

# Application News

No. SSK-GCMS-2204

Gas Chromatograph Mass Spectrometer, GCMS-QP™ 2020 NX

## GC/MS의 High mass tune 방식을 이용한 고분자 중 브롬계 난연제(PBBs 및 PBDEs)의 분석

Analysis of Brominated Flame Retardant (PBBs and PBDEs) in Polymer by Gas Chromatography Mass spectrometry using High mass tune

### ■ 서론

난연제란 가연성이 있는 플라스틱, 섬유 등의 석유화학제품에 첨가하거나 도포하여 화재 발생시, 연소를 억제 또는 완화시켜주는 역할을 하는 물질이다. 주로 많이 사용되고 있는 난연제에는 염소계 난연제와 브롬계 난연제가 있으며 브롬계 난연제의 경우, 염소계 난연제보다 저렴하고 첨가량에 비해 난연 효과가 우수해 보다 다양한 분야에서 많이 사용되고 있으나 인체 및 환경 위해성에 대한 문제로 인해 이미 우리 나라를 비롯하여 많은 국가에서 사용을 제한·규제하고 있는 실정이다<sup>1)</sup>.

유럽의 경우에는 유해물질이 사용된 전자제품이나 전기기기를 제한하는 '유해물질 제한지침 인증 (Restriction of Hazardous Substances Directive, 이하 RoHS)'을 마련하여 수입 물품에 대해 유해물질을 규제하고 있다. 규제 대상 물질로는 중금속 4 종(카드뮴, 납, 수은 및 6가크롬), 브롬계 난연제(PBBs와 PBDEs\*) 및 프탈레이트 4 종(BBP, DBP, DIBP 및 DEHP)이 있으며, 이 중 브롬계 난연제인 PBDEs 및 PBBs는 규제치 1,000 mg/kg으로 국내에서도 전기·전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률에 따라 동일 농도로 규제하고 있다<sup>2)</sup>.

현재 브롬계 난연제(PBBs와 PBDEs)와 관련된 시험법으로는 국제 표준 "IEC 62321: Determination of certain substances in electrotechnical products" 중 "Part 3-3"과 "Part 6"이 있으며, 국내에도 이를 인용한 국가 표준 "KS C IEC 62321-6: 전기·전자 제품 내 특정물질의 정량-제6부:GC-MS에 의한 고분자 내 존재하는 폴리브로민화바이페닐(PBBs)과 폴리브로민화다이페닐에테르(PBDEs)의 분석"이 있다.

\* Polybrominated biphenyl (PBBs)와 Polybrominated diphenyl ether (PBDEs)

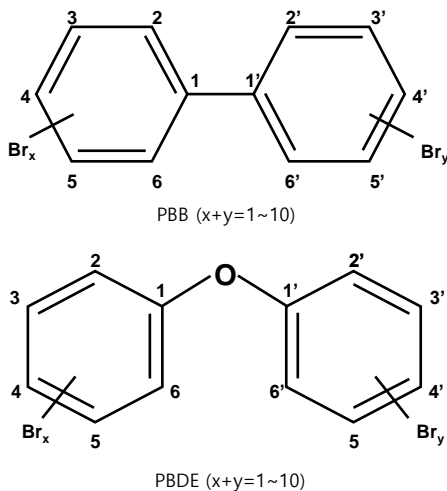


그림 1. 분석 대상 화합물(PBBs 및 PBDEs)의 분자구조식



그림 2. GCMS-QP™ 2020 NX

PBBs와 PBDEs의 구조는 그림 1과 같이 벤젠고리 두개가 결합된 형태로 비페닐기에 수소(H) 대신 브롬(Br)이 치환된 물질이며, 브롬치환 개수와 위치에 따라 Mono-BB, Mono-BDE 부터 Deca-BB, Deca-BDE 까지 전체 209 개의 이성질체가 존재하는 방향족 탄화수소이다. 이 이성질체 중에는 일반적으로 GC-MS의 튜닝에 사용되는 물질인 PFTBA (Perfluorotributylamine, 671.1 g/mol) 보다 큰 질량값을 가지는 성분이 존재하기 때문에, 이 뉴스레터에서는 PFTBA를 대신하여 Tris(perfluoro-heptyl-S-triazine(1,185 g/mol)을 이용한 'High mass tune' 방법을 이용하여 국가 표준 'KS C IEC 62321-6'에 근거하여 PBBs 및 PBDEs를 분석한 결과를 소개하고자 한다.

