



衍生物气相色谱法

● 化学工业出版社
● 朱世永 陈世京等编

衍生物气相色谱法

朱世永 陈世京 等编

化学工业出版社

(京)新登

衍生物气相色谱法

朱世永 陈世京 等编

责任编辑：王秀鸾

封面设计：顾天晔

*

化学工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

北京市燕山联营印刷厂印刷

北京市燕山联营印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092 $1/32$ 印张 14 字数 320千字

1993年2月第1版 1993年2月北京第1次印刷

印 数 1—1,550册

ISBN 7-5025-1063-X/TQ·622

定 价 10.20元

内 容 简 介

本书对化学衍生物气相色谱法作了较全面的综合介绍。共分九章。叙述了各类无机、有机和生物物质的分析原理和方法。对重要衍生物试剂和仪器设备、操作技术和分析特点也进行了介绍。为满足科研和生产实践的需要，列举了大量应用实例。对复杂样品预处理、衍生物制备的操作技术力求详尽。因此，实用性是本书的重要特点之一。各章后均附有参考文献。

本书可供在化工、石油、环保、冶金、农林、医药卫生、轻工等部门从事分析的工程技术人员、科研人员及大专院校师生参考。对从事有机合成、分离净化工艺研究的工程技术人员和研究人员也可参考。

前 言

气相色谱法是一种适用于分离和分析在所用色谱系统中有相当高挥发性物质的方法。因此对挥发性太低的化合物，不能用气相色谱法分析。但是这些低挥发性化合物的一些化学衍生物挥发性却较高，可以进行气相色谱分析。因此，衍生物气相色谱法的研究和发展，大大扩展了气相色谱法能分析化合物的范围和分析种类。

造成物质挥发性低的主要因素有两个，一是化合物分子大，二是分子中有极性基团。用衍生化法增加前一类化合物的挥发性作用不大。而后一种情况下，因分子中极性基团的作用，特别是功能基具有氢键和离子键的强作用时，即使化合物分子较小，挥发性也可能很低。这种类型化合物中很多仅在高温下才有足够高的蒸气压，而且其中有些化合物反应活性强，甚至与色谱载体表面或色谱仪金属部件接触时也会发生分解等变化，从而形成不对称峰或“鬼”峰。在这些情况下使用衍生化方法使极性基团封闭起来，一方面能提高欲测物质的挥发性，而且也可能抑制上述不良影响，从而消除或改善极性物质色谱时的不良行为。此外，将化合物转变为适当的衍生物，还可提高它的选择性检测能力，或者大大提高分析的灵敏度，并利于样品的鉴定。由于这些原因，衍生物气相色谱法得到人们的重视。随着化合物第一次以化学衍生物形式用气相色谱法分析以来，涉及各类物质衍生化后再进行气相色谱测定的研究和论文急剧增多。到今天，衍生物气相色谱法已成了常用的色谱法之

一，在生物化学、生物医学、环境科学和精细化工等领域的研究和生产中，衍生物气相色谱法找到了特别广泛的应用天地。

1986年，由史景江、战英民编译的“气相色谱法与化学反应技术”一书已经由黑龙江科学技术出版社出版。另外，近年来国内发表了大量衍生物气相色谱法分析文献，说明衍生物气相色谱法已获得我国广大分析工作者的喜爱并取得一定的成绩。但就全面论述化学衍生物的制备及其在科研生产实践中应用的综合性论著而言，与我国已出版的气相色谱法著作和译著数量相比，化学衍生物气相色谱法的出版物仍是一个薄弱环节。随着各研究部门，例如精细化工和生物工程在我国国民经济中的作用日益飞速发展，向分析工作者提出了分析大量无挥发性或挥发性很低、而且组成也可能相当复杂样品的要求，这种情况下，仅用改变色谱条件、选择固定相、改进色谱柱制备技术等手段往往不能满足分析的需求，但采用化学衍生物法对一些样品进行气相色谱分析，就可能获得简单、快速而可靠的结果。另一方面，化学衍生物法的应用，也能减少对高效液相色谱仪、红外光谱仪、质谱仪等国内昂贵而尚未普及仪器和操作技术的依赖性，提供了充分利用价廉而业已基本普及的气相色谱仪和方法的机会。因此，出版这本书对国内大量中小型研究机构和工厂企业，解决他们遇到的分析问题和提高他们对生产产品的控制分析能力以及改善他们的产品质量有着重要的意义。

