

## SO SÁNH HIỆU NĂNG TÁCH CÁC HỢP CHẤT POLYBROMINATED DIPHENYL ETHER (PBDE) TRONG CÁC CỘT SẮC KÝ KHÍ DB-5MS BẰNG GC-MS

Võ Thuý Vi

*Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp.HCM*

Ngày gửi bài: 19/6/2015

Ngày chấp nhận đăng: 22/6/2015

### TÓM TẮT

Polybrominated diphenyl ether (PBDE) là các hợp chất chống cháy được thêm vào các sản phẩm phẩm tiêu dùng như nhựa, vải sợi, thiết bị điện tử và đồ nội thất. Các hợp chất PBDE có phân tử lượng lớn, nhiệt độ sôi cao sẽ hấp thụ nhanh vào bề mặt thủy tinh và dễ bị phân hủy, do đó xác định nonaBDE và DecaBDE là vấn đề không dễ dàng. Mục tiêu của bài là phát triển phương pháp phân tích PBDE bằng GC-MS cho độ nhạy và độ chính xác cao. Hỗn hợp 26 chất chống cháy được tách hoàn toàn nhờ vào cột DB-5MS (5 m × 0,25 mm × 0,25 μm) trong 14,4 phút với tốc độ dòng 1,5 mL/phút, sử dụng kỹ thuật tiêm không chia dòng. Kết quả phân tích cho thấy phương pháp cho độ nhạy cao với giới hạn phát hiện thấp vài μg/L trong khi các phương pháp từng có là vài trăm μg/L (LOD của bài từ 0,97 μg/L – 6,31 μg/L).

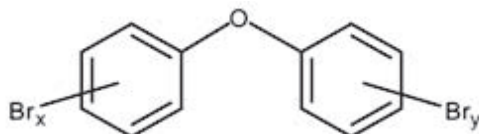
**Từ khóa:** PBDE, chất chống cháy, DecaBDE, GC-MS

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are flame retardants added in consumer goods, such as: plastic, fiber, electronic devices and interior goods. High boiled temperature and high molecular weight are their specific properties, so they can be absorbed on glass surface quickly and decomposed easily. Therefore, determinations of NonaBDE and DecaBDE are not easy. This study focused on analyzing PBDEs by using GC-MS with high sensitivity and precision. The mixture of PBDE standards was clearly separated by utilization of column DB-5MS (5m × 0.25 mm × 0.25 μm) in 14.4 minutes with flow rate of 1.5 mL/min and splitless mode. The analyzed results showed that this method had high sensitivity and low limit of detection, a few μg/L (LOD = 0.39 μg/L – 6.31 μg/L).

**Keywords:** PBDE, flame retardants, DecaBDE, GC-MS

### 1. GIỚI THIỆU<sup>[1-3]</sup>

Polybrominated diphenyl ethers được viết tắt là PBDEs là nhóm những hợp chất hữu cơ chứa brom trong cấu trúc phân tử. Có 209 chất chống cháy phân thành 10 nhóm từ mono đến deca-BDE với công thức phân tử chung là C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>-mBr<sub>m</sub>O (m = 1, 2, ..., 10 = x+y). Chúng được hệ thống hóa bằng cách ký hiệu số theo quy định của Hiệp Hội quốc tế về hóa ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC). PBDEs được sử dụng từ năm 1960. Đây là các hợp chất được tổng hợp làm phụ gia chống bắt lửa và cháy trong các sản phẩm gia dụng. Liên kết carbon-brom yếu, kém bền nhiệt. Do đó dưới tác dụng nhiệt, PBDEs bị phân hủy tạo các gốc Br có tác dụng ngăn chặn các gốc tự do carbon, OH, H - những yếu tố gây cháy, đồng thời giúp giảm nhiệt độ và tạo ra carbon monoxide.



**Hình 1:** Công thức cấu tạo của một số hợp chất PBDEs

Độc tính PBDEs chưa được biết nhiều, nhưng cũng tương tự PCBs, nó ảnh hưởng khối u, ảnh hưởng hệ thần kinh và gây mất thăng bằng trong tạo hormone. Trẻ em và người trẻ tuổi dễ bị rối loạn chức năng phát triển khi phơi nhiễm PBDE. Một nghiên cứu ở chuột cho thấy nhiễm tetra-hoặc penta-BDE sau mười ngày sẽ ảnh hưởng đến học tập và trí nhớ, và có ảnh hưởng lâu dài tới hành vi.

