

Сниженный эффект памяти и улучшенная воспроизводимость при анализе эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута

Автор

Ванесса Аберкромби
(Vanessa Abercrombie)

Применение ГХ-колонок Agilent J&W DB-HeavyWAX

Аннотация

Анализ эфирных масел холодного отжима цитрусовых, таких как розовый грейпфрут, может вызывать трудности из-за наличия ароматических соединений с высокой молекулярной массой, которые подвержены эффекту памяти и требуют увеличения времени анализа. Колонка Agilent J&W DB-HeavyWAX, имеющая максимальную рабочую температуру 280 °C в изотермическом и 290 °C в градиентном режиме, может работать при температурах, значительно превышающих таковые для традиционных колонок типа WAX. Расширенный диапазон рабочих температур позволяет увеличить скорость и долговременную воспроизводимость определения соединений в масле холодного отжима розового грейпфрута. Селективность колонки DB-HeavyWAX близка к селективности колонки Agilent J&W DB-WAX.

Введение

Эфирные масла используются во многих продуктах бытовой химии, от чистящих средств до парфюмерных продуктов, и содержат значительную долю ароматических соединений. Двумя основными методами получения эфирных масел являются перегонка и холодный отжим. Перегонка с водяным паром вызывает нагрев органического сырья, в то время как холодный отжим является механическим процессом, в ходе которого сырье не подвергается нагреву¹. Преимуществом холодного отжима является то, что полученный таким образом продукт обогащен высококипящими соединениями и веществами с высокой молекулярной массой, которые теряются в процессе перегонки с водяным паром. Наличие соединений с высокой молекулярной массой позволяет получить продукт с более свежим и насыщенным ароматом. Поэтому холодный отжим широко используется для получения цитрусовых масел, таких как эфирное масло розового грейпфрута².

Анализ эфирных масел холодного отжима обычно проводят на колонках с неподвижной фазой на основе 100%-го полиэтиленгликоля, также известными как колонки типа WAX. Из-за таких проблем, как невысокая термостабильность, максимальная рабочая температура обычных колонок типа WAX ограничена 250 °C в изотермическом и 260 °C в градиентном режиме. Это ограничение вызывает сложности при определении соединений с высокой молекулярной массой, которые встречаются в цитрусовых эфирных маслах холодного отжима. Существует несколько подходов, позволяющих обойти это ограничение и определить все соединения в цитрусовых эфирных маслах холодного отжима.

- Значительно увеличить финальное время выдержки при максимальной температуре.
- Рискнуть разогреть колонку выше указанной для нее максимальной разрешенной рабочей температуры.
- Найти другую неподвижную фазу, которая позволит использовать более высокие температуры, но при этом может иметь неоптимальную селективность.

Увеличение финального времени выдержки в газовой хроматографии позволяет элюировать некоторые соединения с высоким временем удерживания, но также увеличивает общее время анализа. Разогрев колонки выше указанной для нее максимальной разрешенной рабочей температуры позволяет элюировать все летучие соединения, но несет с собой риск повредить неподвижную фазу. При таком повреждении на протяжении длительного времени могут изменяться времена удерживания, увеличиваться унос неподвижной фазы и иногда даже меняться порядок элюирования некоторых компонентов³.

Колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX имеют расширенный диапазон рабочих температур до 280/290 °C, что позволяет определять высококипящие компоненты цитрусовых масел холодного отжима без риска повредить колонку. Эти рекомендации по применению демонстрируют преимущества расширенного диапазона рабочих температур колонки DB-HeavyWAX. Увеличенная максимальная рабочая температура позволяет увеличить

воспроизводимость и уменьшить эффект памяти при анализе эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута. На примере этого анализа была исследована термостабильность обычной колонки типа WAX в сравнении с колонкой DB-HeavyWAX. Это продемонстрировало увеличенную термостабильность колонки DB-HeavyWAX.

Экспериментальная часть

В работе использовался газовый хроматограф Agilent 7890 с ПИД и испарителем с делением потока и без него и автосамплер Agilent 7693. Результаты эксперимента собирались и обрабатывались с помощью программы Agilent MassHunter.

Пробоподготовка

Образец эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута был приобретен у компании Emily's Oils & Essentials (Fair Oaks, Калифорния) и использовался без разведения.

