

评述与进展

气相色谱保留指数定性方法研究进展

赵晨曦^{1,2} 梁逸曾^{*1} 胡黔楠¹ 张泰铭¹

¹ (中南大学化学化工学院, 中药现代化研究中心, 长沙 410083)

² (长沙大学应用化学与环境科学系, 长沙 410003)

摘 要 综述了程序升温气相色谱保留指数 I' 与 Kovats 恒温保留指数 I 之间的关系、 I' 的标准化和重现性问题以及定量结构保留指数关系 (QSRR) 研究进展; 对于应用特殊检测器和极性柱定性、对多环芳烃和多氯联苯类物质利用保留指数定性的情况, 选择非正构烷烃类同系物作为参考标准时准确性大为提高, 比较了由此得到的保留指数与 Kovats 保留指数的关系; 展望了利用保留指数定性的前景。

关键词 Kovats 保留指数, 程序升温保留指数, 定量结构保留指数关系 (QSRR), 替代参考系列, 综述

1 引 言

气相色谱法能有效地将复杂样品分离, 并可对组分进行定性定量分析。其定性方法主要有保留值定性、保留指数定性以及通过与其它仪器联用定性。保留值定性需要标准物质, 保留指数定性则可在无标样时利用文献中的保留指数定性, 方法误差可小于 1%。气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术, 利用气相色谱的高分离能力和质谱的高鉴别能力, 已为各种混合物中有机化合物的分析做出了巨大贡献。但是, 在环境样品、生物样品, 特别是复杂的中药样本的定性分析中, 许多化合物仅用质谱难以准确定性。首先, 在这些样品的 GC-MS 分析中, 由于同分异构体的质谱十分相似, 质谱很难确定其结构。然而, 这些同分异构体一般都具有不同的保留时间和化学特性, 如能将气相色谱保留值和质谱分析方法相结合, 将可显著提高结构确定的准确性。另外, 在中药分析中, 经常会碰到一些在质谱谱库之外、标准品亦无法找到的化合物, 使质谱定性无法进行, 此时依靠色谱保留值 (结合质谱库中的相似结构质谱), 却有可能完成组分定性^[1~4]。更重要的是, 如通过化学计量学中的定量结构保留关系 (QSRR) 研究方法, 建立可靠的保留指数预测模型, 结合质谱分析, 将为 GC-MS 的定性分析提供更有效的手段, 使得复杂体系的快速定性定量分析成为可能。实践证明, 保留指数定性为一可靠的定性方法。为此, 本文就色谱保留指数定性的研究进展做一简要综述, 为建立更有效的 GC-MS 定性方法奠定基础。

2 恒温保留指数 (Kovats 指数) I

1958 年 Kovats^[5] 定义恒温保留指数为:

$$I_x = 100n + 100 \left(\frac{\log t'_{Rx} - \log t'_{Rn}}{\log t'_{Rn+1} - \log t'_{Rn}} \right) \quad (1)$$

其中 I 表示温度 T 下的恒温保留指数; x 表示待分析的化合物; n 和 $n+1$ 分别表示正构烷烃的碳原子数; t'_R 为调整保留时间, $t'_{R(n+1)} > t'_{Rx} > t'_{Rn}$, 并规定作为参考化合物的正构烷烃的 Kovats 保留指数无论在任何温度或任何固定相条件下均为 100_n 。因所有流体动力学变量参数如载气粘度 η 、柱长 L 和柱内径 d_c 、柱进口压力 p_i 和柱出口压力 p_o ($P = p_i/p_o$) 都表示在死时间 t_m 函数中:

$$t_m(T) = \frac{128\eta(T)}{3p_o} \cdot \left(\frac{L}{d_c} \right)^2 \cdot \left(\frac{p^3(T) - 1}{[p^2(T) - 1]^2} \right) \quad (2)$$

2004-02-17 收稿; 2004-06-25 接受

本文系国家自然科学基金资助项目 (No. 20235020, 20175036)

注意到在 Kovats 方程中,调整保留时间 t'_R 是保留时间与死时间 t_M 之差值, t_M 在其中已被删去,即与色谱保留行为有关的流体动力学参数在 Kovats 方程中被消去,所以, Kovats 指数与色谱分析的许多参数和条件无关。为纯热力学表征,仅取决于组分与固定相之间的相互作用力。当固定相一定时,其大小只取决于组分的分子结构,使之成为一可靠的定性依据。

