

有重要的现实意义。

### 参 考 文 献

- (1) M.L. Bender, "Cyclodextrin Chemistry", Springer Verlag, Berlin., P.10, 1972.
- (2) E.Smolkova-Keulemansova, J. Chromatogr., 251, 17(1982).
- (3) D.W. Armstrong, U.S. Pat., 4,539,399,1985.
- (4) T.J. Ward, J. Liq. Chromatogr., 9, 407 (1986).
- (5) F.Kazumi, Anal. Chem., 55, 446 (1983).
- (6) F.Kazumi, J.Liq. Chromatogr., 9, 607 (1986).
- (7) K.Yoshihiro, Anal. Chem., 55, 1852 (1983).
- (8) T.Minoru, J. Chromatogr., 301, 345(1984).
- (9) D.W. Armstrong, J. Chromatogr. Sci., 22, 411 (1984).
- (10) Y. Tapuhi, J. Chromatogr., 205, 325(1981)
- (11) T. E. Belsley, Am. Lab., May, 73 (1985).
- (12) D.W. Armstrong, Science, 252, 1132(1986).

(收稿日期: 1988年1月23日)

Preparation and Application of Stable  $\beta$ -Cyclodextrin Bonded Stationary Phases in HPLC *Kuang Changyu, Wu Bangui & Zhou Jingxian Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*

This paper reports the preparation and application of a stable  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) bonded stationary phase with high chromatographic selectivity. Much higher loading amounts of  $\beta$ -CD on the stationary phase can be obtained by the method developed in our lab. in which 3-glycidoxy-propyl trimethoxysilane firstly reacted with  $\beta$ -CD and then let the resulting silane react with YWG80-5 $\mu$  silica gel.

By using the  $\beta$ -CD column, we have achieved separation of some difficult-to-resolve compounds, such as structural isomer and even epimer and enantiomer. It is the first time to obtain the direct resolution of the acidic moieties of fenvalerate and flucythrinate which are the common pyrethroid insecticides. In addition, resolution of ( $\pm$ )-norgestrel epimers was obtained on the acetylated  $\beta$ -CD bonded phase which shows different chromatographic selectivity from that of  $\beta$ -CD bonded phase.

## 低分子有机物的裂解色谱定性

杨泽东

(中国科学院广州化学研究所)

裂解色谱多用于不挥发的合成、天然和生物高分子的分析和鉴别,裂解色谱-质谱联用也有用于气相分子裂解反应的研究<sup>(1-3)</sup>,裂解色谱作为低分子有机物的定性方法则尚未见报道。

本文用气相色谱将混合物分离,再用裂解色谱将分离的组分逐个得出裂解反应产物的色谱图,与标准物裂解色谱指纹图比较,可以得到混合物各组分的定性结果。本法设备比较简单,是一种价廉的检测法,用气相色谱分析混合物时,本法对具有相同保留值的不同化合物的鉴别有一定作用。

### 实 验 部 分

#### (一) 仪器与试剂

##### 1. 仪 器

气相色谱-裂解毛细管柱气相色谱仪,用Pye Unicam 105型色谱仪改装,见图1。填充柱固定液为SE-30,柱长2m内径3mm。居里点裂解头内的硬质玻管内径1.2mm,内装直径0.5mm。长33mm镍丝4根。SCOT玻璃毛细管柱SE-30,长54m、内径0.29mm。氢焰离子化检测器。

#### 2. 试 剂

所用试剂为AR或CP级。

#### (二) 分析条件

填充柱色谱的气化室温度200 $^{\circ}$ C,载气为高纯氮,流速40ml/min,柱温100 $^{\circ}$ C。裂解温度770 $^{\circ}$ C,裂解时间8s。毛细管柱柱温100 $^{\circ}$ C,进样分流比39:1,载气线速48cm/s,纸速5mm/min。

