

# 在冷压粉红葡萄柚精油的分析中降低交叉污染并提高重现性

使用 Agilent J&W DB-HeavyWAX 气相色谱柱

## 作者

Vanessa Abercrombie

## 摘要

较高分子量芳香族化合物的存在可能导致交叉污染或拉长分析时间，这就给冷压柑橘精油（如粉红葡萄柚）的分析带来了挑战性。Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱的最高恒温操作温度为 280 °C，程序升温最高温度为 290 °C，具备较传统 WAX 型色谱柱更高的操作温度。更高的工作温度范围允许较长分析时间，有助于对冷压粉红葡萄柚油中的化合物进行更快速且更高重现性的分析。DB-HeavyWAX 柱的选择性与 Agilent J&W DB-WAX 气相色谱柱非常相似。

## 前言

精油被应用于从清洁产品到香水等许多家居用品中，其含有大量的芳香化合物。提取这些精油的两种主要方法是蒸馏和冷压。蒸汽蒸馏是给有机材料加热，顾名思义，冷压是一种不增加热量的机械过程<sup>1</sup>。冷压提取工艺的优势在于，沸点较高且分子量较高的化合物在蒸汽蒸馏过程中会发生损耗。分子量较高的化合物会产生更新鲜、更怡人的香味，这种化合物也可广泛用于提取粉红葡萄柚精等柑橘油<sup>2</sup>。

通常用 100% 聚乙二醇相色谱柱分析冷压精油中的化合物，也就是大家所熟识的 WAX 色谱柱。由于存在热稳定性降低的问题，传统 WAX 色谱柱的最高操作温度限值在恒温条件下为 250 °C，在程序升温条件下为 260 °C。这种限制造成了冷压柑橘精油中高分子量化合物分析的困难。为解决分析冷压柑橘精油中所有化合物的问题，可选择以下几种方法：

- 在最终的柱温箱最高温度下保持较长时间
- 冒险将柱温提高至规定的最高允许操作温度 (MAOT) 以上
- 选择固定相耐受温度更高的其他色谱柱，但可能无法获得最佳选择性

在气相色谱运行中延长最终保留时间可能有助于某些晚洗脱化合物的洗脱，但相应也会延长总体运行时间。将柱温提高至规定的 MAOT 以上有助于洗脱所有挥发性化合物，但是存在损坏固定相的风险。这种损坏可表现为保留时间偏移、柱流失增加以及有时发生的某些化合物在较长时间内保留顺序的变化<sup>3</sup>。

Agilent J&W DB-HeavyWAX 的温度上限提高至 280/290 °C。它们可用于分析冷压柑橘油中沸点较高的化合物，且不会破坏色谱柱固定相涂层。本应用简报详细解释温度上限更高的 DB-HeavyWAX 色谱柱的优势。这一更高的温度上限有助于在冷压粉红葡萄柚精油分析过程中提高重现性并减小交叉污染。在冷压粉红葡萄柚精

油的应用中，对传统 WAX 色谱柱与 DB-HeavyWAX 的热稳定性进行了考察。由此证明 DB-HeavyWAX 具有更高的热稳定性。

## 实验部分

本 GC/FID 系统中，采用配备分流/不分流进样口的 Agilent 7890 GC/FID 以及 Agilent 7693 进样器和 Agilent MassHunter 控制软件。