由 Kovats 提出的用正构烷烃同系物作为参考标准,是基于正构烷烃同系物组分在恒温条件下由保留时间增加的对数值顺序流出。这样,保留值的对数值 $\lg t'_R$ 对碳原子数 n 作图为直线。这样,一个组分的相对保留值不只参考一个化合物,而是参考一系列的同系物而言的,它们具有与组分足够接近的保留时间从而可以减少误差。将保留数据统一用保留指数方法表示的有关论文很多。同时衍生了一系列关于保留指数与结构及理化性质之间的关系,如许多化合物的碳原子数、沸点、蒸汽压、分子质量、范德华体积连接性指数^[6],溶质与溶剂之间相互作用的焓和熵等。保留指数是其它应用的基础。关于保留指数系统的全面的综述有文献[7~11];用于有机化合物鉴定的保留指数表的参考书见文献[12,13]。

3 程序升温保留指数 I^T

3.1 I^T 与 I 的关系

Kovats 恒温保留指数 I 给有机化合物定性分析提供了强有力的基础。但是对于复杂样品,为了获得好的分离分析效果,缩短分析时间,经常采用程序升温方式。为了给程序升温气相色谱技术找到一个类似于 Kovats 指数 I 的参数, Kratz 和 van den Dool^[14]于 1963 年定义程序升温保留指数为:

$$I^T_k = 100n + 100 \left(\frac{T_{Rk} - T_{Rn}}{T_{Rn+1} - T_{Rn}} \right) \quad (3)$$

式中 T_R 代表保留温度,下标意义与 Kovats 方程相同。对于单一线性程序升温,可用相应的保留时间 t_R 代替 T_R 。由于 t_R 中包含着 t_M ,所以 I^T 依赖于流体动力学参数和色谱柱的相比 $\beta (= V_G/V_L \approx d_c/4d_f)$ 。同期, Guiochon、Habgood 和 Harris 也认为保留指数概念可用于程序升温气相色谱。后来,发表了许多关于 $I-I^T$ 之间的关系、特别是关于 I^T 的通用化性质的研究的论文。以 Guiochon^[15]、Garcia-Dominguez^[16]、Sun^[17]和 Gonzalez^[11]对这些文献进行过综述, Sun 和 Gonzalez 等的综述分别涵盖了 20 世纪 90 年代有关这方面的工作。

Giddings^[18]和 Lee^[19]等的研究目的是寻找一个相等的温度 T_{eq} ,使得 $I^T = I(T_{eq})$ 。后来 Guiochon^[15]和 Johansen^[20]等继续寻找 $I-I^T$ 之间的关系,并提出了如下等量关系: $I^T = I(T_0/r_T)$, 其中 T_0 为初始温度, r_T 为程序升温速率。 Erdevy^[21]等指出在程序升温温度 $[T_0, T_R]$ 洗提过程中, $I^T = I(T)_{mean}$, 即组分在 T_0 开始出峰、至 T_R 出峰完毕,其程序升温保留指数 I^T 值为该温度范围内保留指数的平均值。 Krupcick^[22]试图将 I^T 与 I 和 ΔT 直接联系起来。

朱秀华^[23]、徐铸德^[24]等认为可以从程序升温保留时间预测恒温保留指数。陈吉平^[25]研究了程序升温气相色谱通用数据库的构建问题,并对从程序升温到恒温以及不同升温模式之间保留指数的相互转换进行了系列研究。

I^T 是色谱信息报道和共享的有用工具^[17,26~30],关于 I^T 的正确计算和预测仍然是一个值得研究的问题。

3.2 I^T 的标准化问题

Richmond 认为假定固定液液膜厚度、载气流速、固定液极性和程序升温速率能标准化,毛细管气相色谱就能产生固有的十分精确的保留指数,他在将 I^T 校正至 Pseudo-Sadtler 数据方面做过许多工作^[31,32]。他以 Pseudo-Sadtler 数据库 (即升温速率为 8 /min, 固定相为 OV-1) 为核心,模拟该数据库的实验条件,通过经验方法将更多的化合物的保留指数校正到同一条件 (Pseudo-Sadtler 库条件),由此建立了包含有 3135 个化合物的 I^T 数据库,并结合 GC/MS 法分析了 Curcuma longa L. 挥发油的化学成分。由式 (2)、(3) 可知, I^T 随色谱流动控制系统和色谱柱的几何参数的变化而变化。所以报道 I^T 时,需要同时注明数个与色谱条件有关的参数以便其它实验室有条件地使用。至于究竟需要注明几个关于 I^T 的补充参数到目前为止还没有明确规定^[17]。除 T_0 和流动控制系统,即 $t_M(T)$ 以外,另一标准化参数

