

Marta BAŁK*, Marianna CZAPLICKA, Katarzyna JAWOREK

OZNACZANIE WYBRANYCH PBB ORAZ PBDE W SPRZĘCIE ELEKTRYCZNYM I ELEKTRONICZNYM

Opracowano procedurę analityczną oznaczania wybranych polibromowanych bifenyli (PBB) oraz polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem wychwytu elektronów (GC - ECD). Porównano dwie metody wydzielenia PBB i PBDE tj. ekstrakcję wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (MAE) oraz ekstrakcję w polu ultradźwiękowym (UAE). Przeprowadzono optymalizację procesu wydzielenia związków polibromowanych z materiału polimerowego w zakresie rodzaju rozpuszczalnika i temperatury ekstrakcji. Zastosowanie MAE umożliwiło otrzymanie odzysku na poziomie od 19% do 108% w zależności od analizowanych związków oraz parametrów procesu. Ekstrakcja wspomaganą polem ultradźwiękowym prowadzona w temperaturze pokojowej przez okres 16 godzin, z wykorzystaniem toluenu jako rozpuszczalnika, umożliwiła otrzymanie najwyższych wartości odzysku na poziomie od 86% do 102%, w zależności od kongeneru. Granica oznaczalności mieściła się w zakresie od 0,031 mg/kg (PBB - 15) do 0,247 mg/kg (penta - BDE), $R^2 > 0,992$. Na podstawie analizy próbek rzeczywistych, które stanowiły zdemontowany sprzęt elektryczny i elektroniczny, stwierdzono obecność kongenerów: PBB - 3, PBB - 15, PBB - 153, okta-BDE oraz penta-BDE. W żadnej z próbek nie został przekroczony limit maksymalnej zawartości PBB oraz PBDE określony przez Dyrektywę RoHS tj. 0,1% (m/m). W ramach badań przeprowadzono również analizę jakościową produktów termicznego rozkładu związków polibromowanych.

1. WSTĘP

Szybki rozwój nowoczesnej technologii, jaki obserwuje się od kilku poprzednich dekad, wpłynął na wprowadzenie na rynek odpornych substancji, mających na celu zmniejszenie prawdopodobieństwa zapłonu, bądź spalania danego materiału - antypirenow [7]. Obecnie znaczącą pozycję wśród nich zajmuje grupa związków bromoorganicznych (BFR - ang. Brominated Flame Retardants), do której zalicza się polibro-

* Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Ochrony Środowiska, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice

mowane bifenyle (PBB) oraz polibromowane etery difenylowe (PBDE). Szacuje się, że 90% sprzętu elektronicznego zawiera te substancje [8].

PBB i PBDE stanowią obecnie istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz zdrowia człowieka [3, 10]. Związki te mogą uwalniać się w procesie recyklingu oraz w czasie użytkowania produktów i ulec akumulacji w organizmach żywych - PBB wykazują wyższy poziom bioakumulacji niż PBDE [5, 12].

Udokumentowane ich szkodliwe, często wręcz toksyczne działanie, wpłynęło na fakt, iż produkcja oraz możliwość wykorzystania PBB i PBDE została prawnie zabroniona m.in. w krajach Unii Europejskiej [5, 4]. W celu zmniejszenia ilości szkodliwych substancji przenikających do środowiska, Komisja Europejska wydała w 2003 roku dyrektywę ograniczającą zawartość szeregu substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym wprowadzonym do sprzedaży po 1 lipca 2006 roku. Rozporządzenie 2002/95/WE o ograniczeniu użycia substancji niebezpiecznych, określane skrótem RoHS (ang. Restrictions of Hazardous Substances) wyznacza maksymalne dopuszczalne zawartości substancji szkodliwych, w tym PBB i PBDE (0,1%, m/m) w nowych, wprowadzanych na rynek urządzeniach [1]. Maksymalne stężenia kongenerów PBB i PBDE odnoszą się do jednorodnego materiału, którego nie można rozdzielić na poszczególne elementy poprzez odkręcenie, rozcięcie, zgniatanie, mielenie czy też ścieranie. Dyrektywa RoHS dotyczy bezpośrednio ośmiu grup produktów - tabela 1.

