

Application News

No. SSK-GCMS-1901

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Analysis of Phthalate Ester Using the Py-GCMS

RoHS 규제 대상 물질 확대에 따라 4종의 프탈레이트 에스터 (diisobutyl phthalate(DIBP), dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate(BBP), bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)) 가 기존 6종의 제한물질에 이어 규제 대상 물질로 추가되었고 2019년 7월22일부터 적용되어 규제가 이루어지고 있다. 이에 본 Application News를 통해 분석 규격인 IEC 62321-8¹⁾에 기술된 Py-GCMS를 이용한 프탈레이트 에스터의 스크리닝법을 소개하고자 한다.



그림 1. Py-GCMS

■ 장비 구성 및 분석 조건

표 1. 분석조건

Pyrolizer	: Multi-shot Pyrolizer EGA/PY-3030D
GC-MS	: QP2020
Column	: Ultra Alloy-PBDE (15 m * 0.25 mm I.D * 0.05 μm)
[Pyrolizer]	
Furnace Temp.	: 200 °C - (20 °C/min) - 300 °C - 5 °C/min - 340 °C (1 min) ** [340 °C (1 min)]
Interface Temp.	: Manual (300 °C)
[GC]	
Interface Temp.	: 320 °C
Oven Temp.	: 80 °C → (20 °C/min) → 300 °C (5 min) ** [100 °C → (30 °C/min) → 340 °C (0.33 min)]
Injection Mode	: Split (50:1)
Carrier Gas	: He
Flow Control	: Linear Velocity (52.1 cm/sec)
Purge Flow	: 3 mL/min
[MS]	
Interface Temp.	: 320 °C
Ion Source Temp.	: 230 °C
Acquisition Mode	: Scan (m/z 50 ~ 1000) SIM (m/z 91, 149, 167, 205, 206, 223, 279, 293, 307)

** [] : Parameters for short method

■ 샘플링 및 측정

Py-GCMS를 이용한 스크리닝을 위해서는 3가지 농도 (Blank, 100 mg/kg, 1000 mg/kg)의 표준물질이 필요하며 그 용도는 아래와 같다.

Blank : 장비 오염 확인

(측정시 각 프탈레이트 에스터의 농도가 30 mg/kg 이하가 되어야 한다.)

100 mg/kg : 장비 감도 확인

(측정시 각 프탈레이트 에스터의 S/N가 30 이상이 되어야 한다.)

1000 mg/kg : calibration에 사용 (1 point)



그림 2. 프탈레이트 에스터 표준물질과 전용 샘플링 도구 (Blank, 100 mg/kg, 1000 mg/kg의 세가지 농도로 구성)

100 mg/kg 표준물질을 샘플컵에 약 0.5 mg씩 담아 샘플을 준비하고, IEC 62321-8에 기재된 기본 분석법 (30 min)과 이를 최적화해 분석 시간을 줄인 분석법 (Short method_7 min)을 이용하여 분석하였다. (표 1)

■ 분석 결과

분석 결과, 두 분석법 모두에서 Figure 3 ~ 6과 같이 표준물질에 포함된 7종의 프탈레이트에스터 (DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DIDP, DINP)의 완전한 분리 분석이 가능하였다.

또한, 규제 농도의 1/10인 100 mg/kg을 이용하여 반복 측정한 결과, 상대표준편차 (%RSD)는 2.4 %~5.9 % (short method 3.1%~5.8%)의 범위를 보였으며, 계산된 MDL은 6.2~18.7 mg/kg (short method 10.4~20.8 mg/kg) 범위내에 분포하였다.

(표 2~3)

