

气相色谱法 与化学反应技术

史景江 战英民 编译



黑龙江科学技术出版社

气相色谱法 与化学反应技术

史景江 战英民 编译

黑龙江

内 容 提 要

本书对色谱分析的实践—化学反应与气相色谱密切结合地应用，指出了新的方向和感受。给出了不同种类有机物和无机物的定性、定量分析方法。在我国、苏联及其它国外文献中，关于该方法的报道早已出现，和系统地详述化学反应与气相色谱法联用的可能性，波·格·别列兹金的专著还是首先的。本书着重于有机混合物组分，碳骨架，元素及其官能团的测定。

对广大化学—分析工作者，化学、石油化学、生物化学、染料轻工及其它企业的工程技术人员、科研人员以及对化学、生物化学、高分子化学等专业的大学生和研究生，本书均有参考价值。

责任编辑：迟宪章 邹平伟

气相色谱法与化学反应技术

更 景 江 编 译
战 英 民

黑龙江科学技术出版社出版

(哈尔滨市南岗区建设街35号)

依安印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 10印张 200千字

1986年12月第1版·1986年12月第1次印刷

印数：1—10,000册

书号：13217·177 定价：1.80元

前 言

众所周知，近代科学和工业的飞速发展，是与近代分析方法的开发和进步，密切相关的。

“科学进步往往是摆动式的，随着不断获得成功和获得新的方法而发展。方法每前进一步，那么我们就登上一个台阶。每登上一个台阶，展现在我们面前的就是我们以前从未见到过的广阔的地平线”——И.П. 巴甫洛夫这样高度地评价科学研究中的实践方法的意义。

当然，我们过高的评价分析方法和在化学、石油化学、生物化学、制药工业、生产过程控制以及由分析化学方法作基础的准备过程中的作用，是不恰如其分的。

在最近二十五年中，气相色谱法的发展和它在实际工作中的应用，是分析化学最有意义的光辉的成就之一。Gc法在分析化学上的应用及在分析化学的许多领域中都带来了实质性的进步。首先在有机化合物分析中，发生了创新性的变化。以前实际上不可能完成的或者进行许多天，克服很多困难才能完成的测定工作，借助于气相色谱法，就可以简单而快速地完成。这样气相色谱法就成为广大分析工作者，在一系列的实验工作中可望而又可及的事了。

在复杂的有机化合物和无机气体的研究中，气相色谱法使分析化学向前迈进一大步。用于分析实验特性的主要指标

是：灵敏度（检测限）、选择性、分离性能、准确度、分离速度、可靠性等等，这些参数在气相色谱法中都得到了改善。气相色谱法在分析实验、科学研究和工业上的广泛应用，所到之处的成就，都反映在大量的出版物中〔2〕。就1975年统计，有机化合物和无机气体的分析出版物，有45%比例为气相色谱法读物。十年以后的今天，上述化合物的分析方法，气相色谱法更占了绝对的优势。美国所有科学研究实验室中，有50%以上都应用气相色谱法。

当前气相色谱法的发展和应用领域，在继续扩大着，同时，重要的意义，在分析方法要两种或两种以上的联用技术或混合使用方法。奥斯特瓦利德〔4〕，把研究的注意力，转到化学与物理方法同时应用的方向上。他说：“如果分离不可能直接或者借助于物理方法完成，那么摆在我们面前的最普遍的情况是：通过被分离物转化为其它物质的方法来达到这样一种目的，即转向新的相分析，新的相分析包括所需要的物质，并且允许机械分离”。在下一步设想中，化学和物理方法的联用，将在扎拉托夫〔5〕和西吉雅〔6〕的分析化学与埃德利〔7〕等著的气相色谱法中加以研究。

本书的内容，目的是要奉献给同时使用化学方法与色谱方法为基础的分析工作者，反应气相色谱法的物理化学附加作用，将应用实验物理化学的特殊领域。本书不可能面面俱到，气相色谱法在催化剂上的应用，著名的罗金斯基、雅诺夫斯基、别尔曼〔9〕的论文中，已详细阐述；对于同类反应的动力学研究，如何应用气相色谱法，在相关章节中加以分析。

FID、ECD、TSD 及各种电化学检测器，都是常用的化学检测器，甚至MSD也可以说成是化学检测器，检测与分析物质起作用所形成相应的产物，这样说，“常规”的色谱法，实际上说也成了改型的反应色谱，因为，反应产物是检测器的测定基础。当然，气相色谱法还有些非化学型独立领域的检测器〔11—19〕。本书中对化学检测器的说明，是出于不同目的，无非在于找出化学反应方法与色谱检测的相互关系。

