

使用超临界流体色谱分析仪对芳香成分进行手性分离

01-00435-CN

增田佑亮

特点描述

- ◆ 通过超临界流体色谱法 (SFC)，能够在短时间内快速分析芳香成分的异构体。
- ◆ 通过方法开发软件，能够轻松开发新化合物的分析方法。
- ◆ 二氧化碳比有机试剂成本更低，作为流动相有利于降低成本。

简介

食品、饮料、个人护理用品和精油中所含芳香成分多为小分子的挥发性化合物。这些芳香成分是一些差向异构的手性化合物。正如在药品中不同的手性化合物之间会具有不同的药理作用一样，芳香成分中不同的手性异构体香味不同，其存在比例会影响香气的质量和强度。因此在香料原料的开发过程中，手性化合物的分离十分重要。

本文将介绍使用 Nexera UC 手性筛选系统建立芳香成分的手性分离的方法。

Nexera UC 手性筛选系统

Nexera UC 手性筛选系统能够分析过程中自动切换 12 根色谱柱和 4 种不同的改性剂，极大的减少了整体的工作量。色谱柱和改性剂可以在方法开发软件的数据库进行管理，在软件界面 (图 1) 可以通过简单选择批量的应用多个条件。另外，软件还能通过筛选结果选择最优的分析条件。

* 1 本文使用了分析方法开发支持软件“Method Scouting Solution”。截止本文发行时，“Labsolutions™ MD”与 SFC 尚不兼容。

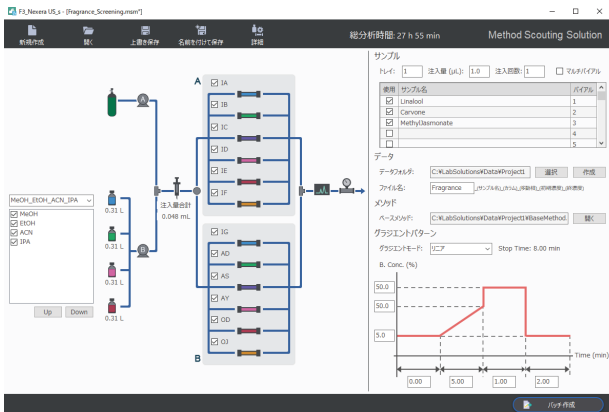


图 1 分析方法开发支持软件的设置界面

芳樟醇异构体分析条件的筛选

芳樟醇分子存在两种异构体。各异构体的结构式如图 2 所示。

在芳樟醇的对映体中，(+)-芳樟醇具有甜甜的水果芳香，橘子精油中富含该物质。另一方面，(-)-芳樟醇具有类似薰衣草的木质香气，薰衣草精油和柠檬精油中富含该物质。两个异构体中均有能够令人心情舒缓的芳香成分，因此被用于化妆品、香水和食品等多种用途。

本文中针对 48 种不同的条件进行了筛选，包括 4 种改性剂和 12 种色谱柱。筛选条件如表 1 所示，得到的典型色谱图如图 3 所示。

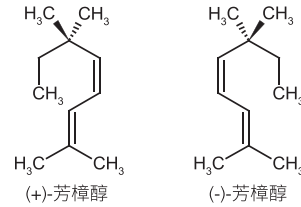


图 2 芳樟醇的结构式

表 1 改性剂和色谱柱的色谱条件

系统	: NexeraUC 手性筛选系统
色谱柱	: CHIRALPAK® IA-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® IB-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® IC-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® ID-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® IE-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® IF-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® IG-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® AD-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® AS-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALPAK® AY-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALCEL® OD-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm) CHIRALCEL® OJ-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm)
流动相 A	: CO ₂
流动相 B	: 甲醇 乙腈 乙醇 2-丙烷
流速	: 1.5 mL/min
时间程序	: B. 浓度 5% (0 min) → 30% (5.01-6.0 min) → 5% (6.01-8.0 min)
柱温	: 40°C
进样量	: 2 μL 甲醇溶液
小瓶	: 岛津 LabTotal, LC 1.5 mL, 玻璃* ²
BPR 压力	: 15 MPa
检测	: UV 220 nm (带耐高压流通池的 PDA)

* 2 P/N : 227-34001-01

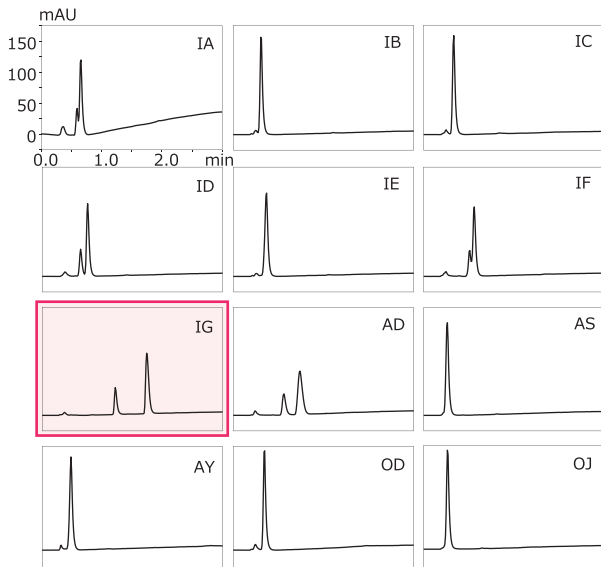


图3 通过考察不同色谱柱得到的芳樟醇色谱图*³
(改性剂: 甲醇)

