

การหาปริมาณสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ในชิ้นส่วนพลาสติก
ของเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ตามระเบียบ RoHS
โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี
Quantitative analysis of PBBs and PBDEs in plastic parts of electrical
and electronics equipment according to RoHS regulation
by gas chromatography/mass spectrometry

มานพ สิทธิเดช¹, ณฐลมนต์ ปัญญวัฒน์กิจ¹
Manop Sittidech¹, Nathalamon Panyawathanakit¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาพัฒนาวิธีทดสอบหาปริมาณสารในกลุ่ม พอลิโบรมิเนเตดไบฟีนิล(PBBs) และพอลิโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์(PBDEs)ในพลาสติกชนิดต่างๆประกอบด้วยอะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนพอลิโพรพิลีนพอลิเอทิลีนไฮอิมแพ็คพอลิสไตรีนและ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตโดยการสกัดตัวอย่างพลาสติกด้วยวิธีตัวทำละลายแบบชอกเล็ดแล้วตรวจวัดปริมาณสารด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี พบว่าวิธีทดสอบนี้สามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ในชิ้นส่วนพลาสติกชนิดต่างๆโดยมีช่วงความเข้มข้นของสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ดังต่อไปนี้คือ โมโนโบรมิเนเตดไบฟีนิล ถึงเดคาโบรมิเนเตดไบฟีนิล, โมโนโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์ ถึงโนนาโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์ ในช่วงความเข้มข้น100 ถึง 1,750 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และ เดคาโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์ในช่วงความเข้มข้น100 ถึง 8,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมขีดจำกัดการตรวจพบอยู่ในช่วง 3.9-25.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ขีดจำกัดการวัดปริมาณอยู่ในช่วง 13.1-85.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมความเที่ยงระบุในรูปร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ระหว่าง 1.8-10.2 ยกเว้นกรณี เดคาโบรมิเนเตดไบฟีนิล (BB-209)ที่ระดับความเข้มข้นต่ำสุด (100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) เท่ากับ 17.0 ความแม่นยำระบุในรูปร้อยละของการคืนกลับอยู่ระหว่าง 80.9—116.8 ยกเว้นกรณี เด็ดตราโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์(BDE-047)ที่ความเข้มข้นต่ำสุด (100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)เท่ากับ 130.1 ดังนั้นวิธีทดสอบนี้มีค่าความแม่นยำและความเที่ยงเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีทดสอบมาตรฐานสากล IEC 62321: 2008ที่ได้กำหนดให้ค่าความแม่นยำของวิธีทดสอบต้องอยู่ระหว่างร้อยละ 70—130 และค่าความเที่ยงของวิธีทดสอบที่ระบุในรูปร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่าร้อยละ 20

Abstract

A test method has been developed in this research for quantitative analysis of polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various plastics, including acrylonitrile-butadiene—styrene, polypropylene, polyethylene, high-impact polystyrene and polyethylene terephthalate plastics based on the solvent extraction of the sample with soxhlet extraction technique and detection by gas chromatography/mass spectrometry. It was found that the test method was able to quantitate mono-brominated - decabrominated biphenyl and monobrominated diphenyl ether—nonabrominated

diphenyl ether between 100-1,750 mg/kg and decabrominated diphenyl ether between 100—8,000 mg/kg. The limit of detection (LOD) was between 3.9-25.5mg/kg. The limit of quantitation (LOQ) was between 13.1-85.0 mg/kg. The precision of the method expressed as percentage relative standard deviation was between 1.8 and 10.2, except 17.0 for BB-209 at lowest concentration (100 mg/kg). The accuracy of the method expressed as percentage recovery was between 80.9 and 116.8, except 130.1 for BDE-047 at lowest concentration (100 mg/kg). The obtained accuracy and precision of the method therefore meet the required accuracy expressed as % recovery which is between 70-130% and the required precision expressed as percentage relative standard deviation which is less than 20%RSD of the IEC 62321:2008 international standard method.

คำสำคัญ : PBBs, PBDEs, พลาสติก, แก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี

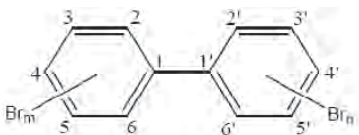
Keywords : PBBs, PBDEs, plastic, gas chromatography/ mass spectrometry

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

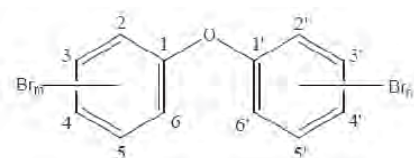
*Corresponding author E-mail address : smanop@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

สารในกลุ่ม พอลิโบรมิเนเตดไบฟีนิล (polybrominated biphenyls, PBBs) และสารในกลุ่มพอลิโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์ (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) เป็นสารหน่วงการติดไฟ (flame retardants) ต้องห้ามในชิ้นส่วนพลาสติกของผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ตามกฎหมายระเบียบด้วยเรื่องของการจำกัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Restriction of the Use of Certain Hazardous Substance on Electrical and Electronic Equipment หรือ RoHS: Directive 2002/95/EC) (1) เพื่อเป็นสารเติมแต่ง (additive) ในวัสดุพลาสติก วัสดุก่อสร้าง ภาชนะบรรจุ และชิ้นส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์ ต่างๆ เช่น คอมพิวเตอร์ และโทรทัศน์ เป็นต้น(2) เพื่อลดความเสี่ยงจากการติดไฟกฎระเบียบ RoHS ได้จำกัดและควบคุมการใช้สารหน่วงการติดไฟในกลุ่ม PBBs ต้องไม่เกินร้อยละ 0.1 และสารในกลุ่ม PBDEs ต้องไม่เกินร้อยละ 0.1 เนื่องจากเป็นสารที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับสารในกลุ่ม polychlorinated biphenyls (PCBs) และ dioxins ซึ่งมีความเป็นพิษสูงมากและละลายได้ดีในไขมันจึงทำให้เกิดการสะสมสารอันตรายเหล่านี้ในร่างกาย อีกทั้งเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรสูงมาก สลายตัวยาก ทำให้เกิดการตกค้างและสะสมอยู่ในร่างกายและสิ่งแวดล้อมนอกจากนี้เนื่องจาก PBBs และ PBDEs เป็นสารเติมแต่งที่ไม่ได้เชื่อมด้วยพันธะทางเคมีกับพลาสติก จึงถูกปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้ง่าย



Polybrominated biphenyl (PBBs)