Tabela 1. Grupy produktów objętych Dyrektywą RoHS 2002/95/WE [1]

Nazwa grupy	Przykładowe artykuły
wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego	urządzenia chłodnicze, pralki, suszarki do ubrań, zmywarki, urządzenia kuchenne, kuchenki elektryczne, mikrofalówki, wentylatory elektryczne, urządzenia klimatyzacyjne
małogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego	odkurzacze, tostery, frytkownice, noże elektryczne, wagi
sprzęt telekomunikacyjny i teleinformatyczny	komputery, procesory, myszki, drukarki, sprzęt kopiujący, maszyny do pisania, faksy, telefony bezprzewodowe
sprzęt powszechnego użytku	odbiorniki radiowe i tv, kamery video, sprzęt hi-fi, wzmacniacze dźwięku, instrumenty muzyczne
sprzęt oświetleniowy	lampy fluorescencyjne, lampy sodowe
narzędzia elektryczne i elektroniczne	wiertarki, piły, maszyny do szycia, narzędzia do nitowania, spawania, rozpylania
zabawki, sprzęt sportowy i rekreacyjny	kolejki elektryczne, gry video, konsole do gier
automaty do wydawania (dystrybucji)	automaty z napojami gorącymi, automaty z butelkami lub puszkami, bankomaty

Obecnie w krajach Unii Europejskiej z dniem 2 stycznia 2013 roku w życie weszła Dyrektywa RoHS II (2011/65/UE) będąca nowelizacją poprzedniego aktu prawnego (2002/95/WE). Do grupy produktów objętych restrykcjami włączono artykuły, w których przynajmniej jeden element jest zależny od prądu elektrycznego, bądź pola

magnetycznego oraz wszystkie zabawki, niezależnie od tego, czy ich pierwotne/wtórne funkcje były uzależnione od prądu elektrycznego lub pola elektromagnetycznego [2].

Dyrektywa RoHS bezpośrednio nie określa obowiązujących metod oznaczania zawartości PBB i PBDE w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Zalecane w ramach dyrektywy 2011/65/UE procedury badawcze zostały ujęte w normie IEC 62321 (Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electrotechnical Products) [6]. Zgodnie z normą, metodami wydzielenia związków polibromowanych z materiałów polimerowych (w zależności od jego rozpuszczalności) są ekstrakcja ciecz - ciecz oraz ekstrakcja prowadzona w aparacie Soxhleta z wykorzystaniem acetonu, tetrahydrofuranu, toluenu, heksanu, chlorku metylenu, chloroformu lub metanolu jako rozpuszczalnika. W ramach analizy jakościowej oraz ilościowej zalecane jest stosowanie układów analitycznych GC - MS oraz HPLC - UV.

Dyrektywa RoHS, ze względu na globalizację przemysłu elektronicznego, szybko stała się standardem na rynkach światowych. Podobne działania są prowadzone w wielu krajach nie będących członkami Unii Europejskiej m.in. w Chinach, Korei Południowej i USA [9, 11].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. ODCZYNNIKI I WZORCE

W trakcie prowadzonych badań wykorzystano następujące odczynniki chemiczne (POCh S. A., Gliwice, Polska): cykloheksan (cz.d.a. 99,9%), heksan (cz.d.a. 99,0%), aceton (cz.d.a. 99,5%), chlorek metylenu (cz.d.a. 99,8%), metanol (cz.d.a. 99,8%), toluen (cz.d.a. 99,5%) oraz substancje wzorcowe (dr Ehrenstorfer, Augsburg, Niemcy): 4 - bromobifenyl (PBB - 3); 4,4'- dibromobifenyl (PBB - 15); 2,2',4,4',5,5' - heksabromobifenyl¹ (PBB - 153); decabromobifenyl¹ (PBB - 209); pentabromodifenyl eter¹ (penta - BDE) - mieszanina techniczna; oktabromodifenyl eter¹ (okta - BDE) - mieszanina techniczna.

Roztwory wzorcowe, będące mieszaniną PBB i PBDE, otrzymano poprzez odpowiednie rozcieńczenie w cykloheksanie. Wszystkie roztwory przechowywane były w temperaturze 5°C.

2.2. POLIMEROWY MATERIAŁ REFERENCYJNY

Próbki polimerowe, otrzymane po zdemontowaniu sprzętu elektronicznego i elektrycznego, zmielono do wielkości ziaren 0,5 mm i uśredniono. Następnie prze-

prowadzono ekstrakcję przygotowanej próbki z wykorzystaniem pola ultradźwiękowego oraz mieszaniny chlorku metylenu i 0,1M wodorotlenku sodu (100:1 v/v). Ekstrakcję prowadzono trzykrotnie przez 30 minut, każdorazowo po zakończeniu procesu dekantowano rozpuszczalnik.

