

高效液相色谱法分析十溴二苯乙烷产品

杨 扬, 陈建海, 常利平, 黄 麒

(江苏工业学院 江苏省精细化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要 :采用 Zorbax C18 色谱柱(5 μm , 150 mm $\times$ 4.6 mm)于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下分离十溴二苯乙烷产品,以甲醇-四氢呋喃(体积比为 70:30)为流动相,在 230 nm 波长下检测。实验结果显示,在十溴二苯乙烷的质量浓度为 0.001 ~ 0.100 g/L 时,其浓度与峰面积有较好的线性关系。该方法对十溴二苯乙烷的回收率大于 96%,相对标准偏差为 4.0%,可替代热分析法分析十溴二苯乙烷,且能满足工业生产检测的要求。

关键词 :高效液相色谱法;十溴二苯乙烷;阻燃剂

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2008)05-0646-03 栏目类别 :技术与应用

Determination of decabromodiphenyl ethane using high performance liquid chromatography

YANG Yang, CHEN Jianhai, CHANG Liping, HUANG Qi

(*Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China*)

Abstract : A method was developed for the quantitative determination of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) using high performance liquid chromatography (HPLC). The sample was separated on a Zorbax C₁₈ column (5 μm , 150 mm $\times$ 4.6 mm) at the temperature of 40 $^{\circ}\text{C}$ with the elution of methanol-tetrahydrofuran (70:30, v/v) as mobile phase at a flow rate of 0.8 mL/min. The detection wavelength was 230 nm. The assay exhibited a good linearity in decabromodiphenyl ethane concentration range from 0.001 to 0.100 g/L with a correlation coefficient of 0.999 1. The limit of detection was 0.2 mg/L. The recovery was more than 96% ($n = 4$), and the relative standard deviation was 4.0% ($n = 6$). This method can be applied in the industrialized production for replacing the thermal analysis.

Key words : high performance liquid chromatography (HPLC); decabromodiphenyl ethane; flame retardant

十溴二苯乙烷(DBDPE)具有含溴量高(82%)、热稳定性好(分解温度高于 320 $^{\circ}\text{C}$)、抗紫外线能力强、毒性低等特点,能赋予阻燃塑料良好的流动性、相容性、光稳定性和低渗出性,并且易回收,在抑制滴落性能方面也比较好。因此,DBDPE 是目前替代十溴二苯醚(DBDPO)的理想高效溴系阻燃剂^[1-8]。它广泛用于高聚物合成材料、塑料、纤维、建材、树脂等各个方面,尤其是用作耐高冲击性聚苯乙烯、聚苯并噻唑、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚烯烃等工程塑料的阻燃剂。由于 DBDPE 不含醚键,其塑料制成品在燃烧时不产生多溴代二苯并二恶烷(PBDD)和多溴代二苯并呋喃(PBDF),因而完全符合欧洲国家对溴系阻燃剂的相关规定^[8]。

由于 DBDPE 在大部分有机溶剂中的溶解度都

很低,因此尚未发现用高效液相色谱(HPLC)分析 DBDPE 的文献。孙凌刚等^[9]采用红外光谱法(IR)、元素分析法和热重分析法(TGA)等分析 DBDPE,但这 3 种分析方法仅能对 DBDPE 进行定性,不能对其中的杂质种类和含量进行定量分析。DBDPE 在出口时,韩国和德国等外商一般都要求附产品的示差扫描量热仪(DSC)分析谱图。但 DSC 在国内大多数工厂还不普及,并且 DSC 分析对杂质的种类和数量没有色谱分析直观和明了,本文针对以上情况研究了用 HPLC 分析 DBDPE 的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Waters 公司 510 系统 HPLC 仪,810 系统色谱

工作站 ;Perkin-Elmer 公司 Pyris 1 DSC ;昆山超声仪器有限公司 KQ2200E 型超声波清洗器。

甲醇 :国产分析纯 ;四氢呋喃(THF) :DIMA 公司产品 ,HPLC 纯 ;其余试剂均为国产分析纯。DBDPE 标准品为用二甲苯多次重结晶而得。DBDPE 测试样为美国 Albemarle 公司、江苏和山东某厂合格和不合格产品。

1.2 色谱条件

色谱柱 :Zorbax C18 柱(5 μm ,150 mm × 4.6 mm) ;流动相 :甲醇-THF(体积比为 70 : 30) ;流速为 0.8 mL/min ;紫外检测波长 :230 nm ;柱温 :40 ℃ ;进样量 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 溶解度的测定