Параметры оборудования

Условия ГХ	
Колонка	Agilent J&W DB-HeavyWAX, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7132) Agilent J&W DB-WAX, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7032) Коммерчески доступная колонка типа WAX, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм
Газ-носитель	Гелий, постоянный поток, 1 мл/мин
Термостат	Программа 1: 60 °C (2,0 мин), 5 °C/мин до 250 °C (выдержка 30 мин) Программа 2: 60 °C (2,0 мин), 5 °C/мин до 280 °C (выдержка 30 мин)
Входной	С делением потока или без него, 250 °C, коэффициент разделения 200:1
Лайнер испарителя	Ultra Inert, с малым перепадом давления (кат. № 5190-2295)
ГХ-ПИД	ГХ Agilent 7890B с ПИД и МСД
Автосамплер	Agilent 7693
Режим ПИД	
Температура	280 °C
Водород	30 мл/мин
Воздух	400 мл/мин
Поток газа через колонку + вспомогательный газ	25 мл/мин
Расходные материалы тракта	
Септа	С оптимизированными температурными и герметизирующими характеристиками (ВТО), 11 мм (кат. № 5183-4757, 50 шт./уп.)
Позолоченное уплотнение	Позолоченное уплотнение Ultra Inert (кат. № 5190-6145, 10 шт./уп.)
Флаконы	2 мл, винтовая пробка, янтарное стекло, с местом для надписей, сертифицированные (кат. № 5182-0716, 100 шт./уп.)
Вкладыши для флаконов	250 мкл, стеклянные, деактивированные (кат. № 5181-8872, 100 шт./уп.)
Крышки для флаконов	9 мм, голубые, винтовые, ПТФЭ/красная силиконовая септа (кат. № 5185-5820, 500 шт./уп.)
Испаритель/ПИД	Феррулы Vespel/графит 85/15 (кат. № 5062-3508, 10 шт./уп.)

Результаты и обсуждение

Проба эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута вводилась на колонку DB-HeavyWAX. Колонка выдерживалась в течение двух минут при начальной температуре 60 °С, после чего температура повышалась

до финальной со скоростью 5 °С/мин и выдерживалась в течение 30 мин. Рис. 1 демонстрирует эффект увеличения финальной температуры с 250 до 280 °С при анализе эфирного масла розового грейпфрута. Увеличение финальной температуры улучшает форму пиков поздно элюирующихся соединений, а также позволяет элюировать больше компонентов.

Два основных поздно элюирующихся компонента, меранзин и изомеранзин, не элюируются при выдержке в течение 30 мин при финальной температуре 250 °С. Поэтому, как видно из рис. 2, благодаря эффекту памяти эти соединения присутствуют на последующих хроматограммах. Этот эффект памяти приводит к невоспроизводимым и ошибочным результатам если колонку не выдерживают при финальной температуре 280 °С.