PBDEs là mối quan tâm cho môi trường bởi tính ái dầu, độ bền lâu và khó phân hủy. Chúng được tìm thấy trong cá, đất, trầm tích, động vật, các loài sống dưới biển và từ rác thải gia dụng như giường, màn đệm, đồ điện tử... Con người thường dễ dàng bị phơi nhiễm các hợp chất PBDE qua đường hô hấp do hít thở bụi có PBDEs gây ảnh hưởng không tốt đến sức khỏe. Theo quy định của RoHS hàm lượng PBDEs có trong một số sản phẩm điện, điện tử và vật dụng gia đình không được quá 0,1% cho thấy tầm ảnh hưởng PBDEs rất lớn, và việc tìm ra quy trình phân tích nhanh, chính xác và xác định được toàn bộ PBDEs là rất cần thiết.

Do đó xác định PBDEs là việc rất cần thiết, tuy nhiên các hợp chất PBDEs có phân tử lớn như decaBDE (MW= 959,1 g/mol) lại dễ bị phân hủy, khó phân tích bằng cột sắc ký thường. Bài báo này sẽ khảo sát hiệu năng tách của các cột DB-5MS với chiều dài cột khác nhau nhằm tăng độ nhạy trong phân tích PBDEs.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hoá chất - Thiết bị

- Dãy dung dịch chuẩn PBDE nồng độ từ CS1-CS5 (99%) pha trong nonan (USA)
- Khí Helium (độ tinh khiết 99,9999%).
- Máy GC/MS Agilent 6890N GC/5975B MSD kết hợp bộ lấy mẫu tự động 7683B

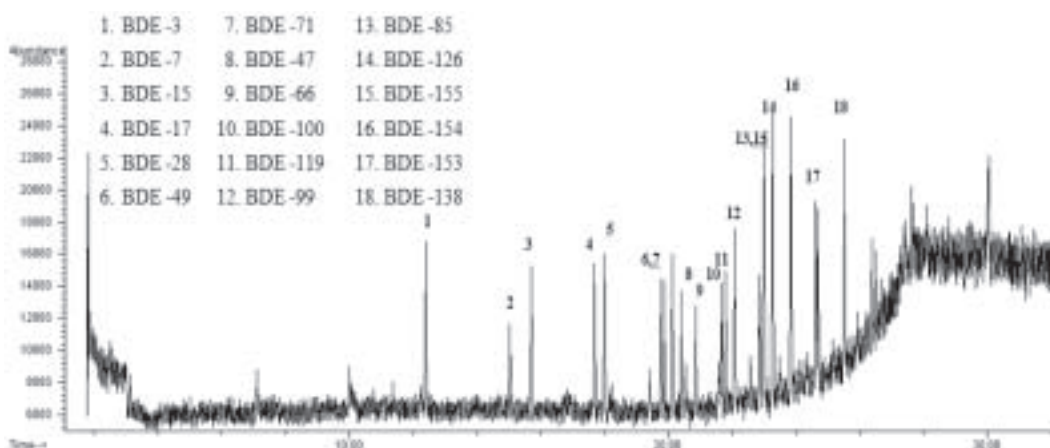
### 2.2. Khảo sát các ảnh hưởng của chiều dài cột đến hiệu năng tách