### 样品前处理

冷压粉红葡萄柚精油样品购自 Emily's Oils & Essentials (Fair Oaks, CA)，以纯样品进样。

### 仪器条件

气相色谱条件	
色谱柱	Agilent J&W DB-HeavyWAX, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 122-7132) Agilent J&W DB-WAX, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 122-7032) 市售 WAX 色谱柱, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm
载气	氦气，恒流，1 mL/min
柱温箱	程序 1: 60 °C (2.0 分钟)，以 5 °C/min 的速率升至 250 °C (30 分钟) 程序 2: 60 °C (2.0 分钟)，以 5 °C/min 的速率升至 280 °C (30 分钟)
进样口	分流模式, 250 °C, 分流比 200:1
进样口衬管	低压降超高惰性衬管 (部件号 5190-2295)
GC/FID	配备 FID/MSD 的 Agilent 7890B 气相色谱仪
进样器	Agilent 7693 自动进样器
FID 条件	
温度	280 °C
氢气	30 mL/min
空气	400 mL/min
色谱柱 + 尾吹气流速	25 mL/min
流路备件	
隔垫	低流失和经过温度优化 (BTO) 的 11 mm 隔垫 (部件号 5183-4757, 50/包)
分流平板	超高惰性分流平板 (部件号 5190-6145, 10/包)
样品瓶	2 mL, 螺口, 棕色, 带书写签, 经认证 (部件号 5182-0716, 100/包)
样品瓶内插管	250 µL 玻璃内插管, 经去活处理 (部件号 5181-8872, 100/包)
样品瓶盖	9 mm, 蓝色, 螺口盖, 带 PTFE/红色硅橡胶隔垫 (部件号 5185-5820, 500/包)
进样口/FID	85:15 Vespel: 石墨密封圈 (部件号 5062-3508, 10/包)

## 结果与讨论

将冷压粉红葡萄柚精油样品进样至 DB-HeavyWAX 色谱柱。初始柱温箱温度为 60 °C，保持 2 分钟，然后以 5 °C/min 的速率升至最终温度，保持 30 分钟。图 1

示出达到 280 °C 与 250 °C 的最终温度对粉红葡萄柚精油分析的影响。通过提高最终温度，晚洗脱化合物获得了更出色的峰形，同时也能洗脱更多的化合物。

最大的两种最晚洗脱化合物橙皮内酯和异橙皮内酯未能在最终温度 250 °C 和保持时间 30 分钟的条件下洗脱。因此，这些化合物以交叉污染的形式存在于后续进样中，如图 2 所示。如果色谱柱不在 280 °C 的最终温度下工作，这种交叉污染将导致结果不可重现且不准确。