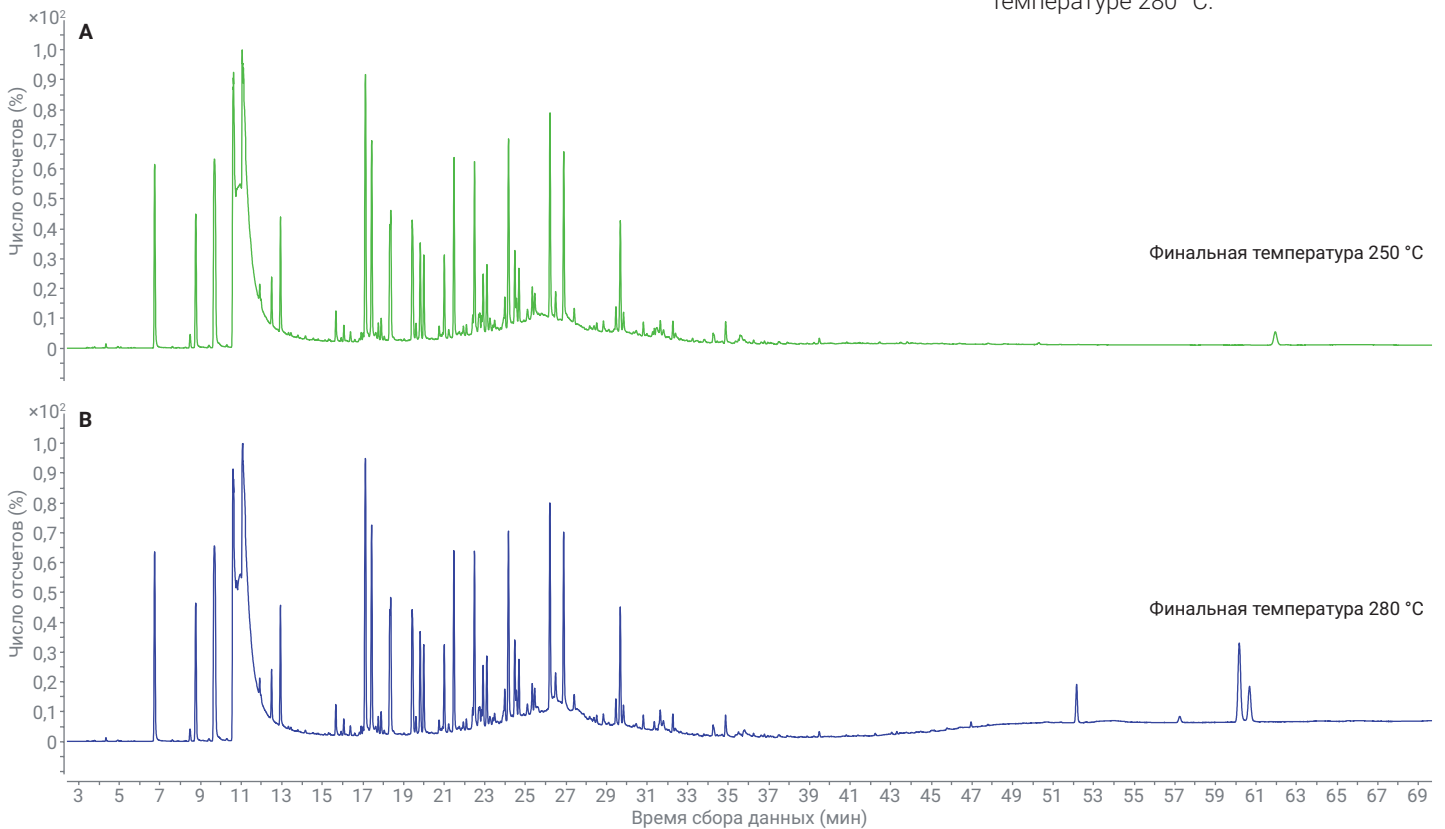


Рис. 1. Анализ пробы эфирного масла розового грейпфрута на колонке Agilent J&W DB-HeavyWAX с финальной температурой 250 и 280 °С

