

经验交流

苯并(c)吡啶的制备与分析*

赵振华 雷世寰 王宝清 黄文国

王 明 耀

(北京市环境保护科学研究所)

(中国医学科学院肿瘤研究所)

实 验 部 分

一、苯并(c)吡啶的制备与纯化

制备: 取4克煤焦油于烧杯中, 用 120 毫升氯仿充分混溶, 移入 250 毫升分液漏斗中, 用 70 毫升 20% 硫酸分 4—5 次提取, 提取液移入 1 升的分液漏斗中, 用乙醚洗 2—3 次, 然后将水相移至烧杯中用 NaOH 溶液调节 pH 至 10, 再用氯仿提取 4—5 次, 每次加入氯仿的量为总体积的 1/4, 合并氯仿萃取液, 用蒸馏水洗 1—2 次。洗后用减压旋转蒸发器浓缩至 10 毫升, 移入磨口三角瓶中备用。

用氧化铝和蒸馏水(1:1v/v)制板(20×20 厘米, 厚 0.1—0.3 厘米), 活化备用。用上述浓缩萃取液以实践点样法点样, 每块板点 2 毫升左右, 以正戊烷:乙醚(19:1v/v)作展开剂层析, 紫外灯下标出荧光带, 苯并(c)吡啶的 R_f 值为 0.53, 呈蓝紫色的荧光, 刮下此荧光带, 用氯仿提洗至无紫色荧光, 提取液浓缩蒸干后称重, 约得 10 毫克左右苯并(c)吡啶。

纯化: 所得之苯并(c)吡啶用 5 毫升石油醚溶之, 上硅胶柱(100 克层析硅胶, 100 目, 用甲醇洗后 150℃ 活化 16 小时), 先用苯/石油醚(1/1)洗脱, 再用 500 毫升苯洗脱, 收集后者洗脱液, 减压浓缩至干, 恒重后即得苯并(c)吡啶之纯品。

二、采样

用 CyQ-06 型大容量飘尘采样器, 流量为每小时 60 立方米, 飘尘收集在超细玻璃纤

维滤膜(有效面积为 25×20 厘米²)上。采样点及样品代号如下:

SO1: 在某焦化厂 4 号焦炉作业区采 10 张滤膜, 累计采样时间 13.5 小时。

SO2: 在环保所二楼平台采 8 张滤膜, 累计采样时间 42.5 小时。

SO3: 在约 40 平方米的密闭房间内由吸烟者连续吸烟, 在 6 小时内共吸 159 支上海产大前门牌香烟, 采得 3 张滤膜, 累计采样时间 4 小时 20 分。

SO4: 对照样品, 在北京植物园(西山)抗污染树林内采 2 张滤膜, 累计采样时间 14 小时。

三、样品分析流程(见下页)

四、分析方法

薄层——荧光法同文献[3], 高压液相色谱条件如下:

仪器 Pye Unicam LC 20 型

检测器 LC3 型紫外检测器

用 250 毫微米和 274 毫微米两个波长分别测定验证。

色谱柱 ODS (粒度为 5 微米)柱, 柱长 250 厘米, 内径 0.26 厘米。

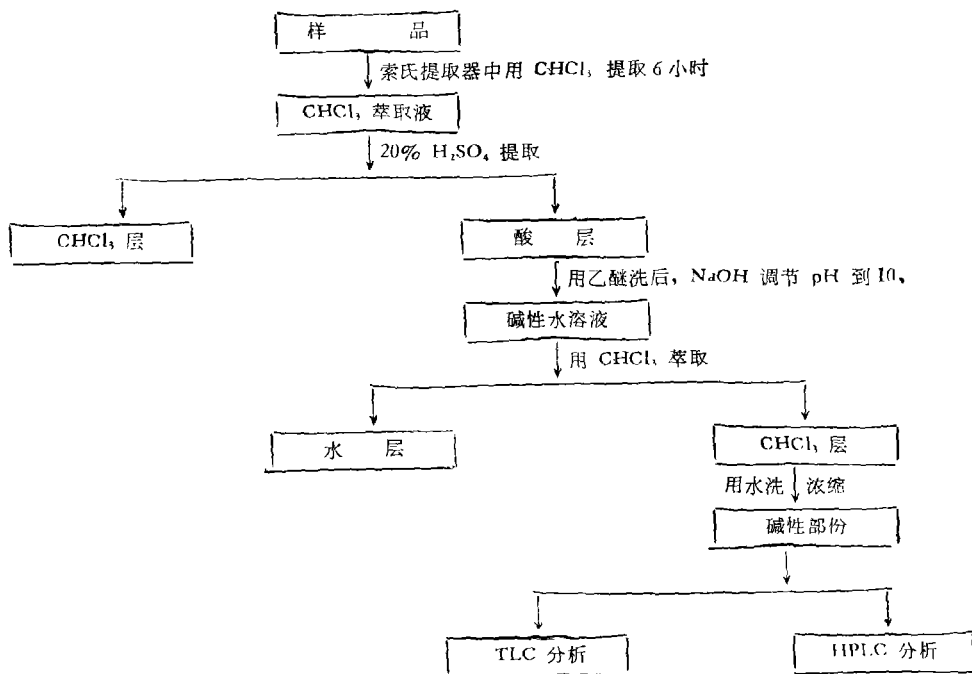
柱温 室温 (23℃)

流动相 甲醇: 水 (80:20 v/v)

压力 35 巴

流速 0.29 毫升/分

* 本工作蒙西德王道本博士指导, 在此致谢。



范围 0.04

记录仪 10毫伏,纸速 120 秒/厘米.

用样品的碱性浓缩液进样(10 微升),与标准样保留时间相同的峰再用内标法加以确认.由不同浓度标准样的峰高绘制标准曲线,再根据样品的测定结果,计算样品中的苯并(c)吡啶.

结 果 与 讨 论

一、苯并(c)吡啶的鉴定

1. 色谱-质谱法 所提纯之苯并(c)吡啶在高压液相色谱图(条件同分析方法)和气相色谱(Dexsil300/Chromosorb W HP 填充柱,氢焰离子化检测器)上均表现为一个色谱峰,说明其纯度是令人满意的.再用 GC-MS 加以确证,实验用 LKB2091 GC-MS,固定液用 BPhBT: BBoBT(4:1) 混合高温液晶*,担体用 Chromosorb W HP,玻璃柱长与内径为 2 米×2 毫米,载气(氦气)流速为 30 毫升/分.柱温为 290℃,恒温 20 分,再调至 280℃进样,分离器温度是 290℃,离子源温度

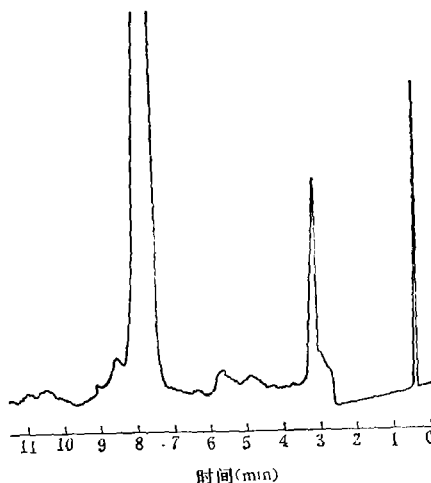


图 1 样品的总离子流色谱图.

为 290℃,电离电压 70 电子伏,将纯化样品 1—4 微升注入 GC-MS,对总离子流色谱峰(图 1)进行质谱扫描,得到的分子峰为 229,文献中未见到苯并(c)吡啶的标准质谱图,

* BPhBT 代表 N, N'-双[对苯基苄叉] α, α' -双对甲苯胺; BBoBT 代表 N, N'-双[对苯氧基苄叉] α, α' -双对甲苯胺. 为中国科学院山西煤炭化学研究所制备提供.

