

# NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH ĐỒNG THỜI POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS VÀ MỘT SỐ CHẤT CHỐNG CHÁY BROMINE HÓA BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ (GC-MS)

Đến tòa soạn: 13-07-2025

Lê Thị Mai Anh, Nguyễn Đức Hiế<sup>1</sup>, Trịnh Hải Minh, Phạm Thị Ngọc Mai, Nguyễn Thị Ánh Hương, Trần Thị Liễu, Chu Thị Huệ, Đặng Văn Long, Từ Bình Minh, Hoàng Quốc Anh\*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,  
334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Email: hoangquocanh1990@gmail.com

## SUMMARY

### STUDY ON THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS AND SOME ALTERNATIVE BROMINATED FLAME RETARDANTS BY GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY METHOD (GC-MS)

Studies on the characterization of detailed profiles of brominated flame retardants (BFRs), including both legacy and alternative compounds, are still limited in Vietnam. In this study, concentrations of 41 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromobiphenyl (BB-153), pentabromoethylbenzene (PBEB), 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE), and decabromodiphenyl ethane (DBDPE), were determined using a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method with electron capture negative ionization and selected ion monitoring mode (ECNI-SIM). Several fluorine-labeled compounds (FBDEs) were used as surrogates and internal standards, showing their ability to replace expensive isotope-labeled compounds (<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PBDEs). A specific capillary column with relatively short length (15 m) and thinner stationary phase (0.10 μm) was used to prevent thermal degradation of BFRs, especially high-brominated compounds such as decabromodiphenyl ether (BDE-209) and DBDPE. Good chromatographic separation was achieved for most BFRs and labeled compounds. The quantification method showed high accuracy, linearity ( $R^2 > 0.99$ ), and sensitivity (detection limits from 0.13 to 5.0 ng/mL). Concentrations of the target compounds and recoveries of the surrogates were calculated using relative response factors with the internal standard/isotope dilution approach. The validated GC-MS method was successfully applied to analyze BFR concentrations in some settled dust samples collected from northern Vietnam. The total BFR levels ranged from 78 to 57,000 ng/g, with the most predominant compounds as BDE-209 (36–34,000 ng/g) and DBDPE (33–17,000 ng/g). These results indicate the co-occurrence of legacy BFRs (i.e., PBDEs) and their replacement formulations in the environment, suggesting the need for comprehensive monitoring of multiple BFR classes in Vietnam.

**Keywords:** BFRs, GC-MS, ECNI-SIM, settled dust, indoor environment, environmental monitoring.

## 1. GIỚI THIỆU

Các chất chống cháy bromine hóa (BFRs) là những hóa chất thường được bổ sung vào các vật liệu polymer trong công nghiệp sản xuất thiết bị điện tử, phương tiện giao thông, sợi dệt, đồ gia dụng nhằm giảm khả năng bắt cháy của các vật liệu

[1]. BFRs bao gồm nhiều nhóm hợp chất hóa học khác nhau như polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated biphenyls (PBBs, chủ yếu là hexabromobiphenyl BB-153), hexabromocyclododecane (HBCDD) và một số chất thay thế (ABFRs) như pentabromoethylbenzene (PBEB), 1,2-

bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE) và decabromodiphenyl ethane (DBDPE) [2].

Trong số các BFRs, PBDEs là nhóm được sử dụng phổ biến nhất. Các hỗn hợp PBDEs thương mại thường bao gồm nhiều cấu tử và được phân loại thành ba nhóm chính là penta-, octa- và decabromodiphenyl ether (BDE) [3]. Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) đã liệt kê cả 3 loại hỗn hợp thương mại này vào Phụ lục A (các chất cần loại bỏ), do chúng có những đặc điểm chung như bền vững trong môi trường, có khả năng phát tán xa, tích tụ sinh học và biểu hiện độc tính [4,5]. BFRs có thể xâm nhập vào cơ thể con người thông qua một số con đường như hít thở không khí, tiêu thụ thực phẩm hay hấp thụ đất và bụi [6]. Các nghiên cứu về độc học đã chỉ ra rằng phơi nhiễm BFRs có thể gây ra những ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người [7].