Pozostałość poekstrakcyjną pozostawiono na powietrzu na okres 24 godzin. Odważono 12 próbek o masie 2g oraz 9 próbek o masie 1g, do których wprowadzono roztwór wzorcowy będący mieszaniną wszystkich analizowanych związków o zawartości poszczególnych substancji podanych w tabeli 2. Przygotowany materiał referencyjny ponownie pozostawiono na 24 godziny. Pozostałe odważki (12 o masie 2 g oraz 9 o masie 1 g) stanowiły ślepe próbki.

Tabela 2. Stężenie kongenerów PBB oraz PBDE w materiale referencyjnym

Związek	Stężenie [$\mu\text{g/ml}$]
4-bromobifenyl (PBB – 3)	6,5
4,4'-dibromobifenyl (PBB – 15)	9,0
pentabromodifenyl eter (penta – BDE)	5,0
2',4,4',5,5'-heksabromobifenyl (PBB – 153)	6,0
oktabromodifenyl eter (okta – BDE)	5,0
dekabromobifenyl (PBB – 209)	60,0

2.3. PRÓBKI RZECZYWISTE

Badaniom poddano 21 rozdrobnionych do około 0,5 mm i uśrednionych próbek rzeczywistych, otrzymanych po zdemontowaniu sprzętu elektrycznego i elektronicznego (tab. 3), oraz 5 próbek będących pozostałością po obróbce termicznej ww. sprzętu.

Każdorazowo po zakończonym procesie ekstrakcji próbki sączone, redukowano objętość rozpuszczalnika, a następnie analizowano w układzie GC - ECD. Pomiaru zostały przeprowadzone trzykrotnie dla każdej z próbek.

Tabela 3. Charakterystyka próbek rzeczywistych

Numer próbki	Charakterystyka próbki
1 - A	układ scalony
2 - B	styropian
3 - B	
4 - B	
5 - C	
6 - C	elementy obudowy komputera
7 - C	
8 - C	
9 - D	
10 - D	elementy obudowy drukarki
11 - D	
12 - E	
13 - E	elementy odkurzacza
14 - E	
15 - F	
16 - F	folia
17 - F	
18 - G	
19 - G	uszczelki
20 - H	
21 - H	izolacja

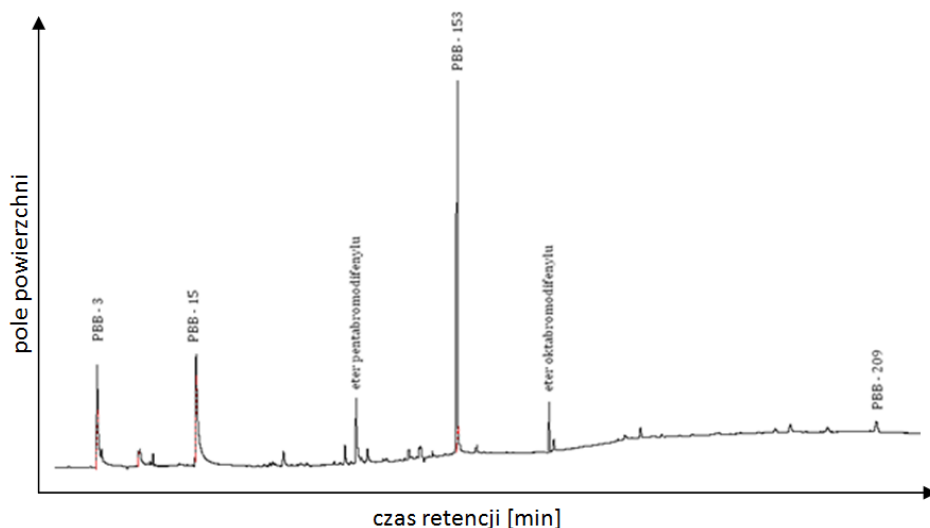
2.4. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA - CHROMATOGRAFIA GAZOWA SPRZEŻONA Z DETEKTOREM WYCHWYTU ELEKTRONÓW (GC - ECD)

Analizę chromatograficzną wykonano przy wykorzystaniu chromatografu gazowego Perkin Elmer Clarus 500 połączonego z detektorem wychwyty elektronów (ECD). Rozdzielenie analizowanych związków przeprowadzono za pomocą kolumny DB - 5MS (30 m x 0,25 mm; 0,25 μ m) (PerkinElmer, Shelton, USA). Temperatura pracy inżektora oraz detektora wynosiła kolejno: 300°C i 320°C. Natężenie przepływu azotu (tzw. make up gas) ustalono na poziomie 30 ml/min. Program temperaturowy GC przedstawiał się następująco: 110°C (przez 1 min.), 210°C (10°C/min, przez 3 min.), 300°C (8°C/min, przez 3 min.), 320°C (5°C/min, przez 13 min.).

