

# Stanovení PBB a PBDE v elektrodopadech

*Ing. Kristýna Jursíková Ph.D.,  
Ing. Danica Pospíchalová, Ing. Věra Hudáková,  
Ing. Věra Očenášková  
VÚV TGM v.v.i, Praha*

# Osnova

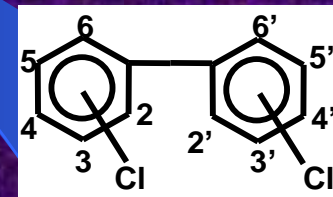
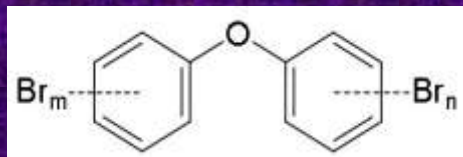
- Zpomalovače hoření
- PBDE a PBB
- vlastnosti
- příprava vzorků
- instrumentace
- reálné vzorky

# Zpomalovače hoření (Flame Retardants)

- **Základní princip mechanismu:**
- při nadměrném zahřátí dochází k jejich rozkladu dříve než u vlastní polymerní matrice v které jsou obsaženy a vznikající produkty zabraňují různými způsoby vzniku hoření.
- **Kritickým faktorem** při výběru retardantu je jeho tepelná stabilita s ohledem na vlastnosti nosné matrice, nejlépe když se retardant rozkládá při teplotě zhruba o 50 °C nižší než je teplota vznícení daného polymeru, což bromované retardátory hoření (BFR) ve spojení s celou řadou polymerů splňují.

# Polybromované difenylethery (PBDE)

Chemické látky aromatického charakteru strukturně podobné polychlorovaným bifenylym (PCB), číslování 209 kongenerů PBDE je analogické IUPAC nomenklatuře používané pro PCB



V průmyslové výrobě jsou uplatňovány 3 komerční směsi:

- **DekaBDE** 97% BDE 209, 3% nonaBDE
- **OktaBDE** obsahuje hepta a okta kongenery, v menší míře i hexa, nona a deka
- **PentaBDE** směs penta a tetra kongenerů
  - výroba v EU zastavena v roce 1997
  - Zákaz prodeje a používání spolu s **oktaBDE** od srpna 2004

# PBDE vlastnosti

- Sloučeniny s bodem varu 310–425 °C
- Lipofilní, perzistentní látky
- Toxicita:
  - Závisí na molekulové struktuře
  - Metabolity BDE mohou působit jako látky s endokrinním účinkem
  - Neurotoxické
  - Poškození jater a ledvin

# Průmyslové použití PBDE

## DecaBDE

- high-impact polystyrenech, polyethylenftalátech, termoplastických polyesterových pryskyřicích, ABS (akrylo-nitril-butadien-styrenových gumách), epoxypryskyřicích, PVC a elastomerech
- Spolu s  $Sb_2O_3$  ochrana nylonu a polyester-bavlněných vláken používaných při výrobě stanů



## OktaBDE

- Termoplasty nylon, high-impact polystyreny, low-density polyethylen
- Adhesiva a nátěrové hmoty
- V součástkách počítačů a dalších kancelářských přístrojích
- Spolu s DecaBDE ve spojení s  $Sb_2O_3$  se vyskytují v umělých hmotách na výrobu automobilů a elektronických přístrojů

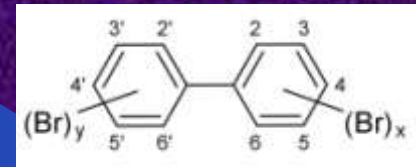


## PentaBDE

- Aditiva v epoxy a fenolových pryskyřicích, flexibilních uretanech a textiliích

# Polybromované bifenyly (PBB)

- Svou strukturou a vlastnostmi jsou podobné polychlorovaným bifenyly (PCB), jedná se o látky persistentní se schopností bioakumulace
- Pro svou nehořlavost a samozhášecí schopnost široce využívány v 70. letech minulého století jako zpomalovače hoření
- Přidávány do plastických hmot pro výrobu elektroniky a elektrických domácích spotřebičů, textilu a plastických pěn
- Pro své nebezpečné vlastnosti (způsobují poškození štítné žlázy, jater, ledvin) byly celosvětově zakázány Stockholmskou úmluvou o persistentních organických polutantech.