**Bảng 1. Các thông số vận hành máy**

Chương trình phân tích	1	2	3
Cột sắc ký	Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert 0,25 mm × 0,25 µm		
Chiều dài cột	30 m	15 m	5 m
Buồng tiêm	Tiêm không chia dòng. Nhiệt độ buồng: 325 °C Tốc độ dòng khí mang: 4 mL/phút	Tiêm trực tiếp lên cột Nhiệt độ buồng: 90 °C (giữ 1 phút), sau đó tăng dần 40 °C/phút tới 325 °C (giữ 2 phút), áp suất 4,397 psi. Tốc độ dòng khí mang: 2 mL/phút	Tiêm không chia dòng. Nhiệt độ 325 °C, giữ áp suất ở 20 psi trong 1,5 phút đầu, Tốc độ dòng khí mang: 1,5 mL/phút trong 2 phút
Lò cột	Giữ 100 °C trong 5 phút, sau đó tăng 10 °C/phút cho tới 325 °C, giữ ở 325 °C trong 10 phút	Giữ 90 °C trong 1 phút sau đó tăng 25 °C/phút cho tới 325 °C, giữ ở 325 °C trong 10 phút	Giữ 90 °C trong 2 phút sau đó tăng 25 °C/phút cho tới 325 °C, giữ ở 325 °C trong 3 phút
Đầu dò	Nhiệt độ nguồn ion hoá 230 °C, bộ tứ cực 150 °C, nhiệt độ đường truyền 300 °C		
Chương trình quét	Quét mảnh ion trong khoảng 200-1000 amu	Chia 3 nhóm quét: Nhóm 1: 200 – 490 amu, từ phút thứ 5 Nhóm 2: 400 – 660 amu, từ phút thứ 8,8 Nhóm 3: 550 – 1000 amu, từ phút thứ 10,4	Chia 3 nhóm quét: Nhóm 1: 200 – 490 amu, bắt đầu từ phút 3,0 Nhóm 2: 400 – 660 amu, từ phút 7,5 Nhóm 3: 550 – 1000 amu, bắt đầu từ phút 8,9

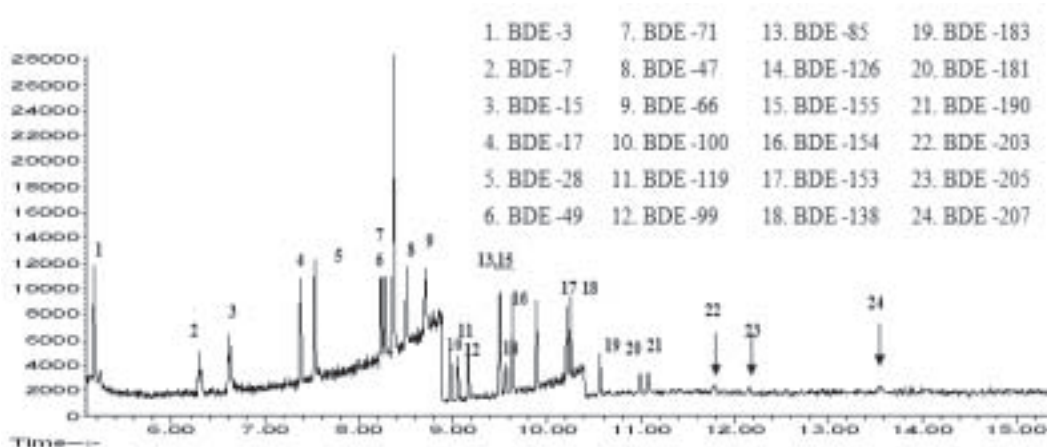
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng chiều dài cột đến hiệu năng tách



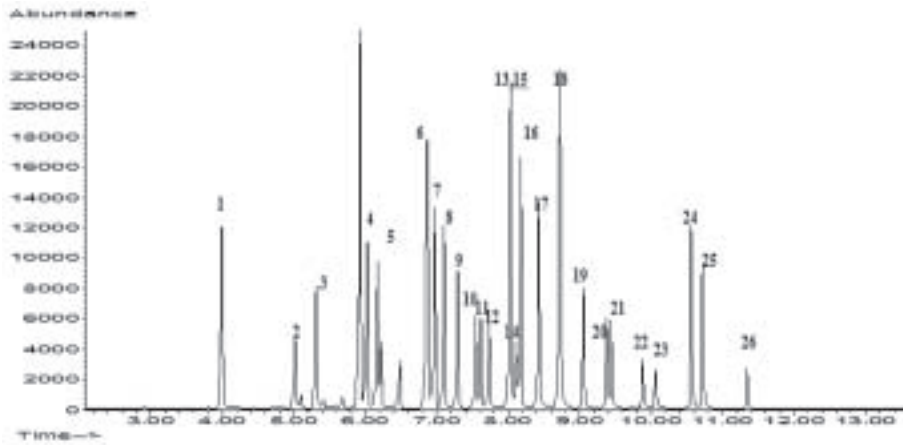
Hình 2: Sắc ký đồ của chuẩn CS5 ở chương trình 1

Sắc ký đồ thu được cho thấy đường nền dâng cao, độ nhạy thấp và chỉ phát hiện được mono, di, tri, tetra, penta và hexaBDE. Các BDE phân tử lượng lớn như Hepta-BDE, Octa-BDE, Nona-BDE và Deca-BDE có nhiệt độ sôi cao và dễ bị phân hủy nên khi gia nhiệt dần đến 325<sup>o</sup>C trong thời gian hơn 30 phút, các BDE này có khuynh hướng phân hủy dần, do đó không phát hiện được khi qua cột 30m. Vì vậy, cần phân tích trên cột có chiều dài ngắn hơn và chọn chương trình nhiệt ngắn để làm giảm thời gian chịu nhiệt của cột.