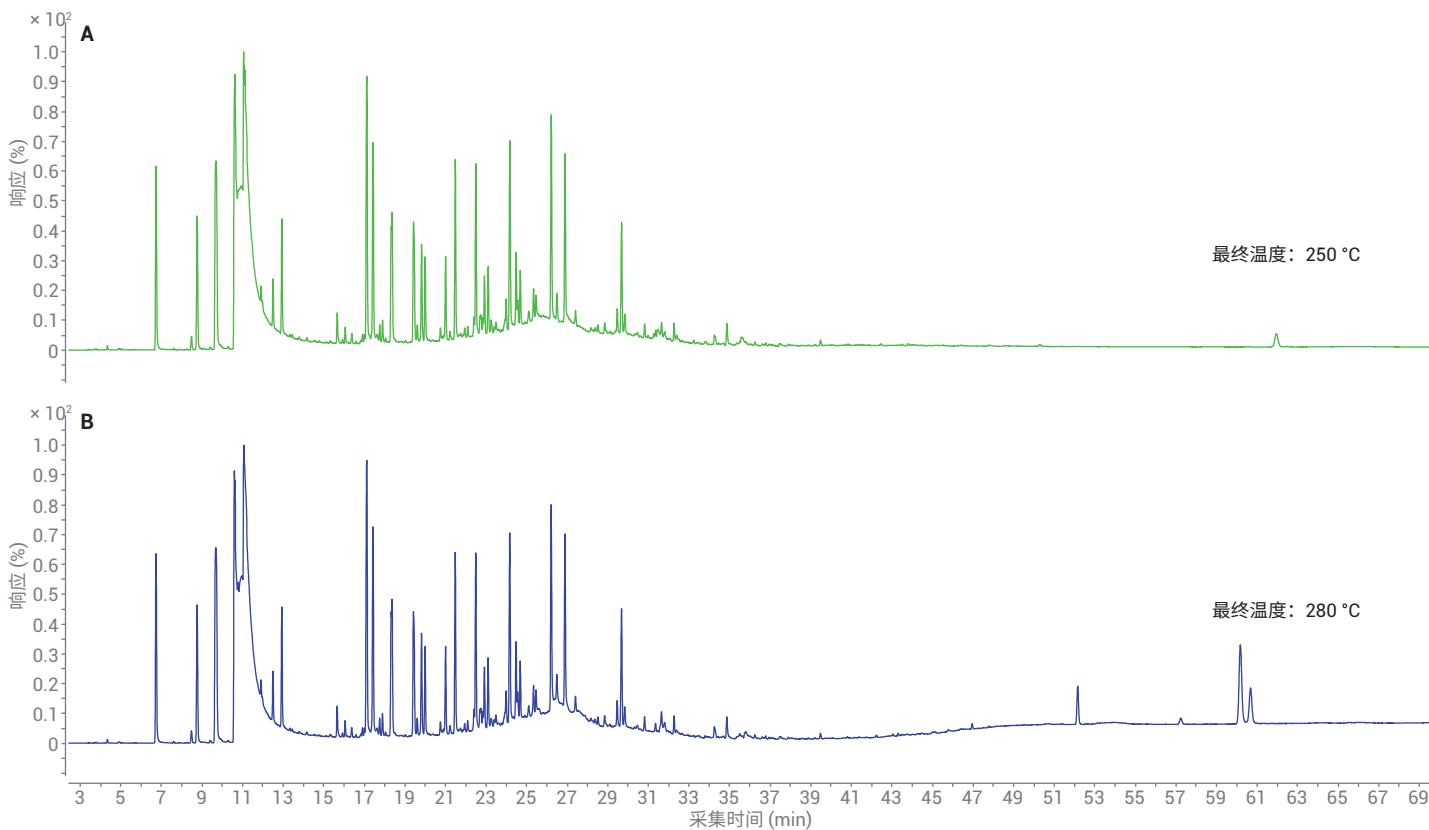


图 1. 进样至 Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱上的粉红葡萄柚精油样品，色谱柱在 250 °C 和 280 °C 的最终柱温箱温度下运行