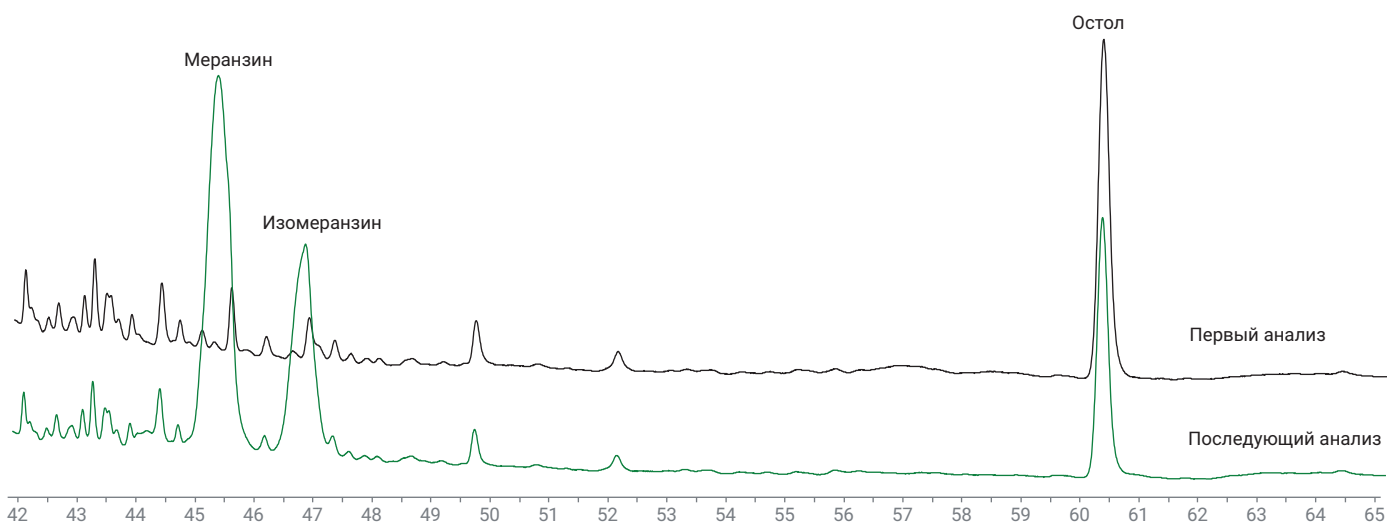


Рис. 2. Эффект памяти при повторных анализах эфирного масла розового грейпфрута с выдержкой при финальной температуре 250 °С в течение 30 мин

Рис. 3 демонстрирует пять ароматических веществ, которые увеличенная максимальная разрешенная рабочая температура колонки DB-HeavyWAX позволяет определить в эфирном масле холодного отжима розового грейпфрута с помощью масс-спектрометрии.

Рис. 4а и 4б демонстрируют разрушительные эффекты перегрева обычных колонок типа WAX с максимальной разрешенной рабочей температурой 250/260 °С. На рис. 4а проба эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута вводилась на обычную колонку типа

WAX и анализировалась до финальной температуры 280 °С. Для исследования влияния долговременного перегрева на обычную колонку типа WAX были выбраны и идентифицированы четыре хорошо разрешенных пика.

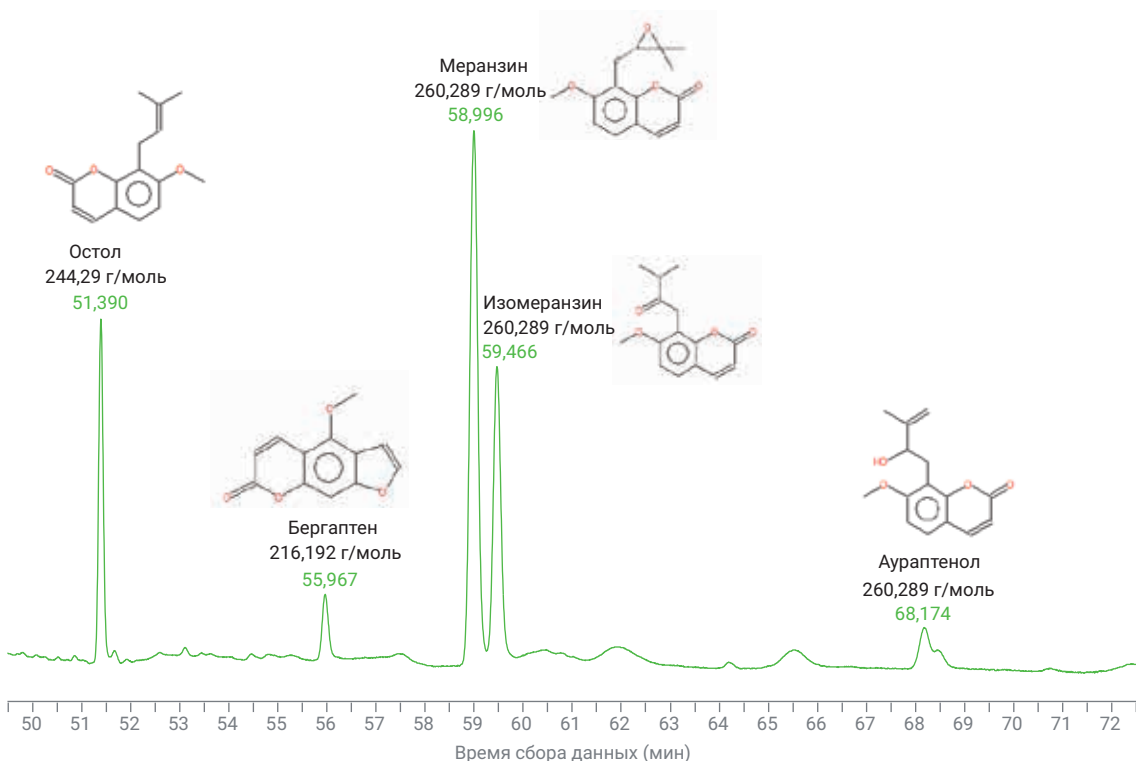


Рис. 3. Соединения с высокой молекулярной массой из эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута, которые элюируются при финальной температуре 280 °С. Соединения были идентифицированы с помощью масс-спектрометрии.

