

研究简报

山苍子油的毛细管超临界流体 / 气相色谱分离特性考察

刘锦耀 虹岚 张先俊

(云南分析测试研究所, 昆明, 650011)

山苍子 [*Litsea cubeba*(Lour.)Pers]精油是我国南方几个省区的重要植物原料产品, 我们曾采用恒温毛细管色谱方法, 进行组分分离和主成分柠檬醛的定量测定方法简易可靠, 但微量组分的检出灵敏度稍低。本工作采用超临界流体色谱仪, 对山苍子油的毛细管超临界流体色谱(CSFC)及毛细管气相色谱(CGC)分离特性进行了研究, 发现用两种手段相结合, 可分别对山苍子油前后馏分获得较完全的分离, 且组分的失真、漏失情况大为改善。

实验部分

(一) 仪器 622 型 SFC/GC 超临界流体色谱仪(美国理氏科学仪器公司); JMS-D 300 色/质谱联用仪(日本电子公司)。

(二) 实验条件 1. 气相色谱条件: 柱子为理氏 OV-1 交联石英毛细管柱, $25\text{m} \times 0.25\mu\text{m}$ (膜厚); 检测器为 FID(温度 300°C); 载气为 He; 分流比为 200:1; H_2 为 $40\text{ml}/\text{min}$; air 为 $400\text{ml}/\text{min}$; He 为 $25\text{ml}/\text{min}$; 汽化温度为 250°C 。2. 超临界流体色谱条件: 柱子为美国理氏 SB-Biphenyl-30 石英交联毛细管柱, $10\text{m} \times 0.25\mu\text{m}$; 检测器为 FID; 流动相为 CO_2 , 压力 8MPa 至 23MPa; 柱温: 70°C ; H_2 : $40\text{ml}/\text{min}$; air: $400\text{ml}/\text{min}$; N_2 : $25\text{ml}/\text{min}$ 。3. 色/质谱条件: 电子能量为 70eV ; 电离方式: EI。

(三) 样品 云南景东地区新鲜采集的山苍子果实, 经水汽带馏法提得的精油样品。

(四) 试验方法 CGC 和 CSFC 均采用直接进精油样或以经过重蒸纯制(用色谱检查过杂质)的石油醚稀释精油样品进样。CGC 先进行温度程升条件选择, CSFC 进行温度程升及变压力程序选择, 以确定最

佳条件, 并作 CGC 和 CSFC 分离效果对照研究。

结果及讨论

(一) 山苍子精油用高灵敏度 CGC 的分离结果

图 1 给出的是利用灵敏度较高的理氏 622 型仪器 CGC 组件分离云南山苍子油的结果。由图 1 可看出, 采用经过优选的温度程升条件操作 (80°C 程升至 230°C), 从山苍子精油可分离出六十多个组分。其低馏分部分(大致为柠檬醛 b 及柠檬醛 a 以前的组分)分离效果较好, 保留时间也较短, 而后面的馏分则出峰时间过长, 且峰形较扩张。曾试用增高温度的方法, 以期改善此种状况, 但发现随着温度的增加, 高沸点组分峰面积的相对比例产生明显变化, 势必导致这部分组分有较大的定量误差。为此, 我们采用 CSFC 手段对山苍子精油中的高沸点馏分进行了分离, 发现可有明显改善。

(二) 山苍子精油的 CSFC 分离效果

图 2 展示的是用经优选过的温度程升条件和变压力程序条件下操作获得的山苍子精油后馏分的 CSFC 分离色谱图。由图 2 可看出, 在本实验条件下, 山苍子精油中的高沸点组分得到了较好的分离, 尽管柱温最高仅为 70°C , 但柠檬醛后的馏出组分数达到了四十余个, 比 CGC 多十余个, 馏出时间比 CGC 大大缩短。

(三) 山苍子精油 CSFC 分离度与温度、压力的关系

为了探寻色谱过程中热力学、动力学因素对保留特性的影响及规律, 已有人分别对一些物质在超临界流体色谱过程中 T_R 、 T_Z 与柱温、压力的关系^[2,3,4], 以及 $\ln k'$ 与流动相密度间的关系^[5] 进行了一些研究。我们从山苍子精油组分分离的实际需要出发, 直接就 CSFC 的温度、压力变