$S = r_T t_M / \beta$ 由 Sun 等^[17]提出。 S 参数标准化方法可通过下例加以理解^[11]:假设分析某一混合物为 C_{14} - C_{18} 之间的碳氢化合物,报告的 I^T 是在 $50\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.5\text{ }\mu\text{m}$, $t_M = 6\text{ min}$, $r_T = 2\text{ K/min}$, 即 $S = r_T t_M / \beta = 4df\ r_T t_M / dc \approx 0.1\text{ K}$ 条件下得到的。另一实验室试图在 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 条件下利用所报告的 I^T 值,测得 $t_M = 3\text{ min}$, 为使色谱条件标准化和文献一致,就可选择 $r_T = 8\text{ K/min}$ 使得其满足 $S \approx 0.1\text{ K}$ 。当色谱条件标准化以后, I^T 数据便可以共享。魏垠等^[33]利用 $S = r_T t_M / \beta = 0.052$ 参数标准化 GC-MS 程序升温色谱条件,结合质谱法和程序升温保留指数法分析了五灵脂挥发性成分。色谱条件标准化对于中药挥发油等复杂样品的分析将具有十分重要的意义。

3.3 影响 I^T 重现性的因素

直到 20 世纪 80 年代中期,通过用非线性插值法取代 Kratz 与 van den Dool 方程以改善 I^T 重现性的研究仍在不断地进行,有很多关于非线性程序升温保留指数的通用化研究的报道^[27~29],而且直至现在仍在向改善 I^T 重现性这个研究目标努力着。 I^T 的重现性取决于待分析组分的分子结构,因为无论是恒温还是程序升温气相色谱的保留指数,都是选择正构烷烃为参考标准的,因此理论上,组分分子与正构烷烃越相似 I^T 重现性越好。Lai 等^[34]的研究表明, I^T 重现性顺序为:分枝脂肪类化合物 > 环基脂肪类 > 芳香族;由参考标准正构烷烃的非极性,可知毛细管色谱柱的极性越小, I^T 的重现性越好;基于这样的结论,选择非正构烷烃类同系物作为参考标准是改善 I^T 重现性的一个好办法。

4 不同同系物参考标准的保留指数

以上讨论是基于接受 Kovats 的用正构烷烃作为参考化合物的基础上。但不少作者提出用替代标准系列来做参考,替代标准系列早期由 Evans 和 Kovats 提出的。他们认为,只要知道 Kovats 系统的保留指数值,任何同系物都可作为二次参考系列。在 20 世纪 70 年代初期,有许多关于“极性保留指数系统”的有效性的讨论。通过实验找到不同的替代参考系列得到各自适应的保留指数,并通过简单的数学变换转换为 Kovats 指数,替代系统已有不少^[35]。

4.1 用于极性柱的参考系列

酯类化学家用饱和或不饱和脂肪酸甲基酯作为测定与其等链长^[36]、碳数 (CN)^[37] 和修饰等链长^[38] 酯类化合物。在这些方法中,脂肪酸甲基酯的作用与 Kovats 体系中的碳氢化合物相同。van den Heuvel 等^[39]提出用甾族化合物作为参考标准,即固定用两个具有甾族结构的碳氢化合物雄甾烷和胆甾烷作为参考点,给定化合物的类固醇数可通过与甾族构架和分子官能团有关的总数值计算出来。Podlaha 等^[40]提出将碳数法 (CN) 扩展到饱和和三甘油酯同系物,并称之为等效碳数法 (ECN)。Bengard 等^[41]比较了正构烷烃、2-酮类和脂肪酸甲基酯 3 种同系物在极性柱上的表现,发现正构烷烃在气-液表面被吸附引起的保留时间变化是固定相面积和体积之比的函数,从而引起 Kovats 保留指数值的改变。而极性同系物对此作用不灵敏,且替代保留指数值更为恒定。2-酮类同系物、正丙基酯、链烷酯酸酯、链烷醇和醋酸盐也被用作参考标准以避免正构烷烃在极性固定相上的吸附现象。由 Novak 等^[42]提出的已被普遍使用的保留指数也是用不同于烷烃的同系物作为参考标准的。不少作者认为酮类是烷烃的一个很好的替代品。而有人则建议用烷基苯作参考化合物,因为它们在不同极性固定液上表现出理想结果。Berezkin 等^[43]提出在聚乙二醇柱上,烷基苯和不饱和碳氢化合物 (1-烯和 3-烯) 作为参考系列表现出更好的重现性和更小的温度依赖性。由于实际样品特性的需要,替代参考系列的研究还将继续受到关注。

