

文章编号:1674-2869(2008)03-0018-04

高效液相色谱法测定多溴联苯醚含量的研究

周 霖, 向建敏

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:对传统的多溴联苯醚(PBDEs)高效液相色谱分析法做了改进. 以异丙醇作为溶剂, 索氏提取待处理样品; 用 Acclaim 120 C₁₈ (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm) 色谱柱, 以 Na₂HPO₄、KH₂PO₄ 缓冲液和甲醇作为流动相进行梯度洗脱, 检测波长为 225 nm, 该法检出限为 1~4 mg/L, 平均回收率为 99.29%~100.70%, RSD 为 0.03%~0.52%. 本方法操作精密度和准确度高, 可作为 PBDEs 高效液相色谱分析方法.

关键词: 高效液相色谱法; 多溴联苯醚

中图分类号: O 652.63 **文献标识码:** A

0 引 言

多溴联苯醚(PBDEs)作为一种重要的有机卤素化合物, 在多类家庭用品中用作阻燃剂, 包括电子产品、布艺产品及家具等^[1]. 研究一些动物结果显示, 生物积累性、持久性和生物毒性是 PBDEs 的主要环境特征; PBDEs 可对人的大脑、肝、肾等器官以及神经系统、内分泌系统、生殖系统产生急性或慢性毒性, 可影响脑部发展、行为及学习能力^[2~3]. 欧盟颁布的《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质的第 2002/95/EC 号指令》(RoHS 指令), 要求于 2006 年 7 月 1 日在整个欧共体市场强制执行, 各成员国应确保投放于市场的电子、电气设备中限制使用包括 PBDEs 在内的六种危险有害物质^[4]. 加拿大在 2006 年官方公报中, 也将分项制定的多溴联苯醚法规提案列入增补《加拿大环境保护法案 1999》计划^[5].

目前已报道的 PBDEs 分析方法主要有液相色谱法、气相色谱结合质谱联用分析^[6~8]等. 相比较已经报道的 PBDEs 液相色谱分析方法, 本研究采用以异丙醇为溶剂, 索氏提取; 用 Acclaim 120 C₁₈ (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm) 色谱柱, 以 Na₂HPO₄、KH₂PO₄ 缓冲液和甲醇作为流动相进行梯度洗脱, 对 PBDEs 进行了分析, 外标法定量, 更有效地避免了干扰峰, 且各成分峰均能有效分离, 精密度和准确度更高, 对于 PBDEs 分析测定的方法改进具有重要意义.

1 实验部分

1.1 仪器

高效液相色谱仪(美国戴安公司生产), DIONEX

P680 HPLC Pump 二元泵, Solvent Rack SOR 100 溶剂架配脱气机, DIONEX UVD170U 紫外检测器, 色谱柱为 Acclaim 120 C₁₈ (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm); 液相色谱保护柱(天津市特纳科学仪器有限公司生产); SXT-06 型索氏提取器(上海洪纪仪器设备有限公司生产); RE-52C 型旋转蒸发器(巩义英峪予华仪器有限公司生产); AL204 型电子精密天平(梅特勒 托利多仪器有限公司生产).

1.2 实验材料及试剂

Na₂HPO₄ (上海试一化学试剂有限公司生产, 分析纯)、KH₂PO₄ (天津市化学试剂厂生产, 分析纯)、异丙醇(中国医药集团上海化学试剂公司生产, 分析纯)、甲醇(天大化学试剂厂生产, 色谱纯)、纯净水(杭州娃哈哈纯净水有限公司生产).

PBDEs 标准物质: PBDE-1Br、PBDE-2Br、PBDE-3Br、PBDE-4Br、PBDE-5Br、PBDE-6Br、PBDE-7Br、PBDE-8Br、PBDE-9Br、PBDE-10Br (美国 Accustandard 公司生产), 质量浓度均为 (50.02 \pm 2.000) μ g/mL, 溶剂为异辛烷.

聚乙烯标样(郑州市超跃塑料制品有限公司生产), 含 2.0% PBDE-10Br.

缓冲溶液(pH=7)的配制: 称取在 70 $^{\circ}$ C 烘干二小时的 KH₂PO₄ 3.39 g 和 Na₂HPO₄ 3.55 g, 溶于纯净水中, 并稀释至 1 L.

PBDEs 系列混合标准溶液的配制: 用异丙醇将 PBDEs 标准溶液稀释成每种均为 10.00 μ g/mL 的储备液, 再根据分析需要, 用异丙醇稀释成所需不同浓度的混合标准溶液.