### ■ 기기분석 조건

분석에 사용된 기기 분석조건은 아래 표 1, 2와 같다.

표 1. GCMS-QP™ 2020 NX의 기기분석 조건

Gas Chromatography	
System	: Nexis GC-2030
Column	: Elite-5HT (15 m x 0.25 mm, I.D., 0.1 μm thickness)
Carrier gas	: He (99.999%)
Column Flow	: 1.5 mL/min
Injection mode	: Split
Split ratio	: 5:1
Flow control	: Linear velocity (51.3 cm/sec)
Oven temp.	: 50 °C → 10 °C/min → 320 °C (5 min)
Injection volume	: 1 μL

표 1. GCMS-QP™ 2020 NX의 기기분석 조건 (계속)

Mass spectrometry	
System	: QP™ 2020NX
Ionization mode	: EI
Interface Temp.	: 300 °C
Ion Source Temp.	: 250 °C
Acquisition Mode	: SIM

■ GC/MS tune

GC/MS의 High mass tune은 매뉴얼 튜닝 방식을 이용하였으며, 그림 3과 같은 구조를 가진 Tris(perfluoro-heptyl-S-triazine)을 이용하여 866 m/z를 Mass calibration에 이용하였다. 또, GC/MS의 Normal tune은 PFTBA를 이용한 auto tune 방식을 이용하였다.

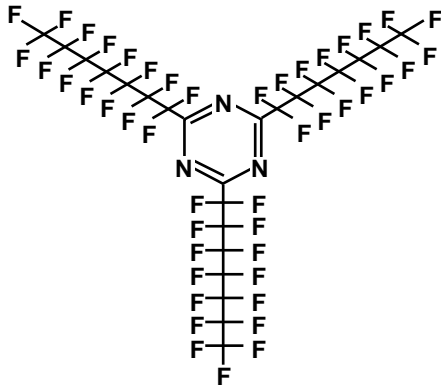


그림 3. Tris(perfluoro-heptyl-S-triazine)의 분자구조식

■ 분석 대상 표준물질

분석 대상 표준물질은 KS C IEC 62321-6에서 제시하고 있는 '분석에 적합하다고 여겨지는 상업용 검정 동족체 목록'을 참고하여 각각의 동족체 별 PBDEs 및 PBBs 성분을 선정하였으며, 대상 성분과 SIM 분석 조건은 아래 표 2와 같다.

표준물질의 검정곡선은 Decachlorobiphenyl을 내부표준물질 (Internal standard, IS)로 이용한 내부표준법을 활용하였으며, 회귀방정식은 2차 방정식을 사용하였다. 또, 분석물질의 회수를 모니터링 측정용 대용표준물질 (Surrogate)로는 4,4'-Dibromo-octafluorobiphenyl을 분석에 이용하였다.

검정용 표준곡선에 사용된 PBBs, PBDEs, IS 및 Surrogate는 톨루엔을 최종용매로 하여 조제하였으며, 이때 사용된 표준물질의 부피 및 표준용액의 최종농도는 표 3과 같다.

표 3. 표준용액 제조 시 사용된 표준물질의 부피 및 최종 농도

No.	부피 (μL)		최종농도 (ng/mL)	
	내부 표준물질 (IS)	대용표준물질 (Surrogate)	동족체별 PBBs, PBDEs	대용표준물질 (Surrogate)
1	50		50	50
2	150		150	150
3	250	20	250	250
4	350		350	350
5	450		450	450