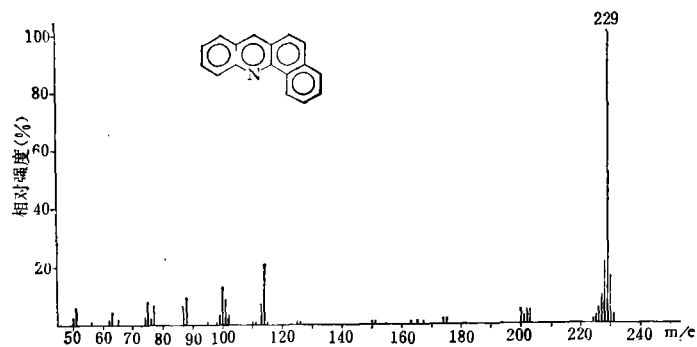


图 2 苯并(c)吡啶的质谱图

我们所得到的质谱图与苯并(c)吡啶的异构体——苯并(a)吡啶的质谱图^[4]相同, 结果见图 2。

2. 荧光鉴定法 一个物质稀溶液的吸收光谱和荧光激发光谱完全一致, 是说明该物质无杂质(或杂质甚少), 无互变异构作用和分子缔合的一个指标^[6], 我们用该法对所制备的苯并(c)吡啶进行吸收光谱、荧光激发光谱和发射光谱的测定来加以鉴别。测定激发光谱时, 发射波长选用 385 毫微米, 发射光狭缝 6 毫微米, 激发光狭缝 3 毫微米, 做校

