

Application
News

No.A613K

푸리에변환 적외선분광광도계
Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

미세 플라스틱의 측정과 열화 플라스틱 라이브러리의 활용

일반적으로 크기가 수 μm 에서 5 mm 이하인 플라스틱을 미세 플라스틱이라고 합니다. 최근 이 미세 플라스틱이 연안 및 해양 생태계에 악영향을 주고, 나아가서는 인간의 건강에 잠재적으로 영향을 미칠 수 있는 해양 환경 문제로서 세계적인 과제가 되고 있습니다. 지구 환경을 보호하기 위해서는 조기 대처가 필요하며, 마이크로 플라스틱의 발생원의 특징과 개선책 검토에 각종 분석 장치가 사용되고 있습니다. 미세 플라스틱은 1차 및 2차 두 가지로 분류됩니다. 1차 미세 플라스틱은 산업용 연마재 나 스크럽제 등을 원료로 사용되는 것을 말하며, 폴리에틸렌(PE), 폴리 프로필렌(PP)이 자주 사용됩니다. 한편, 2차 미세 플라스틱은 큰 플라스틱 제품이 자외선 등의 외부 요인에 의해 5 mm 이하의 크기로 미세화된 것을 의미하며, 각종 플라스틱이 대상이 됩니다. 플라스틱의 정성 분석은 일반적으로 FTIR이 사용되며, 이미 하천 유출의 실태 조사 등에 활용되고 있습니다. 그러나 실제 미세 플라스틱은 환경에서 주로 자외선에 의해 열화되기 때문에, FTIR의 표준 라이브러리를 이용한 분석 결과에서는 완전히 일치하지 않을 수 있습니다. 여기에서는 수 mm 정도 크기의 마이크로 플라스틱 측정 및 열화 플라스틱 라이브러리의 활용에 대해 소개합니다. 해양 생태계에 악영향을 미치고 결과적으로는 인간의 건강에 잠재적으로 영향을 미칠 수 있는 해양 환경 문제로서 미세 플라스틱은 최근 몇 년 전부터 세계적인 문제로 제기되고 있습니다. 지구 환경을 보호하기 위해 조기 조치가 필요하므로 다양한 분석 장치를 사용하여 미세 플라스틱의 출처를 지정하고 대책을 연구할 필요가 있습니다.

R. Fuji

■ 분석 기기: Instrument: IRSpirit™ 초소형 FT-IR
SHIMADZU의 FT-IR, IRSpirit은 크기가 390 (W) × 250 (D) × 210 (H) mm이고 크기가 A3 크기 용지보다 작습니다. 양면에서 접근할 수 있는 독특한 디자인으로 250 mm 측면을 전면으로 하여 좁은 공간에 수직으로 설치할 수 있습니다. 동급 FT-IR에서 가장 높은 S/N 비와 분해능을 제공하는 것 외에도 IRSpirit는 가장 넓은 시료실을 갖추고 있습니다. 또한, Shimadzu 전용 FT-IR 액세서리 외에 상용 FT-IR 액세서리를 설치할 수 있기 때문에 이 기기는 높은 확장성을 실현합니다. 그림 1은 IRSpirit에 1회 반사 ATR, QATR-S 액세서리를 장착한 사진입니다.



그림 1 푸리에변환 적외선 분광광도계(FT-IR), IRSpirit 1회 반사 ATR, QATR-S

■ 측정 시료

그림 2는 해안에서 수집된 미세 플라스틱입니다. 미세 플라스틱은 구형, 펠렛 등 다양한 모양을 가지며 색상도 다양합니다.



그림 2 해안에서 수집된 플라스틱

■ 측정 방법: ATR Method

FT-IR의 ATR 법은 Attenuated Total Reflection (전반사 측정법)의 약자입니다. ATR 프리즘에 시료를 설치하고 시료 표면에서 전반사되는 빛을 측정하여 시료 표면의 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있습니다. 빛의 침투 깊이는 수 μm 입니다. 측정의 모습을 그림 3에 나타냅니다.

