

## 多氯二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 半定量标准的制备

邱月明 俞惟乐\*

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000)

### 摘 要

以热聚法合成, 柱色谱纯化, 配制了几种PCDDs的半定量标准, 并对其进行了评价。

**关键词:** PCDDs, 标准物制备, 微量合成

多氯二苯并-对-二噁英 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, 简称PCDDs) 作为一类剧毒污染物已经引起普遍认识<sup>(1,2)</sup>。当研究污染物的来源、环境行为以及对人体的危害, 研究与之相适应的分析方法时, 均需要标准物质。但是标准物质不易获得而且价格昂贵, 因此, 必须寻找一种实验室规模的标准物质安全制备方法。

Gray<sup>(3)</sup>等人运用邻苯二酚的氯代物与氯代苯 (或氯代硝基苯) 反应制备了多种PCDDs。Apsimon<sup>(4)</sup>用相似方法合成了2, 3, 7, 8位氯取代的PCDDs, 并介绍了反应中构型的变化。Buser<sup>(5)</sup>等人用相近方法合成了多种PCDDs。这些方法的共同特点是制备量大、产率高、重复性好, 但大剂量制备需大剂量的试剂, 同时产生大量废渣, 对安全防护措施要求严格, 普通实验室无法采用。

也有人<sup>(6)</sup>以封管加热的办法制取PCDDs, 虽然可以制得几乎所有PCDDs, 安全也好控制, 但纯度不够, 剂量只有 $\mu\text{g}$ 级, 不能作为标准制备方法。

Lamparski等人报道的从氯酚热聚合成PCDDs的方法<sup>(7)</sup>, 可以制备近100mg的样品, 而且安全易于控制, 没有废渣。此法所得产品多被用作定性参比物。

在开展PCDDs研究的过程中, 我们尝试了以热聚成环法从氯代苯酚微量合成PCDDs, 以色谱法提纯, 并配制了几个PCDDs半定量标准, 经评价证明用该方法制备的半定量标准可以采用。

## 实 验 部 分

### 1. 试剂

盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、无水硫酸钠均为分析纯; 甲醇、二氯甲烷、正己烷、甲苯均为分析纯重蒸; 2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、邻氯苯酚、五氯苯酚钠、六氯苯均为分析纯; 2,3-DCDD, 2,3,7,8-TCDD (北京防化研究院提供); 硅胶 (60—80目), 氧化铝 (120—160目, 碱性) 均为分析纯。

## 2. PCDDs的合成

顺序向25ml分液漏斗中加入8ml正己烷, 2.3mL 0.76mol/l KOH, 32.7mg 2,4,6-三氯苯酚, 旋动漏斗, 使水相被有机相充分萃取。

在50ml容量瓶中加入4g经处理过的硅胶(硅胶以盐酸浸泡8h以上, 再以去离子水洗至中性; 以适量甲醇、二氯甲烷洗涤, 于180℃恒温加热2h; 冷却后密封备用)。将上述漏斗中的水相滴入硅胶中, 边加边振荡均匀, 此称硅胶(I)。

在另一容量瓶中加入3g硅胶, 滴入1.5mL 12mol/l的KOH, 边加边振荡均匀, 此称硅胶(II)。

将硅胶(II)移入内径为1cm的反应管中, 反应管出口端装填一段与处理硅胶相同的处理过的玻璃棉及3g硅胶, 通入高纯氮, 在管式电炉上加热至180℃, 保持2h。冷却后将硅胶(I)移入, 塞一段玻璃棉, 通氮气于120℃加热去水, 升温至280℃保持1h。冷却后竖直反应管, 以80ml二氯甲烷分三次淋洗, 于K-D浓缩器中吹氮气浓缩至干。加入20mL 1mol/l NaOH, 温热, 以45ml二氯甲烷分三次萃取。合并有机相, 通氮气吹干, 得白色固体, 经进一步分析为1,3,7,9-及1,3,6,8-TCDD混合物。

