

# 中性含氧化合物（醇酮）吡啶衍生化法

## 1 原理

吡啶衍生化方法的原理是在二氯亚砜的催化下，醇类和酮类化合物的含氧官能团会被取代为吡啶基团（对于酮类化合物会额外增加一个氯化氢分子）并转化为烷基吡啶季铵盐，从而提高在质谱中的响应。

## 2 试剂与材料

试剂：吡啶或氘代吡啶，二氯亚砜-二氯甲烷体积比 1:1 溶液，二氯甲烷，超纯水。

材料：小转子，色谱瓶及盖子，取样针（建议用脏的那个），玻璃滴管，防毒面具和手套。

## 3 操作方法

全程建议佩戴防毒面具和手套。

3.1 衍生化反应：准备吡啶或氘代吡啶，二氯甲烷，二氯亚砜溶液 50 v%，小转子，色谱瓶和盖子，2 个玻璃滴管 A 和 B。

需要做衍生化的样品称量约 1~20 mg，装在色谱瓶中，使用用玻璃滴管 A 加 20 滴二氯甲烷溶解，加入小转子，然后用玻璃滴管 B 向其中加入吡啶或氘代吡啶 5 滴，最后用玻璃滴管 A 加入二氯亚砜溶液 10 滴，此时应该观察到冒白烟，然后立即盖上盖子，封好，磁力搅拌反应 2 h。加完所有试剂后体积约为 0.2~0.5 ml。

3.2 产物萃取分离：准备超纯水，二氯甲烷，2 个玻璃滴管 C 和 D。

每个反应后的瓶子，用玻璃滴管 C 向其中非常非常慢地加入 0.5~1 滴（或者 10  $\mu$ L）超纯水，并立即盖上盖子（操作过于剧烈会喷出来），磁力搅拌数秒后，用自来水冲洗或浸泡降温然后擦干净，打开补充几滴超纯水，用铁质取样针吸出转子，然后继续补充水至 0.5 ml 刻度，然后加入二氯甲烷至 1 ml 刻度，盖好盖子，在离心机使用 2000~3000 转离心 5 至 15 min，最后打开盖子，用玻璃滴管 D 吸取下层有机相转移到新的色谱瓶中，尽可能不要吸出水相。

## 4 产物分析方法

第二步中吸出的有机相溶解至 1 ml 后，即可作为高分辨质谱分析的母液

(1000 ~ 20000 ppm), 再稀释至 100 ~ 200 ppm 即可, 做 ESI(+)分析。

在 ESI(+)中, 醇类化合物以 D5N1 类化合物出现, 酮类化合物以 D5N1C11 类化合物出现。另外在前端还有少量芳烃类化合物出现加氢峰, 溶液体系酸性较强。

## 5 安全风险点及防护措施

### 5.1 安全风险点

衍生化试剂吡啶具有生殖毒性, 需全程注意吡啶的取用、挥发和飞溅。

### 5.2 防护措施

1) 所有实验操作需要佩戴好防毒面具, 佩戴防护眼镜和丁腈手套、将通风橱玻璃面板拉下、将通风橱通风调节至最大档位。

2) 在取用吡啶试剂时, 使用玻璃滴管吸取吡啶, 严格按照二氯甲烷、吡啶、二氯亚砜的顺序添加。

3) 反应结束猝灭二氯亚砜时, 二氯亚砜会被猝灭为二氧化硫, 并且反应溶液中存在吡啶。在添加猝灭水时推荐第一次加入 10  $\mu$ L 超纯水, 盖上盖子摇晃, 然后缓慢打开盖子, 然后继续添加 10  $\mu$ L 水, 直至不再放热和有气泡产生。然后滴加过量超纯水。

4) 添加完吡啶后和萃取完成后, 使用甲苯溶液反复清洗滴管, 然后使用清水清洗, 最后将洗净的滴管放入待烧区, 或者直接报废。清洗用的甲苯溶液立即倒入废液桶。清洗过程中严禁甩滴管导致其中的液体飞溅。

5) 使用离心机时, 注意配平, 使用相同数目的样品瓶放置于对侧, 数目不足时使用加入少量水的样品瓶替换。离心机转速不能超过 4000 rpm。离心管使用绿色三眼离心管, 底部垫卫生纸团缓冲。

6) 包含吡啶的样品瓶洒在桌面上时, 使用卫生纸擦干净, 然后连同卫生纸防止在通风橱内, 拉下通风橱玻璃板, 机械通风 5~10 min, 用铝箔包裹污染的卫生纸, 丢弃在沾染物垃圾箱内。