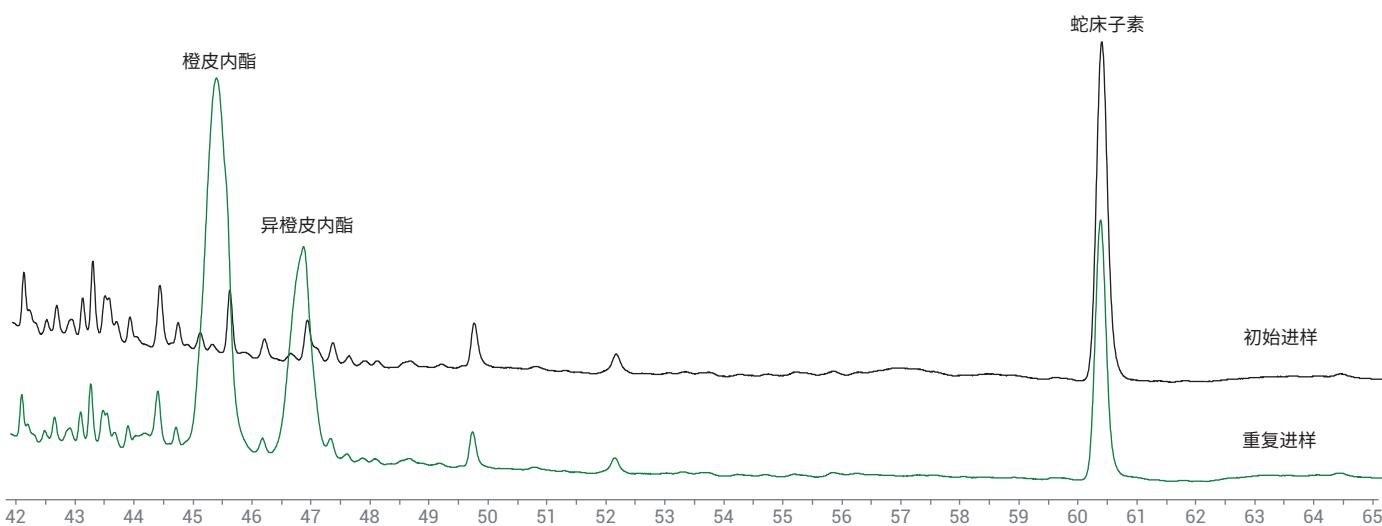


图 2. 在 250 °C 的最终柱温箱温度下保持 30 分钟，重复进样粉红葡萄柚精油所产生的交叉污染

图 3 示出通过质谱鉴定出的冷压粉红葡萄柚精油中的五种芳香族化合物，这一结果得益于 DB-HeavyWAX 色谱柱 MAOT 的提高。

图 4A 和图 4B 体现了最高操作温度为 250/260 °C 的传统 WAX 色谱柱在柱温高于其 MAOT 时表现出的不足。在图 4A 中，将冷压粉红葡萄柚精油样品进样至市售的传统 WAX 色谱柱，并在 280 °C 的最