在国外，由捷克J. Drozd编著的“气相色谱法中的化学衍生作用”(Chemical derivatization in gas chromatography, Elsevier Sci. Pub. Co. 1981)和由K. Blau等人编写的“色谱衍生物手册”(Handbook of derivatives for chromatography, Heyden, 1978.)等专著已经出版。这些书著相当全面地

综述了气相色谱分析中化学衍生物的制备和应用。在这些著作的基础上，我们补充了一些近年的研究成果，特别着重结合我国近年在衍生物气相色谱法领域内的研究和应用成果。我们将《衍生物气相色谱法》推荐给广大读者。向读者介绍气相色谱分析中化学衍生化作用的全貌，使初接触衍生物气相色谱分析的读者了解并初步掌握各种类型衍生物的制备及其应用方法。由于本书侧重于应用，因而列举了大量典型分析实例。读者在多数情况下不必再查阅原始文献，就可以在分析实践中应用这些衍生物和方法。对具有丰富经验的色谱工作者，本书将能提供很多信息和线索，可供他们制定分析方法时参考。

当然，化学衍生物气相色谱法也不是万能的。它的本身存在着使分析过程复杂化，衍生化过程中易造成样品损失和产生二次污染，因而易造成较大的定量分析误差等缺点。因此针对具体样品和测定要求，分析工作者应当根据自己拥有的设备条件选用最恰当的分析方法，衍生物气相色谱法仅是供选用方法之一。

本书由朱世永、陈世京、江鸿志、罗家麒共同编写，最后由朱世永和陈世京对全书作统一修订和补充。全书部分内容还承成都科技大学张世森教授、李培哲教授校阅，对此表示衷心感谢。限于水平，书中不妥和错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

1987年12月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 衍生物色谱法的出现和发展	1
一、样品化合物挥发性	3
二、样品的假吸附	4
三、难分离物质对的分离	7
四、提高分析的选择性和灵敏度	8
五、样品的定性分析和结构测定	11
第二节 衍生物色谱分析的样品和衍生物的制备	12
一、常用衍生化试剂及制备方法	13
二、常用分析试剂和溶剂的精制	24
三、衍生物制备前的样品处理	34
第三节 衍生物的制备所用设备	49
第四节 气相色谱分析	57
参考文献	58
第二章 色谱分析原理和理论基础	63
第一节 气相色谱分离原理	63
一、溶质的分配系数和保留值	63
二、气相色谱分离的塔板理论	65
三、气相色谱分析中的固定相	73
四、影响柱效能的因素	75
第二节 定性分析	76
一、溶质化合物的保留数据与其分子结构和物化性质 之间的关系	77

二、气相色谱与化学反应联用定性分析	97
三、用选择性检测器定性	94
四、气相色谱法和其它分析方法联用定性	97
第三节 定量分析	98
一、定量分析的一般原理	99
二、检测特性和响应因子	100
三、定量色谱分析技术	103
四、衍生物气相色谱法中特殊的定量问题	107
参考文献	112
第三章 常用的衍生物及其制法	116
第一节 酯类衍生物	116
一、重氮甲烷法	117
二、三氟化硼催化甲醇酯化法	119
三、氯化氢或硫酸催化甲醇酯化法	122
四、四甲铵盐热分解甲酯化法	123
五、萃取烷基化酯化法	126
六、其他方法	128
七、高级酯	132
第二节 甲硅烷衍生物	134
第三节 醚类	141
第四节 酰基衍生物	143
第五节 肟和腙	148
第六节 环状衍生物	151
参考文献	153
第四章 含氧化合物的衍生物色谱分析	160
第一节 醇和酚	160
一、酯	164
二、醚	169
三、甲硅醚	171