分析的反应气相色谱法，其化学变化可能在色谱系统内发生，也可能在其外部发生，与前期发行的论著〔8、9〕相比较，则更加广泛了。它考虑了系统发生的化学变化，同时也联想到今天实践中的发展。本书方法的特点，不仅反映在定量方面，而且更重要的是反映在定性变化上，这样的成就，是近十五~廿年内反应色谱法巨大进步而取得的。因此，本书与其构象相似的以往著作〔8、9〕相比，有其本质上的不同。反应气相色谱法为分析化学的发展，作出了实质上和多方面的贡献。气相色谱法中化学方法的研究，成为混合物成分、元素、分子、同分异构体（包括有机化合物和无机化合物）等新的有效的分析方法研究。它的研究，也导致了色谱分析法新领域的开发（金属分析、高聚物分析等），结果，改善了分离性能，引发出被分析化合物新的鉴定方法，从而提高了被分析化合物检测灵敏度和准确度。因此，向气相色谱法中引入了新的“化学变化”，使色谱工作者建立新的“化学观点”，开扩视野，获得分析方法研究的实质性进展，解决重要的分析课题。

分析化学反应气相色谱法，是分析化学中一个独立的领域和方法。其特点是有自己独特的系统方法，有专门应用范围适应的一系列的特殊结构的仪器装置。在气相色谱化学方法的研究中，从理论上讲，色谱分离效率，检测器灵敏度，实际上是不变化的。然而，就被分析混合物化学转化的结果，所形成的新化合物来说，将会引起分配系数和检测器灵敏度的变化。应强调指出，化学变化在其它仪器分析方法中（如光谱法、电化学法等）也有应用。但是，由于应用的目的不同，所以结合的方式也就不同。就其气相色谱中的化学反应方法，可分为分离法（色谱法）、测定法（物理—化学检测法）和被分析化合物的转化法（化学法）。

色谱法系统中，设置这三种方法，检测器可能潜在地造成顶替洗脱和扣除量的变化。这些不希望发生副作用所产生的现象及它们的评价，已在文献〔8、9〕中进行了论述。

我们在编译本书过程中，注意研究为了得到新的且选择性最佳的反应方法，必须对已知的方法加以评价和对比，以下的分析方法特点，是评价反应方法应遵循的规则：①选择性；②灵敏度；③化学噪声电平（副反应）；④环境对色谱特性的影响；⑤快速；⑥自动化的可能性；⑦准确性和重现性；⑧应用范围。

分析反应气相色谱方法，必须进行高度规范化审定工作之后，才能付诸应用实践，否则会造成方法误差。特别对于新的反应方法研究，更是绝对必要的。

编译者认为，本书主要任务，在于帮助专业人员（各行

业分析工作者、物理化学工作者、生物化学工作者、医药工作者、卫生工作者、环保工作者及石油—石油化工工作者等)提高分析方法选择能力,使他们在应用气相色谱法时,能很好的掌握化学方法,以期更有效地解决实际分析课题。本书力求系统化,并且在普及基本理论基础上,重于方法研究和实际应用领域中所取得的成果。科学和工业上的许多发展,无时无刻不去提出崭新的课题,而实际的选择,往往随时间而老化不相随进。故本作者将主要精力致力于阐述方法的具体问题和总体上解决典型的分析课题,并将编译者自己的工作所得结合其中。

本书中所涉及的分离方法并非独立,而是与已应用了的方法相配合,来解决某些类型的分析课题。论述的重点,是把反应方法与气相色谱紧紧相关,使之掌握色谱法对化学反应法的有效应用,并且对读者是一个必要而有价值的提高。

上面陈述的课题和目的,就确定了本书的结构。本书的前六章主要介绍了化学方法(被分析试样的预处理,合成法即动力学法,热裂解气相色谱法,碳骨架测定法,扣除法,化学选择性固定相的应用等),第七章主要介绍元素分析的反应气相色谱法应用特点,而最后第八章,解决现代分析化学定量重要的任务——混合物中组分及其杂质的测定。书中着重于近15年内发表的有关著作;早期及近期的研究工作,有关重要文章。其中较详细地对重点内容和方法特点,进行了讨论,以引起读者之兴趣。

编译者期望,本书将对应用气相色谱法作为分析手段的

广大读者有所帮助，并希望促进化学反应气相色谱法在我国各部门更广泛地发展。

由于编译者的外语水平所限及自身研究工作的初浅，错误之处在所难免，恳求读者批评、指正。

本书在编译过程中，曾得到齐齐哈尔轻工学院有关领导同志及有机合成研究所许多同志的帮助，一并致谢。

编译者

1986.12.15

参 考 文 献

1. Березкин В. Г., Чернышева Т. Ю.—ЖАХ, 1978, т. 33, с. 1980.
2. Ettre L. S.—J. Chromatogr. Sci., 1977, v. 15, p. 90.
3. Остзальд Вильгельм. Научные основы аналитической химии элементарном изложении. М., Государственное издательство, 1928
4. Золотов, А. Очерки аналитической химии. М., Химия, 1977.
5. Siggia S.—J. Chem. Educ., 1974, v. 51, № 2, p. 98.
6. Методы-спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ./Под ред. В. Г. Березкина. М., Мир, 1972.
7. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М, Наука, 1966.
8. Berezhkin V. G. Analytical Reaction Gas Chromatography. New York, Plenum Press, 1968 (расширенное и дополненное издание).
9. Родинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М., Наука, 1972