终温度下运行。为考察传统 WAX 色谱柱在高于 MAOT 的温度下长时间运行的分离度和热稳定性变化，选择并鉴定出四个得到良好分离的峰。

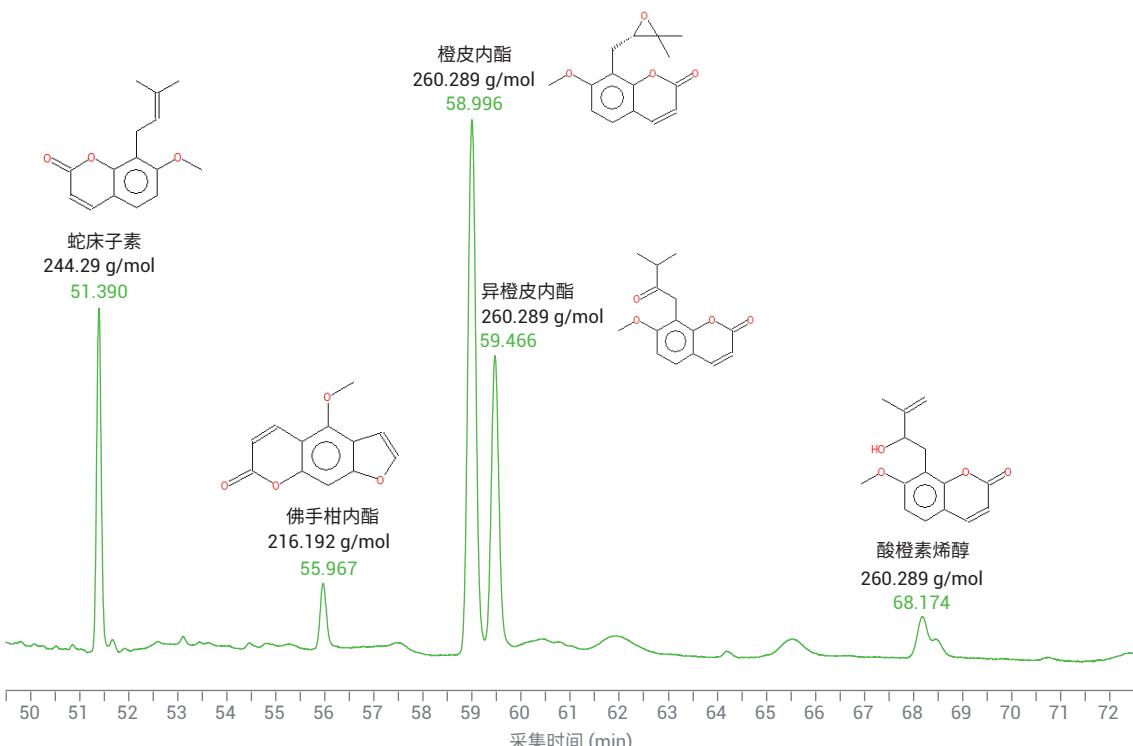


图 3. 在 280 °C 的最终柱温箱温度下洗脱的粉红葡萄柚精油（冷压）中分子量较高的化合物，这些化合物使用质谱法鉴定得出

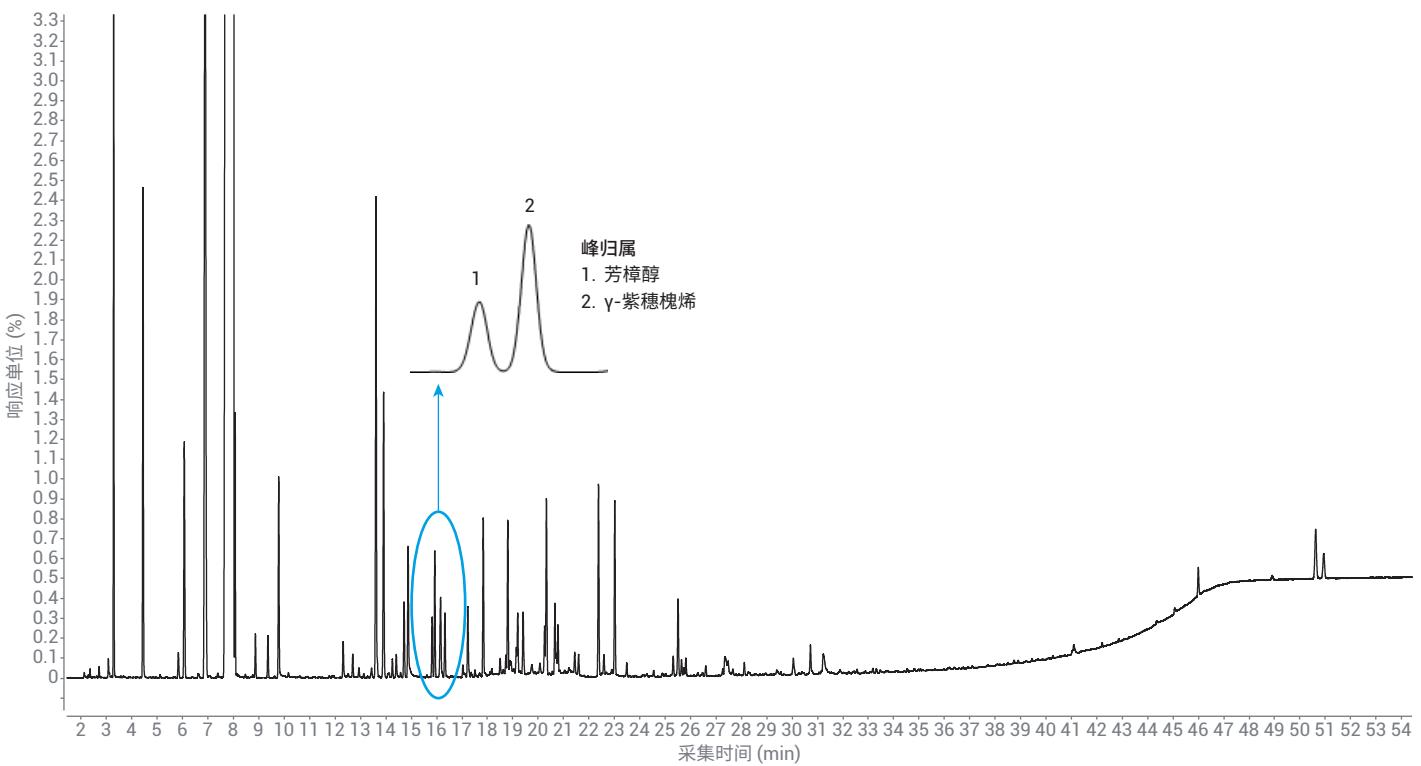


图 4a. 进样至市售 WAX 色谱柱上的冷压粉红葡萄柚精油样品，色谱柱在 280 °C 的最终柱温箱温度下运行

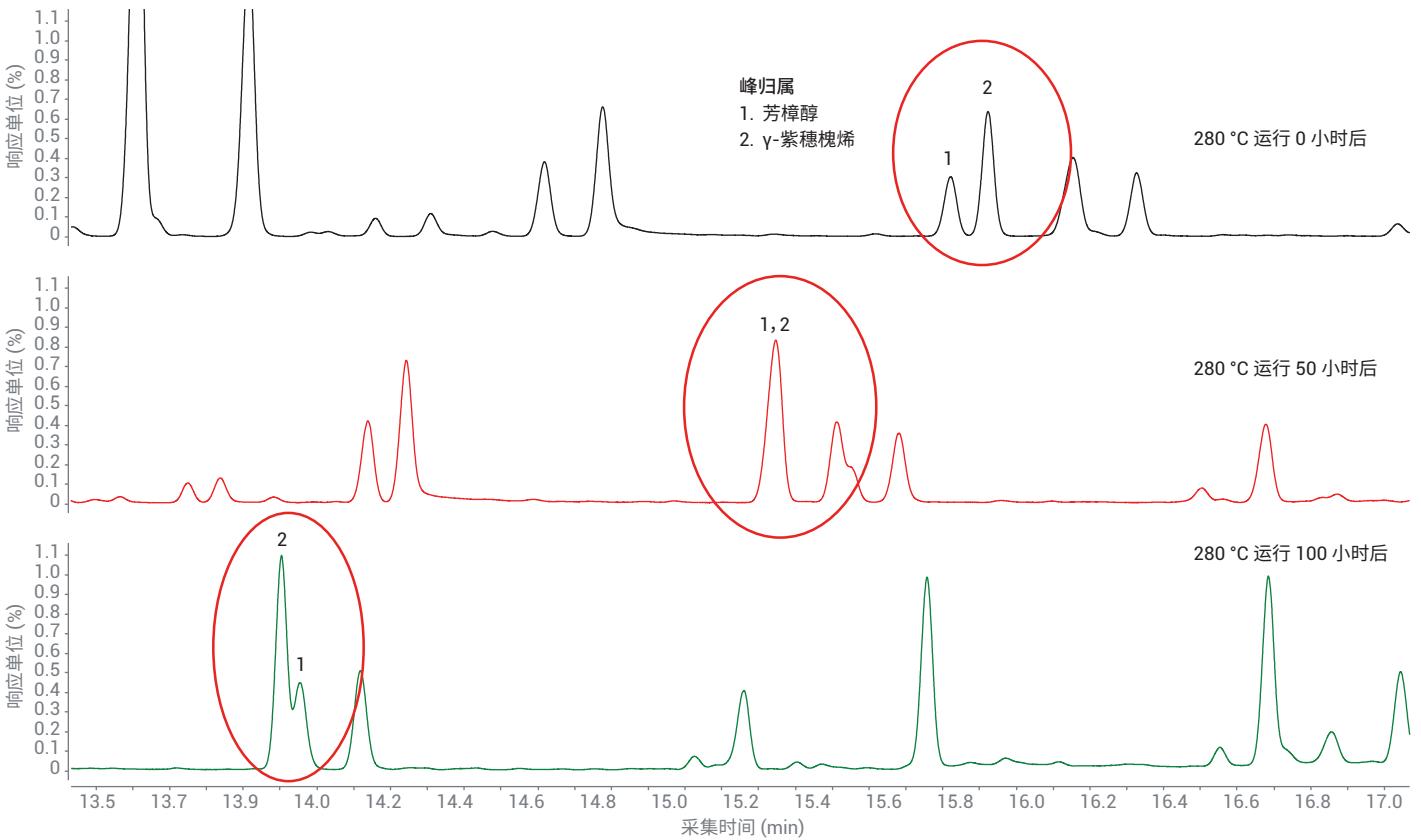


图 4b. 利用市售 WAX 色谱柱分析粉红葡萄柚精油（冷压）样品，色谱柱在 280 °C 下运行 100 小时

图 4A 和图 4B 证明，在柱温为 280 °C 下运行时长为 0 时，粉红葡萄柚精油初始进样所得到的由质谱仪确认的两种化合物（芳樟醇和  $\gamma$ -紫穗槐烯 ( $\gamma$ -amorphene)）的峰得到完全分离。在 280 °C 下运行 50 小时后，不仅峰的保留时间提前，而且芳樟醇和  $\gamma$ -紫穗槐烯发生共洗脱。该色谱柱在 280 °C 下运行 100 小时后，芳樟醇和  $\gamma$ -紫穗槐烯的保留时间偏移更大，两者发生共洗脱，峰位发生改变。