2.4.1. KRZYWE KALIBRACYJNE

Krzywe kalibracyjne wykonano z roboczych roztworów wzorcowych dla sześciu poziomów stężeń w zakresie od 0,95 μ g/ml do 100 μ g/ml w zależności od związku. Pomiar przeprowadzono trzykrotnie dla każdego stężenia. Na Rys. 1 przedstawiono

przykładowy chromatogram analizowanych substancji. W tabeli 4 ujęto podstawowe parametry statystyczne krzywych kalibracyjnych.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego

Tabela 4. Podstawowe parametry statystyczne krzywych kalibracyjnych dla poszczególnych związków

Związek	Czas retencji [min.]	a	b	R ² (n=3)	Liniowość [µg/ml]	SD	CV [%]
PBB - 3	10,18	14985,45	609,96	0,998	0,95 - 9,5	1456,46	2,10
PBB - 15	14,34	15572,24	74272,99	0,995	1,0 - 11,25	2931,28	1,85
penta - BDE	21,02	7740,89	14424,81	0,996	1,0 - 10,0	499,29	1,21
PBB - 153	25,26	21441	11713	0,992	1,0 - 10,0	3380,85	1,77
okta - BDE	29,05	2685,22	1516,66	0,992	1,0 - 10,0	158,83	2,15
PBB - 209	42,84	3213,03	118,89	0,999	7,5 - 100,0	433,79	3,16

2.5. PROCEDURA EKSTRAKCJI

Optymalizację wydzielenia PBB i PBDE z materiału polimerowego przeprowadzono na podstawie porównania efektywności ekstrakcji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (MAE) (Metoda I - III) oraz polem ultradźwiękowym (UAE) (Metoda IV - VII) z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników oraz warunków procesu - tabela 5.

Tabela 5. Zestawienie podstawowych parametrów UAE i MAE

Metoda	Technika ekstrakcji	Masa próbki [g]	Rozpuszczalnik	Podstawowe parametry
I	MAE	1	15 ml heksan : 2,5 ml aceton	100 °C, 800 W
II		1	6,5 ml heksan : 6,5 ml aceton	110 °C, 1400 W
III		1	6,5 ml toluen : 6,5 ml aceton	110 °C, 1400 W
IV	UAE	2	heksan (10 ml)	16 godzin
V		2	toluen (10 ml)	16 godzin
VI		2	chlerek metylenu (10 ml)	16 godzin
VII		2	metanol (10 ml)	16 godzin

W ramach badań wykorzystano aparat do ekstrakcji mikrofalowej Multivawe 3000 Anton Paar, wyposażony w generator mikrofal (2,45 GHz), czujnik temperatury IR, czujnik ciśnienia p/T oraz rotor na 16 próbek. Procedurze MAE poddano 1 g próbki. Sumaryczny czas trwania procesu wynosił 1 godz., z czego 30 minut stanowiło chłodzenie aparatu. Warunki ekstrakcji różniły się między sobą rodzajem użytych rozpuszczalników tj. heksan : aceton (6:1 oraz 1:1 v/v), toluen : aceton (1:1), temperaturą (100°C - 110°C) oraz energią promieniowania mikrofalowego (800 W - 1400 W).

W badaniach zastosowano również płuczkę ultradźwiękową Sonic - 2 firmy Polsonic. Ekstrakcji UAE poddano 2 g próbki. Czas trwania procesu wynosił 16 godz. i został przeprowadzony w temperaturze pokojowej. W ramach UAE jako rozpuszczalnik wykorzystano heksan, toluen, chlerek metylenu oraz metanol.

Każdorazowo procedurze ekstrakcji poddawano trzy próbki referencyjne oraz trzy próbki ślepe. Po przeprowadzonym procesie wydzielania, próbki sączone, redukowano objętość rozpuszczalnika oraz analizowano w układzie GC - ECD.