# Mechanické drcení dodaných vzorků

- Mechanické drcení elektroodpadu na řezacím mlýnu Pulverisette od firmy Fritch
- homogenizace





# Příprava vodných výluhů elektroodpadů

- 24 hodinový výluh podle ČSN EN 12457-4
- Extrakce kapalina  
kapalina  
1 litru výluhu 20 ml  
hexanu
- sušení  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- Zakoncentrování na  
Turbovapu



# Extrakce rozdrčených elektroodpadů

- Extrakce 15 ml toluenu v ultrazvukové lázni
- Vysrážení polymeru přidavkem hexanu
- Odstředění extraktu
- Čištění na silikagelových kolonkách  
Eluce směsí hexan:dichlormethan 1:1
- Zakoncentrování proudem dusíku



# Přehled měřených analytů PBB a PBDE



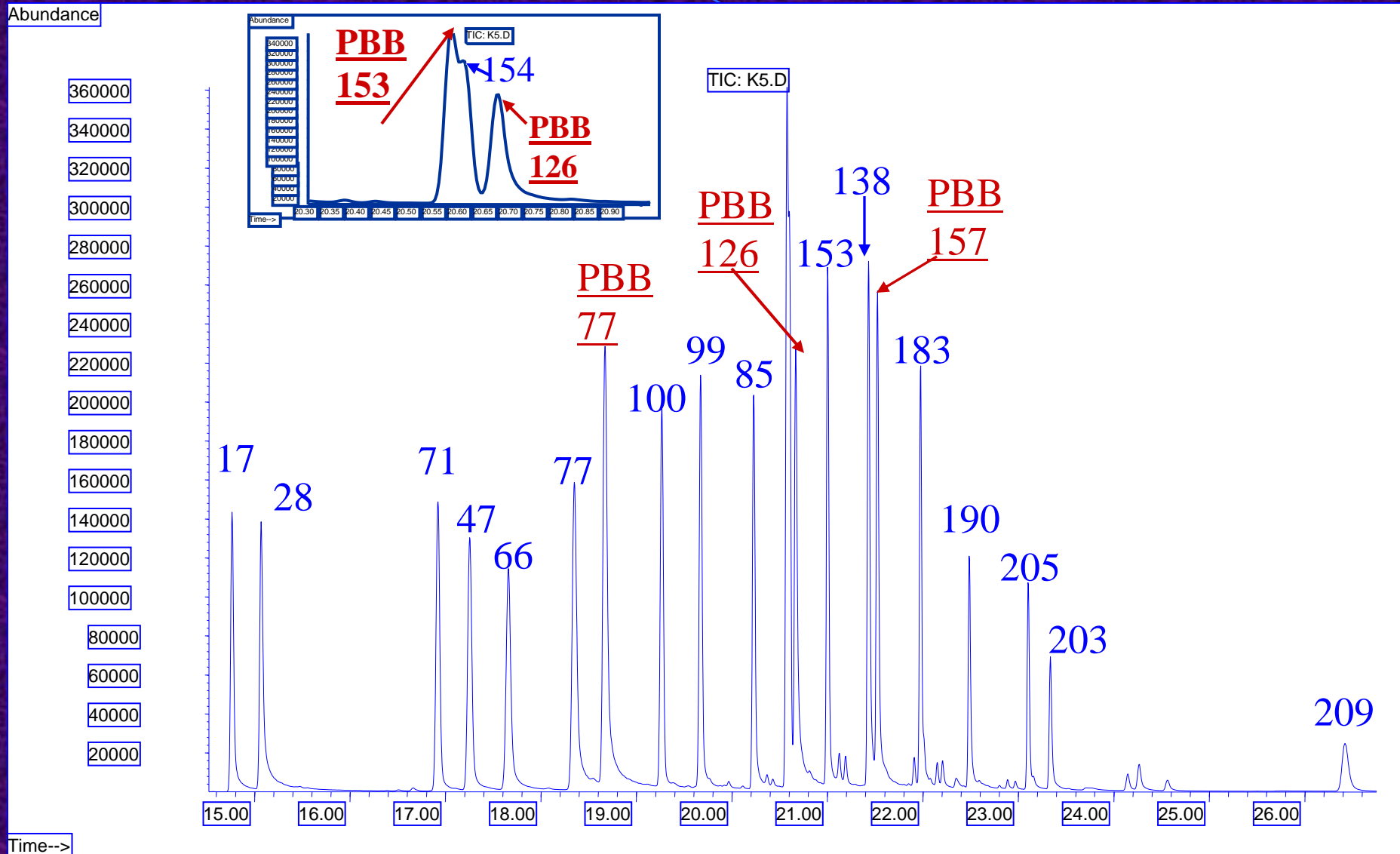
- Tribromodifenylether
  - (BDE-17)
  - (BDE-28)
- Tetrabromodifenylether
  - **(BDE-47)**
  - (BDE-66)
  - (BDE-71)
  - (BDE-77)
- Pentabromodifenylether
  - (BDE-85)
  - **(BDE-100)**
  - **(BDE-99)**
- Hexabromodifenylether
  - (BDE-138)
  - **(BDE-153)**
  - **(BDE-154)**
- Heptabromodifenylether
  - **(BDE-183)**
  - (BDE-190)
- Oktabromodifenylether
  - (BDE-205)
  - (BDE-203)
- Decabromodifenylether
  - (BDE-209)
- Tetrabromobifenyl
  - (PBB-77)
- Pentabromobifenyl
  - (PBB-126)
- Hexabromobifenyl
  - (PBB-153)
  - (PBB-157)