其余PCDDs合成方法与此类似, 反应条件及所需原料列于表1。

表1 PCDDs的反应物、反应条件及保留顺序

Table 1 Reactants, reacting conditions and reaction orders of PCDDs

PCDDs	反应物氯代苯酚	反应温度(℃)	产率(%)	RRt <sub>1</sub> <sup>a)</sup>	RRt <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	T <sub>r</sub> (℃) <sup>b)</sup>	I <sup>c)</sup>
2,3-	2-+2,4,5-	200	20	0.385		T <sub>r</sub> (℃)**	
1,2,3,4-	2-+2,3,4,5,6-	280	35	0.976		221	
				(2244) <sup>d)</sup>	2244 <sup>a)</sup>		
2,3,7,8-	2,4,5-	280	40	1.000	1.000	222	2307*
1,3,6,8-	2,4,6-	280	20	0.828	0.956	215	
1,3,7,9-	2,4,6-	280	4	0.851	0.962	216	
1,2,4,7-	2,4-+2,3,4,6-	260	2.5	0.907		218	
1,2,4,8-	2,4-+2,3,4,6-	260	2.5	0.907		218	
1,2,3,7-	2,4-+2,3,4,6-	260	2.5	0.986		221	
1,2,3,8-	2,4-+2,3,4,6-	260	2.5	0.986		221	
1,2,3,4,7-	2,4-+2,3,4,5,6-	300	10	1.361			
1,2,3,4,6,7,8-	2,3,4,6-+2,3,4,5,6-	300	18	2.109	1.475		
1,2,3,4,6,7,9-	2,3,4,6-+2,3,4,5,6-	300	18	2.202			2971**
OCDD	2,3,4,5,6-	300	20	2.319			3150**

a) RRt<sub>1</sub>为测定值, 柱子: DB-5, 长30m, 内径0.30mm, 载气: N<sub>2</sub>, 柱温: 180℃→270℃, 1.5℃/min, T<sub>m</sub>=1.803min; RRt<sub>2</sub>为文献[10]的值换算而得, 柱子: SE-54, 长20m, 内径0.3mm

b) 为保留温度, 系参考文献[11]的值

c) I为OV-1上测得Kovats指数<sup>[12]</sup> \* 220℃, \*\* 330℃

d) 为DB-5柱上220℃保留指数与文献值[13]对照

## 3. PCDDs的提纯

以5g碱性氧化铝(200℃老化5h)装入内径0.8mm的柱子。将PCDDs以甲苯溶解吸附于少量硅胶上, 将溶剂自然挥发干, 将硅胶置于氧化铝柱头, 以30ml己烷/甲苯(V/V, 99:1)洗脱, 弃去洗脱液, 以50ml己烷/甲苯(V/V, 1:1)溶液淋洗并收集, 以

ECD检测其纯度。

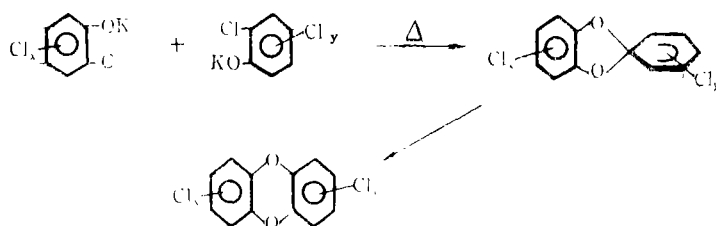
#### 4. 标样的配制

将步骤 3 中的馏分以氮气吹干。以差减法称重后, 将样品置于经校准容量的 50ml 容量瓶中, 先以少许甲苯将样品溶解, 加己烷至接近刻度, 充分摇匀, 放置, 加己烷定容。再次摇匀后, 以安瓿瓶分装封好待用。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 反应选择性及产率影响因素

在本实验条件下, 生成 PCDDs 的反应如下<sup>[7]</sup>: 以该途径生成 PCDDs 的氯酚均必



须含有邻位氯原子。因此, 反应条件、产率及产物中 PCDDs 个数首先与参加反应的氯酚种数及每个氯酚上取代氯的位置有关。如 2,4,5-三氯苯酚反应主要能生成 2,3,7,8-TCDD, 而 2,4-二氯苯酚与 2,3,4,6-四氯苯酚反应则有四个主要产物 (表 1)。显然, 反应物中其它氯酚的存在将严重影响反应产率及选择性。文献报道<sup>[8]</sup>, 经 440°C 加热 2,3,4-及 3,4,5-三氯苯酚混合物, 产物中检出几十种 PCDDs。而 Nestricks 与 Lamparski 等证明, 当有金属氯化物存在时, 某些芳烃及其卤代衍生物可能被催化形成 PCDDs 等<sup>[9]</sup>。经离子阱检测器 (ITD, Finnigan 公司) 选择离子监测, 发现当系统中有金属离子存在时, 产率极低或得不到目的产物。

### 2. 定性及提纯结果

提纯后的 2,3-DCDD, 2,3,7,8-TCDD 经 MS, IR, UV 测定, 谱图数据与标准谱图符合。且 2,3-DCDD 及 2,3,7,8-TCDD 的双柱保留时间与标样的相应数值相符, 1,2,3,4-TCDD 的保留指数与文献数值一致, 故可以对以上三个组分进行定性。三个样品分别以 GC/ITD 测定, 其色谱峰均为单一峰。以 GC/ECD 测定其杂质峰面积均小于组分峰面积的 0.1%, 可以断定以上三个组分纯度符合要求。