Polybrominated diphenyl ether (PBDEs)

$$\text{เมื่อ } m + n = 1 - 10$$

รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมี ของ PBBs และ PBDEs

PBBs และ PBDEs เป็นกลุ่มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโบรมีนตั้งแต่ 1 ถึง 10 อะตอมเกาะอยู่กับโครงสร้างของ biphenyl และ diphenyl ring ที่ตำแหน่งต่างๆตามการเรียกชื่อสารในระบบ IUPAC ดังแสดงในรูปที่ 1 ทำให้มีสารประกอบ PBBs และ PBDEs ที่เป็นไปได้มากถึง 209 สารประกอบสำหรับสารในแต่ละกลุ่ม

การวิเคราะห์ปริมาณสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ในชิ้นส่วนพลาสติกชนิดต่างๆ ได้แก่ polyethylene (PE), polypropylene (PP), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), high-impact polystyrene (HIPS) และ polyethylene terephthalate (PET) โดยทั่วไปใช้วิธีการสกัดสารดังกล่าวด้วยตัวทำละลายอินทรีย์(3) และวิเคราะห์หาปริมาณสารด้วยเทคนิค แก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโทรเมตรี(3-7) วิธีวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น การละลายพลาสติกด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ที่สามารถละลายพลาสติกชนิดนั้นๆ และตกตะกอนพลาสติกด้วยตัวทำละลายอีกชนิดที่จะทำให้พลาสติกชนิดนั้นเกิดการตกตะกอน(5,6) เทคนิคการวิเคราะห์ที่ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการทดสอบ PBBs และ PBDEs ประกอบด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) (2,8) และเทคนิคอินฟราเรดเปกโทรสโกปีสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณเบื้องต้น (screening analysis) ไม่สามารถให้ข้อมูลปริมาณทดสอบแยกออกเป็นแต่ละไอโซเมอร์ได้และมีสภาพความไวในการตรวจวัดสารไม่สูง(2,8) เทคนิค GC/MS เป็นวิธีวิเคราะห์ PBBs และ PBDEs ที่ใช้แพร่หลายสำหรับตัวอย่าง ที่เป็นชิ้นส่วน

พลาสติกของผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้า อาหาร และ สิ่งแวดล้อม (3-7, 9-15) อย่างไรก็ตามพบว่าปัญหาที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์สารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs คือ ปัญหาการสลายตัว Björklund และคณะ (10) ได้ระบุว่าระบบนำตัวอย่างเข้าและระบบการแยกสารในส่วน ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีมีผลต่อการวิเคราะห์หา ปริมาณ PBDEs โดยเทคนิค GC/MS มาก โดยพบว่า การ เลือยกี๊ทคอลัมน์ ชนิดของ retention gap, press-fit connector, stationary phase ความยาวของคอลัมน์ และเทคนิคการฉีดมีผลต่อความแม่นยำและความเที่ยง ของการทดสอบ PBDEs มาก การใช้ programmable temperature vaporizer (PTV) injector ภายใต้อุณหภูมิ ที่เหมาะสมสามารถช่วยแก้ปัญหาสลายตัวของสารดังกล่าวได้(10)เนื่องจากสารในกลุ่ม PBDE มีมากถึง 209 ชนิด เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของการแยก Korytár และ คณะ(16)ได้ใช้เทคนิคการแยกแบบสองมิติซึ่งมีชื่อว่า comprehensive two-dimensional gas chromatography โดยใช้เครื่องตรวจวัดทั้งชนิดจับอิเล็กตรอน (electron capture detector) และ time-of-flight MS ในการแยกและตรวจวัดสารในกลุ่ม PBDEs จำนวน 125 ชนิด Boer (9) ได้ตีพิมพ์บทความที่รวบรวมงาน ศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์สารที่ก่อมลพิษ ชนิดสารโพลีไซโลกเซนได้ระบุว่า การวิเคราะห์สารในกลุ่ม PBBs มีความยากมากกว่าการวิเคราะห์ PCBs เนื่องจาก PBBs ถูกดูดซับโดยแก้วได้มากกว่า PCBs และ PBBs มีความ เสถียรน้อยกว่า

จากข้อมูลการส่งออกผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์ของประเทศไทยพบว่า มีรายได้สูงถึง ระดับหมื่นล้านบาทต่อปี ดังนั้นระเบียบ RoHS จะส่ง ผลกระทบต่อผู้ประกอบการไทยโดยเฉพาะผู้ประกอบการ ขนาดกลางและขนาดเล็ก ผู้ประกอบการจำเป็นต้อง พึ่งห้องปฏิบัติการที่มีขีดความสามารถในการทดสอบ สารอันตรายดังกล่าว เพื่อการควบคุมคุณภาพวัตถุดิบ กลุ่มสารอินทรีย์เคมีในผลิตภัณฑ์อุปโภค โครงการเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ มีหน้าที่ให้บริการวิเคราะห์

ทดสอบสารอินทรีย์ในผลิตภัณฑ์อุปโภคชนิดต่าง ๆ ได้ ตระหนักถึงภารกิจที่จะตอบสนองความต้องการของ ประเทศ จึงได้ศึกษาพัฒนาวิธีทดสอบหาปริมาณสารใน กลุ่ม PBBs และ PBDEs ในชิ้นส่วนพลาสติกด้วยเทคนิค แก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโทรเมตรี

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 อุปกรณ์ เครื่องมือ

2.1.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น 6890N Network GC System บริษัท Agilent เชื่อมต่อกับเครื่อง แมสสเปกโทรมิเตอร์ชนิด Quadrupole รุ่น 5975 Inert Mass Selective Detector บริษัท Agilent Technologies ติดตั้งด้วยคอลัมน์ GC ชนิด capillary ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร เคลือบด้วย เฟสอยู่กับที่ชนิด 5% phenyl polysiloxane (DB-5MS) ที่ มีความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร

2.1.2 เครื่องตัดตัวอย่าง รุ่น SM 2000 บริษัท RETSCH

2.1.3 เครื่องบดละเอียด รุ่น ZM 200 บริษัท RETSCH

2.1.4 เครื่อง Soxhlet extraction system ประกอบด้วย Soxhlet Extractor ขวดกลั่นขนาด 100 มิลลิลิตร Condenser และ Cellulose thimble ขนาด 30 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 22 มิลลิเมตร สูง 80 มิลลิเมตร

2.2 สารเคมี

2.2.1 สารมาตรฐานในสภาพของแข็งและ สารละลาย PBBs และ PBDEs ชั้นคุณภาพวัสดุอ้างอิง รับรองของบริษัท AccuStandard, Inc. U.S.A.