4.2 用于特殊检测器的替代参考系列

由于特殊检测器只能检测痕量含卤数、N、P 和 S 有机化合物,而对碳氢化合物不灵敏,所以用 Kovats 方法来鉴定这类化合物的可能性就大大减小。为了用 ECD 测定极小量的烷基碘和其它化合物的保留指数,Castellb 等^[44]提出用碘烷同系物作为参考系列。因为碘烷和正构烷烃的 $\lg k'$ 与碳原子数 n 的直线相互平行,且与柱子的极性无关,所以很容易转换为标准 Kovats 指数。1-氯、1-溴烷和 1-碘醇表现出同样的性质^[45],保留指数 I_{nc} 、 I_{nb} 、 I_{ni} 被用于 2、3 或支链卤代烷和醇的保留行为的研究。

在药物研究中,以已知含氮药物为内标,通过比较已知含氮药物的保留指数导出未知药物的保留指数进行定性^[46,47],不用任何特殊的标准同系物系列。Hall 等^[48]和 Watts 等^[49]用 FD 和热离子检测器

TD测定正链三烷基胺,用以三正丙基三正癸胺作参考系列的保留指数 I_R 在不同极性毛细管柱分析杀虫剂。Manninen等^[50]比较了磷(P)系列化合物的性质,发现 ECD对氟原子、碱性热离子检测器和火焰光度检测器 FPD对磷原子、FPD和火焰光离子检测器 PD对硫原子敏感,而碳氢键用 FD测定。Aderjan^[51]用合成的长达 26个碳原子的含氮烷烃作为参考系列,分别用 FD、ECD和 TD测定。Rasanen^[52]等用 1,4苯并二氮同系物的标准指数于氮磷检测器 NPD上测定苯并二氮类药物并提出用四个同系物烷基甲基乙内酰脲,烷基乙内酰脲,烷基顺丁烯二酰亚胺和烷基二(三氟甲基)磷硫化物作为参考系列,在两根不同极性柱上鉴别血液中酸性和中性药物。这样得到的保留指数 I' 在此两根柱上与 I 之间呈线性关系, I' 可以通过校正图转换为 Kovats指数 I_K 。

4.3 用于多环芳烃和多氯苯的参考系列

由于多环芳烃(PAH)的致癌、致畸和致突变性,使得 PAH的分析备受关注^[53~55]。Lee等^[56]提出 PAH指数 I ,即用含 2、3、4、5个芳环的萘、菲、蒽和苝做固定的参考点,并规定其保留指数分别为 200、300、400和 500。同时提出如下与 van den Dool方程相似的方程:

$$I = 100 \frac{T_{R(\text{substance})} - T_{R(Cz)}}{T_{R(Cz+1)} - T_{R(Cz)}} + 100z \quad (4)$$

其中 $T_{R(Cz)}$ 和 $T_{R(Cz+1)}$ 分别表示 PAH内标物的保留时间,待分析物的保留时间 $T_{R(z)}$ 位于二者之间。对 200多种 PAH化合物测定的结果表明,由于固定液厚度引起的保留指数差异仅为 0.14,重现性好。PAH指数用于各种燃料和特殊材料的含氮、含硫多环芳烃的鉴定。固定相稍有改动时,洗提顺序和保留指数值不变^[57]。Elizalde-Gonzalez等^[58]发现用此方程计算出的 PAH保留指数与 Kovats指数之间存在如下线性关系:

$$\text{PAH } I' = 0.1476I + 36.484 \quad R^2 = 0.9954 \quad (5)$$

$$\text{PAH } I'' = 0.1453I + 40.842 \quad R^2 = 0.9949 \quad (6)$$

这样不同作者之间的保留指数就可以转换:

$$\text{PAH } I'' = 0.9844\text{PAH } I' + 4.9361 \quad R^2 = 0.9994 \quad (7)$$

罗坚^[59]以含 1、2、3、4个芳环的苯、萘、菲、蒽作为参照物,采用 Lee所提出的(4)式计算了百余个稠(杂)环芳烃在程序升温条件下的芳环系统保留指数,发现此种保留指数值受升温速率的影响很小。Rodin等^[60]提出用 $\text{RO}-\text{CF}-\text{CHCl}_2$ ($\text{R}=\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 直链烷烃)类同系物作参考环境中少量多氯联苯 PCB,此保留指数用 $\ln-\log$ 关系可转换为 Kovats指数^[61]。Chu等^[62]提出一个由 7种分别含有 2~8个氯原子的 PCB类物质作为标准系列;Castello等^[63]用能在 ECD上测定的含 1~10个氯原子数的同系物作为标准系列。在程序升温分析中,当保留值与氯原子数呈线性关系时,可用式(3)计算保留指数 I_{PCB} ;当初始温度高直线出现弯曲时,便可用指数形式计算 IPC_B 。利用保留指数对 PCB类化合物的研究备受关注^[64,65]。

最近,Harangi^[66]提出“虚拟碳原子数”(virtual carbon number) $ZV(A)$ 概念,将其定义为: $ZV(A) = I(A)/100$,其中 $I(A)$ 为化合物 A在相同条件下的保留指数(恒温或程序升温)。 $ZV(A)$ 可直接代替(1)、(3)式中的正构烷烃的碳原子数 n 值,再选择化合物 B其虚拟碳原子数为 $ZV(B)$,使得待分析物 x的保留值位于 A和 B之间。这样可既不用正构烷烃又不用任何别的同系物作为参考系列,而是用已知保留指数的位于待测物两端的任何物质作参考。

5 定量结构保留关系(QSRR)

定量结构保留关系(quantitative structure-retention relationships, QSRR)是将物质的色谱保留与其分子结构特征关联起来。QSRR研究及定量结构活性关系/定量结构性质关系(quantitative structure activity relationship/quantitative structure property relationship, QSAR/QSPR)研究十分活跃^[53,67~69]。Dimov等^[70]在异烷烃和烷烃的色谱保留和分子结构特性方面有过较系统的研究。Du等^[71]提出“类距离”变量用于描述分支烷烃结构进行烷烃化合物的 QSAR/QSPR研究。Fragkaki等^[72]等利用多元线性回归和偏最小二乘法研究了 α 、 β_1 、 β_2 -agonists的分子结构特性和 GC-MS相对保留时间之间的关系并

建立了预测待测物质的保留时间模型。Wang等^[73]等建立了 98 个饱和酯在 7 种不同极性固定相上的气相色谱保留指数模型。Liang等^[74]利用聚氯二苯对二氧(杂)芑(polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)的保留方程 $\lg k' = a + b/T$ 来评价回归系数 a 和 b 的性质,找出了 a 、 b 至于分子结构之间的定量关系,可以方便而准确地预测任何升温程序下 PCDDs 的保留时间。Sutter等^[75]直接从烷基苯的分子结构预测其色谱保留指数。韩海洪^[76]利用多元线性回归法将 40 种醇类化合物的拓扑指数与其气相色谱保留指数进行关联,能较好地预测有机醇的色谱保留指数。

6 展 望

保留指数是复杂体系特别是同分异构体气相色谱的非常重要的定性参数。但是无论是程序升温保留指数还是不同参考系列下的保留指数,要么需要转换为 Kovats 保留指数,要么需要完全一致的色谱条件,不同实验室才可共享保留数据。但实际上,从分析的角度考虑,不同实验室要使操作条件完全一致很难做到。如何将程序升温保留指数转换为 Kovats 指数或有效地将色谱条件标准化,以便使所报道的保留指数信息被更多的色谱工作者共享,即有条件地利用保留指数数据定性将是今后努力的方向之一;利用人工神经网络^[77~79]和化学计量学方法预测保留值进行定量结构关系(QSRR)研究^[80~85]将日趋活跃。对于含卤素、氮、磷等元素的物质和某些极性物质及其多环芳烃、多氯联苯的分析若通过选择非正构烷烃类同系物作为参考标准,然后再转换为恒温保留指数定性,可靠性无疑会大大提高。

