

应用纪要

使用ACQUITY APC系统结合p-QSM和ELS 检测器通过GPEC技术对PLA进行立体化学 分析

Jennifer Gough

Waters Corporation



这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

在ACQUITY APC系统结合p-QSM和ACQUITY BEH色谱柱技术的加持下，研究人员能够使用100%强溶剂进行分离，该解决方案具有开箱即用的性能，可直接兼容有机溶剂。p-QSM泵可灵活地在等度模式或梯度模式下运行²。GPEC使用梯度洗脱程序根据溶解度和化学性质区分化合物。此梯度洗脱技术不可与反相分离或体积排阻GPC分离混淆，因为聚合物是故意随“不良”溶剂沉淀到色谱柱上，其不与色谱柱发生相互作用，然后在梯度条件下随“良好”的溶剂浓度从色谱柱上洗脱。GPEC需要一款能够检测可变流动相中的聚合物以及可能不含发色团的聚合物的检测器。在这些条件下，ELSD非常适合与GPEC技术配合使用³⁻⁵。本应用简报的目的是利用梯度聚合物洗脱色谱(GPEC)法，以ACQUITY超高效聚合物色谱(APC)系统结合聚合物四元溶剂管理器(p-QSM)和蒸发光散射检测器(ELSD)，根据溶解度区分各种立体化学异构的聚乳酸样品。

优势

- 开箱即用的强溶剂兼容性，安装简单，可节省时间
- 方法开发速度快，运行时间更短
- 使用ACQUITY BEH色谱柱技术实现快速溶剂切换

简介

制造商和化学品供应商提供了许多不同的聚乳酸(PLA)。PLA差异可包括分子量、立体化学结构、端基和结晶度¹。为生产PLA样品并控制这些可变特性，需要对原料、合成过程以及合成后的处理过程进行控制。因此需要快速、简单的分析技术以准确测量在研究、检测和成品形成过程中的聚合物；图1的PLA工作流程中展示了这一过程。为使研究人员能够确认一致的聚合物质量和性能，需要在整个工作流程中进行频繁的分析测量。

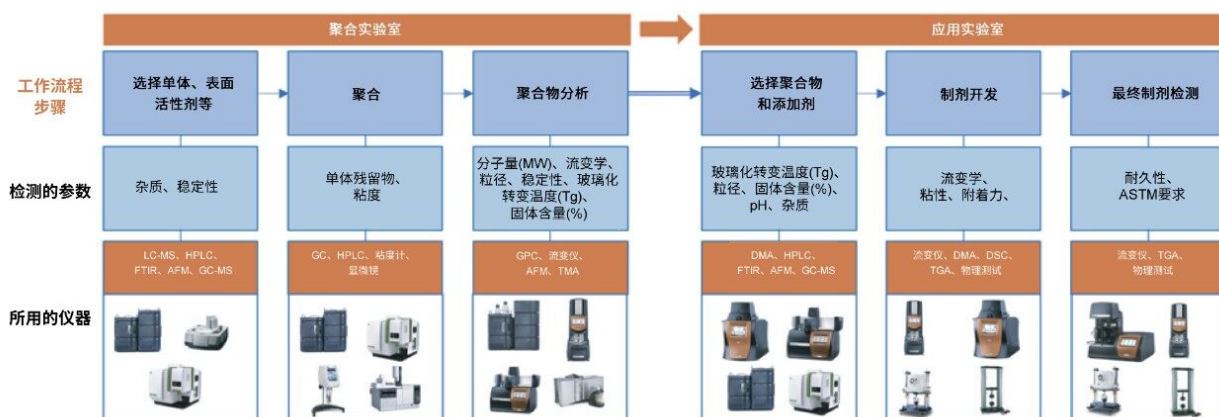
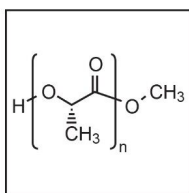


图1. 聚合物分析工作流程示例

本应用简报展示ACQUITY APC系统结合p-QSM和ELS检测器如何以高溶剂兼容能力为研究人员提供一套快速、稳定的解决方案，使他们能够应用GPC技术区分PLA的立体化学结构。

结果与讨论

本实验中的PLA样品购自Millipore Sigma。选择分子量处于相似范围内但立体化学结构不同的样品，如图2所示。该过程的第一步是测定聚合物样品的溶解度。使用PLA凝胶渗透色谱(GPC)实验作为溶解聚合物样品的起点，完成表1所示的溶解度研究⁴。聚合物溶解度可能与分子对称性以及形成缔合（导致结晶）的能力有关（图3）。PLLA形式的对称性比PLDLA形式更高，而对称性有助于缔合并阻碍溶解。