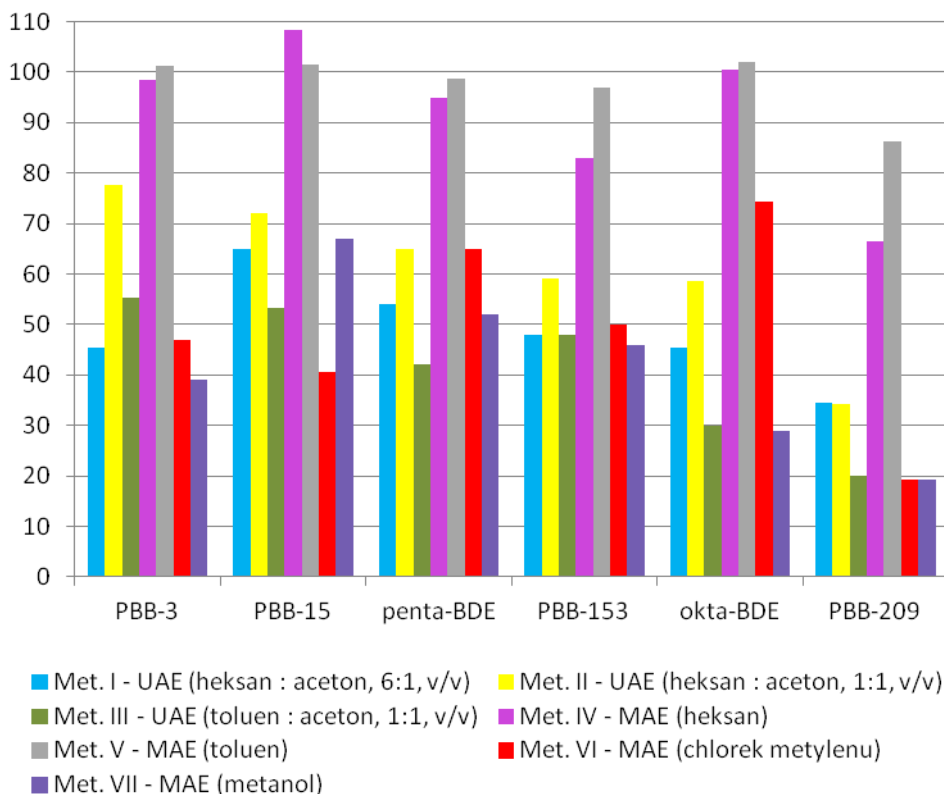
3. WYNIKI BADAŃ

Opracowanie metody oznaczania wybranych kongenerów PBB i PBDE wymagało określenia granicy wykrywalności i oznaczalności procedury analitycznej, precyzji oraz wyznaczenia zakresu jej stosowania, z uwzględnieniem wydzielania analitów z materiałów polimerowych

3.1. OPTIMALIZACJA PROCESU EKSTRAKCJI

Optymalizację ekstrakcji kongenerów PBB i PBDE prowadzono w warunkach różnych czynników wspomagających ekstrakcję oraz rozpuszczalników i ich mieszanin różniących się polarnością. Na Rys. 2 przedstawiono zestawienie odzysków dla

poszczególnych związków w zależności od stosowanych technik oraz parametrów ekstrakcji.



Rys. 2. Porównanie efektywności ekstrakcji Metodami I - VII

W przypadku ekstrakcji wspomaganiej promieniowaniem mikrofalowym (MAE), najwyższe odzyski dla wszystkich analizowanych kongenerów PBB i PBDE uzyskano poprzez zastosowanie mieszaniny heksan : aceton (1:1, v/v), temp. 110°C i energii mikrofal 1400 W (metoda II). Efektywność ekstrakcji w tym przypadku wahała się od 34% dla PBB - 209 do 77% dla PBB - 3 i była średnio o 12% - 20% większa w porównaniu do MAE z wykorzystaniem mieszaniny toluen : aceton (1:1, v/v), temp. 110°C i energii mikrofal 1400 W (metoda III) oraz mieszaniny heksan : aceton (6:1, v/v), temp. 100°C i energii mikrofal 800 W (metoda I). Dla czterech kongenerów (PBB - 15, penta - BDE, okta - BDE, PBB - 209) zastosowanie MAE oraz mieszaniny rozpuszczalników heksan : aceton (6:1, v/v) spowodowało uzyskanie średnio 13% wyższych wyników w porównaniu do mieszaniny toluen : aceton (1:1, v/v). W przypadku kongeneru PBB - 153 uzyskane odzyski były do siebie zbliżone i wyno-

siły 48%. Parametry ekstrakcji MAE tj. energia mikrofal 1400 W, rozpuszczalnik toluen : aceton (1:1, v/v) wpłynęły korzystnie jedynie na odzysk PBB - 3 (55%).