按 Lamparski 等人的描述, 2,4,6-三氯苯酚的主要产物为 1,3,6,8- 及 1,3,7,9-TCDD。经对本实验产物进行提纯后, 进行 GC/MS 测定, 得两个色谱峰, 两峰谱图相似, 确定为 TCDDs。经在极性不同的色谱柱上分离, 并以 1,2,3,4- 或 2,3,7,8-TCDD 为内标, 所得相对保留时间顺序与文献相符<sup>[10,11]</sup>。故也能确定二组分为 1,3,6,8- 及 1,3,7,9-TCDD。以 GC/ECD 测得二组分总含量大于 99%。

1,2,4,7-, 1,2,4,8-, 1,2,3,7-, 1,2,3,8-TCDD 是以 2,4-二氯苯酚与 2,3,4,6-四氯苯酚反应的产物。虽然分离不好, 但是可以从 GC/MS 对 TCDDs 的确认及保留顺

序对其进行定性。以GC/ECD测定有少量高沸点杂质,进一步以选择离子检测判定为HexaCDD(六氯代)。且能看出TCDD有四个峰,以少量己烷洗涤固体样,剩余物测得ECD谱图主峰面积大于98%。

1,2,3,4,7-,1,2,3,4,6,7,8-,1,2,3,4,6,7,9-及OCDD的定性可以由GC/MS结果及保留值与文献值对照得出。各纯化后的固样以己烷洗涤后,以ECD测得各峰面积也均大于98%。

有关PCDDs净化前后的GC/ECD图见图1。

### 3. 组分含量及均匀性

经测定为单一组分的固体,由称得重量换算成组分含量。生成物为二个同分异构体的产品如1,3,6,8-与1,3,7,9-TCDD,假定其ECD响应因子相等,按峰面积百分数算含量。从图1可知,1,2,4,7-,1,2,4,8-,1,2,3,7-及1,2,3,8-TCDD四个组分只能分离为二个峰,按重量计算其总含量。各组分分配得浓度列于表2。

将分装好的样品十支各进样三次,以外标法测得各组分含量及面积变化误差列于表2。从中可见,样品的均匀性良好。

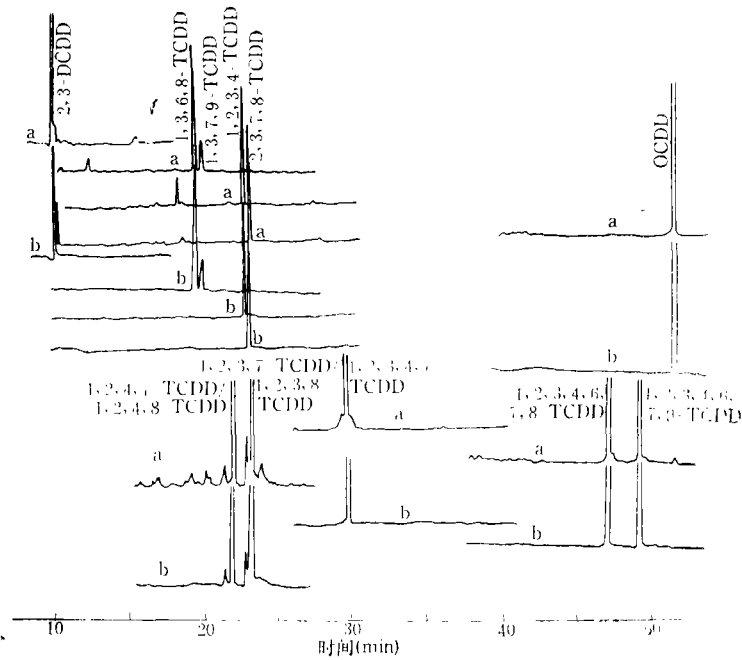


图1 合成样品的GC/ECD图

色谱柱: DB-5, 30m×0.3mm (J&W); 柱温: 180°C → 270°C  
a. 纯化前; b. 纯化后

Fig.1 Chromatograms of GC/ECD for synthetic samples

表 2 PCDDs 的浓度及均匀性  
Table 2 Concentration and homogeneity of PCDDs

PCDDs	配制浓度( $\mu\text{g/ml}$ )	测定浓度( $\mu\text{g/ml}$ ) <sup>1)</sup>	$S_a$ <sup>2)</sup>
2,3-	9.62	9.54	2.30
1,2,3,4-	28.26	28.00	3.22
2,3,7,8-	25.30	25.26	2.28
1,3,6,8-	10.4	10.7	2.44
1,3,7,9-	2.82	2.86	3.50
1,2,4,7-	26.4	27.0	4.0
1,2,4,8-	26.4	27.0	4.0
1,2,3,7-	26.4	27.0	4.0
1,2,3,8-	26.4	27.0	4.0
1,2,3,4,7-	3.10	3.18	3.2
1,2,3,4,6,7,8-	8.22	8.20	2.42
1,2,3,4,6,7,9-	5.42	5.36	1.98
OCDD	7.02	6.95	2.12