# Stanovení PBDE a PBB instrumentace

- GC–MS–NCI (CH<sub>4</sub>)
- plynový chromatograf Agilent 6890N MS 5973N
- kolona RTx–1  
30m\*0,32 mm\*0,25μm
- SIM mode ionty 79,81

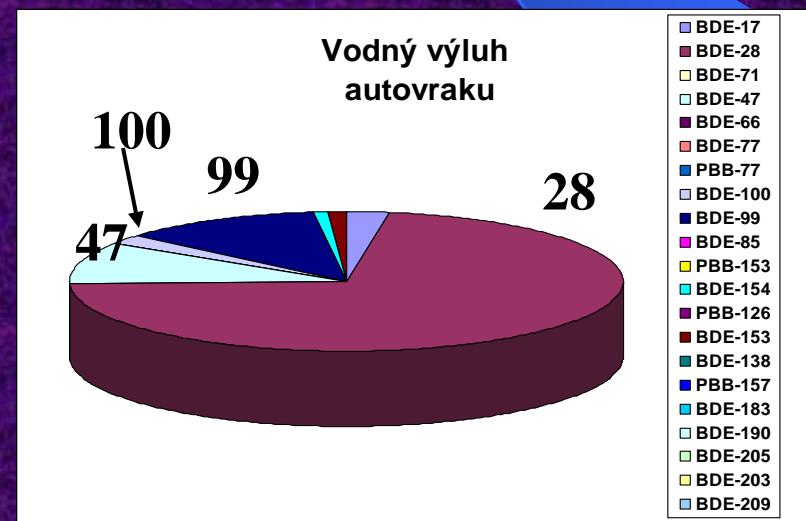
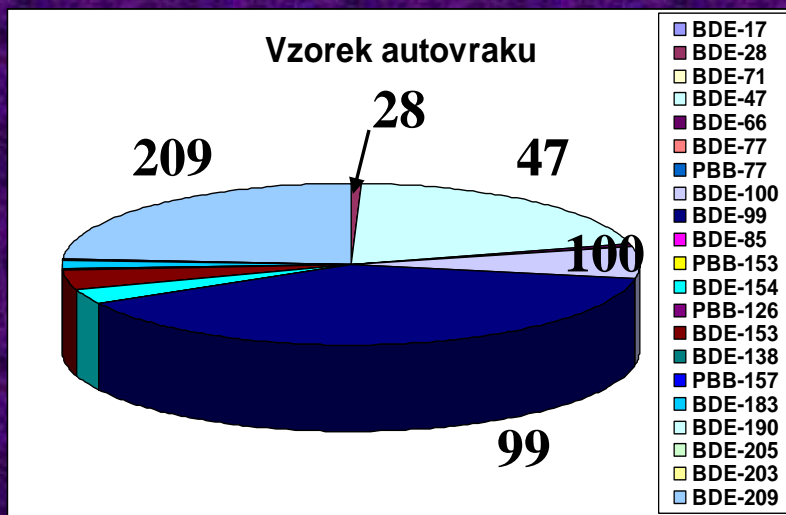


# Chromatogram kalibrace



# Analýzy reálných vzorků

- Vzorek autovraku a jeho vodný výluh
  - Zastoupení jednotlivých kongenerů PBDE v %



# Poděkování

## Poděkování patří:

Janu Ševčíkovi za rozdrcení vzorků autovraků a přípravu vodných výluhů

laborantkám: Michaele Šohajkové, Ladce Svobodové, Haně Donátové a Zorce Pokorné za extrakci vodných výluhů

Příspěvek byl vypracován s podporou výzkumného záměru MZP0002071102–Výzkum pro hospodaření s odpady v rámci ochrany životního prostředí a udržitelného rozvoje



**Děkuji vám za pozornost**