右保留时间依次增加）

表 1. 主要产物色谱峰的可能元素组成

保留时间（min）	质荷比（m/z）	可能元素组成
1.64; 2.00	1383.1095	$C_{58}H_{64}O_{15}S_2Si_{10}Na$
3.37; 3.48	1399.0960 1378.1666	$C_{58}H_{64}O_{15}S_2Si_{10}K$ $C_{58}H_{67}O_{15}S_2Si_{10}N$

结论

本研究表明使用超高效合相色谱可以用于结构复杂，分子量高的笼状半硅氧烷的顺反异构体的分离，与 QToF 相连，可用于主产物的结构确证以及其中杂质的确认。此分离方法的建立为超临界制备色谱分离条件建立提供了基础数据。

参考文献

1. V. Abrahamsson, M. Sandahl，Journal of Chromatography A, 1306 (2013) 80–88
2. Stanley E. Andersonb etal., International Journal of Mass Spectrometry, 292 (2010) 38–47

如需下载此海报，请访问WWW.WATERS.COM/POSTERS

©2013 Waters Corporation