Tại Việt Nam, sự hiện diện của BFRs đã được ghi nhận trong nhiều thành phần môi trường khác nhau như không khí, trầm tích, bụi lắng, đất và sinh vật [8-10]. Hoàng Quốc Anh và cộng sự (2023) đã đánh giá mức độ ô nhiễm BFRs trong bụi lắng tại các khu vực tái chế rác thải điện tử và khu dân cư [10]. Hàm lượng BFRs cao nhất được ghi nhận tại các khu vực tái chế rác điện tử, tiếp đến là khu vực dân cư ở đô thị và cuối cùng là vùng nông thôn [10]. Một số các nghiên cứu trước đây cũng cho thấy, các hoạt động xử lý và tái chế chất thải, đặc biệt tại các làng nghề thu gom và tái chế rác thải điện tử là những nguồn phát thải chính của BFRs ở nước ta [9-11]. Những hoạt động này không chỉ gây ô nhiễm các thành phần môi trường mà còn làm gia tăng nguy cơ phơi nhiễm các hợp chất độc hại này đối với sức khỏe con người, đặc biệt đối với

người dân sống gần khu vực ô nhiễm và người lao động trực tiếp tiếp xúc [9-11].

Các nghiên cứu về BFRs tại Việt Nam trước đây chủ yếu tập trung vào kết quả quan trắc ô nhiễm, trong khi việc thẩm định và đánh giá độ tin cậy của các phương pháp phân tích còn chưa được báo cáo chi tiết, cụ thể. Các nghiên cứu trước đây [8-11] đều không trình bày cụ thể kết quả thẩm định thiết bị, sắc ký đồ và các thông số định tính, định lượng BFRs một cách chi tiết. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành thẩm định áp dụng và thẩm định điều kiện phân tích 41 hợp chất PBDEs và 4 hợp chất ABFRs (PBEB, BB-153, BTBPE, DBDPE) bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS). Các thông số được đánh giá bao gồm: hiệu quả tách, giới hạn phát hiện của thiết bị, độ ổn định tín hiệu, độ tuyến tính và hệ số đáp ứng. Phương pháp sau khi được thẩm định đã được áp dụng để phân tích lượng vết các BFRs trong mẫu bụi tại Việt Nam, góp phần nâng cao độ tin cậy của các kết quả phân tích và hỗ trợ công tác đánh giá ô nhiễm môi trường.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Chất chuẩn và hóa chất

Dung dịch chuẩn gốc bao gồm 41 PBDEs (BDE-1, 2, 3, 7, 10, 15, 17, 28, 30, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 139, 140, 153, 154, 156, 169, 171, 180, 183, 184, 191, 196, 197, 201, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209) và 4 ABFRs (PBEB, BB-153, BTBPE, DBDPE) với nồng độ các cấu tử dao động từ 200 đến 4000 ng/mL trong nonane/toluene (Wellington Laboratories, Canada). Các chất chuẩn đồng hành được cung cấp bởi hãng AccuStandard (Mỹ) bao gồm: 2-fluoro-4,4'-dibromodiphenyl ether (FBDE-15, 50000 ng/mL), 6'-fluoro-2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (FBDE-99, 50000 ng/mL), 5-fluoro-

2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphenyl ether (FBDE-183, 50000 ng/mL), 4'-fluoro-2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonabromodiphenyl ether (FBDE-208, 50000 ng/mL) và <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-BDE-209 (MBDE-209, 25000 ng/mL). Chất nội chuẩn được sử dụng là 5-fluoro-2,2',3,4,4',6-hexabromodiphenyl ether (FBDE-168, 50000 ng/mL; AccuStandard, Mỹ). Các dung dịch hiệu chuẩn (bao gồm 45 chất phân tích, 5 chất đồng hành và chất nội chuẩn) ở 3 mức nồng độ thấp (0,8–16 ng/mL), trung bình (4–80 ng/mL) và cao (20–400 ng/mL) được chuẩn bị từ các dung dịch gốc và pha loãng bằng nonane. Các hóa chất khác được cung cấp bởi hãng Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Nhật Bản), bao gồm: hexane, acetone, dichloromethane (DCM), nonane, silica gel, sulfuric acid và sodium sulfate.