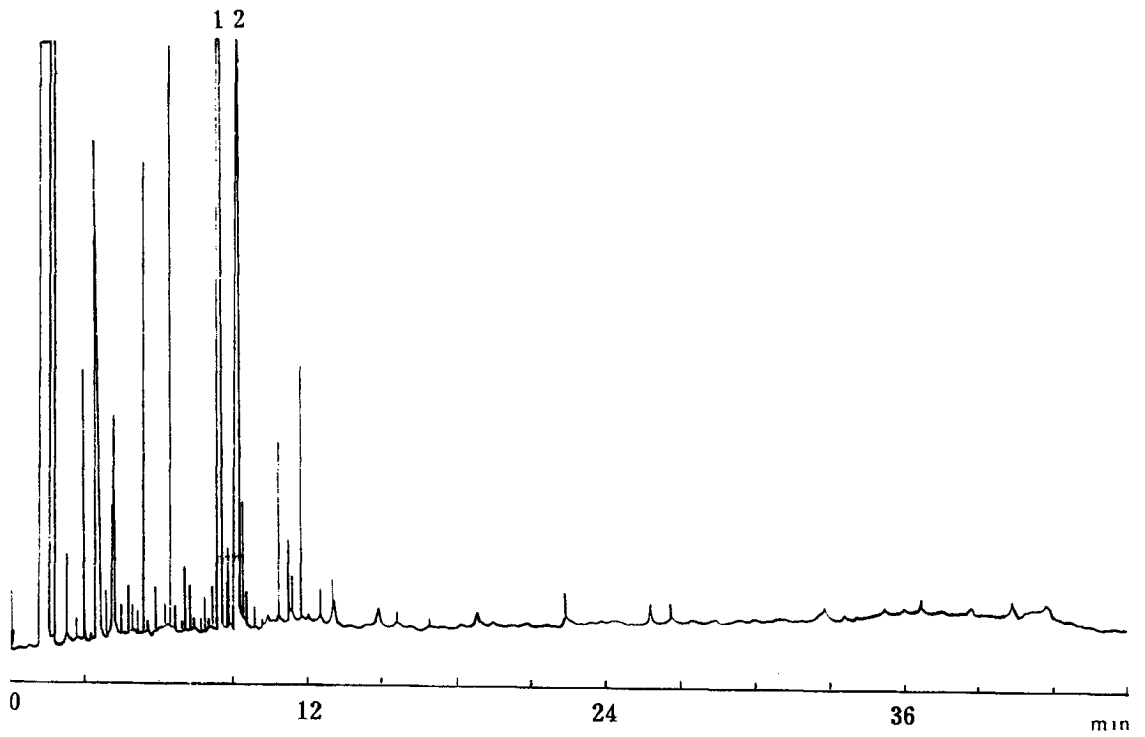


图1 山苍子精油的 CGC 分离图 峰号: 1. 柠檬醛 b, 2. 柠檬醛 a.

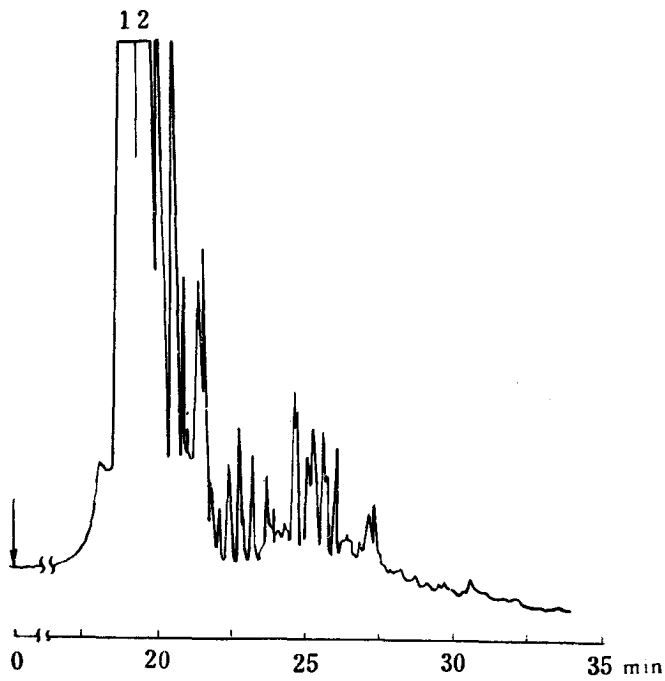


图2 山苍子精油后段馏分的 CSFC 分离图 峰号: 1. 柠檬醛 b, 2. 柠檬醛 a.