2.2.2 4,4'-Dibromooctafluorobiphenyl (DBOBF) ความเข้มข้น 98.8 ± 4.0 ไมโครกรัมต่อ มิลลิลิตร ชั้นคุณภาพวัสดุอ้างอิงรับรองของบริษัท AccuStandard, Inc. U.S.A.

2.2.3 IRMM 310 Polyethylene terephthalate ชั้นคุณภาพวัสดุอ้างอิงรับรองของสถาบัน

IRMM, Belgium

2.2.4 ERM-EC590 Polyethylene ชั้น
คุณภาพวัสดุอ้างอิงรับรองของสถาบัน IRMM, Belgium

2.2.5 ERM-EC591 Polypropylene ชั้น
คุณภาพวัสดุอ้างอิงรับรองของสถาบัน IRMM, Belgium

2.3 วัตถุประสงค์

ตัวอย่างที่นำมาใช้ในการตรวจสอบความสมเหตุสมผลของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณเป็นตัวอย่างพลาสติกอะครีโลไนไทรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนพอลิโพรพิลีนพอลิเอทิลีนไฮอิมแพ็คพอลิสไตรีนและ พอลิเอทิลีนเทอเลฟทาเลต ที่ปราศจากสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs

2.4 การเตรียมตัวอย่างโดยการสกัดตัวอย่างพลาสติกด้วยวิธีตัวทำละลายแบบซอกเล็ด

ตัดตัวอย่างให้มีขนาดเล็กกว่า 2 เซนติเมตรด้วยเครื่องตัดหยาบ บดตัวอย่างให้ละเอียดด้วยเครื่องบดละเอียดโดยผ่าน Ring sieve ขนาด 750 ไมโครเมตร แล้วชั่งตัวอย่างที่บดละเอียดแล้วประมาณ 0.1 กรัมใส่ลงใน ทิมเบลและปิดตัวอย่างด้วย glass wool เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวอย่างลอยขณะทำการสกัดดูดสารละลาย 50 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร DBOFB ปริมาตร 200 ไมโครลิตร ลงในทิมเบล เติมโทลูอีน 60 มิลลิลิตร และ ใส่ pumice stone ลงในขวดกลั่นประมาณ 8-10 ชั้น นำทิมเบล มาใส่ใน Soxhlet extractor แล้วต่อเข้ากับขวดแก้วกันกลมที่บรรจุตัวทำละลาย แล้วนำต่อเข้ากับส่วนควบแน่นสกัดเป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมงโดยให้แต่ละรอบของการสกัดใช้เวลาประมาณ 2-3 นาที ปล่อยให้สารที่สกัดได้เย็นแล้วถ่ายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร โดยเทผ่านกรวยแก้วล้างขวดกลั่นด้วยโทลูอีนครั้งละประมาณ 5 มิลลิลิตร 3-5 ครั้งหรือมากกว่าตามความเหมาะสม และ เติมเมทานอลปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลายตัวอย่างเพื่อให้ตัวอย่างพลาสติกที่อาจละลายมาในขั้นตอนการสกัดเกิดการตกตะกอนแยกตัวออกจากสารละลาย ปล่อยให้สารละลายอยู่ในสมดุลกับอุณหภูมิห้อง แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างไปปั่นแยกหรือกรองผ่าน

แผ่นกรองความละเอียดประมาณ 0.45 ไมโครเมตร เพื่อแยกพลาสติกที่ตกตะกอนอยู่ในสารละลายตัวอย่าง ใช้ไมโครซีริงค์ ขนาด 1000 ไมโครลิตรดูดสารละลายตัวอย่าง 1000 ไมโครลิตรใส่ลงในขวดใส่ตัวอย่าง ขนาด 2 มิลลิลิตรและเติมสารละลาย PCB 209 เข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อไมโครลิตร ปริมาตร 20 ไมโครลิตร แล้วผสมสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้ Vortex mixer จากนั้นนำมาวิเคราะห์หาปริมาณ PBBs และ PBDEs โดย GC/MS

2.5 การทดสอบตัวอย่างโดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี

การทดสอบหาปริมาณสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ใช้สภาวะของเครื่อง GC/MS ดังนี้

1) Injector ชนิด Programmable-Temperature Vaporizer (PTV) โปรแกรมอุณหภูมิจาก 250 องศาเซลเซียส ไปเป็น 300 องศาเซลเซียส (0.01 นาที) ด้วยอัตรา 300 องศาเซลเซียสต่อนาทีและคงอุณหภูมิไว้ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14.5 นาที Purge flow 50 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ purge time 1.0 นาที อัตราการไหลของ Helium ซึ่งใช้เป็นแก๊สพา 1.3 มิลลิลิตรต่อนาทีโดยใช้ อัตราการไหลคงที่

2) Oven โปรแกรมอุณหภูมิที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาทีแล้วเพิ่มอุณหภูมิ ด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสไปที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 3 นาที

3) คอลัมน์ : ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 15 เมตร ผันงายในเคลือบด้วยเฟสคงที่ชนิด DB5MS (5% Phenyl + 95 % dimethyl polysiloxane) มีความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมครอน สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 325 องศาเซลเซียส

4) อุณหภูมิของ MS Transfer line 300 องศาเซลเซียส

5) Detector (quadrupole mass spectrometer) โดยมีสภาวะ Ion source temperature (MS Source) 300 องศาเซลเซียส MS Quadrupole 180 องศาเซลเซียส

และ Ionisation method : electron ionization (EI) 70 eV วิเคราะห์สารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ใน selected ion monitoring (SIM) mode และใช้มวลอ้างอิง (reference mass) สำหรับการตรวจวัดสารในกลุ่ม PBBs ดังแสดงในตารางที่ 1 มวลอ้างอิงสำหรับการตรวจวัดสารในกลุ่ม PBDEs ดังแสดงในตารางที่ 2 และมวลอ้างอิงสำหรับการตรวจวัด PCB-209 ซึ่งใช้เป็น internal standard และ DBOFB สำหรับใช้เป็น surrogate standard ดังแสดงในตารางที่ 3 ให้เลือกใช้ไอออนที่เขียนด้วยอักษรตัวหนาสำหรับการหาปริมาณ (quantitation ion) และใช้ไอออนที่เหลืออีก 1-2 ไอออนเพื่อใช้ยืนยันเชิงคุณภาพ (qualification ion) สำหรับพบ PBB หรือ PBDE นั้นๆ โดยมีไอออนที่ขีดเส้นใต้เป็นไอออนหลักที่ใช้ยืนยันเชิงคุณภาพ (identification ion) สำหรับพบ PBB หรือ PBDE นั้นๆ

