

高效液相色谱法测定四溴双酚 A-双(2,3-二溴)丙醚

田玉平, 李懿睿, 吴建军, 郭卫荣, 王东辉

(上海市计量测试技术研究院理化分析室, 上海 201023)

摘 要:采用高效液相色谱法测定塑料产品中的溴系阻燃剂:四溴双酚 A-双(2,3-二溴)丙醚(TBBPA-bis)。样品经索氏提取后,经 C_{18} 色谱柱分离,乙腈和水以 95 : 5 (v/v) 的比例混合作为淋洗液,220 nm 波长检测。该方法的线性范围为 0.1 ~ 10.0 ng/ μ L ($r=0.9998$);检出限为 0.04 ng/ μ L;加标回收率为 83.7%,相对标准偏差为 3.8% ($n=6$)。该方法能准确、简便、灵敏的检测塑料产品中的溴系阻燃剂四溴双酚 A-双(2,3-二溴)丙醚(TBBPA-bis),满足欧盟指令关于溴系阻燃剂的检测限量要求。

关键词:高效液相色谱法;溴系阻燃剂;四溴双酚 A-双(2,3-二溴)丙醚

中图分类号:O 657.7 **文献标识码:**A

文章编号:0367-6358(2008)05-264-03

Determination of TBBPA-bis in Plastic Products by PLC-DAD

TIAN Yurping, LI Yirui, WU Jianjun, GUO Weirong, WANG Donghui

(Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China)

Abstract: Tetrabromobisphenol-A-2,3-dibromopropylether (TBBPA-bis) is one of the common brominated flame-retardant. A HPLC method for the detection of TBBPA-bis was established and reported in this paper. After extraction, the components were separated on a C_{18} column, eluted with a mobile phase of acetonitrile/water (95 : 5, v/v), and detected at 220 nm using a DAD detector. Linearity of the calibration curve was in the range of 0.1 ~ 10.0 ng/ μ L ($r=0.9998$). The detection limit was 0.04 ng/ μ L. The recovery was 83.7%, and the RSD was 3.8% ($n=6$). The method meets the requirements of the European Directive, and has been applied to real sample analysis.

Key words: HPLC; brominated flame-retardants; TBBPA-bis

欧共体在 2002 年公布了《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》^[1],限制所有在欧盟市场出售的电子电气设备限制使用多溴联苯醚(PBDEs)和多溴联苯(PBBs)两种溴系阻燃剂,各大电子电器厂商纷纷使用其同系产品四溴双酚 A-双(2,3-二溴)丙醚,2007 年 7 月以来欧盟实施新的 REACH 指令,该指令对进入欧盟市场的所有化学品均有限制作用。

四溴双酚 A-双(2,3-二溴)丙醚作为阻燃剂被

直接添加到塑料产品的单体中^[2],故该物质容易从塑料产品中游离出来,进入环境,给人体健康带来危害,长期接触该种阻燃剂会妨碍大脑和骨骼发育,危害内分泌系统等^[3]。

TBBPA-bis 结构式见图 1。

该物质为白色结晶,相对分子质量为 944,分解温度为 280 ,有轻微的气味,微溶于水,溶于乙腈、二氯甲烷、醇等有机溶剂^[4]。

收稿日期:2007-11-03;修回日期:2008-04-22

基金项目:上海市科学技术委员会资助(061422008)

作者简介:田玉平(1979~),女,江苏泰兴人,硕士,主要研究色-质谱联用分析技术。Tel:38839800 ×35106, E-mail: tianyp @sint.

com.cn。

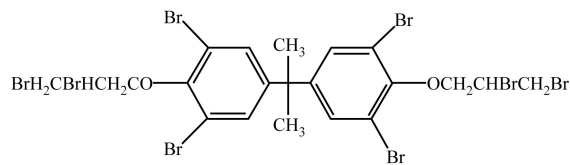


图 1 TBBPA-bis 的结构式

溴系阻燃剂的检测方法目前大多为气相色谱-质谱联用法^[5,6]。本文采用高效液相色谱法测定塑料产品中的 TBBPA-bis,方法简便、准确,能够满足欧盟相关指令的限量要求。

1 实验部分

1.1 主要试剂、仪器

试剂:标准品(Aldrich);乙腈(色谱纯);其余所用试剂为市售分析纯。

仪器:冷冻粉碎机(Spex Sample Prep 6850 Freezer Mill);旋转蒸发装置(Buchi R-215);氮吹仪(Organomation Associates,Jac N-EVAP24)(索式提取装置(自制);高效液相色谱仪(Agilent1100)