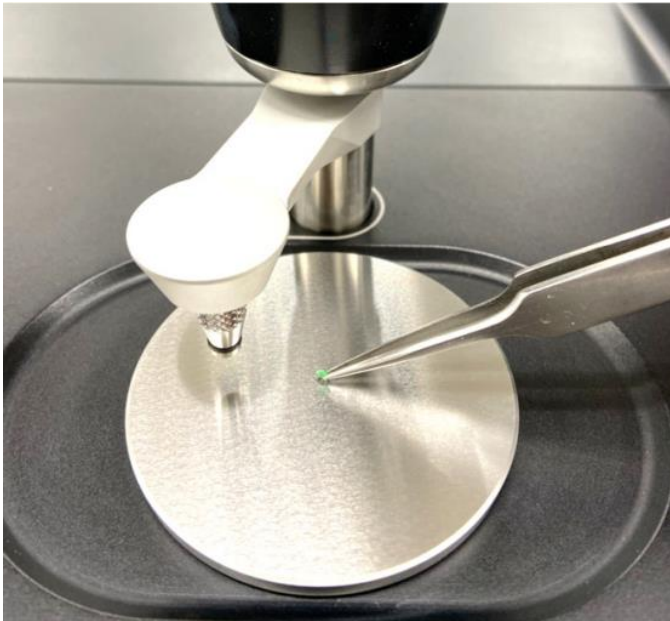


그림 3 ATR 측정

■ 열화 플라스틱 라이브러리

SHIMADZU의 열손상 플라스틱 라이브러리는 13가지 유형의 플라스틱에 대해 가열되지 않은 상태와 200 ~ 400 °C의 다양한 온도로 가열될 때의 스펙트럼 데이터를 포함하는 라이브러리입니다. 플라스틱의 분해는 열이나 빛의 에너지에 의해 야기된 탄소-수소 결합에서 수소가 분리되면서 탄소 중심 라디칼이 형성되는 것으로부터 시작됩니다.

산소가 라디칼과 반응하면 연쇄반응의 일종으로 추가적인 라디칼의 형성과 수소의 분리가 일어나며, 라디칼끼리 결합하여 불활성 물질이 생성됩니다. 이 과정을 통해 플라스틱은 분자 분열과 가교 등을 수반하면서 분해됩니다.⁽¹⁾ 자외선 열화와 가열에 의한 열화의 진행에는 차이가 있지만, 열화의 진행에 영향을 미치는 요인은 거의 동일합니다.⁽²⁾ 적외선 스펙트럼에서 일어나는 변화도 비슷한 경우가 많기 때문에 자외선 열화 미세 플라스틱의 정성 분석은 가열 열화 플라스틱 라이브러리가 사용될 수 있습니다. 그림 4는 아크로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지의 적외선 스펙트럼을, 그림 5는 ABS 수지가 가열될 때의 적외선 스펙트럼을 보여줍니다. ABS의 경우 OH기 및 C=O기 신축 진동과 관련된 피크가 자외선 및 가열 조건 모두에서 나타나며, 이는 자외선 및 열에 노출되어 산화 분해가 발생함을 나타냅니다.

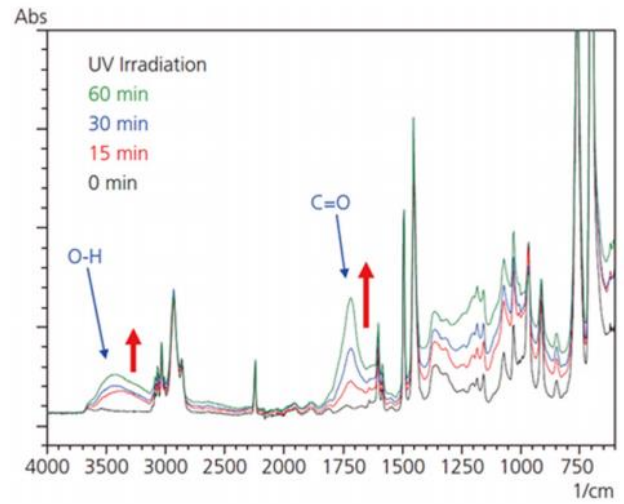


그림 4 ABS 수지의 적외선 스펙트럼 (자외선 조사)