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การตรวจสอบสมรรถนะของเครื่อง GC/MS

ได้ตรวจสอบเพื่อยืนยันระบบ GC/MS สภาวะ GC/MS ที่เหมาะสมและไม่ทำให้สาร PBBs และ PBDEs ที่มีมวลโมเลกุลสูงโดยเฉพาะ decabrominated diphenyl ether (BDE209) สลายตัว โดยการหาปริมาณ BDE-206 ที่มีอยู่ใน BDE-209 ที่เข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร โดยปกติจะตรวจสอบอย่างน้อย 1 ครั้งต่อปี หรือกรณีที่เครื่องมีสภาวะของการทดสอบเปลี่ยนไป หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุปกรณ์ที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อผลทดสอบ (8) มีเกณฑ์การยอมรับ คือ ต้องมีร้อยละของปริมาณ octa-BDE206 ต่อปริมาณรวมของ octa-BDE206 และ deca-BDE209 หรือที่เรียกว่าค่า PR-206 ไม่เกิน 4.0 จึงจะถือว่ามีสภาวะ GC/MS ที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบ PBBs และ PBDEs ในตัวอย่างได้ พบว่าได้ค่า PR-206 เท่ากับ 1.76 จึงถือว่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ

ตารางที่ 1 มวลสารอ้างอิงสำหรับการตรวจวัดสารในกลุ่ม PBBs

ชนิดของPBB		Ion(m/z) for the detection in SIM mode	
Mono-BB	231.9	233.9	
Di-BB	309.8	311.8	313.8
Tri-BB	387.8	389.8	391.8
Tetra-BB	307.8	309.8	467.7
Penta-BB	385.7	387.7	545.6
Hexa-BB	465.6	467.6	627.5
Hepta-BB	543.6	545.6	705.4
Octa-BB	623.5	625.5	627.5
Nona-BB	701.4	703.4	705.4
Deca-BB	781.3	783.3	785.3

ตารางที่ 2 มวลสารอ้างอิงสำหรับการตรวจวัดสารในกลุ่มPBDEs

ชนิดของ PBDE		Ion(m/z) for the detection in SIM mode	
Mono-BDE	247.9	249.9	
Di- BDE	325.8	327.8	329.8
Tri- BDE	403.8	405.8	407.8
Tetra- BDE	323.8	325.8	483.7
Penta- BDE	401.7	403.7	561.6
Hexa- BDE	481.6	483.6	643.5
Hepta- BDE	559.6	561.6	721.4
Octa- BDE	639.5	641.5	643.5
Nona- BDE	717.4	719.4	721.4
Deca- BDE	797.3	799.3	959.1

Notation: Bold: Quantification ions ; Underline : Identification ions

ตารางที่ 3 มวลสารอ้างอิงสำหรับตรวจวัดสาร PCB-209 (internal standard) และ DBOFB (surrogate standard)

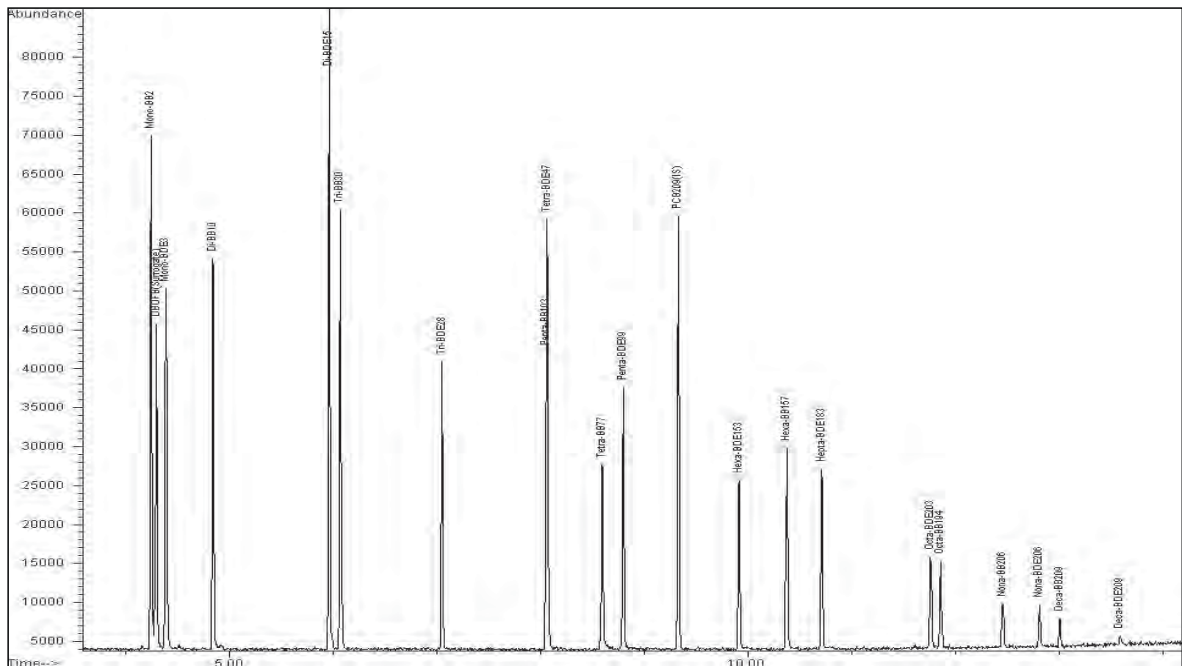
Compound	Ion(m/z) for the detection in SIM mode	
PCB-209 (IS)	497.7	
DBOFB (surrogate)	456.0	<u>458.0</u>

Notation: Bold: Quantification ions ; Underline : Identification ions

ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของเครื่อง GC/MS ได้ลักษณะโครมาโทแกรม GC-EI-MS ในโหมดสแกน SIM (selected ion monitoring) ของสารมาตรฐาน PBDEs และ PBBs ที่ความเข้มข้นต่ำสุด คือ 100 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (ppb) ดังแสดงในรูปที่ 2 จะเห็นว่าได้โครมาโทแกรมซึ่งมีพีคของสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs แต่ละ

ชนิดที่แคบ แห่ลมคม และแยกออกจากกันได้ดี มีความเหมาะสมต่อการวิเคราะห์หาปริมาณของสารแต่ละชนิด ซึ่งที่ระดับความเข้มข้นต่ำสุดคือ 100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตรนี้ตรงกับความเข้มข้นในพลาสติก 100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เมื่อใช้น้ำหนักตัวอย่างพลาสติก 0.1 กรัม และมีปริมาตรสุดท้ายของสารละลายภายหลังการสกัดเป็น 100 มิลลิลิตร