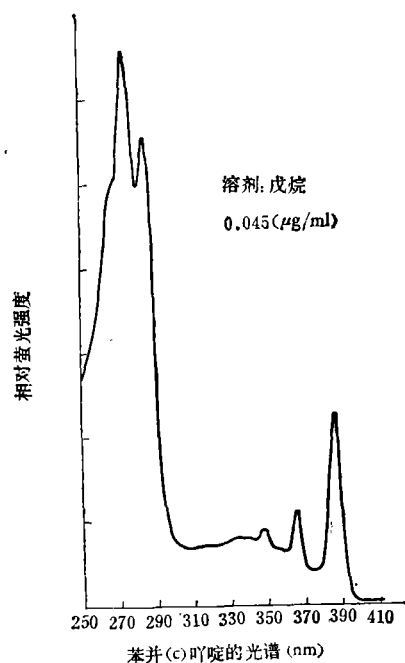


图 4 苯并(c)吡啶的激发光谱

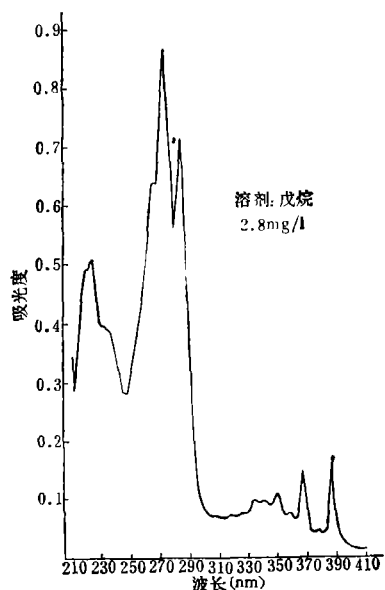


图 3 苯并(c)吡啶的吸收光谱

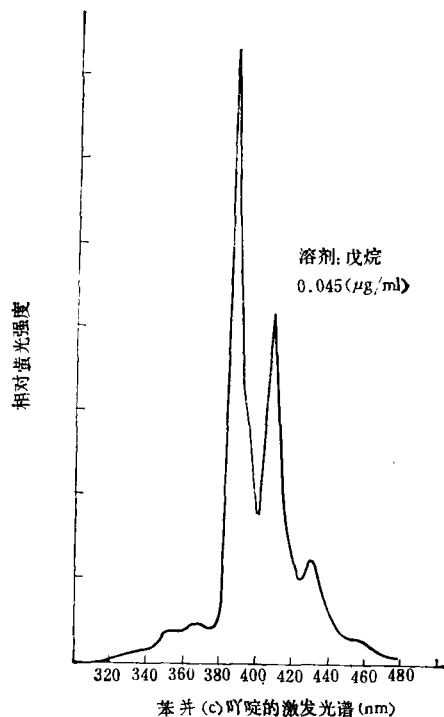


图 5 苯并(c)吡啶的发射光谱

正激发光谱的扫描;测定发射光谱时,激发波长选用 285 毫微米,激发光狭缝 10 毫微米,发射光狭缝 2 毫微米,做校正发射光谱扫描.结果如图 3、4、5 所示.

这三种图谱均与文献(5)报告相同,其吸收光谱与激发光谱完全一致,说明我们的制备物是苯并(c)吡啶的一个较纯的样品.

二、对实际样品的测定结果

对 SO1、SO2、SO3 和 SO4 号样品的含氮多环芳烃用薄层法^[3]进行了分离,这四种样品的薄层图谱很不一样,SO1 号层析点最多,

SO3 号层析点的 R_f 值均小于 0.25, 荧光强度都很高, SO4 号仅有微弱的荧光层析点,其 R_f 值都在 0.20 以下. SO2 号与 SO1 号的图谱类似,但层析点较少,强度亦较弱,用与苯并(c)

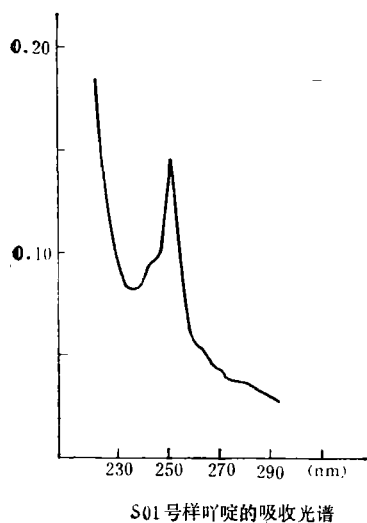
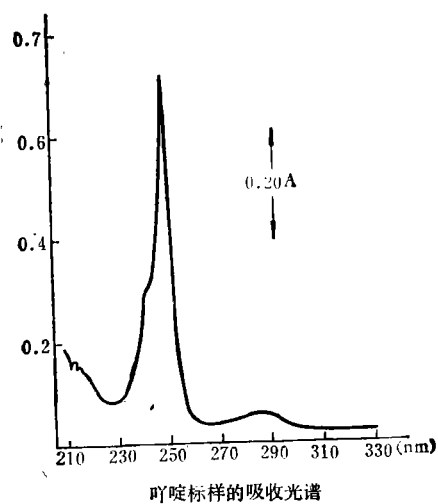