四、对映体衍生物	174
五、其他衍生物	174
第二节 醛和酮	176
一、肟和腙	176
二、其他衍生物	183
第三节 羧酸	183
一、酯	184
二、甲硅烷衍生物	196
三、其他衍生物	202
四、对映体分离	206
参考文献	207
第五章 含氮化合物的衍生物色谱分析	214
第一节 胺	218
一、酰基衍生物	219
二、甲硅烷衍生物	225
三、二硝基苯衍生物	229
四、异硫氰酸酯	232
五、其他方法	234
第二节 氨基酸	236
一、 <i>N</i> -酰基烷基酯	238
二、三甲基甲硅烷基衍生物	255
三、缩合物	261
四、其他衍生物	270
五、对映体的分离	273
参考文献	278
第六章 生物质的衍生物色谱分析	286
第一节 甾族化合物	286
一、甲硅烷衍生物	288
二、酰基衍生物	296

三、脲	302
四、脲	306
五、环状衍生物	307
六、其他衍生物	308
第二节 核酸、核苷和核苷酸的分析	310
一、甲硅烷衍生物	310
二、其他衍生物	313
第三节 甲状腺激素	314
一、酰基甲酯	314
二、甲硅烷衍生物	316
参考文献	318
第七章 医药和农药品的衍生物色谱分析	324
第一节 医药品	324
一、巴比妥酸盐	324
二、抗菌素	328
三、维生素	331
四、生物碱	334
五、其他药物	335
第二节 杀虫剂和其他农药	338
一、氨基甲酸酯和相关化合物	338
二、有机磷杀虫剂	340
三、有机氯农药	342
四、其他农药	343
参考文献	346
第八章 其他有机物的衍生物色谱分析	353
第一节 硫化物	353
第二节 碳水化合物	358
一、甲基醚类	359
二、三甲基硅烷衍生物	362

三、酰基衍生物	369
四、缩醛、缩酮和其他衍生物	375
第三节 旋光异构体的气相色谱分离	375
一、 α -氨基酸用的析解试剂和分离	377
二、胺类用的析解试剂和分离	379
三、醇类用的析解试剂和分离	381
四、酮类用的析解试剂和分离	384
五、脂肪酸和脂环酸的析解试剂和分离	386
六、羟基脂肪酸的析解试剂和分离	387
第四节 其他化合物	390
参考文献	393
第九章 无机物的衍生物气相色谱分析	399
第一节 无机酸阴离子	399
一、无机阴离子衍生物的制备反应	399
二、无氧阴离子	402
三、含氧阴离子	404
四、一些阴离子的测定实例	408
第二节 金属阳离子	415
一、金属卤化物和其他衍生物	416
二、金属螯合物	421
参考文献	430

第一章 绪 论

第一节 衍生物色谱法的出现和发展

自1952年气相色谱法问世以来,这种优异的分离和分析方法的重要作用很快地便得到了人们的公认,极为迅速地发展成了分析化学的重要部门。在很多场合,气相色谱法已取代了其它的仪器分析和化学分析方法。但是,几乎在气相色谱法出现的同时,已用气相色谱法分析难分析的样品,例如分子量较大而挥发性低的脂肪酸,从而发展了衍生物气相色谱法。1953年Cropper和Heywood首次用衍生法对 $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸以甲酯衍生物的形式进行了气相色谱分析^[1]。近年来,在生化、医药和临床分析中,应用气相色谱法获得很大成功。这种进展的主要特点就在于广泛采用了衍生物气相色谱法。在环境分析中,衍生化技术也得到普遍采用^[2]。衍生化技术提高了分析样品化合物的挥发性,改善了色谱分离效果,提高了检测灵敏度而且缩短了分析时间。例如对氨基酸、糖类等含多功能基化合物的分析,由于这些母体化合物中存在着不同的极性基团,以及这些基团的极性和生成氢键的倾向,而使样品分子的挥发性低。除羧基、氨基和羟基之外,巯基、硫醇基等极性基团的存在同样会降低化合物分子的蒸气压。在一个分子中存在几个上述基团时,不管是同类型基团或者是不同类型基团,这种作用会更为显著,因此往往不能直接进行气相色谱分析。