10. *Березкин В. Г.* — Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1348.
11. *Бражников В. В.* Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. М., Наука, 1974.
12. *Krejci M., Dressler M.* — Chromatogr. Rev., 1970, v. 13, p. 1.
13. *Ротин В. А.* Радиоионизационное детектирование в газовой хроматографии. М., Атомиздат, 1974.
14. *Сакодинский К. И. и др.* Приборы для хроматографии. М., Машиностроение, 1973.
15. *Sevcik I.* Detectors in Gas Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1976.
16. *David D. I.* Gas Chromatographic Detectors. New York, WileyInterscience, 1974.
17. Успехи хроматографии./Под ред. К. В. Чмута, К. И. Сакодинского. М., Наука, 1972.
18. *Jentsch P., Otto E.* Detectoren in der Chromatographie. Frankfurt/M., Akad. Verlags, 1971.

目 录

第一章	分析样品预处理的化学方法	(1)
	化学方法研究的特点	(13)
	气相色谱分析制取	
	衍生物的基本方法	(27)
	化学方法的应用	(37)
	化学方法发展前景	(41)
	参考文献	(42)
第二章	气相色谱动力学方法	(56)
	参考文献	(70)
第三章	裂解气相色谱法	(74)
	实验所需仪器及实验方法	(79)
	热裂解气相色谱的鉴定方法	(100)
	聚合物系统组成和大分子	
	结构的测定	(109)
	参考文献	(120)
第四章	有机化合物碳骨架的测定	(129)
	参考文献	(146)
第五章	扣除法	(149)

	方法的基础	(149)
	扣除法在鉴定被分析混合物	
	组分时的应用	(158)
	方法的发展前景	(171)
	参考文献	(173)
第六章	化学选择性固定相	(176)
	参考文献	(198)
第七章	元素分析的反应气相色谱法	(203)
	碳和氢的测定	(209)
	氮的测定	(212)
	硫的测定	(218)
	氧的测定	(220)
	其它元素的测定	(222)
	被分离馏分的元素	
	气相色谱分析	(223)
	参考文献	(231)
第八章	混合物主组分及杂质的测定	(237)
	基体组分、杂质或它们的	
	衍生物保留时间的增加	(240)
	基体组分、杂质或它们的	
	衍生物保留时间的减少	(248)
	检测特性的改善	(255)
	氧乙烯型聚合物中环氧乙烷	
	加成数的测定	(277)
	参考文献	(299)

第一章 分析样品预处理的化学方法

现在众所周知，气相色谱中被分析的样品基于两种扩展范围：1) 作为在一定温度和压力下以超临界蒸气形式，当作气相色谱法流动相（超临界色谱或流体色谱），以及成为气相色谱有机流出物和无机蒸气。2) 以化学转化为方向，达到变难挥发化合物为易挥发及不稳定化合物为稳定的目的。大家知道，虽然十五年前，就提出用特殊要求的，且较贵重和复杂的设备流体色谱法第一次解决普遍法解决不了的问题，但那时生产适于该方法的标准设备连一家也没有。有的国家，采用标准化学试剂和简单的玻璃器皿，预先（在色谱法前）以足够快的速度将被分析样品的组分，转化成易挥发且稳定的衍生物，看来化学法，近期明显地被化学家、生物化学家乃至更多专家所关注，被广泛地应用在气相色谱法中。为了引入转化的需要，有很多厂家（公司）生产标准试剂，因此，气相色谱扩展范围的第二个方向将得到最大的发展，化学衍生物法（化衍法），首先对有机化合物，被广泛地应用在色谱实践中。

简言之，创立成果的重要观点，用化学转化法将被分析化合物变成易挥发稳定的衍生物——明显地有效地实现，这一观点，开始于早期气相色谱发展时代。克洛别尔和亥伊武德〔1〕，已在1953年首先应用化衍法得到 $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸组分甲酯化的气相色谱分离结果。这个方法发展大概在氢

氨基酸分析〔2—7〕中，是最明显的应用之一。氨基酸是很复杂的分析对象。这些化合物它们自身反应能力有显著的不同，并在引入化学转化时，常常看到不希望有的附加反应过程，于是就降低了分析准确度。因此，还在1966年研究气相法分析酸时，基本上只作为定性分析的方法。对于拟定氨基酸分析已有很多的研究工作，曾提出了大量不同的原理来解决。如何有效地解决本身复杂的分析对象问题，则确认采用化学法是成功的。为了解决绝大多数的氨基酸分析问题，现在拟定了化衍法定量分析法〔8〕。