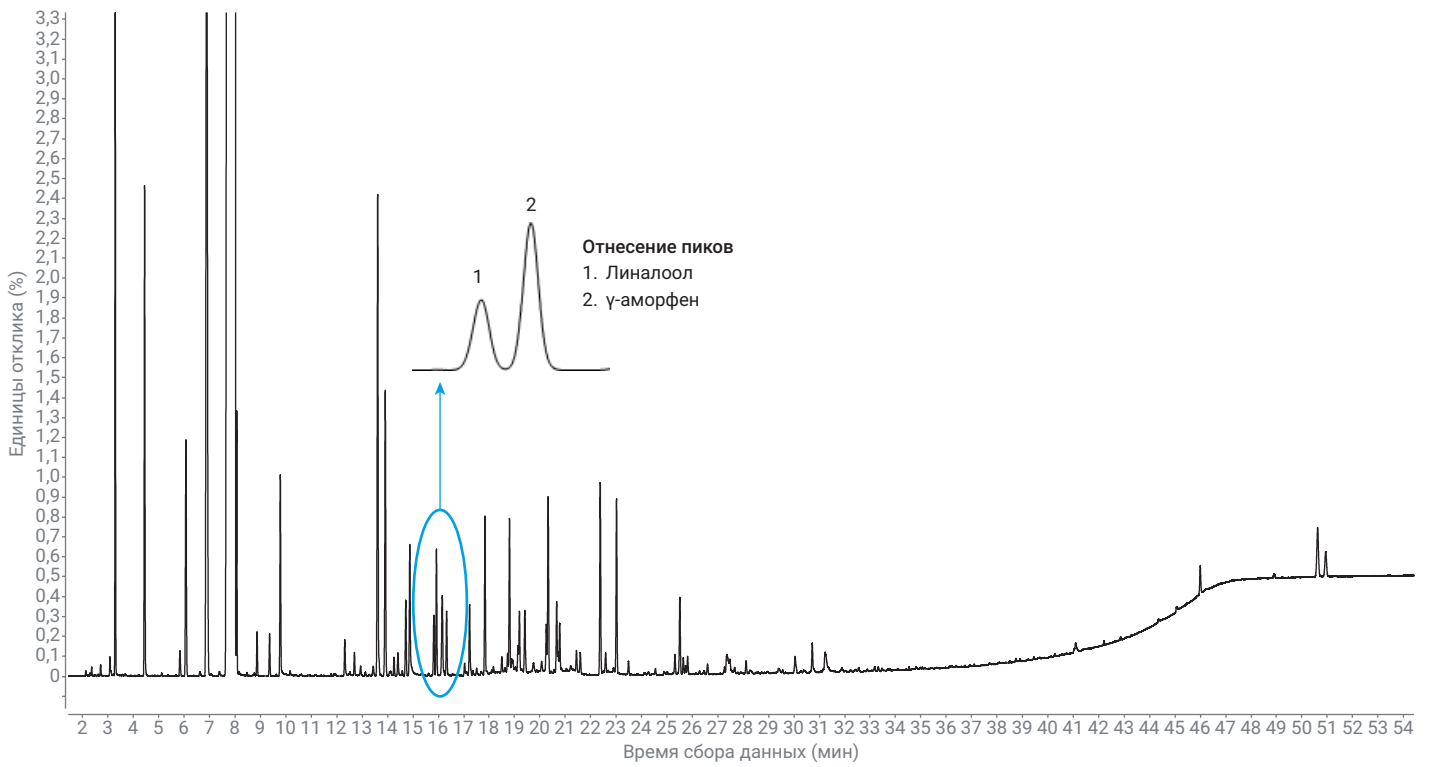


Рис. 4а. Анализ пробы эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута на коммерчески доступной обычной колонке типа WAX с финальной температурой 280 °С