1.2 液相色谱分析条件

色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C18(2.1 mm × 150 mm ×5 μm);柱温为 30 ;流动相为乙腈和水以 95 5(v/v)的比例混合;流速为 0.2 mL/min;进样体积 10 μL;检测波长 220 nm。

1.3 样品前处理

样品用液氮冷冻粉碎成约 2 mm;准确称取粉碎的样品 0.500 g 索式提取过夜;索式提取后的溶液利用旋转蒸发仪蒸发至近干;经氮吹仪吹干后,定容至 1 mL;0.45 μm 针式过滤器过滤。

2 结果与讨论

2.1 紫外分光光度检测

选择扫描波长的范围 190 ~ 400 nm,对样品进行检测,其结果如图 2 所示。由全扫描波长的谱图可知,TBBPA-bis 无明显的紫外吸收峰,综合考虑吸收强度和流动相的截止波长(205 nm),确定 220 nm 为检测波长。

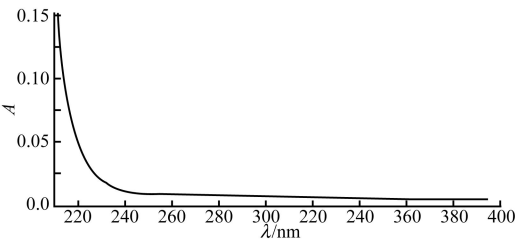


图 2 DAD 的扫描谱图

2.2 工作曲线的制作

称取一定量的 TBBPA-bis 固体粉末于容量瓶

中,正丙醇溶解,并定容作为储备液,然后流动相逐级稀释,配制成浓度为 10.0、2.0、1.5、1.0、0.4、0.2 和 0.1 ng/μL 的对照溶液,进行测定,以峰面积对浓度作图,得工作曲线,见表 1。

表 1 测定回归方程及相关系数

线性方程	线性相关系数 r	线性范围/ ng · μL ⁻¹
y = 80.51x - 0.575	0.999 8	0.1 - 10.0

2.3 方法的检出限

空白样品按 1.3 的方法处理后,经测定对被分析物无干扰,在其中添加标准溶液,测定信噪比 S/N > 3 时,最小浓度为 0.04 ng/μL,作为方法的检出限。

2.4 加标回收率

在样品中加入 TBBPA-bis 标准溶液,使其浓度为 10 ng/μL,平行 5 份,按 1.2 的色谱条件分析,计算加标回收率,如表 2 所示。

表 2 加标回收率

项目	加标回收率/ %	加标回收率平均值/ %
1	82.0	83.7
2	80.4	
3	90.9	
4	83.6	
5	81.4	

2.5 方法的精密度

按 1.2 色谱方法连续运行 10 ng/μL 的 TBBPA-bis 溶液 6 次,分别记录和测算保留时间、峰面积响应值、浓度,6 次结果的相对标准偏差(RSD)分别列于表 3。

表 3 保留时间、峰面积、浓度测量的相对标准偏差

RSD	保留时间法	峰面积法	浓度法
数值	0.2	2.0	3.8

2.6 利用一质控样品(100 μg/g)对本文确立的方法进行验证,结果如图 3 所示。由工作曲线得到该产品中 TBBPA-bis 的含量为:96 μg/g,误差满足允许范围要求。

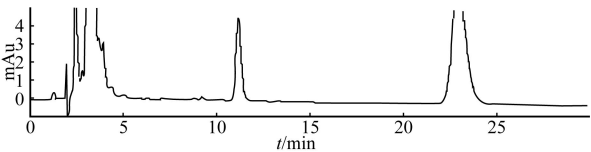


图 3 质控样品的色谱图

(下转第 285 页)

从表2数据可知,合成席夫碱 较适宜的合成条件,在乙醇溶剂的情况下,仍然以三乙胺调节反应溶液的pH值在7~8。原料邻氨基对甲苯酚与水杨醛物质的量之比为1:2,在50~60℃ 搅拌回流7 h,可以得到较满意的结果。产物溶于氯仿,微溶于甲醇和乙醇。