#### (三) 分析操作

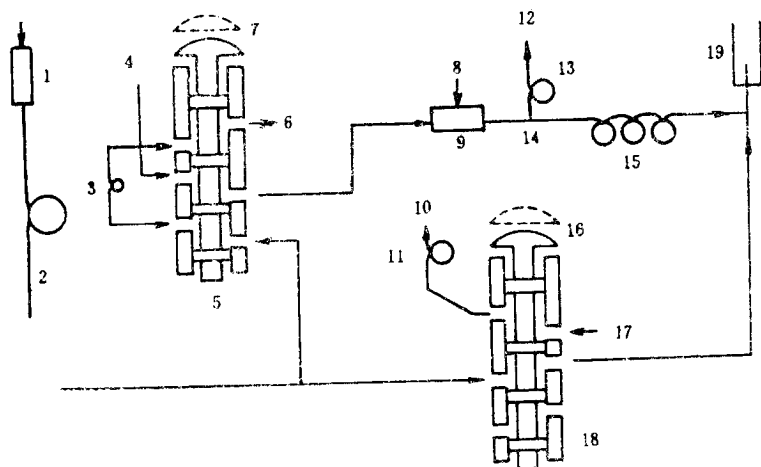


图 1 气相色谱-裂解毛细管柱气相色谱仪

1. 气化室, 2. 填充柱, 3. 定量管, 4. 载气, 5. 六通阀, 6, 10, 12 放空, 7. 拉为裂解色谱, 推为普通色谱, 8. 标样进样口, 9. 裂解头, 11, 13. 气阻, 14. 分流, 15. 毛细管柱, 16. 拉为尾气, 推为填充柱检测, 17. 尾吹, 18. 六通阀。

### 1. 作标样裂解色谱指纹图

将两六通阀置于“拉”位, 使仪器成为裂解毛细管柱色谱仪, 调裂解时间为 0.5s, 由于加热时间较短, 进样时裂解头的温度只使标样气化而不裂解, 得到标样的普通色谱图, 接着将裂解时间调为 8s, 再进样后在 770℃ 裂解得的色谱图与标样的普通色谱图对比, 即可分辨出裂解反应产物的色谱峰和未裂解部分的标样色谱峰。实验得到醇、

醚、醇醚、醛、酮、酯、烯酸酯、酸、烯酸、氯代烃、氯化芳烃、芳烃、杂环芳烃、胺、酰胺等十五类 45 种化合物的裂解色谱指纹图, 除个别化合物在本实验条件下不裂解, 甲酸裂解物在氢焰检测器无信号外, 各种化合物的裂解色谱图很不相同, 图 2 是几种醇的裂解色谱指纹图, 图中箭头所指为未起裂解反应的标样色谱峰。