用气相色谱法不能直接分析或难于直接分析某些化合物的

其它因素还很多，例如色谱系统中的固定相载体，如果对该分析物有强烈吸附，则不能从此系统中流出对称的色谱峰。另外被分析化合物的热不稳定性和化学活泼性会造成分析过程中化合物的损失，也就是说，将会引起这些样品化合物的非定量流出，或者仅流出不完全分解产物，从而给气相色谱分析带来困难。为了解决这些困难，扩大气相色谱法的应用范围，使其能分析尽可能多的化合物，这就是引入和开发衍生物气相色谱法的主要原因。

一些反应的气相色谱分析技术可认为是化学衍生物气相色谱法中的特殊例子。

如在火焰电离检测器上水没有响应，如果在分析含水样品的色谱柱前加一段填充电石粒的短转化柱，则在该色谱系统上一次进样能分析出样品（例如烃类）和水的含量。另外，含微量CO或CO₂的样品，例如纯氢、纯氮中微量CO和CO₂的分析，可用催化加氢法将它们转化成甲烷，继而用火焰电离检测器解决热导检测器检测CO和CO₂灵敏度低的问题。这些均是用衍生物法解决直接气相色谱分析中遇到困难的一些较为简单的例子。类似的转化技术已在国内获得实际应用。例如电石转化法分析含氨气体中痕量水^[3]、催化加氢法分析空气中微量一氧化碳^[4]。

尽管由于当代色谱柱制备技术、钝化方法、色谱填料制备技术以及其它分析方法的不断进展，而且可供选用的固定相也愈来愈多，但是，化学衍生物气相色谱分析法的重要作用没有降低。由于上述原因，对相当多物质的分析，尤其是生物物质的分析，化学衍生物气相色谱法仍是极为重要的方法。例如，近年来，尽管高效液相色谱等新技术有很大的进展，但今天测定油脂中脂肪酸组成的主要方法仍是甲酯衍生物的气相色谱法。

分析结构、性质相近的难分离物质对，促进了衍生物气相色谱法的应用，对不能单独进行气相色谱分离或分离困难的难分离物质对，常常都能用转化它们成为适当衍生物的方法，显著改善物质对的色谱分辨率，否则仅用改进色谱柱或色谱条件都不能使分辨率有实质性改善。将样品化合物转化成一种适当的衍生物，有时还可能使化合物获得某些性质，利用这些新获得的性质可实现选择性检测。在这方面的研究至今仍在继续进行，而且随着选择性检测器的进展，其重要性将日益增加。一个特别重要的专题是气相色谱法与质谱法结合使用^[5]。目前已发展了若干用于色谱联用的专门衍生物。这些衍生物能产生易于鉴定和定量测定的特征裂片，适于进行质谱分析测定。

一、样品化合物挥发性

自然界广泛存在，在人类生活和工业中广泛使用的高聚物，由于挥发性低而不能用气相色谱法直接分析。用各种方式，如用加热、激光等方法将高聚物裂解成挥发性产物，根据新产物组成的定性和定量分析，可以做出被研究高聚物组成和结构的测定结论，这就是所谓的裂解气相色谱法。它是一种简单、灵敏、快速而有效的分析高聚物的方法，并已在实际中获得了广泛应用。例如用氮磷检测器和氢焰检测器分别对21株嗜热脂肪芽孢杆菌及其类属菌进行裂解气相色谱分析，根据得到的简单而特异的裂解图谱可将实验菌株鉴别至种和群的水平^[6]。显然裂解色谱法因已改变了原始样品的物理化学特征而可视为衍生物色谱法的一类特殊例子。更多的分析场合是针对分子量相当高的化合物，由于其挥发性低，通常不能直接进行气相色谱分析。在这些化合物分子中如果存在极性基团，将使挥发性进一步降低，因此，如果进行气相色谱分析，其保留时间非常长或者根本不能从色谱柱中流出来。有时，即使样品化合物分子量