References

- 1 Wagner C, Sefkow M, Kopka J. *Phytochemistry*, **2003**, 62: 887 ~ 900
- 2 Hudaib H, Speoni H, Pietra A M D, Cavrini V. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2002**, 29: 691 ~ 700
- 3 Gong F, Liang Y Z, Cui H, Chau F T, Chan B T P. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 909: 237 ~ 247
- 4 William P E, Tobias E. *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 494: 235 ~ 243
- 5 Kovats E H. *Chim. Acta*, **1958**, 41: 1915 ~ 1929
- 6 Wang Y H, Wong P K. *Water Research*, **2002**, 36: 350 ~ 355
- 7 Budahegyi M V, Lombosi E R, Lombosi T S. *Chromatogr.*, **1983**, 271: 213 ~ 221
- 8 Tarjan G, Nyiredy S Z, Gyor M, Lombosi E R, Lombosi T S, Budahegyi M V, Meszaros S Y, Takacs J M. *J. Chromatogr.*, **1989**, 472: 1 ~ 19
- 9 Evans M B, Haken J K. *J. Chromatogr.*, **1989**, 472: 93 ~ 112
- 10 Eiceman G A, Clement R E, Hill J H H. *Anal. Chem.*, **1994**, 64: 170 ~ 185
- 11 Gonzalez F R, Nardillo A M. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 842: 29 ~ 49
- 12 Sadtler Research Laboratories. *The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library*. Philadelphia **1984**
- 13 Pacakova V, Feltl K. *Chromatographic Retention Indices: An Aid to the Identification of Organic Compounds*. Ellis Horwood London **1992**
- 14 van den Dool H, Kratz P D. *J. Chromatogr.*, **1963**, 11: 463 ~ 471
- 15 Krupcik J, Cellar P, Repka D, Garaj J, Guiochon G. *J. Chromatogr.*, **1986**, 351: 111 ~ 126
- 16 Fernandez-Sanchez E, Garcia-Dominguez J A, Menendez V, Santiuste J M. *J. Chromatogr.*, **1990**, 498: 1 ~ 17
- 17 Sun Y L, Zhang R Y, Wang Q Q, Xu B G. *J. Chromatogr. A*, **1993**, 657: 1 ~ 15
- 18 Giddings J C. in: Brenner N, Collen M D J E (Eds.). *Gas Chromatography*, Academic Press New York **1962**
- 19 Lee J, Taylor D R. *Chromatographia*, **1982**, 16: 286 ~ 294
- 20 Johansen N G, Ettre L S, Miller R L. *J. Chromatogr.*, **1983**, 256: 393 ~ 341
- 21 Erdely L, Takacs J, Szalanczy E. *J. Chromatogr.*, **1970**, 46: 29 ~ 41
- 22 Krupcik J, Repka D, Benicka E, Hevesi T, Nolte J, Paschold B, Mayer H. *J. Chromatogr.*, **1988**, 448: 203 ~ 215
- 23 Zhu Xiuhua (朱秀华), He Linlin (贺立敏). *Journal of Instrument Analysis* (分析测试学报), **1999**, 18 (6): 9 ~ 12
- 24 Xu Zhude (徐铸德), Zhao Rusong (赵如松), Zhang Xiaodong (张晓东). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **1994**, 12 (3): 164 ~ 165
- 25 Chen Jiping (陈吉平), Zhang Jiajie (张嘉捷), Wang Longxing (王龙星), Zhang Lefeng (张乐沅). *Chinese Journal of*