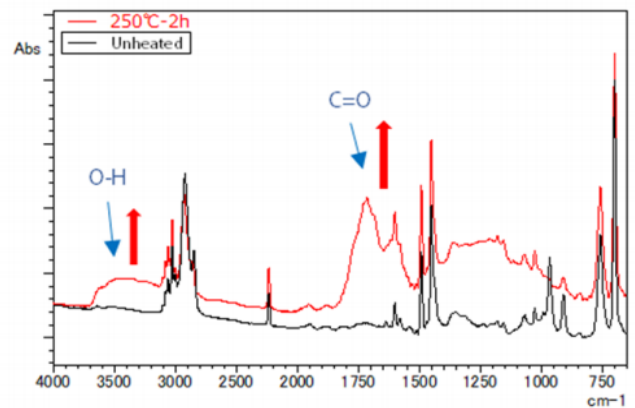


그림 5 ABS 수지의 적외선 스펙트럼 (가열)

■ 측정 결과

해안에서 수집된 미세 플라스틱 중 5 mm 이하 크기의 플라스틱을 측정했습니다. 표 1은 측정 조건이고, 그림 6과 그림 7은 시료 이미지와 두 시료에 대한 측정 결과입니다.

그림 6의 결과로부터 흰색 미세 플라스틱에 대한 히트는 200 °C에서 4 시간 동안 가열된 폴리프로필렌(PP)에서, 그림 7의 결과로부터 적색 플라스틱에 대한 히트는 200 °C에서 2 시간 동안 가열된 폴리에틸렌(PE)의 라이브러리에서 확인했습니다. 이 결과로 두 미세 플라스틱 모두 자외선에 의한 산화 분해에 의해 분해되었다고 추론할 수 있습니다.

표 1 측정 조건	
Instruments	: IRSpirit-T, QATR-S(Diamond Prism)
Resolution	: 4 cm^{-1}
Accumulation	: 40
Apodizations function	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

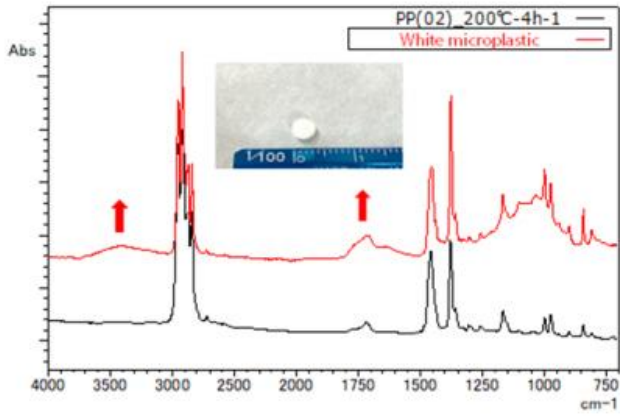


그림 6 측정결과와 라이브러리 검색 결과 (흰색 미세플라스틱)

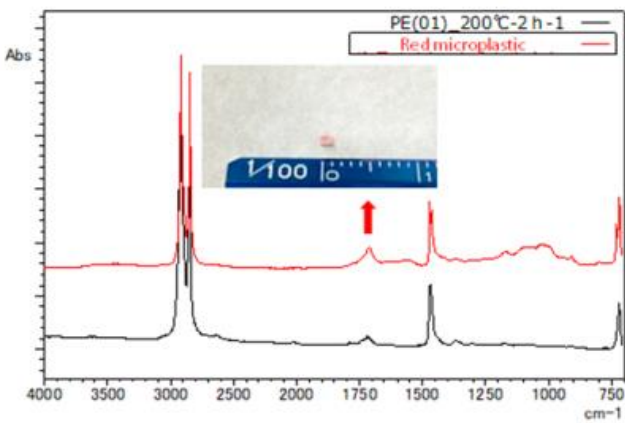


그림 7 측정결과와 라이브러리 검색 결과 (적색 미세플라스틱)

■ 결론

해안에서 수집된 미세 플라스틱을 소형 FT-IR, IRSpirit로 측정하였습니다. ATR 방식으로 간단하고 쉬운 측정이 가능했고, SHIMADZU의 열순상 플라스틱 라이브러리를 사용하여 분해된 미세 플라스틱의 빠른 정성 분석이 가능했습니다. 보다 확실한 방법에 의한 정성 분석이 필요한 경우 자외선 조사에 의해 의도적으로 분해된 플라스틱을 측정하여 실제 샘플과 비교하는 것이 좋습니다.

(1) Hiroshi Yamanoi (2007), The Mechanisms of Polymer Degradation Discoloration and Stabilization, Journal of the Materials Life Society, Japan, 19(3), 103-108. (2) Yoshio Oki (1973), Degradation of Plastic Materials, Journal of the Metal Finishing Society of Japan, 24(4), 229-238.