### 2 样品分析

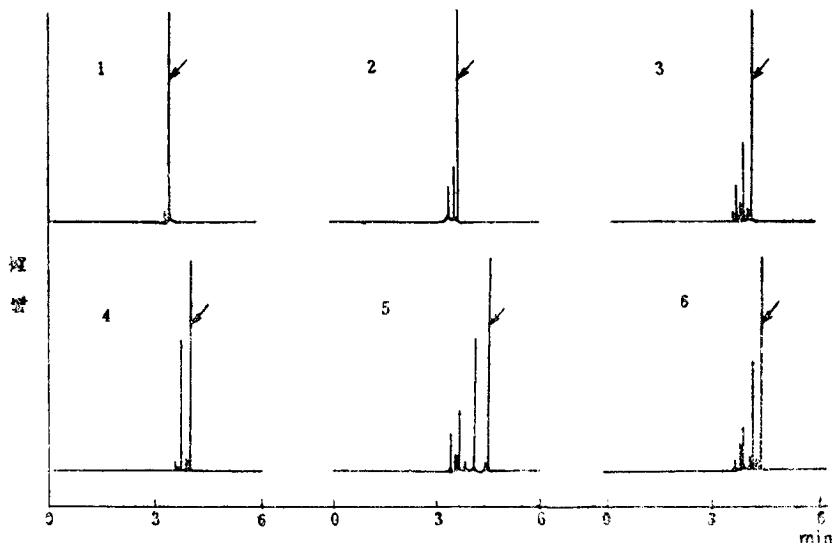


图 2 几种醇的裂解色谱指纹图

1. 甲醇, 2. 乙醇, 3. 正丙醇, 4. 异丙醇, 5. 正丁醇, 6. 异丁醇。

将两阀门置于“推”位, 仪器成为有三通管分流的色谱仪。进样后填充柱将组分分离, 在记录器得到各分组的流出曲线。在全

部组分流后, 重复进样, 当感兴趣的组分出现色谱峰时, 将两阀门置于“拉”位, 仪器转变成裂解毛细管柱色谱仪, 组份经三通

管已进入定量管的部分被载气带入裂解头，此时将裂解头加热，组分在指定的条件下裂解，产物进入毛细管柱分离，经检测器产生信号，在记录器得到该组分的裂解色谱图。如此，只要重复上述过程，将所有感兴趣的组分逐一进行裂解，就可得到全部组分的裂解色谱图。

### 结果与讨论

图3是模型样品的色谱-裂解色谱图，样品含20%丙酮和80%正丁醇，进样量为5 $\mu$ l，当出现正丁醇的色谱峰时（保留时间为T），将两个六通阀置于“拉”位，同时裂解头加热，定量管中的正丁醇进入裂解头，经毛细管色谱仪得出裂解色谱图，与标准物的指纹图一致。

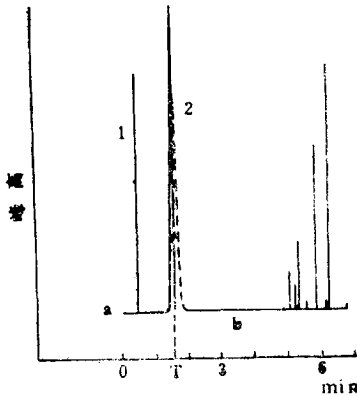


图3 色谱-裂解色谱图  
a. 混合物色谱图 b. 丁醇裂解色谱图  
1. 丙酮 2. 正丁醇。

又如一种桉叶油含有桉树脑和蒎烯，SE-30柱对这两组分的分离较差，对桉树脑这一组分作出的色谱-裂解色谱图与桉树脑标样的指纹图有些差别，据此得知SE-30柱

分离这种桉叶油得的桉树脑峰含有其他化合物。

从初步的实验结果可以看出：

(一) 色谱-裂解色谱法是将混合物作色谱分离后根据低分子有机化学结构与热裂解性能间的对应关系得到的一种定性方法。

(二) 仪器造价较低，有利于推广。

(三) 由于本仪器的一些部件的死体积稍大，目前色谱仪的第一部分要使用填充柱。

另外，由于近年毛细管柱色谱仪的操作参数已能精确控制，化合物在柔性石英毛细管柱上的保留数据的重复性已经解决<sup>(4)</sup>，利用这些技术，可进一步改善裂解色谱图的重现性问题

**致谢：** 本所工厂和黄恩贤同志帮助解决了关键零件的加工，谨致谢意。

### 参 考 文 献

- (1) L. Carlsen et al., *Thermochim. Acta*, 38, 47(1980).
  - (2) H. Egsgaard et al., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 4, 33 (1982).
  - (3) L. Carlsen, in "Analytical Pyrolysis", K. J. Voorhees, ed., Butterworths, London, 1984, Chapter 3.
  - (4) 顾蕙祥, *色谱*, 5(1), 61(1987).
- (收稿日期: 1988年1月20日)

**Qualitative Analysis of Low Molecular Weight Organic Compounds by Pyrolysis Gas Chromatography** Yang Zedong *Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica*

An instrument by interfacing a chromatograph with a pyrolysis gas chromatograph has been designed. "Pyrograms" (chromatograms) of 45 compounds of 15 homologues have been obtained. Each low molecular weight organic compound has its fingerprint at a certain pyrolysis gas chromatographic condition. It can be used as a method of qualitative analysis.