比较低, 当它含有可能生成离子的极性基团时, 这些化合物也不能直接进行气相色谱分析。用消除强极性基团分子间作用力的方法, 甚至只部分补偿它们电荷的方法, 往往就可使这些化合物的挥发性显著增大, 利用一种非极性取代基封闭极性功能团的方法, 可能得到与非挥发母体化合物相反的、能在气相中进行色谱测定的衍生物, 在后面几章中将介绍这种类型应用的一些实例。众所周知, 非金属和金属等无机物没有挥发性或挥发性很低, 但将它们制成挥发性衍生物后, 可以很好地进行色谱测定, 例如对于环境保护和生命过程研究中有重要作用的硒分析^[7], 用1, 4-二溴-2, 3-二氨基萘作为硒的新络合试剂, 可以用气相色谱法测定痕迹量硒, 用电子捕获检测器, 1m×2mm玻璃柱, 3%SE-30涂于60-80目 ChromosorbG上, 以高纯氮作载气, 流速40mL/min, 柱温210℃, 得到尖锐而对称的硒络合物色谱峰, 硒的检出极限为 3×10^{-11} g。

在实际分析中值得注意的是, 可能存在与上述相反的情况, 即需要分析化合物的挥发性常常很大, 此时, 在样品预处理过程中, 例如萃取、脱除溶剂等操作中, 由于挥发性太高而使样品化合物大量损失, 从而使定量分析结果偏低。生物试样中挥发性羧酸的分析就是一个例子。因此, 从气相色谱分析本身以及化合物的预分离和样品处理两方面来看, 将这些高挥发性化合物转化成挥发性较低的衍生物都是有利的。

由于很多化合物因热稳定性差, 而不能用气相色谱法进行分析。这些化合物在色谱仪的进样口中分解, 并且由于这些降解产物而使色谱图上出现几个色谱峰。利用适当的热稳定衍生物, 常常能克服这些困难。

二、样品的假吸附

极性大而挥发性小的化合物, 往往易被色谱担体吸附, 或

者与担体接触时发生分解。这些现象通常会导致峰拖尾或出多个峰而难于用色谱图进行定量测定或者根本不能测定。

有许多方法用于对玻璃和石英毛细管柱钝化，其中最成功的方法是用二硅氧烷、环硅氧烷或聚硅氧烷在高温(400℃以上)下与表面反应。但是，高温会促进氧化，使涂在石英毛细管柱上的聚酰亚胺变质。Lee采用一种含有硅氢基团的聚硅氧烷，只要在250℃以下即能产生很好的钝化效果。在钝化过程中，硅氢基团和硅醇基团在硅胶表面反应，产生稳定的Si—O—Si键^[8]。一个被人熟知的实例是胆固醇的气相色谱测定。可对胆固醇本身或者以它的三甲基硅烷衍生物进行分析(图1-1)。如果担体未经改性，游离胆固醇出一个宽而拖尾的峰，因而定量测定不准确。而用它的三甲基硅醚衍生物则出一个尖锐而对称的色谱峰，而且保留时间会显著缩短^[9]。

如果色谱系统中溶质量太大，也会产生拖尾峰。如果超过了溶质的吸附等温线的线性范围，则色谱吸附剂超载，结果会造成流出峰形不对称。利用转化为具有其它吸附性质的衍生物的方法，则可获得适合于在线性范围内操作的条件。

与此相似，当其用低浓度溶质操作而且溶质又在载体表面、柱壁等上有显著的吸附时，校正曲线多半是非线性的，特别是以峰高作定量参数时更是如此。图1-2说明利用将样品化合物转化后所得到曲线线性关系的改善。用气相色谱法直接测定吗啡时，吗啡的峰高和角鲨烯的峰高之比与注入的化合物量之间的相互关系是非线性的，因此，难于定量测定。相反，吗啡的三甲基硅烷衍生物的校正曲线却是线性的。所以，使用适当的衍生物便可克服干扰气相色谱分析的障碍^[10]。

最后，还必须补充说明，上述的色谱系统中因吸附作用所引起的许多问题，可以用制备色谱柱和整个色谱系统的新技术