样品: 1 号样为市售的液晶电视外壳材料、2 号样为市售的抗冲性聚苯乙烯 HIPS、3 号样为市

售的阻燃聚乙烯绝缘电缆、1号样为市售的阻燃ABS工程塑料。

1.3 实验方法

1.3.1 提取条件 采用索氏提取法。根据希伯朗溶解系数指南,异丙醇可以溶解目标分析物,对聚乙烯的溶解能力低,并可兼容高效液相色谱分析方法,故本实验采用异丙醇作为溶剂。为确定索氏提取最佳时间,从聚乙烯标样中按每份1.00 g取6份平行样,以异丙醇为溶剂,分别提取1、2、3、4、5、6 h,其提取效率分别为85.8%、92.4%、98.1%、98.2%、98.2%、98.4%。由此可知,当索氏提取时间达到3 h后,提取效率较高。因此,本实验的提取条件确定为以异丙醇作为溶剂,索氏提取3 h。

处理样品时,将样品破碎成直径约1 mm大小的颗粒,取适量样品,以异丙醇为提取溶剂,索氏提取3 h,冷却至室温,旋转蒸发,定容至100.00 mL,0.45 μm 有机滤膜过滤后进样。

1.3.2 色谱条件 采用不同的分析条件测定,观察PBDEs混合标样的分离效果。结果表明,当流动相为100%甲醇时,PBDE-1Br、PBDE-2Br与溶剂甲醇峰重叠;PBDE-3Br与PBDE-4Br峰重叠;PBDE-6Br与PBDE-7Br峰重叠,这些峰都无法有效分开。为改善分析条件,在流动相中加入少量缓冲液以增加极性。当流动相为甲醇/缓冲溶液=95/5时,大多数PBDEs均能有效分离。当采用梯度淋洗时,采用开始时流动相为甲醇/缓冲溶液=95/5,15 min后,

流动相变为甲醇/缓冲溶液=100/0,在此条件下,PBDEs混合标样均能有效分离。

最终确定本实验色谱操作条件:

色谱柱:Acclaim 120 C₁₈(5 μm ,250 mm \times 4.6 mm);流动相:A 缓冲溶液(pH=7),B 甲醇;梯度洗脱:0 min B%=95,15 min B%=100;流速:1.0 mL/min;检测波长:225 nm;柱温:25 $^{\circ}\text{C}$;进样量:20 μL 。

1.3.3 计算 用变色龙(Chromleon)液相色谱分析软件进行数据处理,峰面积灵敏度设为0.1,根据PBDEs标准品的保留时间定性,采用外标法多点校正定量。

2 结果与讨论

2.1 线性关系和检出限

分别配制一系列不同质量浓度的PBDEs混合标准溶液,在选定的色谱条件下连续注入数针同一浓度标准品溶液,直至相邻两针峰面积变化小于2%时,按已确定的色谱条件进行分析。PBDEs混合标样的色谱图如图1所示,与之前有关报道^[8]所呈现的高效液相色谱图(图2)相比,所受的干扰峰影响更小,各成分峰更能有效地分离;PBDEs的检出限、线性范围及其线性相关系数如表1所示,符合分析需要。

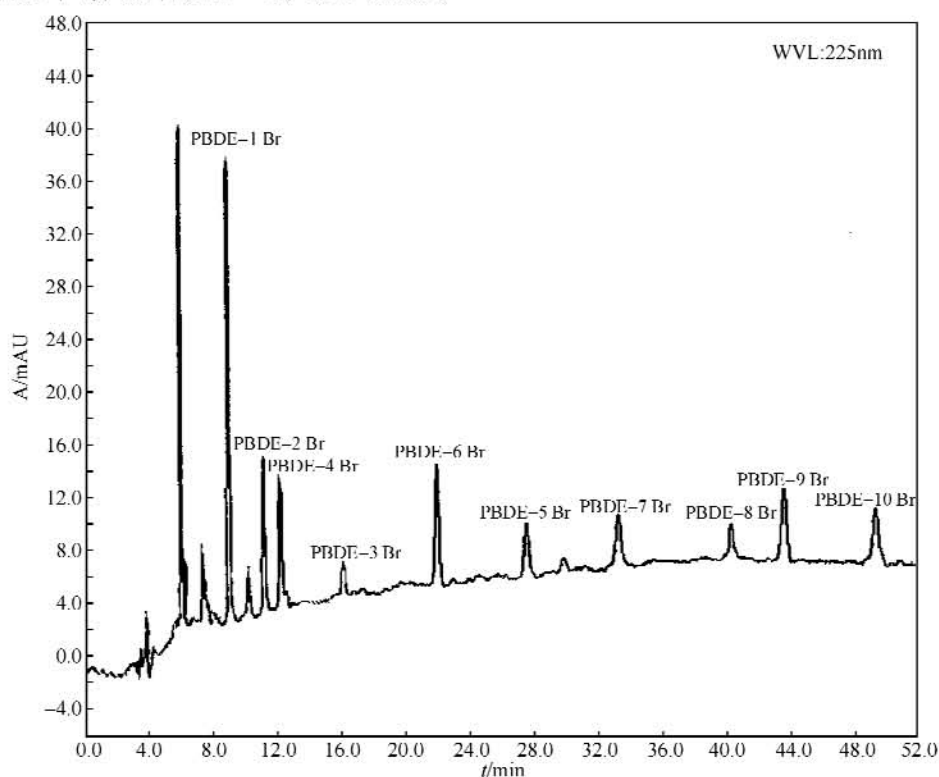
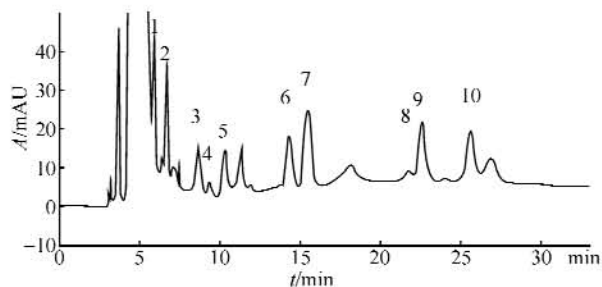