* 3 色谱图的比例相同。

芳樟醇异构体分析条件的优化

筛选结果如图3的红框所示, 当改性剂为甲醇, 色谱柱为 CHIRALPAK®IG-3 时, 可以获得最佳分离效果。

此外, 基于筛选的条件, 在等强度洗脱条件下, 对分析条件进行了优化。结果仅用 2.5 分钟便成功分离出芳樟醇的对映体。优化后的色谱条件如表 2 所示, 得到的色谱图如图 4 所示。

表 2 优化后的色谱条件

色谱柱	: CHIRALPAK® IG-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm)
流动相	: CO ₂ / 甲醇 = 95:5
流速	: 1.5 mL/min
柱温	: 40°C
进样量	: 5 μL 甲醇溶液
小瓶	: 岛津 LabTotal, LC 1.5 mL, 玻璃
BPR 压力	: 15 MPa
检测	: UV 220 nm (带高压流通池的 PDA)

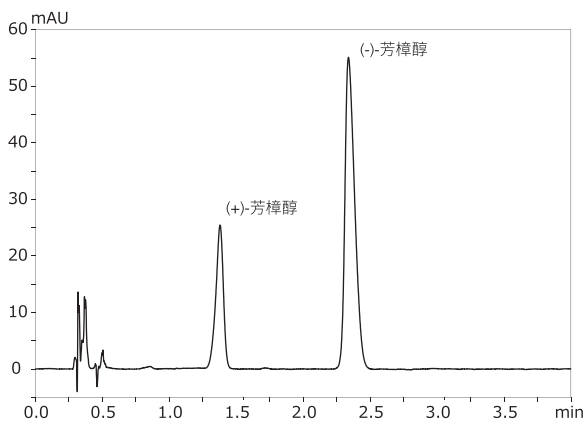


图 4 优化条件下的芳樟醇色谱图

香芹酮 (Carvone) 异构体的分离

香芹酮分子内存在两种异构体。各异构体的结构式如图 5 所示。

香芹酮是绿薄荷的主要成分, 具有清新的芳香, 因此被用于食品和牙膏等。

与上述芳樟醇相同, 根据筛选结果, 对分析条件进行了优化。结果仅用 1.7 分钟便成功分离了香芹酮的对映体。优化后的色谱条件如表 3 所示, 得到的色谱图如图 6 所示。

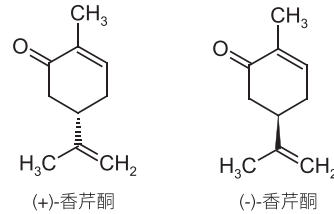


图 5 香芹酮的结构式

表 3 香芹酮的色谱条件

色谱柱	: CHIRALPAK® IG-3 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm)
流动相	: CO ₂ / 甲醇 = 95:5
流速	: 1.5 mL/min
柱温	: 40°C
进样量	: 5 μL 甲醇溶液
小瓶	: 岛津 LabTotal, LC 1.5 mL, 玻璃
BPR 压力	: 15 MPa
检测	: UV 220 nm (带高压流通池的 PDA)

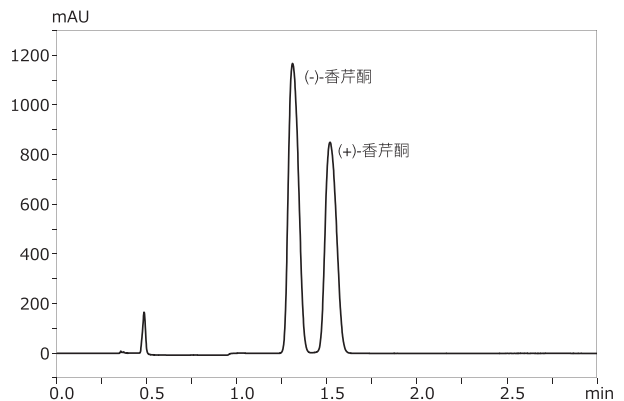


图 6 香芹酮的色谱图

结论

本文介绍了使用 Nexera UC 手性筛选系统分离芳香成分的异构体的示例。成功在几分钟内分离了芳香成分的异构体。通过方法开发软件, 可以节省分析条件研究的时间和精力, 提升研究效率。此外, 二氧化碳比 HPLC 所使用的许多有机溶剂价格更为便宜, 而且无需花费废液处理成本, 因此有望降低分析的运行成本。SFC 分析还可应用于分馏纯化处理。从分析到分馏纯化, SFC 具有广泛的适应性, 有望为香料原料的开发做出贡献。

岛津应用云



Nexera、Labsolutions 及 SHIMADZULabTotal 是株式会社岛津制作所在日本及其他国家的商标。
CHIRALPAK、CHIRALCEL 是株式会社 Daicel 的注册商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2022 年 09 月