

Application News

No. SSK-GCMS-2104

Py-GC/MS QP2020

PY-GC/MS를 이용한 폴리머 중 염소계 난연제 TCEP 및 TDCPP의 분석

(Analysis of Chlorinated Phosphorous-based Flame Retardants in Polymer using PY-GC/MS)

□ 배경

난연제란 가연성이 있는 플라스틱 등의 유기물질에 첨가하거나 도포하여 연소를 억제 또는 완화시키기 위해 사용하는 플라스틱 첨가제 중 하나이다. 난연제는 주로 어린이 제품이나 가구 등에 첨가하여 사용되어 왔으나 시간이 지남에 따라 연소지연 효과가 적어지는 문제가 생기고 신생아의 지능지수를 낮추는 생식독성 물질 또는 발암물질로 파악되며 난연제 규제에 대한 필요성도 대두되기 시작하였다.¹⁾ 이로 인해 해외 몇몇 국가들은 인체 유해성이 큰 난연제에 대해서는 사용을 금지하고 일부 난연제에 대해서만 사용 등록·평가·인가 제한 의무 등에 대한 관리를 확대하여 규제를 강화하고 있다.

염소계 난연제의 경우, 2015년 미국 워싱턴 주에서 염소계 난연제 사용 제한 내용을 담은 '발암성 난연제 사용 금지 개정법 (Carcinogenic Flame Retardant Prohibition Amendment Act of 2015)'을 승인하였고, EU에서도 화학물질관리제도(REACH)를 통해 염소계 난연제인 TCEP, TDCPP를 독극물 및 발암물질로 분류하여 어린이 제품에의 사용허가를 금지하였다.¹⁾ 또, 국내에서도 2018년에 어린이 제품에 대한 규제를 시작으로, 2019년에는 대형 전기 전자 제품 생산 및 수입 업체들을 대상으로 모든 제품에 대해 TCEP (Tri(2-chloroethyl) phosphate, 이하 TCEP) 및 TDCPP (Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate)를 규제 성분으로 지정(1,000 mg/kg)하여 관리하고 있다.

그러나 폴리머 중 TCEP 및 TDCPP 분석과 관련한 분석법이 아직 없기 때문에 국내 대형 전기 전자 제품 업체에서는 해당 성분의 분석을 위해 "EPA 3540/3550" 및 브롬계 난연제 분석법인 "IEC 62321-6"를 이용해 LCMS나 GCMS로 분석하는 방법을 선택하고 있는데, 해당 분석법들은 유기용매를 이용한 추출방식을 사용



그림 1. Pyrolysis-GC/MS 시스템

하기 때문에 분석시간이 오래 걸리고 유기용매 자체의 독성에 노출될 수 있다는 단점이 있다. 이에 본 뉴스레터에서는 고온 열분해(Pyrolysis) 방식을 사용하여 폴리머 중 타겟성분을 추출하는 Pyrolyzer-GC/MS 분석법을 이용해 별도의 용매추출을 하지 않고, 빠른 시간 안에 TCEP와 TDCPP를 분석할 수 있는 스크리닝법을 소개하고자 한다.

□ 장비 구성 및 분석 조건

표 1. 기기분석조건

| | |
|------------------|--|
| 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 |
| GC-MS | Shimadzu GCMS-QP2020 |
| Injection Temp. | : 300 °C |
| Column | : Ultra Alloy-PBDE (15 m x 0.25 mm x 0.05 μm) |
| Oven Temp. | : 80 °C → 20 °C/min → 200 °C → 30 °C/min → 300 °C |
| Injection Mode | : Split (50:1) |
| Carrier Gas | : He (1 mL/min) |
| 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 (50 - 1000 m/z) : SIM (TCEP : 63, 249, 143, 205 m/z) (TDCPP : 99, 75, 191, 381 m/z) |