Hình 3: Sắc ký đồ của chuẩn CS5 ở chương trình 2

Ở chương trình 2, tiến hành chạy chế độ tiêm trực tiếp vào cột nhằm hạn chế sự bay hơi mẫu nhưng cột dễ bị gãy, độ lặp lại không cao và vẫn chưa phát hiện được Deca-BDE. Nhờ vào quét mảnh theo khoảng M/z nên độ nhạy tăng hơn nhiều so với trường hợp không chia khoảng quét. Khi quét từ mảnh 200-1000 M/z thì chỉ phát hiện được hepta-BDE, còn khi quét theo từng khoảng M/z ta phát hiện được các hợp chất octa-BDE và Nona-BDE.



**Hình 4:** Sắc ký đồ của chuẩn CS5 ở chương trình 3

Sắc ký đồ của chương trình 3 cho thấy phát hiện được DecaBDE với độ nhạy cao (Peak 26), các Peak tách gần như hoàn toàn trong thời gian 14,4 phút.

Từ các nghiên cứu trên cho thấy đối với những hợp chất khó bay hơi, dễ bị phân hủy nhiệt như PBDE nên sử dụng chiều dài cột ngắn (DB-5ms, 5m × 0,25 mm × 0,25 μm) để tránh tình trạng chất phân tích bị giữ lâu trong cột, dễ bị phân hủy ở nhiệt độ cao. Như vậy, các thông số cột 5 m với chương trình nhiệt 14,4 phút đã được sử dụng để tiến hành phân tích PBDE. Tiến hành chạy SIM với các mảnh ion định tính và định lượng như bảng 2 sau.

**Bảng 2:** Mảnh ion định tính, định lượng và thời gian lưu của các PBDE

Peak	Hợp chất	PBDEs	Thời gian (phút)	Mảnh ion định lượng	Mảnh ion định tính
1	4-monoBDE	BDE -3	4,00	248	
2	2,4-DiBDE	BDE -7	5,02	327,7	248
3	4,4'-DiBDE	BDE -15	5,31		
4	2,2',4-TriBDE	BDE -17	6,03	405,5	246
5	2,4,4'-TriBDE	BDE -28	6,17		
6	2,2',4,5'-TetraBDE	BDE -49	6,87	485,6	325,7
7	2,3',4',6-TetraBDE	BDE -71	6,97		
8	2,2',4,4'Tetra-BDE	BDE -47	7,10		
9	2,3',4,4'Tetra-BDE	BDE -66	7,29		
10	2,2',4,4',6-PentaBDE	BDE -100	7,54	563,4	485,4 405,5
11	2,3',4,4',6-PentaBDE	BDE -119	7,62		
12	2,2',4,4',5-PentaBDE	BDE -99	7,73		
13	2,2',3,4,4'-Penta-BDE	BDE -85	8,03		
14	3,3',4,4',5-Penta-BDE	BDE -126	8,11	643,5	483,6
15	2,2',4,4',6,6'-Hexa-BDE	BDE -155	8,03		
16	2,2',4,4',5,5'-Hexa-BDE	BDE -154	8,18		
17	2,2',4,4',5,6'-Hexa-BDE	BDE -153	8,42		
18	2,2',3,4,4',5'-Hexa-BDE	BDE -138	8,72	561,4	721,4
19	2,2',3,4,4',5,6 -HeptaBDE	BDE -183	9,05		