2.1.3 合成席夫碱 的最佳条件探索

通过类似于2.1.2步骤的探索,同样可找到席夫碱 的较适宜的合成条件,即以无水乙醇为溶剂,用三乙胺调节溶液的pH=7~8。反应物水杨醛过量,在50~60℃ 搅拌回流12 h,反应过程通氮保护,可以得到较满意的产率。产物溶于氯仿,微溶于甲醇和乙醇。

2.1.4 合成席夫碱 的最佳条件探索

通过类似于2.1.2步骤的探索,同样可找到席夫碱 的较适宜的合成条件,即以无水乙醇为溶剂,用三乙胺调节溶液的pH=7~8,原料水杨醛也要稍微过量,在50~60℃ 搅拌回流12 h,反应过程通氮保护,可以得到较好的结果。产物溶于氯仿,微溶于甲醇和乙醇。

3 结论

综上所述,所合成的新型席夫碱通过UV、IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和元素分析,证明产物()、()、()和()的结构分析结果分别与所合成的目标物相一致。

参考文献:

- [1] 胡惟孝,孙雅泉,袁 庆,等. 1,6-二氢-5-四嗪与异氰酸酯催化重排反应的研究[J]. 高等学校化学学报,2002,23:1877-1887.
- [2] 陈寒松,李正名,李佳凤. 2-取代-5-吡唑基-1,3,4-噁二唑类化合物的合成及生物活性[J]. 高等学校化学学报,2000,20:1520.
- [3] Palacios F, de Retana A M O, Pagalday J. A

regioselective synthesis of 5-pyrazolones and pyrazoles from phosphazenes derived from hydrazines and acetylenic esters [J]. Tetrahedron, 1999, 55: 14451-14458.

- [4] 徐 镡,段廷汉,李明华. 7-(香豆素-3-甲酰胺)-3-[1-(取代)吡啶基甲基]头孢菌素的合成[J]. 中国药理学杂志,1996,30(1):41.
- [5] 金贵玉,曹春阳,李林涛,等. 取代吡唑并[4,5-e][1,3]噻嗪衍生物的合成及生物活性[J]. 农药学报,1999,1(1):15.
- [6] Zhu W R, Hu P Z, Li M Y, et al. Synthesis of new Schiff bases containing thiophene moiety[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2003, 8(2A): 433-436.
- [7] Li M Y, Hu P Z, Zhu W R, et al. Synthesis of characterization of open ring polycomponent complexes formed in the reaction of lanthanides with *m*-phenylenediamine and dibenzoyl methane [J]. Asian Journal of Chemistry, 2003, 15(1):38-43.
- [8] Li M Y, Hu P Z, Zhu W R, et al. Synthesis of 2,6-(substituted) pyridine derivatives using amide and imine groups[J]. Chinese Chemical Letters, 2003, 14(6):572-574.
- [9] 朱万仁,胡培植,李美英,等. TFTBD 缩氨基硫脲的UV光谱分析[J]. 分析科学学报,2003,19(4):333-335.
- [10] 朱万仁,胡培植,李美英,等. 新型2,6-双(3,5-二取代吡唑基-1-羰基)吡啶的合成[J]. 有机化学,2004,24(3):346-349.
- [11] 朱万仁,陈 渊,刘贤贤,等. 含羟基醚链桥联的双水杨醛亚胺席夫碱的合成[J]. 化学世界,2007,48(2):95-97.
- [12] Zhu Wanren, Huang Zhiwei, Li Jiagui, et al. Synthesis of new Schiff bases of vanillin derivatives [J]. Chemical Journal on Internet, 2007, 9(4):18.

(上接第265页)

参考文献:

- [1] The European parliament and of the council. Directive 2002/95/EC [J]. Official Journal of the European Union, L 37, 2002:19-23.
- [2] 史益强,关 琦,于 颖,等. 生产四溴双酚A的新技术[J]. 化工时刊,2002,6:39-40.
- [3] Allchin C R, Law R J, et al. Environmental Pollution [J], 1999, 105:197-207.

- [4] 卞光玉. 三步合成溴系列高效阻燃剂四溴双酚A双(2,3-二溴丙基)醚技术讨论[J]. 海湖盐化工, 1994, 3: 35-37.
- [5] 田玉平,李懿睿,吴建军,等. 气相色谱-质谱联用法测定塑料产品中的溴系阻燃剂[J]. 化学世界, 2007, 48(11):652-653.
- [6] 王丽琴,蒋京鑫,李长秀. 气相色谱-质谱联用测定电子电器产品中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. 分析测试学报, 2007, 26(增刊):187-190.