## 2.2. Điều kiện phân tích GC-MS

PBDEs và ABRs được phân tích trên hệ thống GCMS-QP210 Ultra (Shimadzu, Nhật Bản) với cột tách DB-5ht (15 m × 0,25 mm × 0,1 μm; Agilent Technologies, Mỹ). Khí mang là helium (99,999%) với tốc độ dòng 1,2 mL/phút. Chương trình nhiệt độ của lò cột được cài đặt như sau: 135 °C (1 phút), đến 215 °C (10 °C/phút), đến 275 °C (5 °C/phút), đến 295 °C (20 °C/phút và giữ 5 phút). Nhiệt độ của cổng bơm mẫu, bộ phận ghép nối GC-MS và nguồn ion lần lượt là 260 °C, 310 °C và 250 °C. Dung dịch mẫu (2 μL) được đưa vào hệ thống GC-MS bởi bộ phận đưa mẫu tự động AOC-20i ở chế độ không chia dòng. Detector MS được vận hành ở chế độ ion hóa âm bắt giữ điện tử (ECNI) với khí phản ứng là methane. Tín hiệu của các chất phân tích được ghi nhận bởi chế độ quan sát chọn lọc ion (SIM) với 1 ion định lượng và ít nhất 1 ion xác nhận cho mỗi chất. Các ion được theo dõi bao gồm: m/z = 79/81 (Br<sup>-</sup>), 159/161 (HBr<sub>2</sub><sup>-</sup>), 407/409 (C<sub>6</sub>HBr<sub>4</sub>O<sup>-</sup>), 487/489 (C<sub>6</sub>Br<sub>5</sub>O<sup>-</sup>),

427/429 (C<sub>6</sub>FBr<sub>4</sub>O<sup>-</sup>) và 497/499 (<sup>13</sup>C<sub>6</sub>Br<sub>5</sub>O<sup>-</sup>).

## 2.3. Quy trình xử lý mẫu bụi

Quy trình xử lý mẫu bụi cho phân tích BFRs được tham khảo từ một số nghiên cứu trước đây [11,12]. Mẫu bụi (1 g) được chuyển vào ống thủy tinh 50 mL, thêm hỗn hợp chất chuẩn đồng hành và chiết lần lượt với 10 mL acetone và 10 mL acetone/hexane (1:1, v/v) sử dụng thiết bị phát siêu âm VCX 130 (Sonic & Materials, Inc., Mỹ). Thời gian của mỗi lần chiết là 10 phút với biên độ siêu âm 50%. Sau mỗi lần chiết, ống chiết được ly tâm với tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút. Các phân dịch chiết được gộp lại, cô quay chân không và chuyển vào 2 mL hexane. Dịch chiết được làm sạch với sulfuric acid (98%) và cột silica gel hoạt hóa. BFRs được rửa giải từ cột silica gel với hỗn hợp dung môi DCM/hexane (5:95, v/v). Dung dịch rửa giải được thêm chất nội chuẩn, cô đặc và chuyển vào 100 μL nonane trước khi phân tích trên hệ thống GC-MS.

## 2.4. Xử lý số liệu

Số liệu phân tích được xử lý trên phần mềm Microsoft Excel (Microsoft Office 2010) và Minitab 16 Statistical Software (Minitab Inc.). Các hệ số đáp ứng, hàm lượng BFRs trong mẫu và độ thu hồi của chất chuẩn đồng hành trong mẫu được xác định bởi các công thức sau:

$$RRF_n = \frac{A_n}{A_s} \times \frac{C_s}{C_n}$$

$$RRF_s = \frac{A_s}{A_i} \times \frac{C_i}{C_s}$$

$$C = \frac{A_n}{A_s} \times \frac{m_s}{RRF_n} \times \frac{1}{m_d}$$

$$R\% = \frac{A_s}{A_i} \times \frac{m_i}{m_s} \times \frac{100}{RRF_s}$$

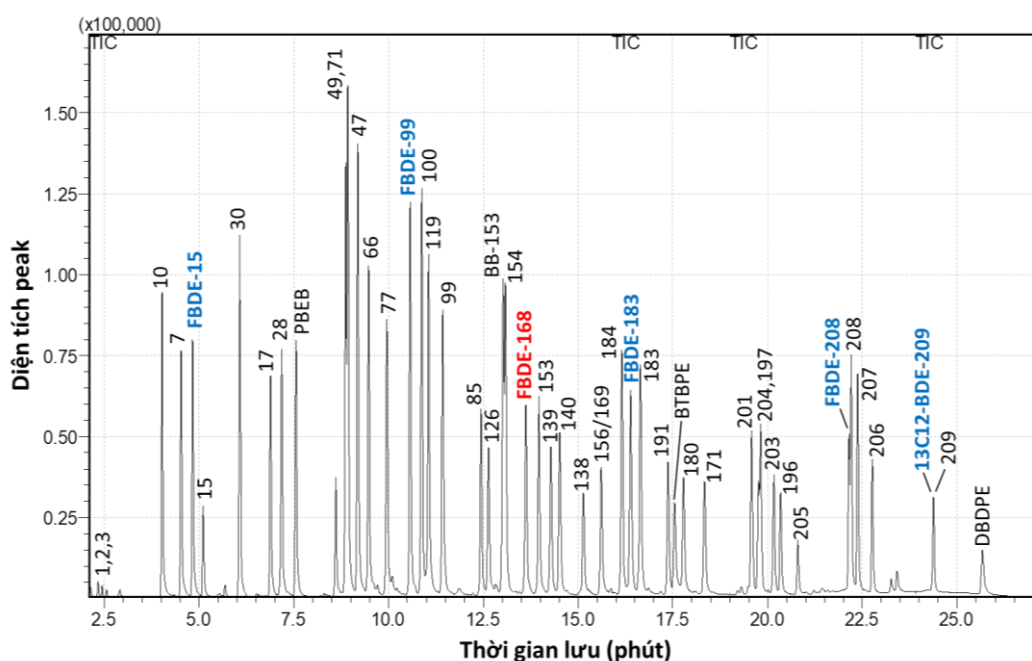
Trong đó:  $RRF_n$  là hệ số đáp ứng của chất phân tích với chất chuẩn đồng hành;  $RRF_s$  là hệ số đáp ứng của chất chuẩn đồng hành với chất nội chuẩn; C là hàm lượng BFRs trong mẫu bụi (ng/g), R% là độ thu hồi của chất chuẩn đồng hành;  $A_n, A_s, A_i$  là diện tích peak của các chất phân tích, đồng hành, nội chuẩn;  $C_n, C_s, C_i$  là nồng độ của các chất phân tích, đồng hành, nội chuẩn trong dung dịch hiệu chuẩn (ng/mL);  $m_s$  và  $m_i$  là khối lượng chất chuẩn đồng hành và chất nội chuẩn

thêm vào mẫu (ng);  $m_d$  là khối lượng mẫu bụi (g).

### 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

#### 3.1. Hiệu quả tách các BFRs

Với các điều kiện GC-MS nêu tại Mục 2.2, chúng tôi đã tiến hành phân tích các dung dịch hiệu chuẩn BFRs ở 3 mức nồng độ thấp, trung bình và cao. Sắc đồ tổng ion của dung dịch chuẩn BFRs mức trung bình (4–80 ng/mL) được trình bày trong Hình 1.



Hình 1. Sắc đồ tổng ion (TIC) của hỗn hợp BFRs ở mức nồng độ 4–80 ng/mL

Nhìn chung, hầu hết các cặp peak đều được tách tốt đến độ phân giải đường nền, trừ một số ít trường hợp có hiện tượng chồng lấn peak một phần (BDE-49/BDE-71, BDE-154/BB-153 và FBDE-208/BDE-208) hoặc hoàn toàn (BDE-156/BDE-169 và MBDE-209/BDE-209). Các trường hợp peak không tách hoàn toàn kể trên cũng đã được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây khi sử dụng cột tách với pha tĩnh 95% dimethyl 5% diphenyl polysiloxane [13]. Tuy peak của FBDE-208 và BDE-208 không tách được

hoàn toàn nhưng không ảnh hưởng đến tín hiệu của chúng tại detector do mảnh ion của FBDE-208 ( $m/z = 427$ ) và BDE-208 ( $m/z = 409$ ) khác nhau. Tương tự với trường hợp của MBDE-209 và BDE-209 có thời gian lưu gần như trùng nhau nhưng không ảnh hưởng đến việc định lượng do sự khác biệt về mảnh ion ( $m/z = 497$  cho MBDE-209 và  $m/z = 487$  cho BDE-209). Trường hợp peak tách không hoàn toàn như BDE-49/BDE-71 và BDE-154/BB-153, diện tích peak của mỗi chất được phân chia tại điểm thấp nhất giữa 2

peak liền kề. Tín hiệu của BDE-156 và BDE-169 do không tách được trên cột tách cũng như trên detector nên sẽ được tính bởi tổng diện tích peak của 2 chất. Các peak sắc ký đều cân đối (với hệ số đối xứng nằm trong khoảng 0,9 đến 1,6) và có chân peak hẹp (độ rộng chân peak khoảng 0,1 đến 0,3 phút), là những yếu tố quan trọng góp phần phân tích định tính và định lượng BFRs với độ chọn lọc cao. Hơn nữa, số lượng các chất BFRs được tách và phân tích trong nghiên cứu này vượt trội đáng kể so với các nghiên cứu trước đây về phân tích BFRs tại Việt Nam [8-10]. Tổng cộng 44 peak sắc ký đã được ghi nhận cho 45 chất phân tích trong thời gian tách tương đối ngắn (khoảng 30 phút).