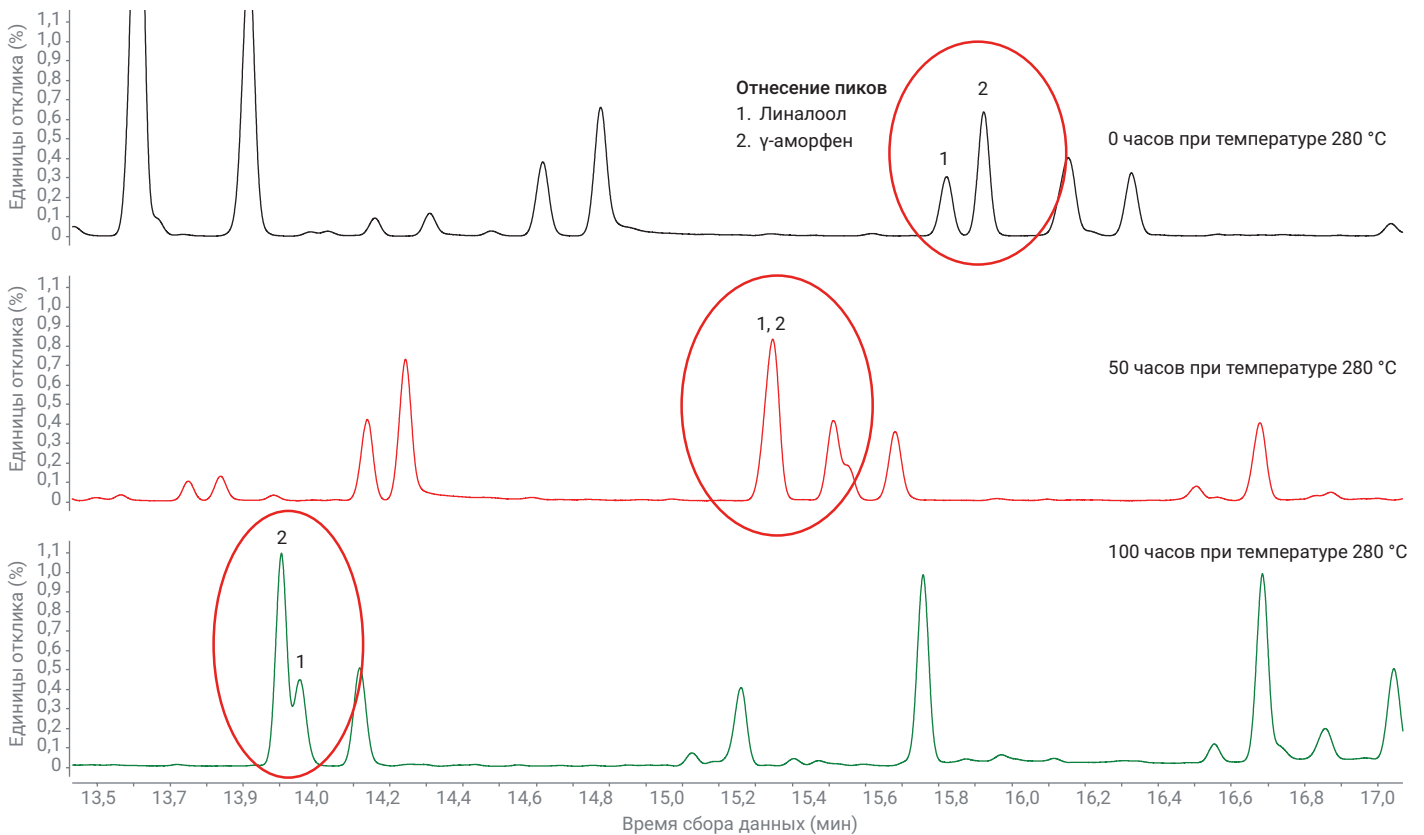


Рис. 4б. Анализ пробы эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута на коммерчески доступной обычной колонке типа WAX после ста часов при температуре 280 °С

Рис. 4а и 4б демонстрируют, что два пика, линалоол и γ -аморфен, идентифицированные с помощью масс-спектрометрии, разрешаются до базовой линии в первом анализе эфирного масла розового грейпфрута при нулевом времени перегрева колонки до 280 °С. Пятьдесят часов работы при 280 °С не только вызвали уменьшение времени удерживания компонентов, но и привели к совместному элюированию пиков линалоола и γ -аморфена. Сто часов работы при температуре 280 °С вызвали еще больший сдвиг времен удерживания, а также смену порядка элюирования линалоола и γ -аморфена.