选择溴代正丁烷、甲苯、二甲苯、环氧氯丙烷和 THF 为溶剂测定不同温度下 DBDPE 的溶解度 ,实验结果见图 1。由图 1 可看出二甲苯和 THF 对 DBDPE 的溶解度较大 ,因此本文选用二甲苯对样品重结晶提纯 ,用 THF 和甲醇作为 HPLC 的流动相。

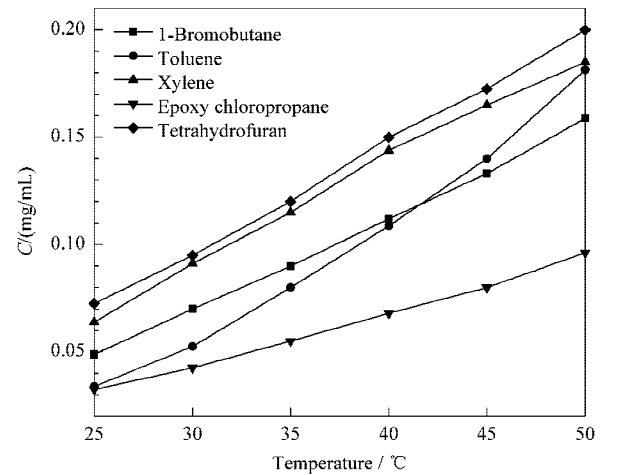


图 1 不同溶剂中 DBDPE 的溶解度与温度的关系

2.2 标准曲线和检出限

取 25.0 mg DBDPE 标准品置于 250 mL 容量瓶中 ,加入适量的流动相 ,在 40 ℃ 水浴下超声溶解 ,并用流动相定容至刻度 ,得到标准储备液。分别用移液管吸取 1 ,10 ,20 ,40 ,80 mL 储备液到 100 mL 的容量瓶中 ,在 40 ℃ 下用流动相定容至刻度 ,配成质量浓度为 1 ,10 ,20 ,40 ,80 ,100 mg/L 的系列标准溶液 ,并在 40 ℃ 水浴中恒温放置。分别吸取不同浓度的样品进样测定 ,以色谱峰面积 A 对 DBDPE 的质量浓度 C (mg/L)绘图 ,得到的线性方程为 $A = 4 \times 10^7 C + 52\,455$ ($r = 0.999\,1$)。以 $S/N = 3$ 确定其检出限为 0.2 mg/L。

2.3 回收率

精确吸取 0.020 g/L 样品溶液 4 份 ,每份 5 mL ,分别置于 4 个 50 mL 的容量瓶中 ,其中 2 份添加 1 mg/L 的 DBDPE 标准溶液并定容至刻度(相当于加入 0.045 mg DBDPE 标准品) ,另外 2 份添加 80 mg/L 的 DBDPE 标准溶液并定容至刻度(相当于加入 3.600 mg DBDPE 标准品) ,于 40 ℃ 下恒温放置。在“ 1.2 ”节条件下进样测定 ,计算 DBDPE 的回收率 ,结果见表 1。

表 1 DBDPE 的回收率(n = 4)				
No.	本底值/mg	添加量/mg	测定值/mg	回收率/%
1	0.100	0.045	0.144	97.8
2	0.100	0.045	0.145	100.0
3	0.100	3.600	3.583	96.8
4	0.100	3.600	3.625	97.9

2.4 精密度

取质量浓度为 3 mg/L 的样品 ,按“ 1.2 ”节条件平行进样 6 次 ,6 次测定的结果分别为 3.2 ,9.3 ,1.3 ,1.2 ,8.2 ,9.9 mg/L ,其相对标准偏差为 4.0%。

2.5 实际样品测定

在“ 1.2 ”节条件下分别测定美国 Albemarle 公司、江苏和山东某厂的 DBDPE 产品以及二苯乙烷溴化不完全的样品 ,并对色谱图进行对比分析。图 2-a 为二苯乙烷溴化不完全样品的色谱图。图 2-a 中 1 号峰为原料二苯乙烷 ,2 号峰为 DBDPE ,其余峰根据反应机理推测为多溴二苯乙烷。由图 2-a 可以看出 ,该方法对多溴二苯乙烷样品有较好的分离效果。各种合格样品的色谱图中 ,DBDPE 的峰面积大于总峰面积的 98%。对比 DSC 图(见图 3)分析 ,HPLC 图中有杂质峰的样品 ,在 DSC 图中除主峰温度可能小于 350 ℃ 之外 ,主峰之前还会有杂质吸热峰出现(见图 3-b)。但是当杂质含量小于 5% 时 ,DSC 图中杂质吸热峰不易区别。所以采用 HPLC 控制 DBDPE 质量要比 DSC 可靠。