### 3.2. Thẩm định thiết bị

Các dung dịch hiệu chuẩn được phân tích lặp lại ( $n = 5$ ) để tiến hành xác định các thông số thẩm định thiết bị, bao gồm: giới hạn phát hiện của thiết bị (IDL), độ ổn định của tín hiệu (đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối RSD của diện tích peak) và độ tuyến tính (đánh giá thông qua hệ số tương quan  $R^2$  giữa nồng độ chất phân tích và diện tích peak tương ứng). Giá trị IDL của các PBDEs dao động từ 0,13 ng/mL (BDE-140) đến 5,0 ng/mL (BDE-209). Các PBDEs có phân tử khối lớn, đặc biệt là deca và nona-BDE, nhìn chung có IDL cao hơn so với các PBDEs có phân tử khối trung bình và thấp. Hiện tượng này có thể được giải thích do sự phân hủy nhiệt của các hợp chất này trong quá trình tách [13]. Tuy nhiên, việc sử dụng cột tách chuyên dụng với chiều dài cột 15 m và lớp phim pha tĩnh mỏng 0,10  $\mu\text{m}$  với chế độ ion hóa âm ECNI đã góp phần cải thiện độ nhạy của thiết bị. Với mức nồng độ IDL nói trên, phương pháp GC-MS này có thể áp dụng để phân tích lượng vết BFRs trong các mẫu môi trường và sinh học. Tín hiệu của BFRs có độ ổn định cao với thời gian lưu

(độ lệch chuẩn SD từ 0,001 đến 0,03 phút) và diện tích peak lặp lại (RSD < 15% trong khoảng nồng độ 0,8 đến 400 ng/mL). Đường chuẩn của các BFRs trong khoảng nồng độ khảo sát đều có giá trị  $R^2 > 0,99$  cho thấy mối tương quan tuyến tính rõ rệt giữa tín hiệu đo và nồng độ chất phân tích.

### 3.3. Hệ số đáp ứng

Hàm lượng BFRs trong mẫu được xác định bằng phương pháp nội chuẩn/pha loãng đồng vị thông qua hệ số đáp ứng (RRF) đề xuất bởi US EPA trong phương pháp tiêu chuẩn Method 1614A [14]. Trong nghiên cứu này, ngoài chất chuẩn đánh dấu đồng vị  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209, chúng tôi đã sử dụng các chất chuẩn đánh dấu nguyên tố fluorine như FBDE-15, 99, 168, 183, 208. Các chất chuẩn FBDEs đã được tổng hợp và sử dụng làm chất nội chuẩn thay thế cho các chất chuẩn đánh dấu đồng vị  $^{13}\text{C}$  từ những năm đầu 2000 với hiệu quả tương đương và giá thành thấp hơn đáng kể [15,16]. Trong nhiều trường hợp, các chất chuẩn FBDEs có thể được tách hoàn toàn và không chồng lấn với tín hiệu của phân tử PBDEs có cấu trúc thế bromine tương tự và có thể được áp dụng trong các phương pháp không cần dùng detector khối phổ, ví dụ như GC với detector bắt giữ điện tử (ECD) [16].

Trong nghiên cứu này, các chất chuẩn đồng hành với mức bromine hóa khác nhau đã được sử dụng để định lượng các nhóm chất BFRs tương ứng. FBDE-15 ứng với các nhóm mono, di, tri-BDEs cùng với PBEB. FBDE-99 ứng với các nhóm tetra và penta-BDEs. FBDE-183 ứng với các nhóm hexa, hepta, octa-BDEs cùng với BB-153 và BTBPE. FBDE-208 ứng với các đồng phân nona-BDEs. MBDE-209 được dùng để định lượng BDE-209 và DBDPE. FBDE-168 với mức bromine hóa trung bình được sử dụng làm chất nội chuẩn để kiểm soát độ

thu hồi của các chất chuẩn đồng hành. Hệ số RRF của các BFRs đối với chất chuẩn đồng hành dao động từ 0,025 (BDE-3) đến 12 (BDE-197) với giá trị RSD nhìn chung nhỏ hơn 15%, đáp ứng được yêu cầu của Method 1614A (RSD < 20%).