표 2. PBDEs와 PBBs 대상 성분 및 SIM 분석 조건

PBDEs				PBBs			
PBBs	Calibration congeners <sup>1</sup>	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)	PBDEs	Calibration congeners <sup>1</sup>	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
Mono-BB	BB-003	233.9	231.9	Mono-BDE	BDE-003	247.9	249.9
Di-BB	BB-015	313.8	311.8	Di-BDE	BDE-015	327.8	329.8
Tri-BB	BB-029	389.8	391.8	Tri-BDE	BDE-033,028	405.8	407.8
Tetra-BB	BB-049,077	467.6	309.8	Tetra-BDE	BDE-047	325.8	483.6
Penta-BB	BB-103	545.6	387.7	Penta-BDE	BDE-099,100	403.8	561.6
Hexa-BB	BB-153	467.6	627.5	Hexa-BDE	BDE-153,154	483.6	643.5
Hepta-BB		545.6	705.4	Hepta-BDE	BDE-183	561.6	721.4
Octa-BB	FR-250*	625.5	627.5	Octa-BDE	BDE-203	641.5	643.5, 801.3
Nona-BB		703.4	863.3	Nona-BDE	BDE-206	719.4	879.2
Deca-BB	BB-209	783.3	785.3	Deca-BDE	BDE-209	799.3	959.1
Internal standard				Surrogate			
Name	Abbreviation	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)	Name	Abbreviation	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
Decachlorobiphenyl	CB209	296	456, 227	4,4'-Dibromo-octafluorobiphenyl	DBOFB	428	498

<sup>1</sup>Calibration congeners PBBs와 PBDEs의 Ballschmitter 및 Zell 분류번호  
<sup>\*</sup>FR-250 Technical mixture of nonabromo biphenyl, octabromo biphenyl (80 %) and heptabromo biphenyl

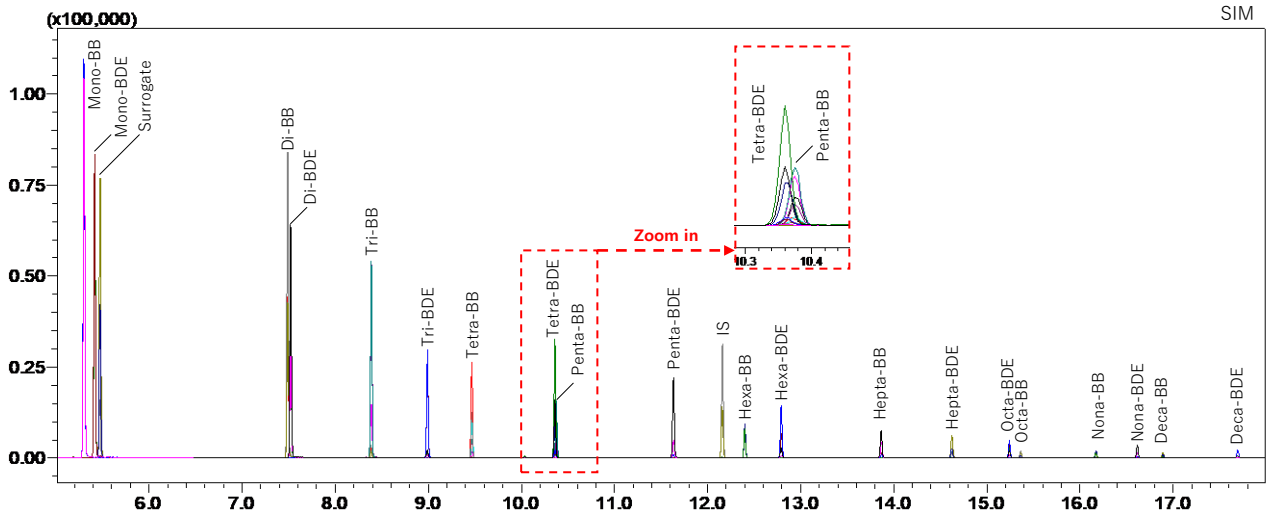


그림 4. 브루게 난연제 PBBS, PBDEs, 대용표준물질 (Surrogate) 및 내부표준물질(IS)의 크로마토그램

### ■ Mass tune 차이에 의한 분석 물질의 감도 비교

High mass tune과 Normal tune 두 가지 방식을 이용해 mass calibration을 한 뒤, 표준물질 농도 10 ng/mL인 PBBS 및 PBDEs의 peak height를 비교하였다(표4). 비교 결과, 상대적으로 분자량이 작은 물질의 경우에는 MS tune 방식에 상관없이 유사한 수준의 peak height를 보이는 것으로 나타났으며, 분자량이 큰 물질의 경우에는 High mass tune 방식을 이용했을 때 보다 큰 peak height를 보이는 것으로 나타났다. 이에 High mass tune 방식을 이용하여 PBBS 및 PBDEs 분석에 활용하였다.