Сдвиг времен удерживания, видимый на рис. 4б, указывает на значительную деградацию неподвижной фазы обычной коммерчески доступной колонки типа WAX после продолжительной работы при температуре 280 °С. Потеря неподвижной фазы привела к тому, что четыре соединения начали элюироваться в другой фазе температурной программы и изменился их порядок элюирования.

Рис. 5 демонстрирует улучшенную термостабильность колонки DB-HeavyWAX при работе при высоких температурах в течение продолжительного времени. Даже после ста часов при температуре 280 °С порядок элюирования на колонке DB-HeavyWAX не изменился, чего не наблюдается на конкурирующих колонках типа WAX. Стабильность порядка элюирования после продолжительного периода при высокой температуре демонстрирует улучшенную термостабильность колонки DB-HeavyWAX.

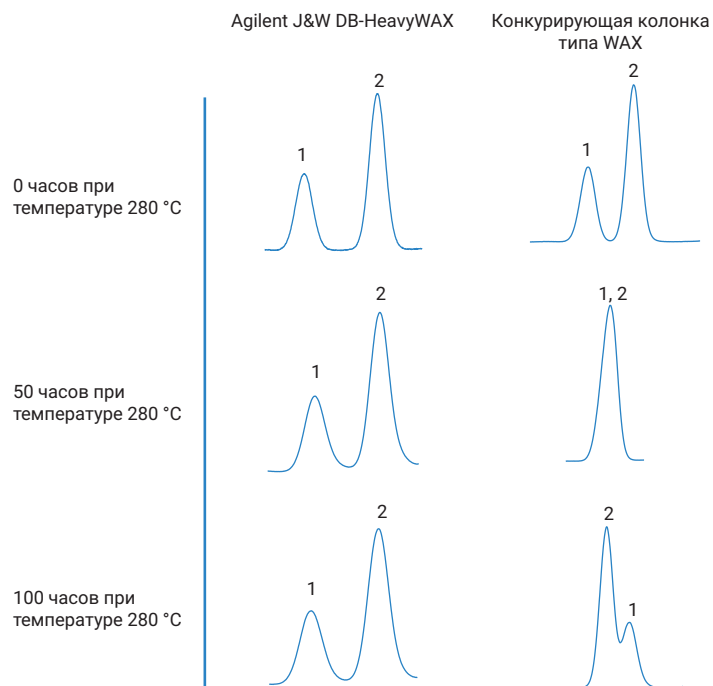


Рис. 5. Сравнение термостабильности неподвижных фаз Agilent J&W DB-HeavyWAX и обычной коммерчески доступной колонки типа WAX после ста часов при температуре 280 °С

На рис. 6 показаны анализы той же пробы эфирного масла холодного отжима розового грейпфрута на колонках DB-WAX и DB-HeavyWAX. Финальная температура 250 °С выдерживалась до элюирования последнего пика после 60 мин. Обе колонки в этом анализе демонстрируют близкую селективность.

Выводы

Колонка Agilent DB-HeavyWAX имеет расширенный диапазон максимальных рабочих температур. Этот диапазон позволяет воспроизводимо определять высококипящие соединения в цитрусовых эфирных маслах холодного отжима без риска эффекта памяти. Более низкая максимальная рабочая температура обычных колонок типа WAX не позволяет им поддерживать стабильные времена удерживания при продолжительной работе при высокой температуре, такой как 280 °С.

Увеличенная максимальная рабочая температура колонки DB-HeavyWAX делает ее более термостабильной даже после ста часов при температуре 280 °С. Селективность колонки DB-HeavyWAX близка к селективности колонки Agilent DB-WAX, что позволяет легко перенести методики в случае замены колонки DB-WAX на DB-HeavyWAX. Дополнительное преимущество колонки DB-HeavyWAX — увеличенная максимальная рабочая температура, до 280 °С в изотермическом и до 290 °С в градиентном режиме.