Zastosowanie ekstrakcji wspomagananej polem ultradźwiękowym (UAE) oraz heksanu jako rozpuszczalnika (metoda IV) pozwoliło na uzyskanie efektywności ekstrakcji powyżej 80% dla pięciu spośród sześciu analizowanych związków. Wykorzystanie toluenu (metoda V) spowodowało wzrost odzysku każdego z badanych kongenerów. Wartości te wahały się w granicach od 86% dla penta - BDE do 102% dla okta - BDE. Dla ekstrakcji UAE prowadzonej z wykorzystaniem chlorku metylenu (metoda VI) i metanolu (metoda VII) uzyskano zdecydowanie niższe wartości efektywności ekstrakcji kongenerów PBB i PBDE w porównaniu do heksanu oraz toluenu. Odzysk w przypadku zastosowania chlorku metylenu znajdował się poziomie od 19% dla PBB - 209 do 74% dla okta - BDE. Użycie metanolu jako rozpuszczalnika spowodowało uzyskanie zbliżonych wartości odzysku rzędu od 19% (PBB - 209) do 67% (PBB - 15).

Porównanie wyników oraz ich ocena statystyczna przyczyniły się do stwierdzenia, iż w dalszym etapie, do analizy próbek rzeczywistych wykorzystano procedurę ekstrakcji UAE prowadzoną przez 16 godzin w temperaturze pokojowej, z użyciem toluenu jako rozpuszczalnika. W tabeli 6 przedstawiono efektywność ww. ekstrakcji oraz wartości granicy wykrywalności (LOD) i granicy oznaczalności (LOQ) procedury analitycznej dla poszczególnych PBB oraz PBDE. LOD wyznaczono na podstawie wyników oznaczeń dla próbek ślepych jako stosunek sygnał/szum (S/N).

Tabela 6. Efektywność ekstrakcji UEA (toluen, 16 godzin, temperatura pokojowa) oraz wartości LOD i LOQ dla poszczególnych kongenerów PBB i PBDE

Związek	Odzysk [%]	LOD [mg/kg]	LOQ [mg/kg]
PBB - 3	101,18	0,026	0,079
PBB - 15	101,51	0,010	0,031
penta - BDE	86,31	0,082	0,247
PBB - 153	98,59	0,049	0,148
okta - BDE	102,10	0,073	0,218
PBB - 209	97,00	0,013	0,038

3.2. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

W tabeli 7 przedstawiono wyniki analizy ilościowej dla próbek rzeczywistych, będących zdemontowanym sprzętem elektrycznym i elektronicznym.

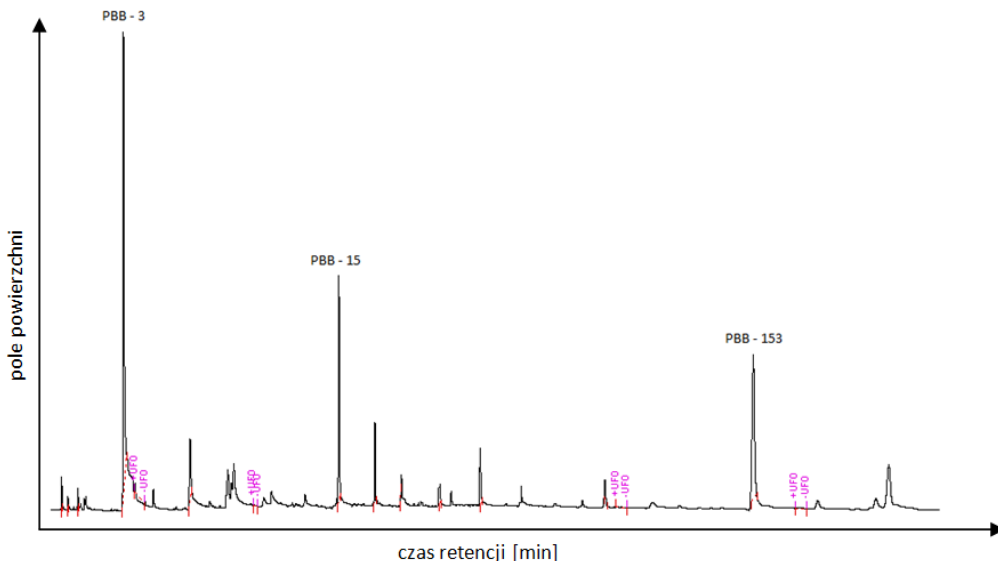
Tabela 7. Zawartość kongenerów PBB i PBDE w próbkach rzeczywistych (zdemontowany sprzęt elektryczny i elektroniczny)