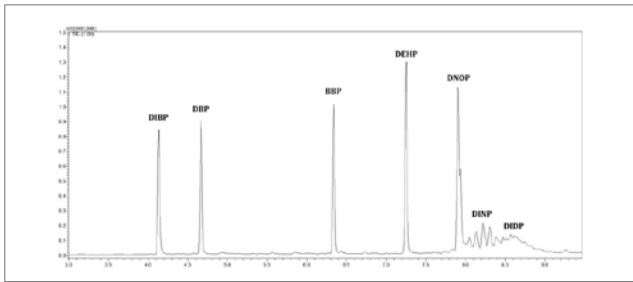


그림 3. 프탈레이트에스터 7종의 전체 크로마토그램

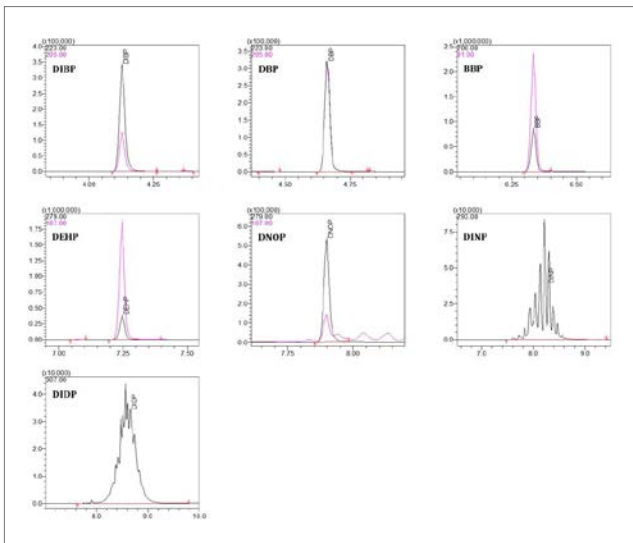


그림 4. 프탈레이트에스터 7종의 개별 크로마토그램

	Measured Value(mg/kg)							%RSD	M D L (mg/kg)
	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th		
DIBP	99.8	100.5	101.7	98.3	99.9	100.9	100.6	1.1%	3.3
DBP	106.2	103.7	107.7	101.4	106.1	104.8	106.5	2.0%	6.3
BBP	101.2	100.2	101.6	104.5	101.4	104.1	105.2	1.9%	6.0
DEHP	102.0	102.8	106.9	104.9	105.1	101.0	105.4	2.0%	6.4
DNOP	95.8	98.1	95.6	94.6	96.6	95.7	92.6	1.8%	5.6
DINP	106.5	106.0	106.6	103.3	102.6	101.1	109.8	2.8%	8.8
DIDP	110.2	108.8	106.3	104.9	109.3	113.4	113.2	2.9%	9.2

표 2. 반복성 테스트 결과 (100 mg/kg)

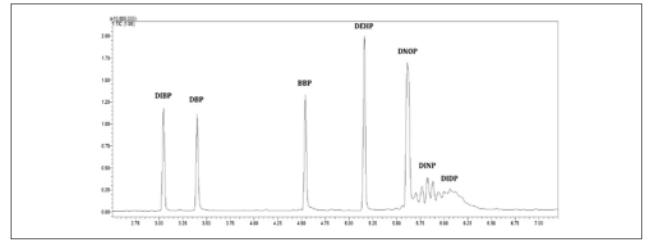


그림 5. 프탈레이트에스터 7종의 전체 크로마토그램 (Short method)

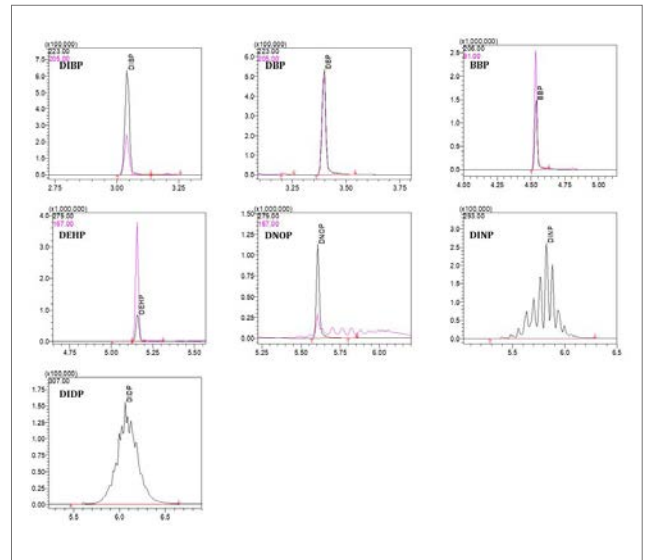


그림 6. 프탈레이트에스터 7종의 개별 크로마토그램 (Short method)

	Measured Value(mg/kg)							%RSD	M D L (mg/kg)
	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th		
DIBP	98.6	101.6	102.8	108.9	100.5	101.2	100.9	3.2%	10.0
DBP	104.1	104.0	105.1	101.5	101.3	104.3	109.4	2.6%	8.1
BBP	111.1	107.6	101.2	106.6	104.9	107.9	110.4	3.1%	9.8
DEHP	110.3	116.7	111.1	107.6	111.0	104.6	105.5	2.5%	7.8
DNOP	107.7	106.4	104.8	103.3	102.7	99.0	108.1	3.1%	9.6
DINP	112.6	111.6	108.8	104.5	105.0	104.9	107.6	3.1%	9.6
DIDP	110.4	105.7	104.6	109.8	108.4	102.8	107.4	2.6%	8.2

표 3. 반복성 테스트 결과 (Short Method_100 mg/kg)

■ 결론

Py-GCMS를 이용하여 7종의 프탈레이트에스터를 분석한 결과, Py-GCMS는 프탈레이트 분석에 있어서 좋은 선택성과 반복성을 보이는 것으로 나타났으며, 이를 통해 정밀 분석 이전의 스크리닝 도구로의 사용이 가능함을 확인할 수 있었다.

■ 참고 문헌

1) IEC 62321-8:2017 Determination of certain sub-stances in electrotechnical products - Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py-TD-GC-MS)