图1 PBDEs混合标样的色谱图

Fig. 1 HPLC chromatogram of a mixture of PBDEs Standards



注:1:4-溴联苯醚;2:4,4'-二溴联苯醚;3:3,3',4-三溴联苯醚;
4:3,3',4,4'-四溴联苯醚;5:2,2',3,3',4,4'-六溴联苯醚;6:3,
3',4,4',5-五溴联苯醚;7:2,2',3,4',4,5,6-七溴联苯醚;8:2,
2',3,3',4,5,5',6,6'-九溴联苯醚;9:2,3,3',4,4',5,5',6-八
溴联苯醚;10:十溴联苯醚

图 2 有关报道所呈现的 PBDEs 高效液相色谱图

Fig. 2 HPLC chromatogram report of a mixture of PBDEs Standards

表 1 PBDEs 的检测限、线性范围及其线性相关系数

Table 1 Detection limits, linear ranges and correlation coefficients of PBDEs

名称	检出限/(mg·L ⁻¹)	线性范围/(mg·L ⁻¹)	相关系数 <i>r</i>
PBDE-1Br	3	3~80	0.991
PBDE-2Br	3	3~80	0.992
PBDE-3Br	2	2~80	0.996
PBDE-4Br	4	4~80	0.993
PBDE-5Br	2	2~80	0.999
PBDE-6Br	2	2~80	0.999
PBDE-7Br	2	2~80	0.997
PBDE-8Br	2	2~80	0.991
PBDE-9Br	4	4~80	0.996
PBDE-10Br	1	1~80	0.997

2.2 样品测定

按上述实验条件对处理后的 1 号样、2 号样、3 号样和 4 号样进行测定,分析结果如表 2 所示。

表 2 样品中 PBDEs 的含量

Table 2 PBDEs contents in samples

名称	质量分数/%									
	PBDE 1Br	PBDE 2Br	PBDE 3Br	PBDE 4Br	PBDE 5Br	PBDE 6Br	PBDE 7Br	PBDE 8Br	PBDE 9Br	PBDE 10Br
1 号样								0.43	0.03	1.95
2 号样	—	—	—	—	—	—	—	0.62	0.21	11.14
3 号样	—	—	—	—	—	—	—	0.51	0.02	1.18
4 号样	—	—	—	—	—	—	—	0.49	0.08	17.48