Numer próbki	Stężenie w próbce [mg/kg]					
	PBB - 3	PBB - 15	penta - BDE	PBB - 153	okta - BDE	PBB - 209
1 - A	no	2,01	no	no	no	no
2 - B	no	no	no	no	2,15	no
3 - B	no	no	no	no	no	no
4 - B	no	no	no	0,76	no	no
5 - C	no	no	no	no	no	no
6 - C	no	no	no	no	no	no
7 - C	0,30	no	no	no	no	no
8 - C	no	no	no	no	no	no
9 - D	2,13	no	no	no	no	no
10 - D	no	no	no	no	no	no
11 - D	1,22	0,43	no	0,17	no	no
12 - E	no	no	no	no	no	no
13 - E	no	no	no	no	no	no
14 - E	4,1	no	no	no	no	no
15 - F	0,89	no	no	0,42	no	no
16 - F	4,2	no	no	no	no	no
17 - F	no	no	no	no	no	no
18 - G	no	no	10,19	no	no	no
19 - G	no	no	no	no	0,52	no
20 - H	no	no	no	no	no	no
21 - H	no	no	no	no	no	no

no - poniżej granicy oznaczalności

W 11 na 21 analizowanych próbek stwierdzono obecność badanych związków z grupy PBB oraz PBDE. W 6 próbkach, które stanowiły folia, elementy obudowy komputera, drukarki oraz odkurzacza oznaczono zawartość PBB - 3 na poziomie od 0,3 mg/kg do 4,2 mg/kg. Stężenie PBB - 15 (2,01 mg/kg) w próbce 1 - A było około 4,5 - krotnie wyższe w porównaniu do próbki 11 - D. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku okta - BDE dla materiału 2 - B (2,15 mg/kg) oraz 19 - G (0,52 mg/kg). W przypadku próbek styropianu, elementów obudowy drukarki oraz folii (4 - B, 11 - D, 15 - F) zawartość PBB - 153 wahała się w granicach 0,17 - 0,76 mg/kg. Najwyższe stężenie związków polibromowanych zanotowano dla próbki 18 - G (10,19 mg/kg, penta - BDE). W żadnym analizowanym materiale nie stwierdzono obecności kongeneru PBB - 209. Przykładowy chromatogram przedstawiono na rysunku 3.

Podsumowując wyniki dla próbek rzeczywistych można stwierdzić, iż w żadnej z nich nie został przekroczony maksymalny limit zawartości PBB oraz PBDE tj. 0,1% (m/m) określony przez Dyrektywę RoHS.



Rys. 3. Chromatogram otrzymany dla próbki 11 - D

Na podstawie analizy chromatograficznej pozostałości sprzętu elektrycznego i elektronicznego po obróbce termicznej, określono produkty rozkładu PBB oraz PBDE tj. bromobenzen, 2 - bromofenol, 3 - bromofuran, 1 - bromoetylobenzen, 1 - bromo - 4- etylobenzen, 1 - (3-bromo-4-hydroksyfenylo) etanon.

4. WNIOSKI

W ramach badań opracowano metodę oznaczania wybranych PBB oraz PBDE w układzie GC - ECD. Porównano dwie metody ekstrakcji: MAE oraz UAE. Analiza otrzymanych wyników wykazała, iż optymalnymi warunkami wydzielania PBB i PBDE z materiałów polimerowych jest UAE (temp. pokojowa, 16 godzin) z wykorzystaniem toluenu jako rozpuszczalnika. Zastosowanie powyższych parametrów spowodowało uzyskanie odzysków na poziomie 86% - 102%. Wartości współczynnika korelacji ($R^2 > 0,992$) świadczą o liniowości metody. Granica oznaczalności mieściła się w zakresie od 0,031 mg/kg (PBB - 15) do 0,247 mg/kg (penta - BDE).