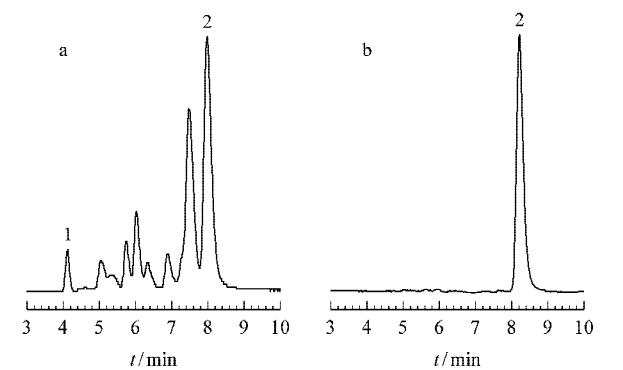


图 2 (a)溴化不完全样品和 (b)合格品的色谱图
1. 二苯乙烷 ;2. DBDPE. 其余峰分别为 1 ~ 9 溴二苯乙烷。

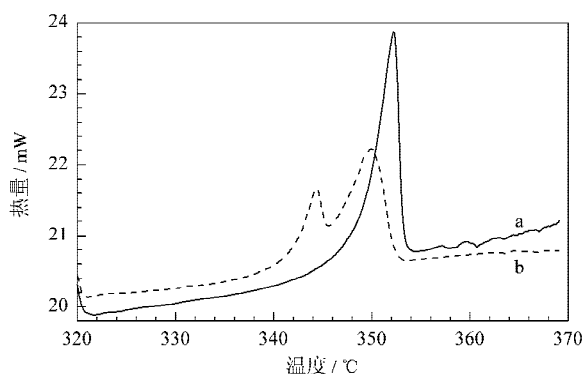


图 3 DBDPE 样品的示差扫描量热仪测定的谱图
a. 合格品; b. 不合格品.

参考文献:

- [1] 吴军容. 化工新型材料, 2004, 32(1): 48
- [2] 刘键, 周大俊, 罗志强, 等. 塑料工业, 2002, 30(1): 4
- [3] 李响, 徐晓楠, 杨亮, 等. 北京理工大学学报, 2005, 25(3): 276
- [4] 王少君, 李淑杰, 郭运华, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(12): 42
- [5] 赵杏梅, 伍社毛, 田洪池, 等. 橡胶工业, 2006, 53(10): 581
- [6] 李响, 杨亮, 黄险波, 等. 中国塑料, 2005, 19(4): 75
- [7] 李荣勋, 李超勤, 李少香, 等. 塑料工业, 2004, 32(5): 5
- [8] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂——性能、制造及应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 105
- [9] 孙凌刚, 周政懋, 李响, 等. 塑料, 2004, 33(1): 60

中国化学会关于召开“第十届全国分析化学年会暨第十届原子光谱学术会议”的征文通知(第一轮通知)

中国化学会决定于 2009 年 10 月中旬在风景秀丽的历史文化名城——扬州召开“第十届全国分析化学年会暨第十届原子光谱学术会议”, 并委托扬州大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展及我国分析化学学科的发展进行学术交流和研讨, 会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论, 并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

一 征文内容

(1) 原子光谱分析法 (2) 分子光谱分析法 (3) 色谱法与分离科学 (4) 电分析化学法 (5) 波谱法(包括顺磁、核磁共振) (6) 质谱分析 (7) 过程分析 (8) 联用方法与自动化分析 (9) 痕量分析; (10) 形态、表面及结构分析 (11) 生物分析化学 (12) 临床与药物分析 (13) 环境分析化学 (14) 食品分析 (15) 芯片分析 (16) 纳米分析化学 (17) 分析仪器及装置 (18) 质量控制 (19) 化学与生物信息学 (20) 有关分析化学的其他研究。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。

二 征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑, 包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5 篇), 用 A4 纸打印, 版心尺寸为 15 cm × 24 cm, 标题用小三号黑体, 正文用小四号宋体, 全文(包括图表)约为 1 000 ~ 1 500 字, 请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期: 2009 年 8 月 30 日。

三 收稿地址

稿件请用挂号信邮寄至江苏省扬州大学瘦西湖校区化学化工学院, 朱霞石、徐琴同志收(邮编 225002), 并在信封上注明“会议征文”和通讯联系人详细地址、邮编及 E-mail 地址。也可以附件直接发至: fenxi@yzu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点及注册费用等项事宜请见第二轮通知。筹备组联系电话: 0514-87972034, 13196492806(朱霞石)。

会议网站: <http://ac.yzu.edu.cn>。

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品, 有关具体事宜请与筹备组联系。

会议筹备组联系人: 王赓胤 电话: 0514-82158781; 传真: 0514-87975244。

第十届全国分析化学年会筹备组

扬州大学化学化工学院、扬州大学分析测试中心(代章)