从图 4B 中看出的保留时间偏移表明，市售 WAX 色谱柱在 280 °C 下反复使用后，固定相发生了明显降解。这种固定相损失导致四种化合物在升温程序的不同部分洗脱，且洗脱顺序发生了改变。

图 5 显示了 DB-HeavyWAX 色谱柱长时间在高温下运行时表现出更出色的热稳定性。即使在 280 °C 下运行 100 小时后，在 DB-HeavyWAX 上获得的洗脱顺序仍然相同，而竞争厂商 WAX 色谱柱则并非如此。在高温下长时间运行的洗脱顺序稳定性证明 DB-HeavyWAX 具有更高的热稳定性。

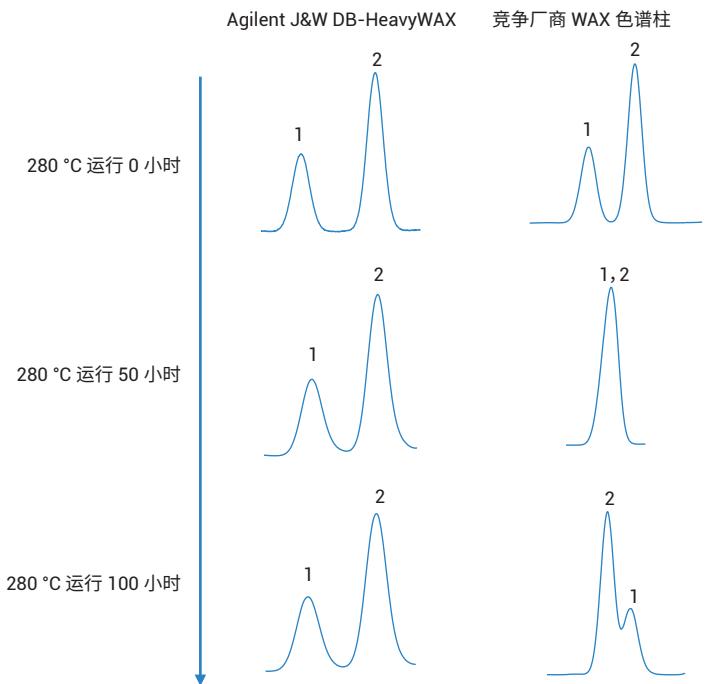


图 5. Agilent J&W DB-HeavyWAX 与传统市售 WAX 色谱柱在 280 °C 下运行 100 小时后的固定相热稳定性的比较

图 6 示出在最终柱温箱温度为 250 °C 的条件下，在 DB-WAX 和 DB-HeavyWAX 色谱柱上运行的相同冷压粉红葡萄柚精油样品的结果。始终保持这一温度运行，直到最终峰在 60 分钟后洗脱。在冷压粉红葡萄柚精油的分析中，DB-WAX 和 DB-HeavyWAX 表现出相似的选择性。

## 结论

Agilent DB-HeavyWAX 色谱柱具备更高的温度上限范围。该范围能够对冷压柑橘精油中更高沸点的化合物实现重现性更高的分析，而无需担心不同样品之间的交叉污染。传统 WAX 色谱柱具有较低的温度上限，并且无法在高温（如 280 °C）下长期保持保留时间的稳定性。具有更高

温度上限的 DB-HeavyWAX 提供了热稳定性更高的色谱柱，即使在 280 °C 下运行 100 小时后也是如此。DB-HeavyWAX 与 Agilent DB-WAX 具有相似的选择性，能够在使用 DB-HeavyWAX 替换 DB-WAX 色谱柱时轻松实现方法转换。DB-HeavyWAX 的另一优点在于温度上限更高，在恒温条件下高达 280 °C，在程序升温条件下高达 290 °C。