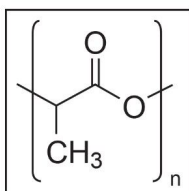


764689-5G Sigma-Aldrich

聚乳酸, 平均数均分子量20,000, PDI&

产品供应: 1: 估计于2020年7月27日上市

运输途径: UPS陆运



719943-1G Sigma-Aldrich

RESOMER(R) R 203 H 聚(D,L-丙交酯)ACI

产品供应: 1: MILWAUKEE现货, 04/3020

运输途径: FEDEX陆运



图2.购自Millipore Sigma的PLA样品

PLA样品的溶解度

溶剂	D和L, Acid Term	L
THF	绿色	红色
氯仿	绿色	绿色
含20% THF的氯仿 (来自SEC paper)	绿色	绿色

表1.PLA的溶解度研究热图。

绿色=可溶; 红色=不可溶

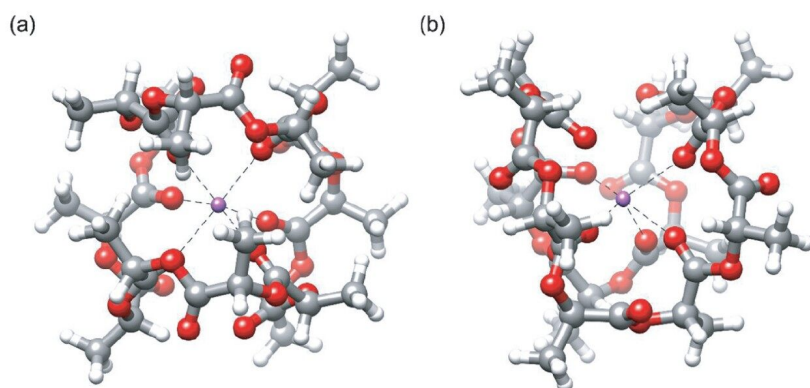


图3.PLA的结构，以(a) PLLA和(b) PLDLA立体化学形式呈现。虚线表示 Na^+ -氧相互作用¹。

将PLA样品溶于氯仿中，制得浓度为5 mg/mL的储备液；然后在单独的样品瓶中进一步稀释至1 mg/mL，并通过PTFE 0.2 μ m、13 mm针式过滤器（部件号：[WAT200556 <https://www.waters.com/nextgen/us/en/search.html?category=Shop&isocode=en_US&keyword=WAT200556&multiselect=true&page=1&rows=25&sort=most-relevant>](https://www.waters.com/nextgen/us/en/search.html?category=Shop&isocode=en_US&keyword=WAT200556&multiselect=true&page=1&rows=25&sort=most-relevant)）进行过滤。将过滤后的样品置于带预开口隔垫盖的沃特世2 mL液相色谱样品瓶（部件号：[186005666CV <https://www.waters.com/nextgen/us/en/search.html?category=Shop&isocode=en_US&keyword=186005666CV&multiselect=true&page=1&rows=25&sort=most-relevant>](https://www.waters.com/nextgen/us/en/search.html?category=Shop&isocode=en_US&keyword=186005666CV&multiselect=true&page=1&rows=25&sort=most-relevant)）中。

制得样品后，安装色谱柱（部件号：[186006046 <https://www.waters.com/nextgen/us/en/search.html?category=Shop&isocode=en_US&keyword=186006046&multiselect=true&page=1&rows=25&sort=most-relevant>](https://www.waters.com/nextgen/us/en/search.html?category=Shop&isocode=en_US&keyword=186006046&multiselect=true&page=1&rows=25&sort=most-relevant)），将流动相置于仪器顶部，并在Empower仪器控制软件中输入仪器设置。实验详情见表2，Empower科学软件中ACQUITY APC系统仪器设置的屏幕截图见图3-图5。

实验详情

系统：	配备p-QSM的APC（部件号：176015030）
色谱柱：	XBridge BEH C8 XP, 130Å, 2.5 μ m, 3 mm x 75 mm
流动相A/B：	氯仿
流动相C/D：	甲醇

梯度:

参见屏幕截图

流速:

0.7 $\mu\text{L}/\text{min}$

运行时间:

10 min

进样体积:

1 μL

样品浓度:

1 mg/mL

检测器:

ELS

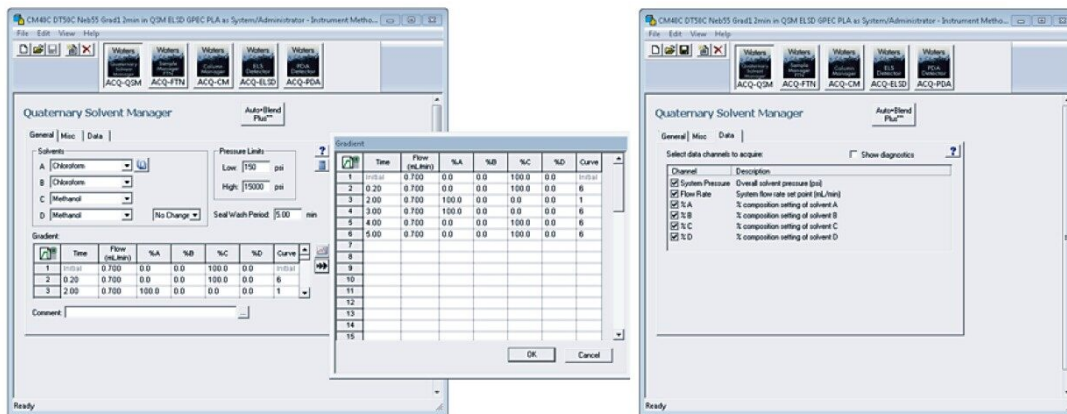


图4.p-QSM GPEC方法的梯度表

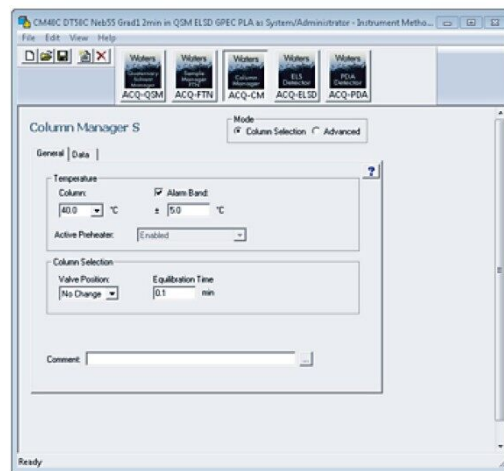
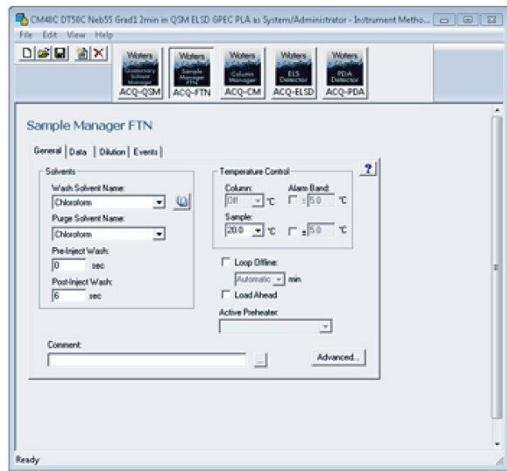