已知极性及热不稳定化合物（例如氨基酸）能划分为两大类：1）活性官能团保护法（在分析氨基酸时保护氨基—和酸基—官能团）2）活性官能团化学转化法（若以氨基酸为例，将氨基—或羧基—官能团转化为其他官能团或将它们除掉）。

我们反复考虑研究在反应色谱中，采用发酵化衍法〔5〕是理想的。在分析化学中，为了完成各式各样测定任务，开始全面应用发酵法：从简单的离子型硝酸盐或磷酸盐，到大分子化合物。发酵法的特点是高选择性、低费用，以及在反应混合物〔9—11〕中，简单地将它们分离。利用固定（ИММОБИЛИЗОВАННЫХ）酶在色谱前实行转化，是有前途的方向。发酵法的主要优点，在于有高的催化反应特效性和较高的生产率。例如在不同生物活性物分析和电解分析方面，均可以采用发酵法。

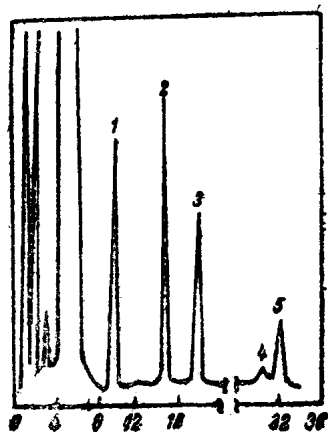
现在气相色谱中，它被最广泛地用作为保护官能团的方法。因为基于化学“保护”它们的官能团，并提高它们的稳

定性和增强它们的挥发性，所以，可用色谱法分析氨基酸。

“保护”（变换物）官能团是较稳固的惯用方法，在化学衍生物方法中广泛地被采用。自然，保护方向首先要放在官能团上，在有被分析化合物分子存在时，以提高它们的反应能力，热稳定性及形成缔合物为条件。类似的问题在制备有机化学中早已解决，有时在反应中引入其他分子官能团参加，常可采取适时封闭或“保护”那些官能团，但不很理想。总之，到现在已知保护官能团的方法，完善系统的文献已引入专论，记载在 Д.Ж.МАКОМИ [12] 修订的版本中。化衍方法的发展和广泛应用，从本质上改进了色谱法的分析特性。较详细地研究了化衍法的优良特征。

化学法首要的特点，是扩大了气相色谱的应用范围。采用化衍法依热解反应方式或依较好的选择性的化学（破坏反应）转化方式，来分析聚合物和其它难挥发的化合物。

为了分析复杂的聚酯，研究应用破坏反应或功能反应（同被测定聚合物官能团之间进行的反应）。直链聚酯与支链聚酯以及醇酸树脂的分析方法，常常使完全分解聚合物原来的组分（例如，皂化法、氨解法、醇解法）而获得气相色谱分析固有的样品。现以阿林及其同事 [13] 的工作为例，他报导了测定聚醚中单体（重复结构单位）的定量方法，第一步是在氢氧化钾溶液中进行碱解 2-氧乙基乙烷，而后加入浓盐酸使其酸化水解混合物并加入吡啶以促进酸溶作用。为了制得简单和复杂酯所形成的醇和酸，向 500 微升 (МРЛ) N,O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺 (БСТФА) 溶液中加入反应混合物，然后便可以进行气相色谱分析(图 1-1)。



分

图 1-1 三甲基硅衍生乙二醇色谱图

三甲基硅醚：1—乙基乙二醇； 2—壬醇（内标）；
3—1, 4—丁二醇； 4—顺—1, 4—环乙烯二甲醇；
5—反—1, 4—环乙烯二甲醇。

对于用 $0.1\mu\text{l}$ 样品的气相色谱分析，在图 1-1 中示出三甲基硅醚色谱图。这些产品图谱是分析聚酯试验样品得到的。进行气相色谱分析的条件，色谱柱为填充 10% *БЕРСИЛИБ* $F=50$ *CHROMSORB W-HP* 固定相，玻璃柱管 ($1.8\text{M} \times 6.25\text{mm}$)；温度状态：柱温在 120°C 时保持 8 分钟，而后以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率得到 210°C 。

近 10-15 年来，依据拟定的化衍方法，用气相色谱分析不稳定生物活性物和制药产品 [14-16]，已获得了重大成果。在此范围内可以引用若干应用化衍方法的例子。

巴比妥酸盐的分析是一个重要实际课题，在巴比妥酸盐扩展系列〔见表 1-1〕的拟定方法测定工作 [14] 中，主