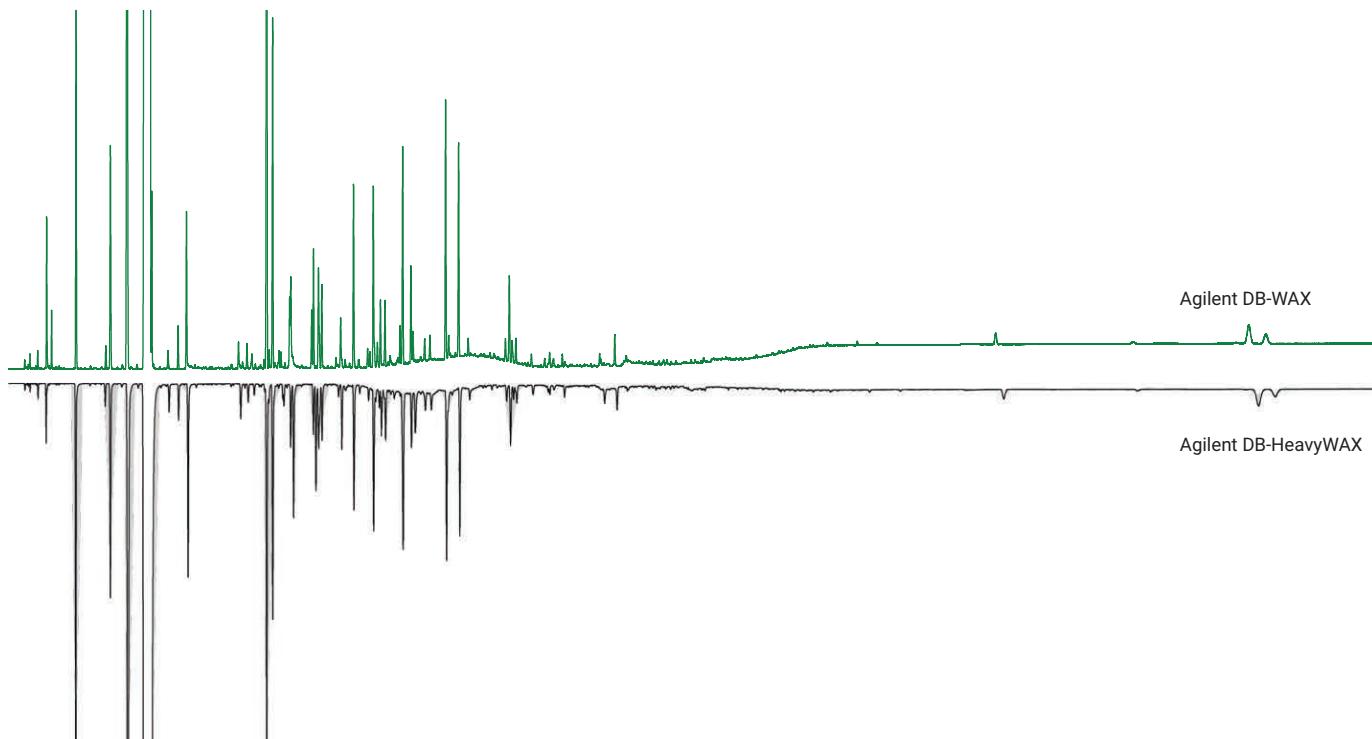


图 6. 对粉红葡萄柚精油的分析证明，Agilent J&W DB-WAX 与 Agilent J&W DB-HeavyWAX 具有相似的选择性

## 参考文献

1. <https://naha.org/explore-aromatherapy/about-aromatherapy/how-are-essential-oils-extracted>, Accessed 8 January **2018**
2. Lin, J.; Rouseff, R. L. Characterization of aroma-impact compounds in cold-pressed grapefruit oil using time-intensity GC-olfactometry and GC-MS. *Flavor and Fragrance Journal* **2001**, 16, 457–463
3. Abercrombie, V.; Provoost, L. 提高 Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱的热稳定性和最高温度。安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-9035ZHCN, **2018**

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。