量对组分分离度 (实验中选定几组难分物质对为考察对象, 取其平均分离度值 \bar{R} 为判别依据) 的影响进行研究, 结果见图 3。

实验表明: 随着压力、温度的增高,

分离度下降。R 与柱温 T 和流动相压力 P 分别具有一定的函数关系。在 CSFC 常用的操作条件下, 压力变化较之温度变化对分离度的影响更为敏感。

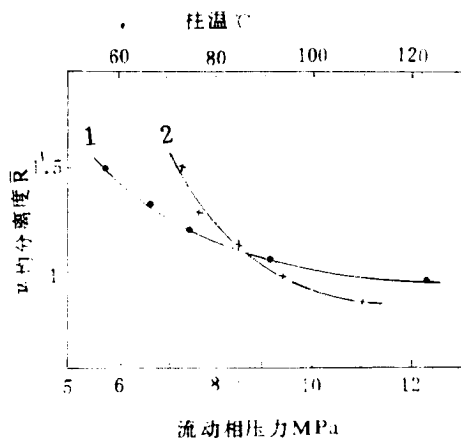


图 3 CSFC 分离度 \bar{R} 与柱温 1、流动相压力 2 的关系

表 1 用 GC / MS 技术确认山苍子精油部分组分

序号	化合物名称	分子式	序号	化合物名称	分子式
1	丙酮	C_3H_6O	11	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$
2	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	12	α - α -异胡薄荷醇	$C_{10}H_{18}O$
3	蒎烯	$C_{10}H_{16}$	13	α -松油醇	$C_{10}H_{18}O$
4	β -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	14	β -石竹烯	$C_{15}H_{24}$
5	柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	15	柠檬醛 b	$C_{10}H_{18}O$
6	对-聚伞花素	$C_{10}H_{12}$	16	柠檬醛 a	$C_{10}H_{18}O$
7	β -甲基庚烯酮	$C_8H_{14}O$	17	香茅醇	$C_{10}H_{20}O$
8	2,6-二甲基-5-庚烯醛-1	$C_9H_{16}O$	18	香叶醇	$C_{10}H_{20}O$
9	6-甲基-5-庚烯醇-2	$C_8H_{16}O$	19	橙花醇	$C_{10}H_{18}O$
10	香草醛	$C_{10}H_{18}O$			

(四) CSFC 灵敏度 S 与压力、柱温的关系

试验表明, 山苍子油 CSFC 测定的灵敏度随压力及柱温增高而增高, 但非线性关系。这是由于组分在 CSFC 流动相 CO₂ 中的溶解度随流体压力及柱温增加而增加的缘故。

(五) 高沸点组分热不稳定性及色谱分离方法的选择

为考察柱温对山苍子精油组分变化的影响, 我们将山苍子精油置于 175℃ 高温下, 发现其颜色立即转为深红色。将已加热过及未加热的样品以石油醚稀释后, 在相同 CSFC 条件下对比分析, 发现二者的高沸点组分对含量有明显差异。可见对某些复杂的天然物作 CGC 分离时, 温度程升中对末段温度的设置应当十分慎重 (此点常易被忽视), 否则部分微量组分的定量结果易于失真。山苍子精油中许多组分沸点均在 220℃ 以上 (如香叶醇、橙花醇等), 用 CGC 分析, 柱温常难以顾及某些组分稳定性的要求。而 CSFC 因其流动相 (CO₂ 等) 具有较强的萃取特性, 在较低的柱温条件下, 即可将高沸点组分带出。实现较好的分离。故我们认为, 用 CGC 方法研究山苍子精油中柠檬醛以前的馏分是方便可行的, 而对于柠檬醛以后的馏分, 采用 CSFC 手段则有其独到的优越性。

(六) 用 GC/MS 技术鉴定山苍子精

油的化学成分

我们用 GC/MS 技术直接鉴定山苍子精油的组分, 获得定性确认的为十九个成分 (见表 1)。其中橙花醇、β-石竹烯、2,6-二甲基-5-庚烯醛-1、6-甲基-5-庚烯醇-2 等四种组分是首次在天然山苍子油中被发现。

参考文献

- (1) 刘锦耀等, 云南大学学报, 11(1),34(1989).
- (2) M.Proot, P.Sandra and E.Geeraert, HRC & CC, 9, 189(1986).
- (3) B.W.Wright and R.D.Smith, HRC & CC, 9, 73 (1986).
- (4) J.C.Fjeldstsd, W.P.Jackson, P.A.Peaden, and M.L.Lee, J.Chromatogr. Sci., 21, 222(1983).
- (5) P.A.Peaden and M.L.Lee, J.Liquid Chromatogr., 5, 179(1982).

(收稿日期: 1989 年 5 月 6 日)

Investigation of Litsea Cubeba Oil separation with CSFC and CGC Liu Jinyao, Hong Lan & Zhang XianJun Analytic & testing Research Institute of Yunnan, Kunming.

Techniques of capillary column supercritical fluid chromatography and capillary column gas chromatography for Litsea Cubeba oil separation have been investigated. The relations between R vs. T and R vs. P in CSFC run were explored. The results for the separation of most of Litsea Cubeba Oil components are satisfactory with the combination of CSFC and CGC.

手性固定相的结构对氨基酸对映体分离的影响

楼献文 詹正云 周良模

(中国科学院大连化学物理研究所, 116011)

自 Gil-Av 等人⁽¹⁾用氨基酸固定相成功地分离了一些氨基酸对映体以来, 出现

了多种类型的手性固定相, 有肽、酰胺和金属螯合物等。其中使用最多的是二酰胺