### 3.4. Áp dụng phân tích BFRs trong mẫu bụi

Các điều kiện phân tích BFRs trên hệ thống GC-MS được áp dụng cho các mẫu bụi lắng đại diện thu thập tại một số khu vực ở miền Bắc Việt Nam. Mỗi mẫu bụi là một mẫu gộp được lấy từ 3 vị trí khác nhau, bao gồm nhà ở Hà Nội (HN-H), phòng thí nghiệm (HN-L), văn phòng (HN-O), đường phố (HN-R) và khu vực tái chế rác thải điện tử ở Hưng Yên (xưởng tái chế HY-E và nhà ở gần xưởng tái chế HY-H). Các mẫu trắng phương pháp ( $n = 3$ ) được phân tích kèm với mẫu thực, cho thấy mức hàm lượng thấp của một số chất như BDE-28 ( $0,015 \pm 0,003$  ng/g), BDE-138 ( $0,013 \pm 0,002$  ng/g), BDE-203 ( $0,019 \pm 0,005$  ng/g), BDE-206 ( $0,032 \pm 0,009$  ng/g) và BDE-209 ( $0,25 \pm 0,050$  ng/g). Hàm lượng chất phân tích trong mẫu thực được hiệu chỉnh với hàm lượng trong mẫu trắng. Độ thu hồi của các chất đồng hành thêm chuẩn vào mẫu thực lần lượt là: FBDE-15 ( $74 \pm 4\%$ ), FBDE-99 ( $83 \pm 10\%$ ), FBDE-183 ( $104 \pm 11\%$ ), FBDE-208 ( $97 \pm 14\%$ ) và  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 ( $101 \pm 26\%$ ). Các giá trị độ thu hồi này đều nằm trong khoảng giới hạn cho phép từ 25% đến 120% (cho PBDEs

với số nguyên tử bromine nhỏ hơn 10) và 20% đến 200% (cho BDE-209) quy định bởi US EPA.

Hàm lượng tổng 45 BFRs trong các mẫu bụi dao động từ 78 đến 57000 (trung bình 10500) ng/g. Trong đó, hàm lượng của các nhóm BFRs giảm dần theo thứ tự: PBDEs (trung bình 7000; khoảng hàm lượng 43–39000 ng/g) > DBDPE (3300; 33–17000 ng/g) > BTBPE (130; 2,3–730 ng/g) > PBEB (2,5; không phát hiện – 15 ng/g) > BB-153 (0,036; không phát hiện – 0,13 ng/g) (Bảng 1). Hàm lượng tổng 4 ABFRs dao động từ 36 đến 18000 ng/g với giá trị trung bình 3500 ng/g. Các chất được phát hiện trong tất cả các mẫu bụi bao gồm: BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-183, BDE-196, BDE-197, BDE-201, BDE-203, BDE-206, BDE-207, BDE-209, BTBPE và DBDPE. BDE-209 là cấu tử PBDE quan trọng nhất, chiếm tỉ lệ 66% đến 95% (trung bình 84%) của tổng 41 PBDEs. Trong số các ABFRs, DBDPE là chất có tỉ lệ cao nhất (92% đến 99%). Hàm lượng BFRs nhìn chung giảm dần theo thứ tự: HY-E > HY-H > HN-H > HN-L > HN-O > HN-R. Các kết quả này cho thấy hoạt động tái chế rác thải điện tử là một nguồn phát thải BFRs ra môi trường xung quanh. Bên cạnh đó, nguồn gốc chính của BFRs liên quan đến các ứng dụng trong nhà, đặc biệt ở khu vực đô thị với mật độ sử dụng các đồ gia dụng và đồ điện tử cao.

**Bảng 1.** Hàm lượng BFRs (ng/g) trong các mẫu bụi của nghiên cứu này (HN: Hà Nội, HY: Hưng Yên, R: bụi đường, O: bụi trong văn phòng, L: bụi trong phòng thí nghiệm, H: bụi trong nhà, E: bụi trong xưởng tái chế rác thải điện tử).