图5.GPEC方法的样品管理器和色谱柱管理器设置

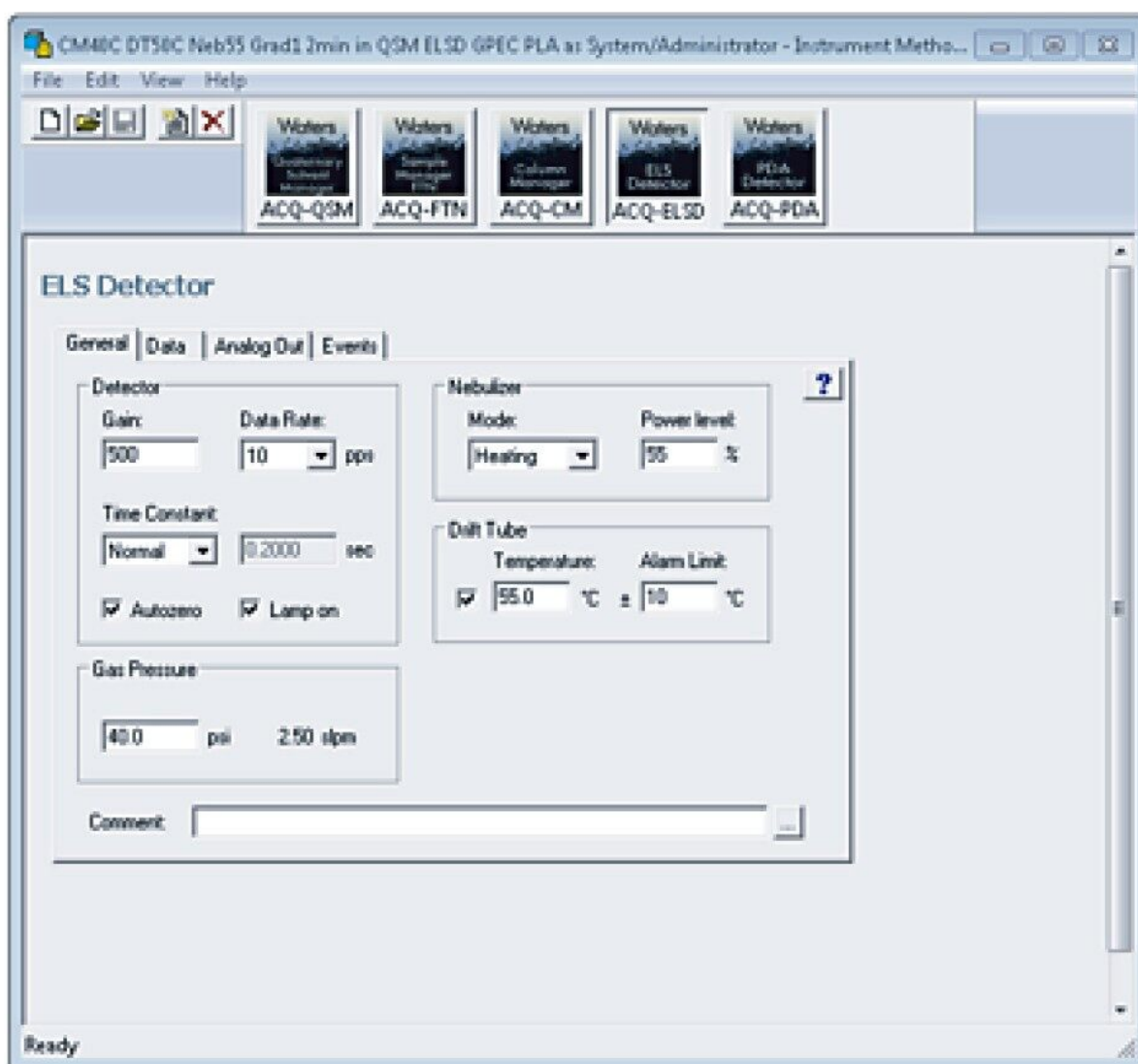


图6.GPEC方法的ELS检测器设置

通过选择%A梯度、PLA(L)和PLA(D,L)，对实验得到的数据进行审查。选择叠加视图并将各个图堆叠，所得色谱图如图7所示。梯度斜率为2，因为“良好”溶剂氯仿的添加以非常陡峭且快速的方式进行。通过快速添加氯仿，聚合物迅速从色谱柱上洗脱，产生一个窄峰。由于PLA样品的溶解度、梯度溶剂比率和立体化学结构不同，因此在不同时间洗脱。