2.3 回收率和精密度试验

用 PBDEs 系列混合标准溶液进行精密度试验,采用添加法分别进行不同添加水平的回收率测定,用已知各组分浓度的 PBDEs 系列混合溶液

标样 3 份,分别加入不同添加水平的 PBDEs 标品,测定扣除本底后的含量,每个水平测定 5 次,回收率和精密度试验结果如表 3 所示。

表 3 回收率和精密度试验结果

Table 3 Results of recovery and precision tests for the method

名称	PBDE-1Br	PBDE-2Br	PBDE-3Br	PBDE-4Br	PBDE-5Br	PBDE-6Br	PBDE-7Br	PBDE-8Br	PBDE-9Br	PBDE-10Br
本底/mg	10.04	10.02	10.02	10.05	10.03	10.05	10.04	10.02	10.04	10.03
添加量/mg	10.10	10.05	10.04	10.04	10.02	10.03	10.02	10.04	10.03	10.02
5 次测定的平均值/mg	20.068	20.10	20.088	20.088	20.064	20.074	20.086	20.092	20.064	20.12
RSD/%	0.08	0.14	0.17	0.32	0.31	0.32	0.28	0.23	0.52	0.16
平均回收率/%	99.29	100.30	100.28	99.98	100.14	99.94	100.26	100.32	99.94	100.70
添加量/mg	20.02	20.03	20.01	20.03	20.05	20.02	20.03	20.06	20.05	20.03
5 次测定的平均值/mg	30.018	30.032	30.076	30.038	30.118	30.048	30.152	30.05	30.028	30.042
RSD/%	0.27	0.25	0.04	0.30	0.12	0.41	0.12	0.37	0.28	0.37
平均回收率/%	99.79	99.91	100.23	99.79	100.19	99.89	100.41	99.85	99.69	99.91
添加量/mg	40.09	40.07	40.05	40.04	40.07	40.06	40.07	40.08	40.05	40.06
5 次测定的平均值/mg	50.05	50.094	50.126	49.928	50.18	50.138	50.066	50.088	50.068	50.056
RSD(%)	0.10	0.09	0.03	0.09	0.03	0.09	0.06	0.12	0.13	0.03
平均回收率/%	99.80	100.01	100.14	99.60	100.20	100.07	99.89	99.97	99.95	99.92

实验结果表明,该方法平均回收率为 99.29%~100.70%,相对标准偏差 RSD 为 0.03%~0.52%。与之前相关报道^[8]的结果比较,精密度和准确度更高,测定方法更加稳定、准确。比较结果如表 4 所示。

表 4 回收率与精密度比较

Table 4 Comparison results of recovery and precision tests

检验项目	之前的报道	本文
回收率	91.0%~101.2%	99.29%~100.70%
相对标准偏差 RSD	<3%	0.03%~0.52%

3 结 语

虽然 RoHS 指令仅适用于欧盟成员国范围,但其它国家如果向任何欧盟成员国出口电子、电气设备,也要遵守 RoHS 指令要求,这就使得许多电子、电气设备制造厂商寻求更快、更准确地分析产品中相应化学成分的方法.本文对之前报道的 PBDEs 高效液相色谱分析法做了改进,重新建立了一种测定 PBDEs 的高效液相色谱分析法.比较之前报道的 PBDEs 液相色谱分析法,该方法操作稳定, PBDEs 各组分均能有效分离,精密度和准确度更高,可优化 PBDEs 的高效液相色谱分析.

参考文献:

- [1] 魏爱雪,王学彤,徐晓白.环境中多溴联苯醚类(PBDEs)化合物污染研究[J].化学进展,2006,18(9):1227-1233.
- [2] WHO. Environmental Health Criteria: Brominated Diphenyl Ethers. World Health Organization, 1994

- [3] 刘汉霞,张庆华,江桂斌,等.多溴联苯醚及其环境问题[J].化学进展,2005,17(3):554-562.
- [4] 梅家春.欧盟有害物质检测—RoHS指令对中国电子企业的影响[J].中国经贸导刊,2007,(6):33-34.
- [5] Polybrominated Diphenyl Ethers Regulations [EB]. Canada Gazette Part I. 2006-12-16, 140(50):4285-4299. <http://canadagazette.gc.ca/partI/2006/20061216/pdf/g1-14050.pdf>.
- [6] 林竹光,涂逢樟,马 玉,等.气相色谱-负离子化学电离质谱法分析深海鱼油食品中的五种多溴联苯醚残留[J].色谱,2007,25(2):262-266.
- [7] 屈伟月,王德超,盛国英,等.婴儿脐带血和母亲血中多溴联苯醚的研究[J].中国环境科学,2007,27(2):269-272.
- [8] 王成云,杨左军,张伟亚.塑料中溴系阻燃剂的高效液相色谱法测定[J].深圳职业技术学院学报,2006,(1):31-36.

HPLC analysis of polybrominated diphenyl ethers

ZHOU Ji, XIANG Jian-min

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Determining Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) by high performance liquid chromatography was described. Using μ -bondapak 120 C_{18} Column (5 μ m 250 mm \times 4.6 mm), Ultraviolet absorption detector (225 nm), gradient eluent as mobile phase, the analytes were quantified using external standard calibration curves. The limit of detection is 1~4 mg/L. The results showed that the relative standard deviation (RSD) from 0.03% to 0.52%. The recoveries ranged from 99.29% to 100.70%. The results indicate this method could meet the demand of analysis PBDEs.

Key words: high performance liquid chromatography; polybrominated diphenyl ethers

本文编辑:张 瑞