Chất	HN-R	HN-O	HN-L	HN-H	HY-H	HY-E
BDE-1	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
BDE-2	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
BDE-3	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
BDE-7	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	0.37
BDE-10	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	0.090

<b>Chất</b>	<b>HN-R</b>	<b>HN-O</b>	<b>HN-L</b>	<b>HN-H</b>	<b>HY-H</b>	<b>HY-E</b>
BDE-15	KPH	0.30	0.16	KPH	0.10	3.5
BDE-17	KPH	0.22	0.11	KPH	0.22	7.8
BDE-28	KPH	0.31	1.1	0.20	1.3	150
BDE-30	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	0.070
BDE-47	0.030	0.47	6.7	0.14	4.53	430
BDE-49	KPH	0.48	0.93	0.11	1.6	76
BDE-66	KPH	0.11	0.47	KPH	1.8	88
BDE-71	KPH	0.22	KPH	KPH	0.15	12
BDE-77	KPH	0.64	KPH	KPH	0.23	12
BDE-85	KPH	KPH	0.70	KPH	0.60	8.6
BDE-99	0.050	0.30	14	0.37	5.7	170
BDE-100	KPH	0.040	2.4	KPH	0.35	12
BDE-119	KPH	0.18	1.5	KPH	1.4	49
BDE-126	KPH	KPH	KPH	KPH	0.070	0.53
BDE-138	0.070	KPH	KPH	0.13	0.47	6.8
BDE-139	KPH	KPH	0.62	KPH	0.65	3.2
BDE-140	KPH	0.47	0.49	KPH	KPH	2.4
BDE-153	0.18	2.9	6.5	0.40	3.2	160
BDE-154	KPH	KPH	1.16	KPH	0.97	21
BDE-156/169	KPH	KPH	KPH	KPH	0.02	0.81
BDE-171	KPH	KPH	KPH	KPH	0.33	6.1
BDE-180	KPH	KPH	KPH	KPH	1.6	32
BDE-183	0.92	0.83	0.94	1.1	8.2	1000
BDE-184	KPH	KPH	KPH	KPH	0.24	2.0
BDE-191	KPH	KPH	0.030	KPH	0.38	1.7
BDE-196	0.19	1.3	0.97	0.34	4.7	140
BDE-197	0.48	1.4	0.85	0.77	4.7	420
BDE-201	0.11	0.16	0.29	0.32	2.6	17
BDE-203	0.31	0.69	0.60	0.54	4.5	150
BDE-204	KPH	0.050	KPH	KPH	0.070	0.33
BDE-205	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	0.82
BDE-206	2.2	4.2	4.3	13	67	1100
BDE-207	1.65	3.9	3.8	14	44	780
BDE-208	0.71	1.2	1.8	8.4	24	250
BDE-209	36	120	99	730	1600	34000
PBEB	KPH	KPH	KPH	0.066	0.36	15
BB-153	KPH	KPH	0.13	KPH	KPH	0.08
BTBPE	2.7	2.8	3.7	2.3	27	730
DBDPE	33	54	100	64	2800	17000

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, kết quả phân tích định lượng 45 chất chống cháy bromine hóa cổ điển và thay thế được báo cáo một cách chi tiết với các điều kiện của hệ thống GC-MS ở chế độ ECNI-SIM. Phương pháp có độ chọn lọc, hiệu quả tách, độ ổn định và độ chính xác cao, đáp ứng được yêu cầu phân tích lượng vết và siêu vết các BFRs trong hỗn hợp có nhiều cấu tử và nền mẫu phức tạp. Việc sử dụng cột tách chuyên dụng và chế độ ion hóa âm cho phép đảm bảo độ nhạy cao đối với các chất có số nguyên tử bromine lớn như BDE-209, nona-BDEs và DBDPE. Giới hạn phát hiện của một số PBDEs và BFRs đạt được ở mức thấp hơn 1 ppb. Hiệu quả tách tốt đã đạt được với tổng số 44 peak sắc ký cho 45 chất phân tích trong thời gian tách tương đối nhanh (khoảng 30 phút). Các thông số thẩm định thiết bị và đánh giá phương pháp phản ánh độ thu hồi và độ lặp lại tốt của phương pháp, nằm trong khoảng giới hạn cho phép của phương pháp tiêu chuẩn theo US EPA và tương đương với kết quả của các nghiên cứu được thực hiện ở các quốc gia khác trên thế giới. Việc phân tích đồng thời PBDEs là các chất BFRs đã ngừng sản xuất cùng với các BFRs thay thế có ý nghĩa quan trọng đối với các lĩnh vực như hóa học phân tích, hóa học môi trường và quản lý ô nhiễm. Điều kiện phân tích của nghiên cứu này có thể được áp dụng trong các nghiên cứu tương lai về đánh giá ô nhiễm BFRs từ các thành phần môi trường khác nhau và mức độ phơi nhiễm BFRs trên cơ thể người (ví dụ như máu, tóc và móng tay).