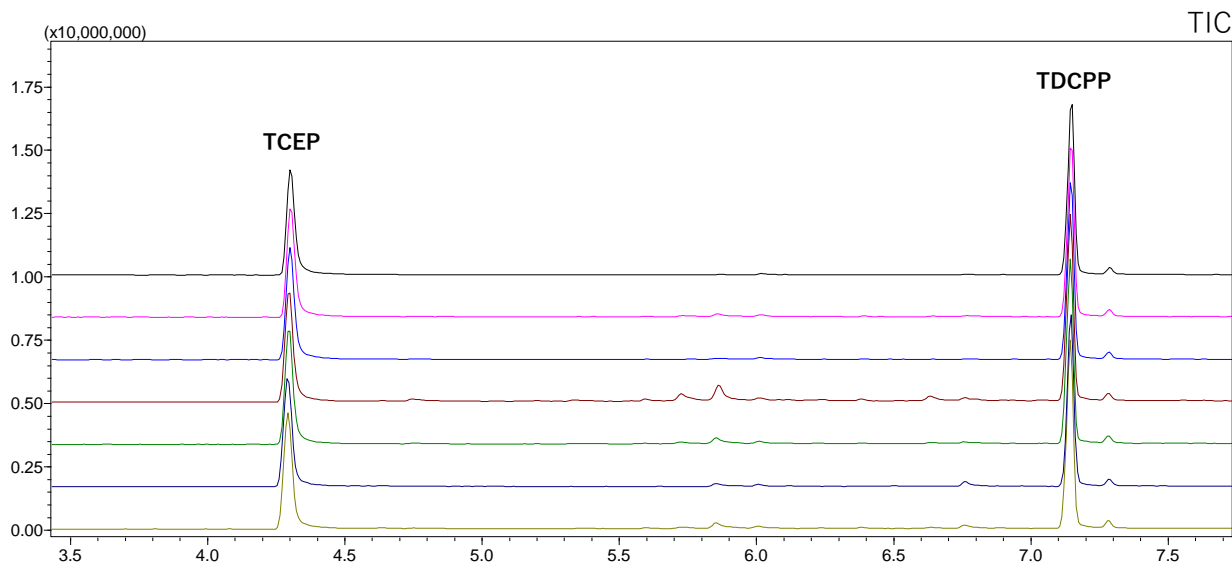


그림 2. TCEP 및 TDCPP의 표준품 크로마토그램 (1,000 ng)

□ 재료 및 방법

표준물질은 헥산(*n*-Hexane)에 용해된 1,000 µg/mL의 TCEP 및 TDCPP 혼합표준용액을 사용하였으며, 마이크로실린지로 1 µL 분취하여 Py-GCMS용 시료컵에 투입하고 소량의 glass wool을 넣은 후, Py-GCMS를 이용하여 분석하였다. 또, 재현성 확인을 위해 동일한 농도로 7회 반복 분석하였다. 시료는 TCEP 및 TDCPP가 주로 사용되는 것으로 알려져 있는 폴리우레탄 폼 4종을 이용하였다.²⁾

시료 1, 2는 약 0.5 mg, 시료 3, 4는 약 0.25 mg을 취하여 Py-GCMS용 시료컵에 투입하고, 소량의 glass wool을 넣은 후, Py-GC/MS를 이용하여 분석하였다.

□ 결과

<그림 2>는 TCEP 및 TDCPP 표준물질(1,000 ng)을 이용하여 분석한 크로마토그램으로 피크 모양 및 분리도가 우수한 것을 확인할 수 있었으며, 재현성에 있어서도 <표 2>에서 보는 것과 같이 % RSD가 두 성분 모두 3.6%로 양호한 결과를 보이는 것으로 확인되었다. 또, 실제 시료에 대한 분석 결과는 <표 3>에서 보는 것과 같이 일부 성분이 기준치 (1000 mg/kg) 이상을 보이는 것으로 나타났으며, 검출된 성분에 대한 크로마토그램을 <그림 3>에 나타내었다.

표 2. TCEP 및 TDCPP의 재현성 결과 (n=7)

| No. | TCEP | | | TDCPP | | |
|------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| | R.T. | Conc. | Area | R.T. | Conc. | Area |
| 1 | 4.302 | 1,000 | 1,346,779 | 7.147 | 1,000 | 1,298,682 |
| 2 | 4.303 | 1,040 | 1,400,822 | 7.146 | 997 | 1,294,373 |
| 3 | 4.301 | 1,039 | 1,399,245 | 7.145 | 993 | 1,290,135 |
| 4 | 4.297 | 1,047 | 1,410,566 | 7.143 | 1,020 | 1,324,102 |
| 5 | 4.296 | 1,096 | 1,475,537 | 7.143 | 1,052 | 1,365,618 |
| 6 | 4.279 | 1,024 | 1,379,692 | 7.133 | 988 | 1,282,651 |
| 7 | 4.285 | 1,081 | 1,455,851 | 7.135 | 1,053 | 1,368,059 |
| Ave. | 4.295 | 1,047 | 1,409,785 | 7.142 | 1,015 | 1,317,660 |
| %RSD | 0.2 | 3.1 | 3.1 | 0.1 | 2.7 | 2.7 |

표 3. 시료 중 TCEP 및 TDCPP의 농도

| No. | Sample | TCEP | | TDCPP | |
|-----|--------|-------------|------------|-------------|---------------|
| | | Amount (mg) | R.T. (min) | R.T. (min.) | Conc. (mg/kg) |
| 1 | 0.51 | 4.313 | 9,475 | - | - |
| 2 | 0.49 | 4.304 | 7,533 | - | - |
| 3 | 0.25 | 4.279 | 383 | 7.215 | 270,169 |
| 4 | 0.22 | 4.297 | 824 | 7.222 | 400,478 |