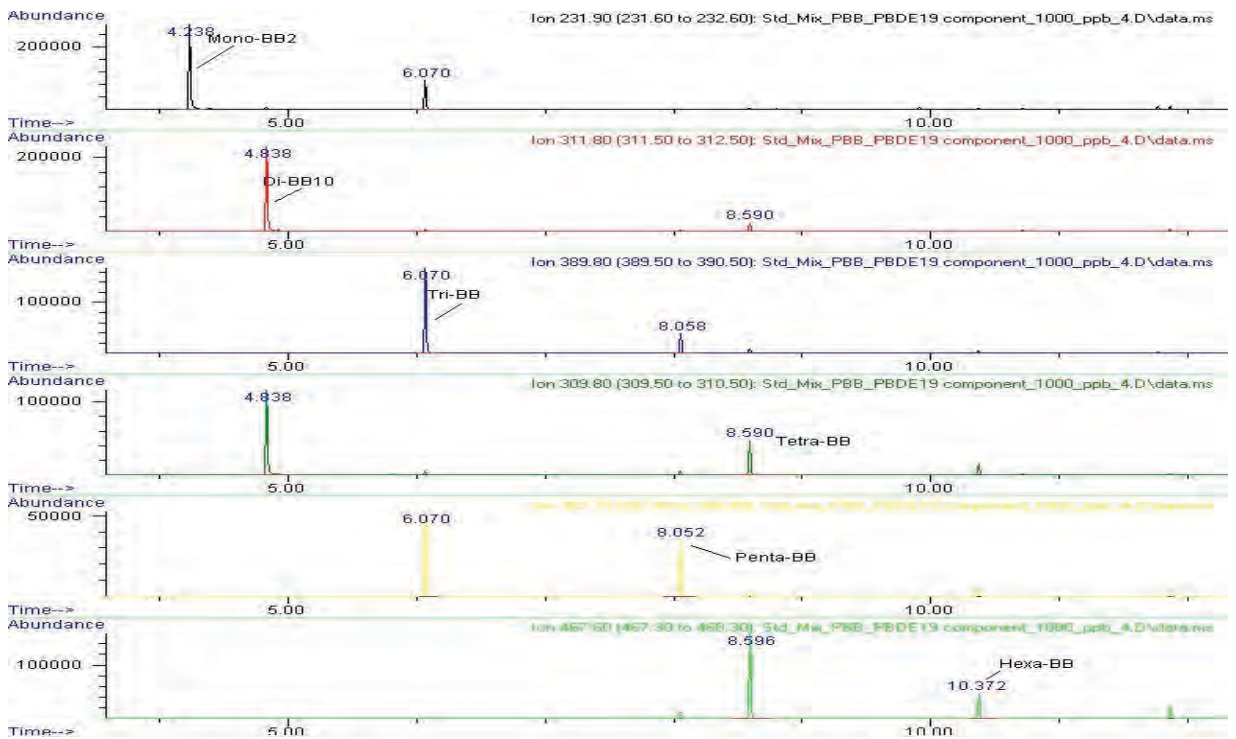
ตามลำดับจากการแยกภายใต้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟีดังแสดงในรูปที่ 5 และ 6 จะเห็นว่าสามารถแยกสาร PBBs และ PBDEs รวมได้ทั้งหมด 19 ชนิด และสาร PCB 209 ที่ใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) รวมทั้ง DBOFB (สารมาตรฐาน Surrogate สำหรับตรวจสอบการคืนกลับ) ให้แยกออกจากกันได้เป็นอย่างดี ยกเว้น penta-BB และ tetra-BDE



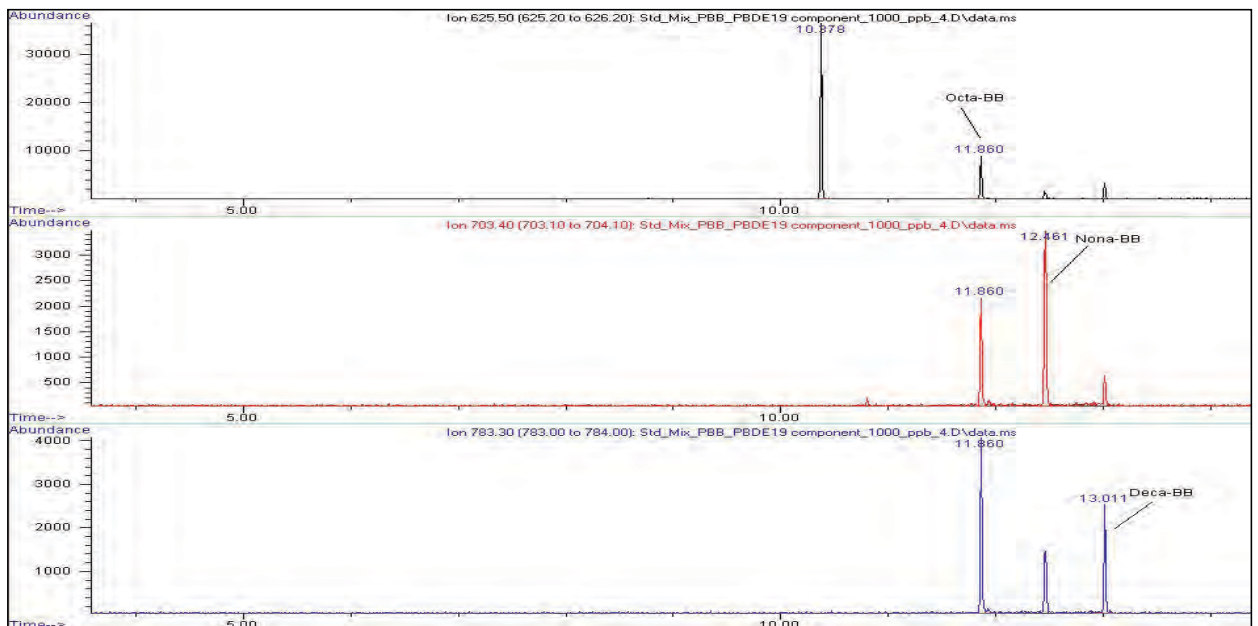
รูปที่ 2 โครมาโทแกรมของ GC-EI-MS ในโหมดสแกน SIM ของสารมาตรฐาน PBBs และ PBDEs ที่ 100 ng/ml