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2023.25.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. de Wit, C.A., (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, **46**(5), 583–624.
2. Stieger, G., Gerecke, A.C., Schmid, P., Zennegg, M., & Scheringer, M., (2014). Development and application of a time-variant multimedia box model to assess the impact of time-variable emissions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) on the European environment. *Environment International*, **66**, 64–76.
3. Chen, S.J., Ma, Y.J., Wang, J., Chen, D., Luo, X.J., Mai, B.X. (2013). Brominated flame retardants in children's toys: Concentration, composition, and children's exposure and risk assessment. *Science of the Total Environment*, **445–446**, 258–265.
4. United Nations Environment Programme (UNEP), (2009). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).
5. United Nations Environment Programme (UNEP), (2019). Register for Specific Exemptions: Decabromodiphenyl Ether. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Chatelaine, Switzerland.
6. Basis, A., Samara, C., (2012). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments – A review on occurrence and human exposure. *Environmental Pollution*, **169**, 217–229.
7. Li, H., Liu, Y., Lan, Y., Zhao, Y., Lu, A., Li, C., Lei, R., Xue, J., Liu, W., (2022). A nationwide survey of 20 legacy brominated flame retardants in indoor dust from China: Continuing occurrence, national distribution, and implication for human exposure. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 58828–58842.
8. Hoang Quoc Anh, Bui Minh Hien, Tran Manh Tri, Tu Binh Minh, Takahashi, S., (2021) Atmospheric levels and congener

- profiles of polybrominated diphenyl ethers in the air from urban and waste processing areas, Northern Vietnam. *Journal of Analytical Sciences*, **26**, 172–178.
9. Hoang Quoc Anh, Vu Duc Nam, Tran Manh Tri, Nguyen Manh Ha, Nguyen Thuy Ngoc, Pham Thi Ngoc Mai, Duong Hong Anh, Nguyen Hung Minh, Nguyen Anh Tuan, Tu Binh Minh, (2017). Polybrominated diphenyl ethers in plastic products, indoor dust, sediment and fish from informal e-waste recycling sites in Vietnam: a comprehensive assessment of contamination, accumulation pattern, emissions, and human exposure. *Environmental Geochemistry and Health*, **39**, 935–954.
  10. Hoang Quoc Anh, Nguyen Thi Thu Thuy, Trinh Hai Minh, Pham Dang Minh, Nguyen Le Hong Minh, Chu Thi Hue, Dang Minh Huong Giang, (2023). Study on contamination status and exposure risk of brominated flame retardants (PBDE, DPDBE) in settled dust samples collected from some areas in Northern Vietnam. *TNU Journal of Science and Technology*, **208**, 259–266.
  11. Anh Quoc Hoang, Takahashi, S., Nguyen Minh Tue, Le Huu Tuyen, Tri Manh Tran, Nguyen Thi Hong Yen, Minh Binh Tu, (2023). Occurrence, emission sources, and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers and current- use brominated flame retardants in settled dust from end- of- life vehicle processing, urban, and rural areas, northern Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 2061–2074.
  12. Hoang Quoc Anh, Tomioka, K., Nguyen Minh Tue, Tran Manh Tri, Tu Binh Minh, Takahashi, S., (2018). PBDEs and novel brominated flame retardants in road dust from northern Vietnam: Levels, congener profiles, emission sources and implications for human exposure. *Chemosphere*, **197**, 389–398.
  13. Covaci, A., Voorspoels, S., de Boer, J., (2003). Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review. *Environment International*, **29**, 735–756.
  14. United States Environmental Protection Agency (US EPA), (2010). Method 1614A Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS.
  15. Liu, H., Skalvoll, A., Reijerink, G. S., Luthe, G., Johansen, J. E., (2006). Synthesis of fluorinated polybrominated diphenyl ethers (F-PBDEs) as internal standards for environmental analysis. *Chemosphere*, **64**, 250–255.
  16. Luthe, G., Leonards, P. E. G., Reijerink, G. S., Liu, H., Johansen, J. E., Robertson, L. W., (2006). Monofluorinated Analogues of Polybrominated Diphenyl Ethers as Analytical Standards: Synthesis, NMR, and GC-MS Characterization and Molecular Orbital Studies. *Environmental Science & Technology*, **40**, 3023–3029.