1) 以外标法测定, 2)  $S_a$  为相对标准偏差

附录: PCDDs 紫外最大吸收波长及质谱丰度

PCDDs	$UV_{\max}(\text{CHCl}_3)$	MS峰(强度)
2,3-	298	252(100), 254(60), 136(20), 180(15)
1,2,3,4-	315	322(100), 320(80), 257(20), 194(18)
2,3,7,8-	306	322(100), 320(78), 324(50), 257(24), 161(10)
1,3,6,8-	305	322(100), 320(80), 324(60), 257(25)
1,3,7,9-		322(100), 320(100), 324(50), 259(25), 257(15)
1,2,4,7- 1,2,4,8- 1,2,3,7- 1,2,3,8-	312	322(100), 320(100), 324(60), 257(20)
1,2,3,4,7-		322(100), 320(80), 324(40), 257(20)
1,2,3,4,6,7,8- 1,2,3,4,6,7,9-		424(100), 426(70), 428(50), 422(40)
		361(22), 363(20), 359(12), 365(10)
OCDD		460(100), 458(90), 462(80), 456(25), 142(25), 395(20), 332(18)

## 参 考 文 献

- [1] Karasek F W, Onuska F I, 1982. Trace Analysis of the Dioxins. *Anal. Chem.*, 54: 309A
- [2] 包志成, 徐晓白, 1989. 三氯苯生产残渣中PCDDs和PCDFs的分析. *环境化学*, 8(4):6
- [3] Gray A P, Ceba S P, Solomon I J et al., 1975. Synthesis of Specific Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins. *J. Org. Chem.*, 41(14):2435
- [4] Apsimon J W, Collies T L, Venayak N D, 1985. Synthesis of Polychlorodibenzo-*p*-dioxins as Analysis and Toxicological Standards. *Chemosphere*, 14(6/7):881
- [5] Buser H R, Rappe C, 1978. Identification of Substitution Patterns in Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs) by Mass Spectrometry. *Chemosphere*, 2:198
- [6] Buser H R, 1975. Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Separation and Identification of Isomers by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr.*, 114(1):95
- [7] Lamparski L L, Nestruck T J, Stehl R M, 1979. Determination of Parts-per-trillion Concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in Fish. *Anal. Chem.*, 51:1453
- [8] Zoller W, Ballshmiter K, 1987. Formation of Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Chlorophenols and Chlorophenates at Various Temperature-Identification of Trichlorodibenzodioxins. *Chemosphere*, 15:2129
- [9] Nestruck T J, Lamparski L L, 1987. Thermolytic Surface Reaction of Benzene and Iron (III) Chloride to form Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans *Chemosphere*, 16:777
- [10] Humppi H, Heinola K, 1985. Synthesis and Gas Chromatographic-Mass Spectroscopic Determination of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Related Compounds in the Technical Chlorophenol Formulation Ky-5. *J. Chromatogr.*, 331:401
- [11] Buser H R, Rappe C, 1980. High-Resolution Gas Chromatography of the 22 Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin Isomers. *Anal. Chem.*, 52:2257
- [12] Schomburg G, Husmann H, Hubinger E, 1985. Multidimensional Separation of Isomeric Species of Chlorinated Hydrocarbons such as PCDD and PCDF. *J. HRC & CC*, 8(8): 395
- [13] Schomburg G, Husmann H, Hubinger E, 1985. Multidimensional Separation of Isomeric Species of Chlorinated Hydrocarbons Such as PCB, PCDD, and PCDF. *HRC & CC*, 8(8): 395

1991年6月10日收到.

## SEMI-QUANTITATIVE STANDARDS OF POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXINS

Qiu Yueming Yu Weile

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academy Sinica, Lanzhou, 730000)

### ABSTRACT

Several semi-quantitative standards of PCDDs were synthesized by pyrolysis and chromatographic purification, and evaluated by experiments.

**Keywords:** PCDDs, standard preparation, microsynthesis.