รูปที่ 3 และ 4 แสดงแมสโครมาโทแกรมของไอออนที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะสำหรับสาร PBBs และ PBDEs โดยไอออนที่มีค่ามวลต่อประจุ (m/z) 231.9, 311.8, 389.8, 309.8, 387.7, 467.6, 625.5, 703.4 และ 783.3 สำหรับการตรวจวัด PBBs ที่ประกอบด้วย mono-BB, di-BB, tri-BB, tetra-BB, penta-BB, hexa-BB, octa-BB, nona-BB และ deca-BB ตามลำดับ ส่วนไอออนที่มีค่ามวลต่อประจุ (m/z) 247.9, 327.8, 405.8, 325.8, 403.7, 483.6, 561.6, 641.5, 719.4 และ 799.3 ตามลำดับ เป็นไอออนสำหรับการตรวจวัด PBDEs ที่ประกอบด้วย mono-BDE, di-BDE, tri-BDE, tetra-BDE, penta-BDE, hexa-BDE, hepta-BDE, octa-BDE, nona-BDE และ deca-BDE

ปรากฏพิกัดในโครมาโทแกรมที่ซ้อนทับกันสนิทโดยมี Retention time เท่ากับ 8.052 นาทีและ 8.071 นาทีตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4 และ 6 ตามลำดับ แต่เนื่องจากการใช้พื้นที่ใต้พิกของไอออนที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะกับสารในแต่ละชนิดจึงทำให้การหาปริมาณโดยเทคนิคการตรวจวัดสารด้วยแมสสเปกโทรเมตรีสามารถทำได้ถึงแม้ว่าในบางกรณีพิกจะซ้อนทับกันก็ตาม จะเห็นว่าการตรวจวัดสารโดยเทคนิค GC/MS มีความจำเพาะในการวัดสูงเมื่อเทียบกับเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีตามลำพัง



รูปที่ 3 แมสโครมาโทแกรมของไอออนที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะ (231.9, 311.8, 389.8, 309.8, 387.7 และ 467.6 m/z) สำหรับตรวจวัดสาร mono-BB, di-BB, tri-BB, tetra-BB, penta-BB และ hexa-BB ตามลำดับ

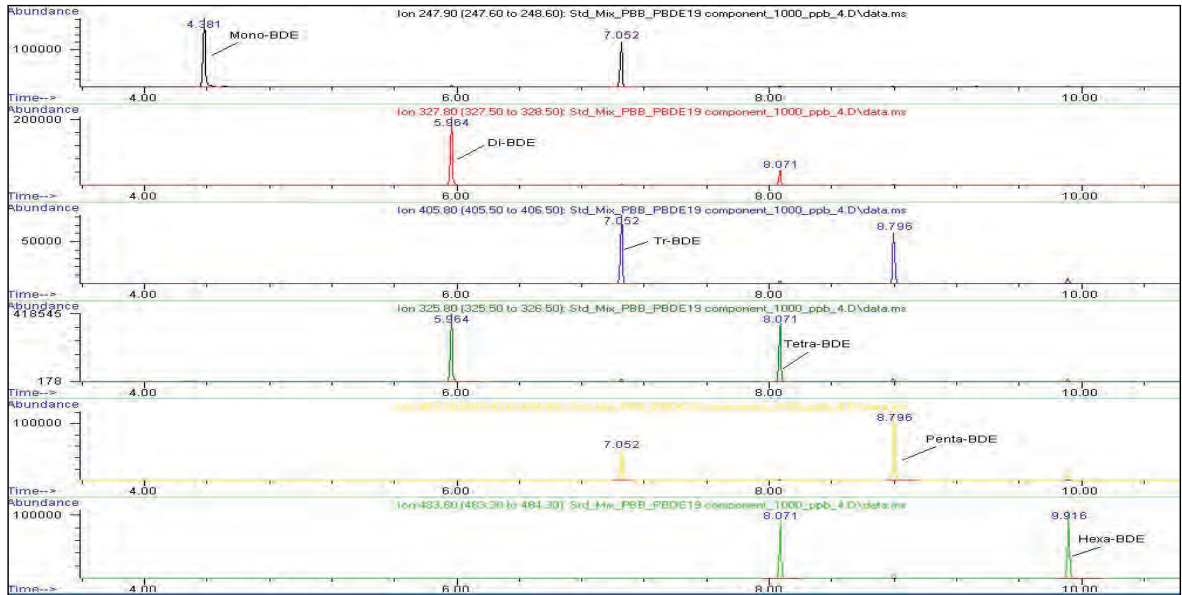


รูปที่ 4 แมสโครมาโทแกรมของไอออนที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะ (625.5, 703.4 และ 783.3 m/z) สำหรับตรวจวัดสาร octa-BB, nona-BB และ deca-BB ตามลำดับ

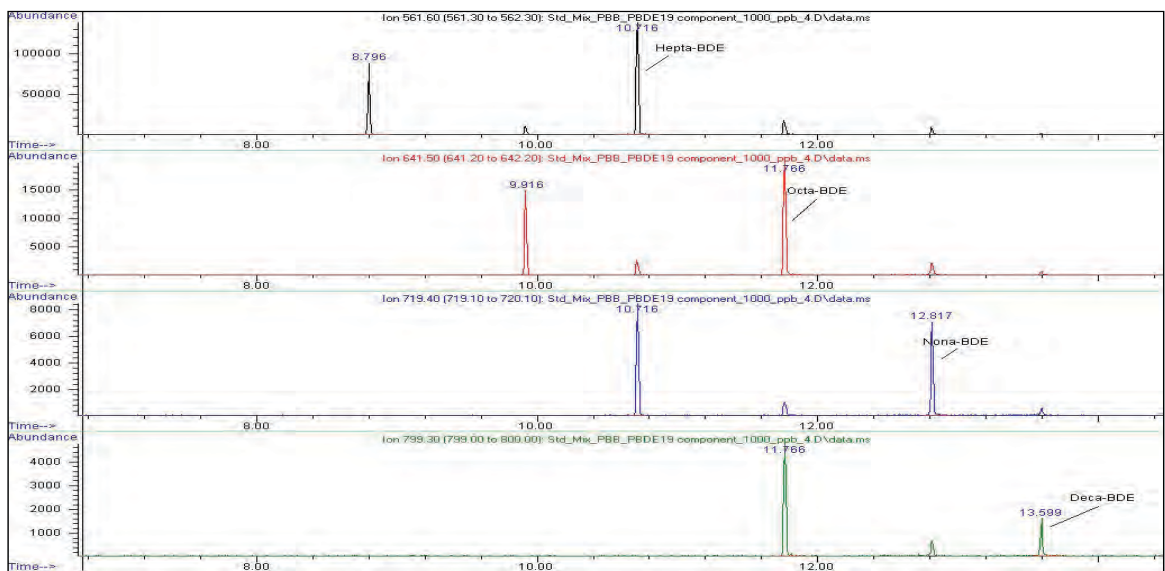
3.2 การศึกษาความเป็นเส้นตรง(Linearity) ของกราฟมาตรฐาน

การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานโดยเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสารแต่ละชนิดในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ช่วงความเข้มข้น 50–850 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร(ppb) และทดสอบ 3 ซ้ำในแต่ละระดับของความเข้มข้นพบว่า

กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ PBB และ PBDE แต่ละชนิด ดังตัวอย่างกราฟมาตรฐานของ monobrominated biphenyl (รูปที่ 7-1), decabromobiphenyl (รูปที่ 7-2), monobrominated diphenyl ether (รูปที่ 8-1) และ decabrominated diphenyl ether (รูปที่ 8-2) มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient, r) ≥ 0.995 ซึ่งเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับ



รูปที่ 5 แมสโครมาโทแกรมของไอออนที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะ (247.9, 327.8, 405.8, 325.8, 403.7 และ 483.6 m/z) สำหรับตรวจวัดสาร octa-BB, nona-BB และ deca-BB ตามลำดับ

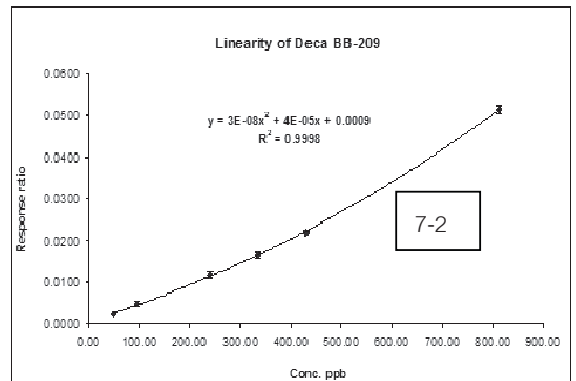
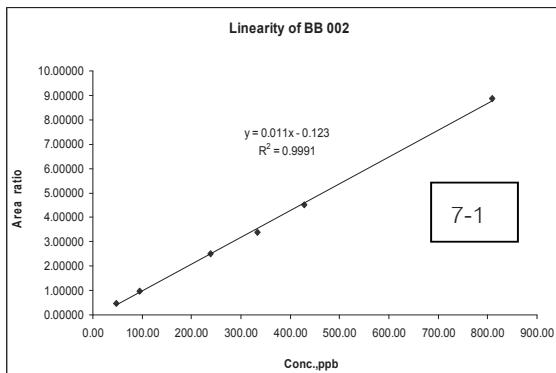


รูปที่ 6 แมสโครมาโทแกรมของไอออนที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะ (561.6, 641.5, 719.4 และ 799.3 m/z) สำหรับตรวจวัดสาร octa-BB, nona-BB และ deca-BB ตามลำดับ

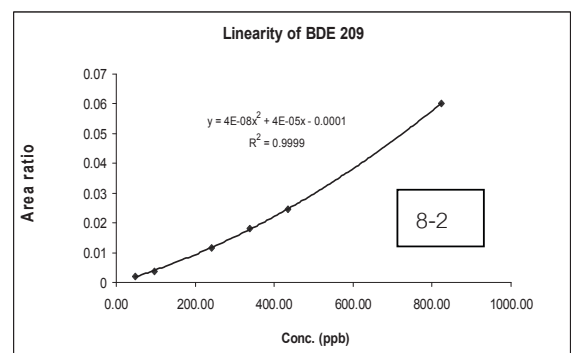
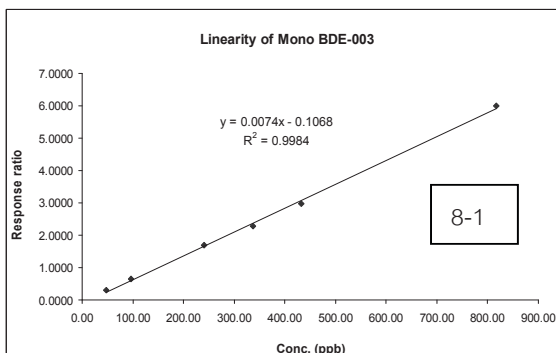
3.3 การศึกษาขีดจำกัดการตรวจพบและขีดจำกัดการวัดปริมาณของวิธีทดสอบ

การศึกษาขีดจำกัดการตรวจพบ(LOD) และขีดจำกัดการวัดปริมาณ(LOQ) ของวิธีทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานแต่ละชนิดในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ซึ่งครอบคลุมตั้งแต่ Monobromo- ถึง Deca-bromo- ลงในพลาสติกชนิด ABS ซึ่งใช้เป็นตัวแทนของพลาสติก และพลาสติกชนิดไม่มีสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ที่ระดับความเข้มข้นต่ำสุดของขอบข่ายการทดสอบ คือ 100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จำนวน 10 ซ้ำ

จากการศึกษา LOD และ LOQ ของวิธีทดสอบพบว่าค่า LOD อยู่ในช่วง 3.93 ถึง 25.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมและค่า LOQ อยู่ในช่วง 13.1 ถึง 85.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งจะเห็นว่าค่า LOD และ LOQ ของ PBBs และ PBDE แต่ละชนิดสอดคล้องกับระดับความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ตามขอบข่าย คือที่ระดับความเข้มข้นต่ำสุด 100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และค่าการคืนกลับที่ระดับความเข้มข้นต่ำสุดตามขอบข่าย คือ 100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม อยู่ระหว่าง 50-150 % ซึ่งเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีมาตรฐาน (8)



รูปที่ 7 กราฟมาตรฐานสำหรับการทดสอบ monobrominated biphenyl โดยใช้ mono-BB002 เป็นสารมาตรฐาน(7-1) และ decabrominated biphenyl โดยใช้ deca-BB209 เป็นสารมาตรฐาน (7-2)



รูปที่ 8 กราฟมาตรฐานสำหรับการทดสอบ monobrominated diphenyl ether โดยใช้ mono-BB003 เป็นสารมาตรฐาน(8-1) และ decabrominated diphenylether โดยใช้ Deca-BDE209 เป็นสารมาตรฐาน (8-2)

3.4 การศึกษาความแม่นยำของวิธีทดสอบ

การศึกษาความแม่นยำของวิธีทดสอบ โดยการเติมสารมาตรฐานลงในพลาสติก ชนิด อะครีโลไนไทรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนพอลิโพรพิลีนพอลิเอทิลีนไฮอิมแพ็ค พอลิสไตรีนและ พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ความเข้ม