- Chromatography*(色谱), **1996**, 14(5): 323 ~ 326
- 26 Girard B. *J. Chromatogr A*, **1996**, 721: 279 ~ 288
- 27 Grigorieva D N, Golovnya R V, Syomina L A. *Russ Chem. Bull*, **1997**, 46: 309 ~ 312
- 28 Golovnya P V, Syomina L A, Samusenko A L. *J. High Resolut Chromatogr*, **1997**, 20: 611 ~ 620
- 29 Hawkes Stephen J. *J. Chromatogr A*, **1996**, 746: 282 ~ 285
- 30 Sun Y L, Huang A J, Zhang R Y, He L. *J. Chromatogr*, **1993**, 648: 395 ~ 405
- 31 Richmond R. *J. Chromatogr A*, **1996**, 724: 229 ~ 234
- 32 Richmond R. *J. Chromatogr A*, **1996**, 742: 131 ~ 134
- 33 Wei Yin (魏 垠), Zhang Xiu (张 秀), Huang Aijin (黄爱今). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2001**, 29 (2): 195 ~ 198
- 34 Lai W C, Song C S. *Fuel*, **1995**, 74: 1436 ~ 1451
- 35 Gianrico C. *J. Chromatogr A*, **1999**, 842: 51 ~ 64
- 36 Ashes A R, Haken J K, Mills S C. *J. Chromatogr*, **1980**, 187: 297 ~ 308
- 37 Woodford E P, van Gent C M. *J. Lipid Res*, **1960**, 1: 188 ~ 197
- 38 Haken J K. *J. Chromatogr*, **1969**, 43: 487 ~ 498
- 39 van den Heuvel W, Homing E C. *Biochim. Biophys Acta*, **1962**, 64: 41 ~ 52
- 40 Podlaha O, Toregard B. *J. Chromatogr*, **1989**, 482: 215 ~ 227
- 41 Bengard A, Blomberg L. *J. Chromatogr*, **1989**, 473: 37 ~ 49
- 42 Novak J, Ruzickova J. *J. Chromatogr*, **1974**, 91: 79 ~ 91
- 43 Berezkin V G, Korolev A A, Malyukova IV. *J. Microcolumn Sep*, **1997**, 9: 43 ~ 52
- 44 Castello G, D Amato G. *J. Chromatogr*, **1971**, 58: 127 ~ 136
- 45 Castello G, D Amato G. *J. Chromatogr*, **1986**, 354: 65 ~ 75
- 46 Eklund A, Jonsson J, Schuberth J. *J. Anal Toxicol*, **1983**, 7: 24 ~ 31
- 47 Bogusz M, Wysbeek J, Franke J P, de Zeeuw R A. *J. Anal Toxicol*, **1983**, 7: 188 ~ 197
- 48 Hall G L, Whitehead W E, Maurer C R, Shibamoto T. *J. High Resolut Chromatogr*, **1986**, 9: 266 ~ 277
- 49 Watts V W, Simonick T F. *J. Anal Toxicol*, **1987**, 11: 210 ~ 221
- 50 Manninen A, Kuitunen M L, Julin L. *J. Chromatogr*, **1987**, 394: 465 ~ 473
- 51 Aderjan R, Bogusz M. *J. Chromatogr*, **1988**, 454: 345 ~ 355
- 52 Rasance I, Ilkka O, Erkki V, Tapio A H. *J. Chromatogr A*, **1996**, 738: 233 ~ 239
- 53 Liu S, Yin C, Cai S, Li Z. *Chemonetrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2002**, 61: 3 ~ 15
- 54 Ferreira M ácia M C. *Chemosphere*, **2001**, 44: 125 ~ 146
- 55 de Lima Ribeiro F A, Ferreira Márcia M C. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **2003**, 663: 109 ~ 126
- 56 Vassilaos D L, Kong R C, Later D W, Lee M L. *J. Chromatogr*, **1982**, 252: 1 ~ 12
- 57 Yergey J A, Risby T H, Lestz S S. *Anal Chem.*, **1982**, 54: 354 ~ 365
- 58 Elizalde-Gonzalez M P, Hutfleiß M, Hedden K. *J. High Resolut Chromatogr*, **1996**, 19: 345 ~ 353
- 59 Luo Jian (罗 坚), Zhang Qiuhua (张秋花). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **1996**, 23 (6): 707 ~ 711
- 60 Rodin A A, Ismagilov N G, Zenkevich I G. in: *Proceedings of the 20th Symposium on Capillary Chromatography*. Riva del Garda, Italy, May **1998**: A3
- 61 Wegnan R C C, Hofstee A W H, Report EUR 10388, *Organic Micropollutants in Aquatic Environments* 1621-6, Commission of the European Communities, Brussels, **1986**
- 62 Chu S G, Miao X S, Xu X B. *J. Chromatogr A*, **1996**, 724: 392 ~ 397
- 63 Castello G, Testini G. *J. Chromatogr A*, **1997**, 787: 215 ~ 225
- 64 Wang Y H, Wong P K. *Chemosphere*, **2003**, 50: 499 ~ 505
- 65 Santiuste J M, Harangi J, Takács J M. *J. Chromatogr A*, **2003**, 1002: 155 ~ 168
- 66 J áos H. *J. Chromatogr A*, **2003**, 993: 187 ~ 195
- 67 Gramatica P, Navas N, Todeschini R. *Chemonetrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1998**, 40: 53 ~ 63
- 68 Baczek T, Kaliszan R. *J. Biochem. Biophys Methods*, **2001**, 49: 83 ~ 98
- 69 Baczek T, Kaliszan R. *J. Chromatogr A*, **2003**, 987: 29 ~ 37

