

Application News

No. SSK-GCMS-2003

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Py-GCMS를 이용한 프탈레이트 19 종 동시 분석
(Analysis of 19 Phthalates using the Py-GCMS)



그림 1. Py-GCMS 시스템

프탈레이트(Phthalate)는 플라스틱 등의 고분자 물질을 부드럽게 하기 위해 첨가하는 가소제로 많은 전기전자 부품에 사용되는 유해 화학물질이다. 이에 대한 규제를 위해 유럽연합(EU)에서는 모든 전기·전자제품의 생산공정에 특정위험물질사용을 제한하는 지침인 RoHS(Restriction for the use of Hazardous Substances)에 2019년 7월부터 DIBP(Diisobutyl phthalate), DBP(Dibutyl phthalate), BBP(Butyl benzyl phthalate) 및 DEHP(Diethylhexyl phthalate) 4 종을 추가하여 관리하고 있으며, 신화학물질관리제도인 REACH(Registration, Evaluation, Authorization & Restriction of Chemicals)를 통해서도 플라스틱 제품에 대해 프탈레이트 4 종을 규제(0.1 % 이하)하고 있다.¹⁾ 현재까지의 규제는 이와 같이 주로 프탈레이트 4 종에만 국한되어 있지만 국내외 일부 글로벌 기업들의 경우에는 자체적으로 엄격한 기준을 세워 제조 및 수출입 시 보다 많은 성분들에 대해 프탈레이트를 관리하고 있다.

이에 본 뉴스레터에서는 프탈레이트 4종을 포함한 규제물질 확대 가능성이 높은 프탈레이트 19 종에 대해 분석규격 'IEC 62321-8²⁾' 및 'KS M 1991 : 2016 고분자 재료 중의 프탈레이트계 가소제 분석방법'³⁾에 근거한 Py-GCMS를 이용한 스크리닝법을 소개하고자 한다.

■ 분석 장비 및 세부 분석 조건

Py-GCMS 장비의 구성은 <그림 1>과 같으며, 프탈레이트 19 종 분석을 위한 세부 분석 조건은 <표 1>, <표 2>와 같다.

표 1. Py-GCMS 분석조건

Pyrolyzer	Multi-shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D
Furnace Temp.	: 200 °C - 20 °C/min - 300 °C - 5 °C/min - 340 °C (1 min)
Interface Temp.	: 300 °C
GCMS	GCMS-QP2020
Injection Temp	: 300 °C
Column	: Ultra Alloy-PBDE (15 m x 0.25 mm I.D x 0.05 µm)
Oven Temp.	: 80 °C → 20 °C/min → 300 °C (5 min)
Injection Mode	: Split (30:1)
Carrier Gas	: He
Flow Control	: Linear Velocity (52.1 cm/sec)
Purge Flow	: 3 mL/min
Interface Temp.	: 320 °C
Ion Source Temp.	: 230 °C
Acquisition Mode	: Scan (m/z 50-1000), SIM (표 2 참조)

표 2. 프탈레이트 19 종의 SIM (Selected Ion Monitoring) 조건

Name	SIM (m/z)	Name	SIM (m/z)
Dimethyl phthalate (DMP)	163, 77	Dihexyl phthalate (DHP)	251, 233
Diethyl phthalate (DEP)	149, 177	Butyloctyl phthalate (BOP)	223, 205
Diisobutyl phthalate (DIBP)	223, 205	Diisoheptyl phthalate (DIHP)	265, 99, 247
Dibutyl phthalate (DBP)	223, 205	Diisooctyl phthalate (DIOP)	279, 113, 167
Dimethoxy ethyl phthalate (DMEP)	59, 58, 104	Diethylhexyl phthalate (DEHP)	167, 279
Diisopentyl phthalate (DiPP)	237, 71, 219	Dioctyl phthalate (DNOP)	279, 167
Pentyl-isopentyl phthalate (PiPP)	237, 71, 219	Diisononyl phthalate (DINP)	293, 127
Dipentyl phthalate (DPP)	237, 71, 219	Diisodecyl phthalate (DIDP)	307, 141
Diisohexyl phthalate (DIHxP)	251, 104	Diundecyl phthalate (DUP)	321, 303, 167
Butyl benzyl phthalate (BBP)	206, 91		

■ 분석 결과

시료는 프탈레이트 19 종을 헥산(*n*-Hexane)에 용해시켜 조제한 농도 100 ng/μL의 혼합표준용액으로 하였다. 조제된 혼합표준용액을 마이크로실린지로 1 μL 분취하여 Py-GCMS용 시료컵에 투입하고 소량의 glass wool을 넣은 후 Py-GCMS를 이용하여 분석하였으며, 재현성 확인은 7 회 반복 측정된 결과를 이용하였다. 7 회 반복 측정 시 용매 휘발에 의한 대상 성분의 손실을 막기 위해 1 회 분석 완료 후, 시료를 다시 분취하여 반복 분석하였다.