### ■ 분석 결과

PBBS 및 PBDEs의 TIC 크로마토그램(농도 450 ng/mL)을 그림 4에 나타내었다. 표준물질의 검량 곡선은 KS C IEC 62321-6에 기반하여 2차 회귀방정식(Quadratic)을 이용하여 작성하였으며, 대표적인 4종 물질의 검량 곡선, 회귀 방정식 및 결정계수  $R^2$ 을 각각 그림 5와 표 5에 나타내었다. 분석 결과, 모든 성분에 대해 결정계수  $R^2$ 이 0.996-0.999 수준으로 양호한 것으로 나타났다.

표 5. PBBS 및 PBDEs의 검량 곡선 회귀방정식 및 결정계수( $R^2$ )

Name	Equation	Correlation coefficient ( $R^2$ )
Mono-BB	$y = 0.000079x^2 + 0.312981x - 0.007869$	0.999
Di-BB	$y = 0.000551x^2 + 0.107237x - 0.001897$	0.999
Tri-BB	$y = 0.000515x^2 + 0.142338x - 0.010504$	0.999
Tetra-BB	$y = 0.000006x^2 + 0.031409x - 0.022066$	0.999
Penta-BB	$y = 0.000345x^2 + 0.014540x + 0.009146$	0.999
Hexa-BB	$y = 0.000254x^2 + 0.017368x + 0.011418$	0.999
Hepta-BB	$y = 0.000065x^2 + 0.008035x - 0.004809$	0.996
Octa-BB	$y = 0.000058x^2 + 0.004881x - 0.001665$	0.998
Nona-BB	$y = 0.000106x^2 + 0.002578x + 0.002342$	0.996
Deca-BB	$y = 0.000074x^2 + 0.003860x - 0.002248$	0.999
Mono-BDE	$y = -0.000355x^2 + 0.239962x - 0.046569$	0.999
Di-BDE	$y = 0.000496x^2 + 0.177620x - 0.027068$	0.999
Tri-BDE	$y = 0.000489x^2 + 0.072471x - 0.005565$	0.999
Tetra-BDE	$y = 0.000724x^2 + 0.076378x + 0.000430$	0.999
Penta-BDE	$y = 0.000691x^2 + 0.052998x + 0.009378$	0.999
Hexa-BDE	$y = 0.000554x^2 + 0.033946x + 0.005628$	0.999
Hepta-BDE	$y = 0.000220x^2 + 0.018598x + 0.001907$	0.999
Octa-BDE	$y = 0.000101x^2 + 0.013082x - 0.00887$	0.999
Nona-BDE	$y = 0.000256x^2 + 0.006146x + 0.001831$	0.999
Deca-BDE	$y = 0.000121x^2 + 0.005999x - 0.005841$	0.999

표 4. High mass tune과 Normal tune을 이용한 PBBS와 PBDEs의 peak height 비교

Name	Peak Height			Name	Peak Height		
	High mass tune	Normal tune	H/N ratio*		High mass tune	Normal tune	H/N ratio*
Mono-BB	1,141,643	938,317	1.2	Mono-BDE	821,143	830,742	1.0
Di-BB	647,926	538,049	1.2	Di-BDE	1,000,088	859,540	1.2
Tri-BB	849,150	846,347	1.0	Tri-BDE	488,765	499,971	1.0
Tetra-BB	163,570	218,751	0.7	Tetra-BDE	537,191	403,660	1.3
Penta-BB	110,374	108,360	1.0	Penta-BDE	429,042	381,494	1.1
Hexa-BB	139,615	157,054	0.9	Hexa-BDE	328,590	423,315	0.8
Hepta-BB	76,056	66,180	1.1	Hepta-BDE	197,834	172,038	1.1
Octa-BB	47,247	33,334	1.4	Octa-BDE	145,620	104,804	1.4
Nona-BB	39,697	21,348	1.9	Nona-BDE	125,048	70,682	1.8
Deca-BB	47,062	15,809	3.0	Deca-BDE	78,226	29,813	2.6