- 70 Dimov N, Osman A. *Anal Chim. Acta*, **1996**, 323: 15 ~ 25
- 71 Du Y, Liang Y. *Computational Biology and Chemistry*, **2003**, 27: 339 ~ 353
- 72 Fragkaki A G, Koupparis M A, Georgakopoulos C G. *Anal Chim. Acta*, **2004**, 512: 165 ~ 171
- 73 Wang Y, Yao X, Zhang X, Zhang R S, Liu M C, Hu Z D, Fan B T. *Talanta*, **2002**, 57: 641 ~ 652
- 74 Liang X, Wang W, Wu W, Schramm K W, Henkelmann B, Kettrup A. *Chemosphere*, **2000**, 41: 923 ~ 929
- 75 Sutter J M, Peterson T M, Jurs P C. *Analytica Chimica Acta*, **1997**, 342: 113 ~ 122
- 76 Han Haihong (韩海洪). *Computers and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), **2003**, 20(5): 687 ~ 689
- 77 Jalali-Heravi M, Fatemi M H. *J. Chromatogr A*, **2001**, 915: 177 ~ 183
- 78 Zhang X Y, Qi J H, Zhang R S, Liu M C, Hu Z D, Xue H F, Fan B T. *Computers & Chemistry*, **2001**, 25: 125 ~ 133
- 79 Yan A X, Jiao G M, Hu Z D, Fan B T. *Computers & Chemistry*, **2000**, 24: 171 ~ 179
- 80 Biye R. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2003**, 66: 29 ~ 39
- 81 Wick Collin D, Siepmann J Ilja, Klotz Wendy L, Schure Mark R. *J. Chromatogr A*, **2002**, 954: 181 ~ 190
- 82 Krawczuk A, Voelkel A, Lulek J, Urbaniak R, Szywinska K. *J. Chromatogr A*, **2003**, 1018: 63 ~ 71
- 83 Du Y P, Liang Y Z, Yun D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2002**, 42: 1283 ~ 1299
- 84 Du Yiping (杜一平), Cui Hui (崔卉), Liang Yizeng (梁逸增). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2001**, 29(1): 15 ~ 18
- 85 Li Boyan (李博岩), Liang Yizeng (梁逸增), Hu Yun (胡芸), Xie Peishan (谢培山), Yu Ruqin (俞汝勤), Li Famei (李发美), Sun Yi (孙沂). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2004**, 32(3): 313 ~ 316

Review on Gas Chromatographic Retention Index

Zhao Chenxi^{1,2}, Liang Yizeng^{*1}, Hu Qiannan¹, Zhang Taiming¹

¹ (Research Center of Modernization of Traditional Chinese Herb Medicine, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

² (Department of Applied Chemistry and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003)

Abstract Kovats isothermal retention index is a useful tool of quality analysis for different analytical samples. The relationship between temperature-programmed gas chromatographic retention index I^T and isothermal Kovats retention index I was reviewed. Quantitative structure-retention relationships (QSRR) and the problems of I^T standardization and reproducibility were discussed in details. The alternative reference series to alkanes series proposed for the identification of various kinds of organic compounds-including polyaromatic compounds and polychlorobiphenyls, on polar columns or with specific detectors, were also described and appraised.

Keywords Kovats isothermal retention indices, temperature-programmed retention indices, quantitative structure-retention relationships, alternative reference series, review

(Received 17 February 2004; accepted 25 June 2004)