Peak	Hợp chất	PBDEs	Thời gian (phút)	Mảnh ion định lượng	Mảnh ion định tính
20	2,2',3,4,4',5',6 -HeptaBDE	BDE -181	9,37		
21	2,3,3',4,4',5,6 -HeptaBDE	BDE -190	9,44		
22	2,2',3,4,4',5,5',6 -OctaBDE	BDE -203	9,87	641,4	797,2 320,6
23	2,3,3',4,4',5,5',6 -OctaBDE	BDE -205	10,05		
24	2,2',3,3',4,4',5,5',6 -NonaBDE	BDE -207	10,55	360,5	879,2 721,3
25	2,2',3,3',4,4',5,6,6' -NonaBDE	BDE -206	10,71		
26	Deca-BDE	BDE -209	11,34	799,3	959,1

**3.2. Kết quả dựng chuẩn và khảo sát giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ)**

Kết quả dựng các chuẩn PBDE có nồng độ 5, 10, 50, 100, 500 µg/L thể hiện ở bảng 3 cho thấy các chất tuyến tính và có độ lặp lại cao. Với BDE -209 một chất khó phân tích cho độ nhạy cao là 4,7 µg/L. Còn các chất khác dao động trong khoảng 0,97 µg/L – 6,31 µg/L.

**Bảng 3: Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp**

Peak	PBDEs	RSD (%)	r <sup>2</sup>	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
1	BDE -3	6,2	0,9994	0,97	3,2
2	BDE -7	6,5	0,9995	1,1	3,6
3	BDE -15	10	0,9998	2,2	7,3
4	BDE -17	16	0,9996	3,3	11,0
5	BDE -28	19	0,9998	3,0	9,8
6	BDE -49	5,3	0,9986	1,5	5,2
7	BDE -71	6,6	0,9972	3,4	11,5
8	BDE -47	7,5	0,9842	0,39	1,3
9	BDE -66	5,9	0,9958	2,6	8,6
10	BDE -100	10	0,9979	2,5	8,3
11	BDE -119	19	0,9971	4,1	13,7
12	BDE -99	13	0,9928	1,6	5,2
13	BDE -85	18	0,9972	3,0	10,1
14	BDE -126	15	0,9959	4,8	16,1
15	BDE -155	6,1	0,9960	2,0	6,6
16	BDE -154	18	0,9945	3,2	10,7
17	BDE -153	9,9	0,9984	2,8	9,4
18	BDE -138	6,0	0,9982	2,0	6,7
19	BDE -183	14	0,9893	2,0	6,8

Peak	PBDEs	RSD (%)	r <sup>2</sup>	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
20	BDE -181	3,1	0,9785	0,5	1,7
21	BDE -190	13	0,9991	3,6	11,9
22	BDE -203	16	0,992	2,6	8,7
23	BDE -205	5,0	0,9921	0,7	2,3
24	BDE -207	18	0,9924	6,3	21,0
25	BDE -206	10	0,9988	2,4	8,1
26	BDE -209	20	0,9985	4,7	15,6

#### 4. KẾT LUẬN

Hỗn hợp chất chống cháy PBDE gồm 26 chất được tách riêng biệt bằng cách sử dụng cột mao quản DB-5MS (5m × 0,25 mm × 0,25 µm) trong thời gian 14,4 phút kết hợp kỹ thuật tiêm không chia dòng. Kết quả phân tích cho thấy phương pháp cho phép phát hiện nhanh tất cả PBDE với độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp, vài ppb (LOD = 0,39 µg/L – 6,31 µg/L) thay vì vài trăm ppb như đã báo cáo trong một số tài liệu [4,5]. Giới hạn phát hiện của decabromodiphenyl eter - phân tử có khối lượng lớn - là 4,68 µg/L. Bằng cách sử dụng cột mao quản ngắn đã giúp phát hiện được các phân tử chất chống cháy có khối lượng lớn một cách dễ dàng.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. EPA 509-F-9-009, “Emerging Contaminants – Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs)”, Septembert 2009
- [2]. [2]. dust are related to hormone levels in men”, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 3425–3429
- [3]. Frank Rahman, Katherine H. Langford, Mark D. Scrimshaw, Polybrominated diphenyl ether PBDE/ flameRetardants, *The Science of the Total Environment* 275 (2001), 1-17
- [4]. Thermo Fisher Scientific Application Note 2009, “Fast, Sensitive and Reliable Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers by GC/MS”.
- [5]. Eds., Y. Obayashi, T. Isobe, A. Subramanian, S. Suzuki and S. Tanabe, “Contamination by Brominated Flame Retardants in Soil Samples from Open Dumping Sites of Asian Developing Countries”, *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Environmental Research in Asia* (2009), 143–151.