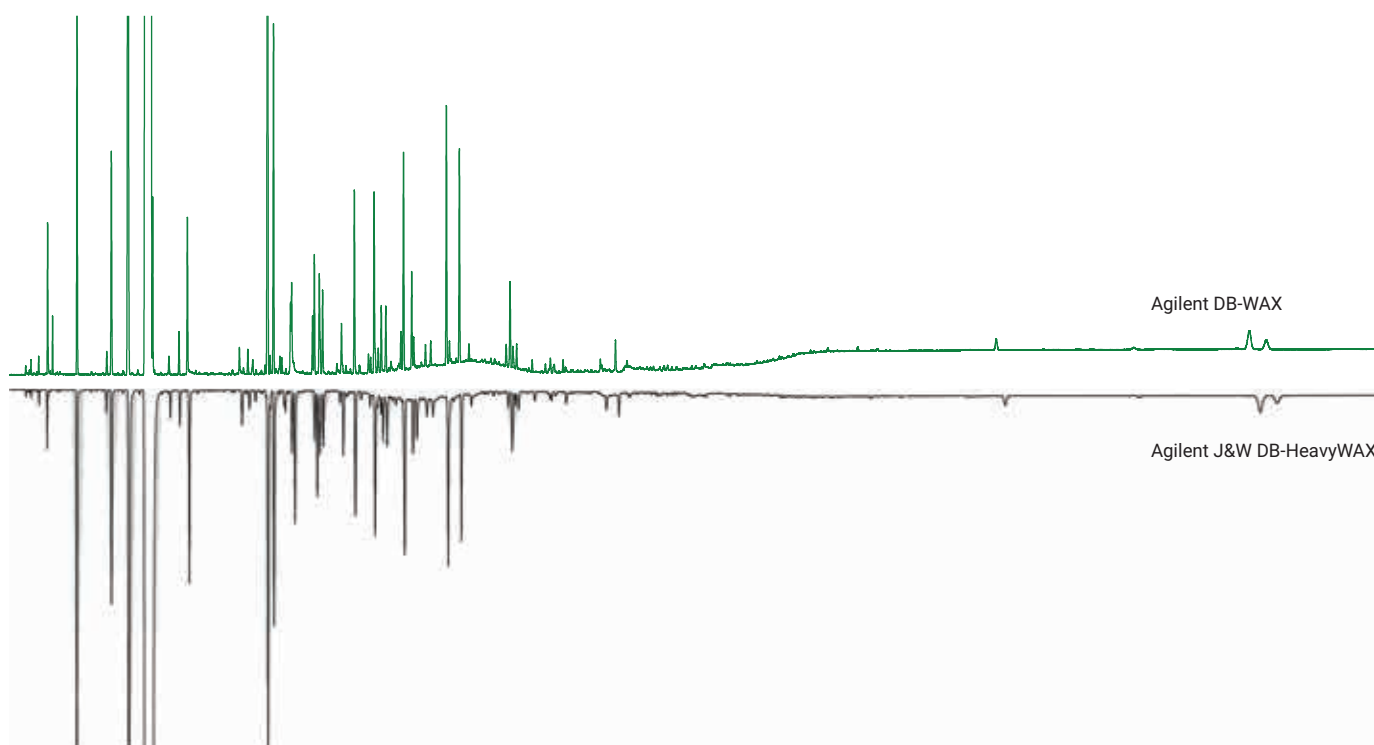


Рис. 6. Анализ пробы эфирного масла розового грейпфрута демонстрирует близкую селективность колонок Agilent J&W DB-WAX и Agilent J&W DB-HeavyWAX

Литература

1. <https://naha.org/explore-aromatherapy/about-aromatherapy/how-are-essential-oils-extracted> по состоянию на 8 января 2018 г.
2. Lin, J.; Rouseff, R. L. Characterization of aroma-impact compounds in cold-pressed grapefruit oil using time-intensity GC-olfactometry and GC-MS (Характеризация соединений, влияющих на запах масла грейпфрута холодного отжима, с помощью быстрой ГХ-одориметрии и ГХ-МС). *Flavor and Fragrance Journal* 2001, 16, 457-463.
3. Abercrombie, V.; Provoost, L. Increased Thermal Stability and Maximum Temperature of the Agilent J&W DB-HeavyWAX Column (Увеличенные термостабильность и максимальная рабочая температура колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX). *Руководство по применению Agilent Technologies*, номер публикации 5991-9035RU, 2018.

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018.
Напечатано в США 28 февраля 2018 г.
5991-9078RU