Analiza próbek rzeczywistych, pochodzących ze zdemontowanego sprzętu elektronicznego i elektrycznego, wykazała obecność kongenerów PBB - 3, PBB - 15, PBB - 153, penta - BDE oraz okta - BDE. W żadnym analizowanym materiale nie został przekroczony maksymalny limit zawartości PBB oraz PBDE tj. 0,1% (m/m) określony przez Dyrektywę RoHS.

Przeprowadzono również analizę jakościową produktów termicznego rozkładu PBB oraz PBDE, która wykazała obecność bromobenzenu, 2 - bromofenolu, 3 - bromofuranu, 1 - bromoetylobenzenu, 1 - bromo - 4- etylobenzenu oraz 1 - (3-bromo-4-hydroksyfenylo) etanonu.

Podsumowując można stwierdzić, że opracowana w niniejszej pracy procedura oznaczania wybranych PBB oraz PBDE w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym dostosowana jest do wymogów stawianych metodom analitycznym w obowiązującej Dyrektywie RoHS.

LITERATURA

- [1] Dyrektywa 2002/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym.
- [2] Dyrektywa 2011/65/EU Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 czerwca 2011 r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym
- [3] FULARA I., CZAPLICKA M., *Charakterystyka polibromowanych difenyloeterów jako bromoorganicznych retardantów palenia*, Chemia - Dydaktyka - Ekologia - Metrologia, 2010, Vol. 15, No. 1, 55-64
- [4] FULARA I., CZAPLICKA M., *Methods for determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental samples – review*, Journal of Separation Science, 2012, Vol. 35, No. 16, 2075-2087
- [5] GIEROŃ J., GROCHOWALSKI A., CHRZAŚCZ R., *PBB levels in fish from the Baltic and North seas and in selected food products from Poland*, Chemosphere, 2010, Vol. 78, No. 10, 1272-1278
- [6] IEC 62321, Ed.1, *Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electro-technical Products*, 2005
- [7] JURDOWSKI B., RYDARDOWSKI H., *Materiały polimerowe o obniżonej palności*, Wyd. Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, Radom 2012, 75-105
- [8] KEMMLEIN S., HERZKE D., LAW R. J., *Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH—Regulation and determination in materials*, Journal of Chromatography A, 2009, Vol.1216, No. 3, 320-333
- [9] POHLEIN M., WOLF M., BERTRAN R. U., VAN ELDIK R., *Versatile and fast gas chromatographic determination of frequently used brominated flame retardants in styrenic polymers*, Journal of Chromatography A, 2008, Vol. 1203, No. 2, 217-228
- [10] SCHLUMMER M., BRANDL F., MAURER A., VAN ELDIK R., *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 A, 2005, Vol. 1064, No. 1, 39-51
- [11] TOROPOVS V., KRUPANEK J., *Substancje niebezpieczne dla środowiska Morza Bałtyckiego - właściwości, źródła i ograniczenie emisji*, COHIBA, 2012, 15-18
- [12] WU J., ZHANG Y., LUO X., SHE Y., YU L., CHEN S., MAI B., *A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: Levels, trends, and bioaccumulation characteristics*, Journal of Environmental Science, 2012, Vol. 24, No. 2, 183-19

DETERMINATION OF SELECTED PBB AND PBDE IN ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT AND PRODUCTS OF THEIR THERMAL DECOMPOSITION.

An analytical procedure for determination of selected polybrominated biphenyls (PBB) and polybrominated diphenyl ethers (PBDE), using gas chromatography with electron - capture detection (GC - ECD) was developed. Extraction process from polymeric material was optimized. Two methods of separation: the microwave - assisted extraction (MAE) and ultrasonic field - assisted extraction (UAE) were compared. The influence of solvents type and the temperature on the extraction efficiency was investigated.

The recoveries of 86% - 102% were obtain using ultrasonic field - assisted extraction carried out at room temperature for 16 hours with toluene as the solvent. The limit of quantification was in the range from 0.031 mg/kg (PBB - 15) to 0.247 mg/kg (penta - BDE), $R^2 > 0.992$. An analysis of real samples (disassembled electrical and electronic equipment) was performed. The presence of congeners: PBB - 3, PBB - 15, PBB - 153, octa - BDE and penta - BDE was confirmed. The maximum limit of PBB and PBDE specified by the RoHS Directive, ie 0.1% (m/m) was not exceeded in any of the samples. In the study, a qualitative analysis of polybrominated compounds thermal decomposition products was investigated.