분석결과, <그림 2>와 같이 19 종의 프탈레이트에 대해서 완전한 분리분석이 가능함을 확인할 수 있었으며, 재현성은 <표 3>에서 보는 것과 같이 % RSD가 (0.7 ~ 6.6) % 범위에 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

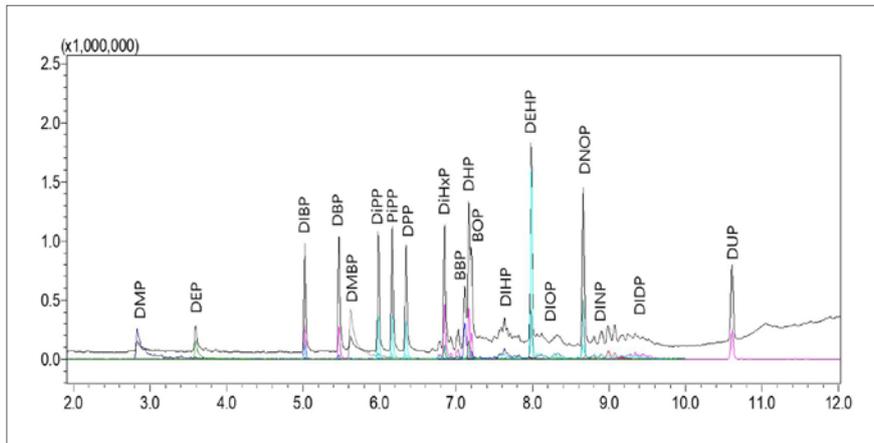


그림 2. 프탈레이트 19 종의 크로마토그램 (농도 100 ng)

표 3. 프탈레이트 19 종의 재현성 결과 (n=7, 농도 100 ng)

Name	측정값 (ng)							Average	% RSD
	1	2	3	4	5	6	7		
DMP	86.95	86.55	83.93	84.42	100.85	91.38	90.92	89.29	6.6
DEP	96.38	88.22	93.67	96.82	96.99	95.68	95.03	94.68	3.2
DIBP	103.12	99.70	103.14	103.25	103.06	103.20	102.94	102.63	1.3
DBP	100.50	104.39	102.78	101.68	91.95	103.06	102.16	100.93	4.1
DMEP	91.92	92.62	100.14	90.87	96.21	89.45	86.09	92.47	4.9
DiPP	102.36	109.87	105.66	107.16	100.98	105.82	100.13	104.57	3.4
PiPP	92.21	94.76	96.39	94.22	94.88	95.36	99.40	95.32	2.3
DPP	92.39	95.18	93.63	90.71	93.67	95.03	95.11	93.68	1.8
DIHxP	100.12	105.17	104.53	101.33	103.73	104.53	102.25	103.09	1.8
BBP	109.00	99.35	106.14	99.40	103.01	103.86	109.72	104.35	4.0
DHP	98.70	101.14	97.08	100.34	103.08	101.14	103.01	100.64	2.2
BOP	99.60	100.51	98.31	106.57	97.13	99.40	105.16	100.95	3.5

Name	측정값 (ng)							Average	% RSD
	1	2	3	4	5	6	7		
DIHP	98.68	94.03	102.69	98.56	99.81	101.11	96.02	98.70	3.0
DIOP	109.72	100.84	108.29	99.14	106.94	104.53	105.57	105.00	3.7
DEHP	100.91	100.00	100.50	99.98	100.56	99.79	98.79	100.08	0.7
DNOP	96.27	97.16	98.93	99.40	93.78	97.34	100.40	97.61	2.3
DINP	91.27	100.99	92.30	98.00	91.52	98.67	96.09	95.55	4.1
DIDP	96.99	99.49	96.97	99.46	99.06	100.95	96.22	98.45	1.8
DUP	103.31	102.70	103.04	102.31	101.96	102.82	97.44	101.94	2.0

■ 결론

Py-GCMS를 이용하여 19 종의 프탈레이트를 분석한 결과, 100 ng 수준에서도 우수한 선택성과 재현성을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 정밀분석 이전의 스크리닝 분석에 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

■ 참고 문헌

1. https://ec.europa.eu/growth/sectors/chemicals/reach/restrictions_en, REACH Restrictions
2. 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)
3. KS M 1991 : 2016 고분자 재료 중의 프탈레이트계 가소제 분석방법