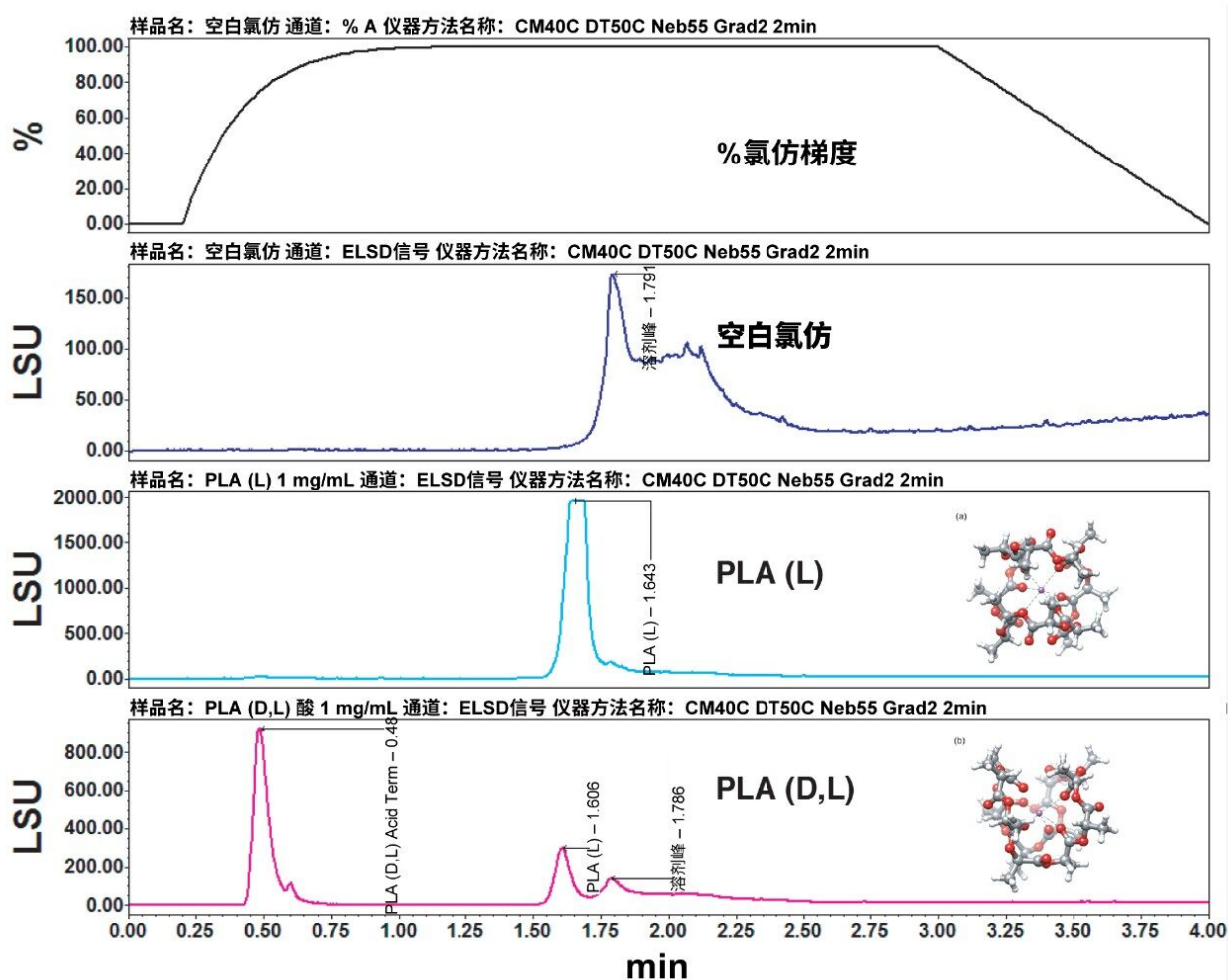


图7.数据通道%A、空白氯仿、PLA(L)和PLA(D,L)以堆叠视图显示的叠加色谱图

结论

将ACQUITY APC系统与p-QSM和ELSD结合使用，通过GPEC技术使具有不同立体化学结构的两种PLA样品按溶解度实现色谱分离并在不同的保留时间处洗脱。本GPEC示例属于PLA实验系列中的第一个，这些实验将在更详细的报告中分享。该详细文档将讨论与各种PLA立体化学样品相关的结构和性质。

参考文献

1. Kihyun Kim, Jong Wha Lee, Taihyun Chang, Hugh I. Kim, Characterization of Polylactides with Different Stereoregularity Using Electrospray Ionization Ion Mobility Mass Spectrometry, *J. Am.Soc.Mass Spectrom.*(2014) 25:1771Y1779.DOI: 10.1007/s13361-014-0949-1.
2. “配备p-QSM的APC” 产品手册,
https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=511436&lid=135037217&locale=en_US <
https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=511436&lid=135037217&locale=en_US>
3. Klumperman, B. , Cools, P. , Philipsen, H. and Staal, W. (1996), A Qualitative Study to the Influence of Molar Mass on Retention in Gradient Polymer Elution Chromatography (GPEC).*Macromol.Symp.*, 110: 1-13.doi:10.1002/masy.19961100102,
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.19961100102> <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.19961100102>>
4. Waters ACQUITY UPLC ELS检测器, https://www.waters.com/waters/en_US/ACQUITY-UPLC-ELSD/nav.htm?locale=en_US&cid=514219 <https://www.waters.com/waters/en_US/ACQUITY-UPLC-ELSD/nav.htm?locale=en_US&cid=514219>
5. ACQUITY UPLC Evaporative Light Scattering Detector Getting Started Guide (《ACQUITY UPLC蒸发光散射检测器入门指南》) ,
<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/71500109303rd.pdf> <
<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/71500109303rd.pdf>>
6. 使用超高效聚合物色谱对聚乳酸进行SEC分析,
https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=511436&lid=134994155&locale=en_US <
https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=511436&lid=134994155&locale=en_US>

特色产品

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

ACQUITY UPLC ELS检测器 <<https://www.waters.com/514219>>

Empower 3 色谱数据软件 <<https://www.waters.com/10190669>>

720006942ZH, 2020年6月

© 2021 Waters Corporation. All Rights Reserved.