ขึ้นต่างๆ 3 ความเข้มข้น (ต่ำ กลาง สูง)โดยใช้ tetra-BDE047, penta-BDE099, deca-BDE209 และ deca-BB209 เป็นตัวแทนของสารในกลุ่มPBDEsและPBBs ตามลำดับ พบว่าค่าความแม่นยำระบุในรูป % การคืนกลับของการทดสอบสารในกลุ่ม PBBs และ PBDEs ที่ใช้เป็น

ตัวแทน ในพลาสติกชนิด อะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนพอลิโพรพิลีน พอลิเอทิลีนไฮอิมแพ็คพอลิสไตรีนและ พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ความเข้มข้นระดับกลางถึงความเข้มข้นระดับสูง อยู่ในช่วง 80.9-116.8 % อยู่ในช่วง 70-130 % และที่ความเข้มข้นต่ำสุด คือ 100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม อยู่ในช่วง 90.5-116.8 ยกเว้น Tetra-BDE047 มีค่า การคืนกลับ เท่ากับ 130.1 ซึ่งยังอยู่ในช่วง 50-150 % สำหรับความเข้มข้นต่ำสุด ดังนั้นค่าความคลาดเคลื่อนของวิธีทดสอบจึงเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีมาตรฐาน (8)

3.5 การศึกษาความเที่ยงของวิธีทดสอบ

การศึกษาค่าความเที่ยงของวิธีทดสอบด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานลงในตัวอย่างพลาสติกชนิดอะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนพอลิโพรพิลีนพอลิเอทิลีนไฮอิมแพ็คพอลิสไตรีนและ พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ปราศจาก PBBs และ PBDEs ที่ความเข้มข้นต่างๆ 3 ความเข้มข้น (ต่ำ กลาง สูง) โดยใช้ tetra-BDE047, penta-BDE099, deca-BDE209 และ deca-BB209 เป็นตัวแทนของสารในกลุ่ม PBDEs และ PBBs ตามลำดับให้ครอบคลุมขอบข่ายที่ต้องการทดสอบ ได้ผลการทดสอบความเที่ยง ระบุอยู่ในรูป % RSD อยู่ในช่วง 1.83 ถึง 10.24 ยกเว้นกรณีของ deca-BB209 ที่ความเข้มข้นต่ำ (100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) มีค่าความเที่ยงระบุในรูป % RSD เท่ากับ 17.0 อย่างไรก็ตามยังคงมี % RSD น้อยกว่า 20 ดังนั้นจึงถือว่าค่าความเที่ยงของวิธีทดสอบเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีมาตรฐานสากล (8)

4. สรุป (Conclusions)

การทดสอบหาปริมาณสารในกลุ่มพอลิโบรมิเนเต็ดไดฟีนิลอีเทอร์ (PBDEs) และสารในกลุ่ม พอลิโบรมิเนเต็ดไบฟีนิล (PBBs) ในพลาสติกชนิดอะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนพอลิโพรพิลีน พอลิเอทิลีนไฮอิมแพ็คพอลิสไตรีนและ พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตโดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีพบว่ากราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสารแต่ละชนิด

ในกลุ่ม PBBs และ PBDEs มีช่วงความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 50-850 นาโนกรัมต่อมิลลิกรัมมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r) คือ 0.995 ซึ่งจำกัดการวัดปริมาณของวิธีทดสอบอยู่ในช่วง 13.1 ถึง 85.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ค่าความแม่นยำ ระบุในรูปของ % การคืนกลับ อยู่ในช่วง 70-130 % และความเที่ยงของการทดสอบระบุในรูป % RSD อยู่ในช่วง 1.8 ถึง 10.2 ยกเว้นกรณีของ Deca-BB209 ที่มีค่า % RSD ที่ความเข้มข้นต่ำ (100 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) เท่ากับ 17.0 ซึ่งยังคงน้อยกว่าร้อยละ 20 ดังนั้นวิธีทดสอบนี้มีค่าความแม่นยำและความเที่ยงเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีทดสอบมาตรฐานสากล IEC 62321: 2008

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ได้สนับสนุนงบประมาณในการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- (1) Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS) 2002/95/EC. Official Journal of the European Union, 2003.
- (2) SCHLUMMER, M., et al. Characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management, *Chemosphere*, 2007, 67(9), 1866-1876.
- (3) ALTWAIG, A., M. WOLF., and R. van ELDIK. Extraction of brominated flame retardants from polymeric waste material using different solvents and supercritical carbon dioxide, *Analytica Chimica Acta*, 2003, 491(1), 111-123.
- (4) HUBER, S., and K. BALLSCHMITER, Characterization of five technical mixtures of brominated flame retardants, *Fresenius Journal of Analytical*

Chemistry, 2001, 371, 882-890.

[5] IEC 62321: 2008, Edition 1.0, International Standard: Electrotechnical products- Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers), 2008.

[6] KEMMLEIN, S., D. HERZKE., and R. J. LAW. Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH — Regulation and determination in material, *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3), 320-333.

[7] WU, H. Q., et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in electrical and electronic equipment by gas chromatography-mass spectrometry, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(3), 325-329.

[8] EBERT, J., and M. BAHADIR, Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress, *Environment International*, 2003, 29(6), 711-716.

[9] BOER, J. C. P. Capillary gas chromatography for the determination of halogenated micro-contaminants, *Journal of Chromatography A*, 1999, 843, 179-198.

[10] BJÖRKLUND, J., et al. Influence of the Injection Technique and the column system on gas chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1041(1-2), 201-210.

[11] COVACI, A., et al. Recent developments in the analysis of brominated natural compounds, *Journal of Chromatography A*, 2007, 1153(1-2), 145-171.

[12] SCHLUMMER, M., et al. Characterisation of polymer fractions from waste electrical and

electronic equipment (WEEE) and implications for waste management, *Chemosphere*, 2007, 67(9), 1866-1876.

[13] SCHLUMMER, M., et al. Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC-UV/MS and GPC-HPLC-UV, *Journal of Chromatography*, 2005, 1064(1), 39-51.

[14] STAPLETON, H. M. Instrumental methods and challenges in quantifying polybrominated diphenyl ethers in environmental extracts: a review, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4), 807-817.

[15] VONDERHEIDE, A. P. A review of the challenges in the chemical analysis of the polybrominated diphenyl ethers, *Microchemical Journal*, 2009, 92(1), 49-57.

[16] KORYTÄR, P., et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of polybrominated diphenyl ethers, *Journal of Chromatography A*, 2005, 1100(2), 200-207.