\*H/A ratio

High mass tune의 peak area / Autotune의 peak area

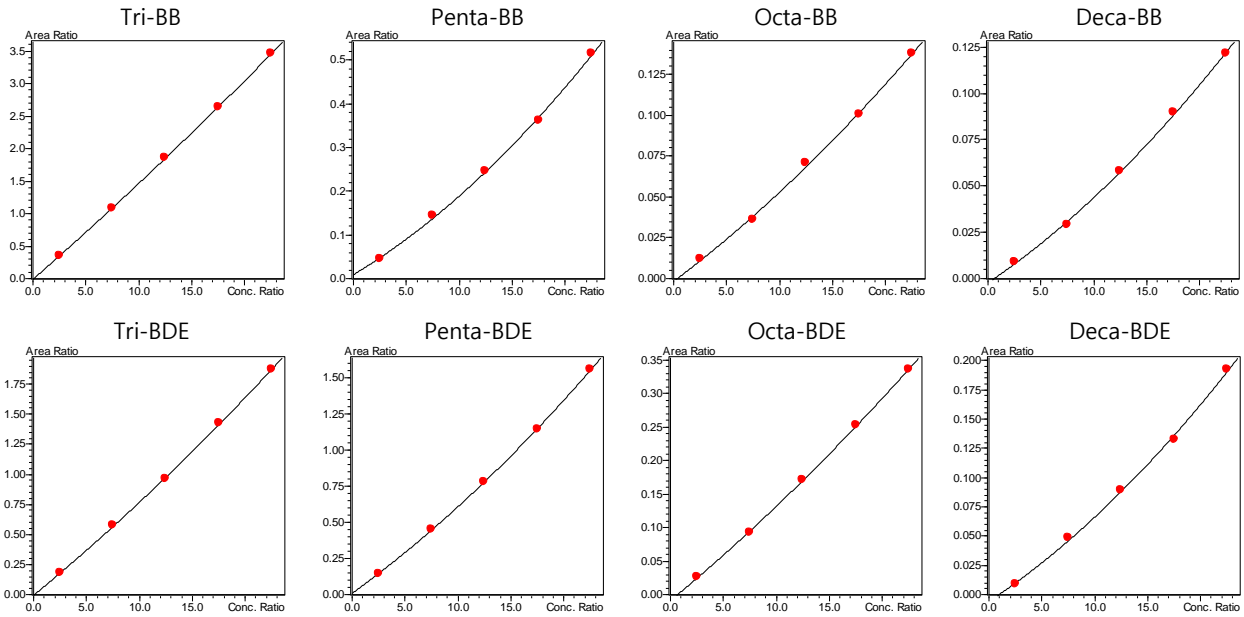


그림 5. 대표 물질 8종의 검정 곡선

### ■ 결론

본 뉴스레터는 국가 표준 "KS C IEC 62321-6: 전기·전자 제품 내 특정물질의 정량-제6부:GC-MS에 의한 고분자 내 존재하는 폴리브로민화바이페닐 (PBBs) 과 폴리브로민화다이페닐에테르 (PBDEs)의 분석" (이하 KS C IEC 62321-6)에 기반하여 GC-MS의 'Normal tune' 및 'High mass tune' 방식을 이용해 브롬계 난연제 PBBs 및 PBDEs를 비교 분석하였다. 분석 결과, 'High mass tune' 방식을 이용한 분석에서 상대적으로 분자량이 큰 PBBs와 PBDEs 성분(Octa - Deca)이 peak height도 크고 peak 모양도 양호한 것으로 나타났다. 또, 각 성분별 검량곡선의 결정계수( $R^2$ )도 0.996-0.999 수준으로 확인되었다.

### ■ 참고문헌

- 1) 장성기 외, =총설= 브롬화 난연제의 특성 및 분석현황, 분석과학, Volume 14, 2001, 83A-108A.
- 2) 전기·전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률 시행령 제 9조 (사용제한 유해물질의 함유기준 등), 2022.3.8