图 6 标样和 SO1 号样吡啶的吸收光谱

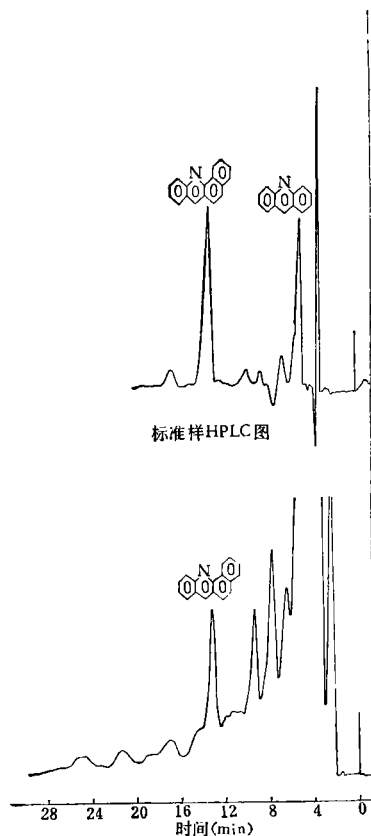


图 7 标样和 SO1 号样的高压液相色谱图

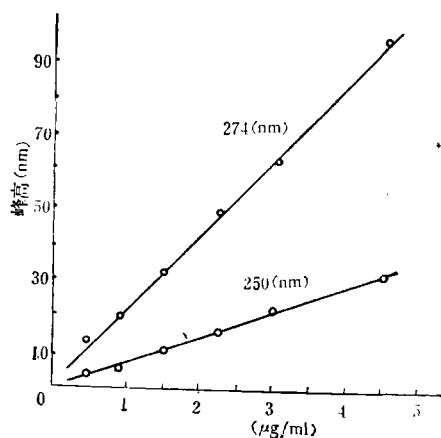


图 8 苯并(c)吡啶的 HPLC 标准曲线

吡啶和吡啶标样相同的层析点的吸收光谱和荧光光谱证明: SO1 号中确有苯并(c)吡啶和吡啶存在, 它们的吸收光谱和荧光光谱与标准样的完全相同, 图 6 给出 SO1 号吡啶的吸收光谱。

薄层-荧光法测定苯并(c)吡啶, 操作比较复杂, 我们用高压液相色谱-紫外检测器法测定苯并(c)吡啶, 方法比较灵敏、简便。根据吸收光谱的特征, 我们选用 274 和 250 毫微米作为检测器的测定波长, 前者对苯并(c)吡啶敏感, 后者对吡啶敏感。用这两种条件证明, SO3, SO4 号样品中未检出有苯并(c)吡啶, SO1 号和 SO2 号样品中根据保留时间和内标法都证明有苯并(c)吡啶和吡啶存在。图 7 为标样和 SO1 号样的高压液相色谱图, 所用紫外检测器的波长为 274 毫微米。图 8 为苯并(c)吡啶标样的高压液相色谱的标准曲线图。

根据样品的测定结果, 由标准曲线计算出每百立方米中的含量。用两种不同波长的检测器测得的结果相近, 数据列于下表中。

从薄层色谱和高压液相色谱图中都可以

表 1 不同波长检测结果比较

HPLC UV 检测器 波长 (nm)	苯并(c)吡啶 ($\mu\text{g}/100\text{m}^3$)			
	SO1	SO2	SO3	SO4
274	12.6	0.1	未检出	未检出
250	12.7	—	未检出	未检出

看出这四种样品的成份和含量很不相同, 特别是大气飘尘和吸烟烟雾环境中的碱性组分, 其色谱行为差别很大。除苯并(c)吡啶和吡啶外, 其它组份的鉴定有待进一步工作。

参 考 文 献

- [1] Areos, J. C. et al., *Chemical Induction of Cancer*, Vol. 1, p. 103, IIA. Academic Press, New York, 1974.
- [2] Sawicki, E. et al., *Int. J. Air Water Pollut.* **9**, 515 (1965).
- [3] Wang, T. P. et al., *Mikrochimica Acta* (Wien) **II**, 55 (1976).
- [4] Cantreels, W. et al., *Atmos. Environ.*, **10**, 447 (1976).
- [5] Sawicki, E. et al., *Anal. Chim. Acta*, **31**, 359 (1976).
- [6] Porro, T. J. et al., *J. AOAC*, **56**, 607 (1973).

用环炉技术测定城市污水中的总铅量

许惠敏

(上海工业大学冶金系)

肖瑞英 邱素英

(上海市城建局排水管理处)

测定城市污水中的铅, 常用的有原子吸收分光光度法和分光光度法。前者需用特殊仪器, 后者实验条件较难掌握。鉴于环炉法设备简单, 容易加工制造, 方法本身的外来污染较少。鉴于目前原子吸收分光光度仪尚未普

及, 研究用环炉法代替原子吸收法去测定污水中的痕量铅有一定的意义。城市污水的主要组分为澄清的水质, 悬浮固体及溶解性气体。我们所研究的是上述污水中总铅量的测定。