

Application News

No. GCMS-2201-K

Gas Chromatography Mass Spectrometry

Py-GC/MS를 이용한 마이크로 및 나노 플라스틱 분석 절차

How to Kickstart Your Micro- and Nanoplastics Py-GC/MS Analysis

■ 초 록

플라스틱 오염은 전 세계 해안선과 담수에 영향을 미치는 세계적인 관심사이다. 미세 플라스틱 (MPs)을 분석하는데 사용되는 분석 기술 중 하나는 열분해 (Pyrolysis)를 이용한 가스 크로마토그래피 질량 분석법 (GC-MS)이다. 본 연구에서는 MPs 의 주요 고분자 구성 요소의 고감도 검출을 위해 Frontier Lab Multi-Shot Pyrolysis 와 Shimadzu Gas Chromatography/Mass Spectrometer (Py-GC/MS)의 적합성을 확인하였다. 많은 고분자가 유사한 화학 구조를 가지고 있기 때문에 Py-GC/MS 분석에서는 특정 고분자의 식별 및 측정에 사용될 열분해물을 결정하는 것이 중요하다.

실험은 Single shot 분석에 사용된 600 °C 의 최적 열분해 온도를 결정하기 위해 수행되었으며, Single shot 분석으로부터 열분해물의 비교를 통해 MP 샘플 내의 각 고분자의 식별 및 정량에 사용되는 특정 물질을 확인하였다. 특정 물질은 다음과 같다: Acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS)의 경우 2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile, Nylon-6 (N-6) 의 경우 ε-caprolactam, Nylon-6,6 (N-66) 의 경우 cyclopentanone, Polyethylene terephthalate (PET)의 경우 benzophenone, Polypropylene (PP)의 경우 2,4-dimethyl-1-heptene, Polystyrene (PS)의 경우 styrene trimer 및 Polyvinylchloride (PVC)의 경우 naphthalene 이다.

사용자 활용

- Py-GC/MS 분석은 다른 분석법에 비해 샘플 준비가 간단하고, 간섭 및 분석 오류의 가능성이 낮으며 간단한 교정이 가능하다.
- 복잡한 매트릭스에 적용할 수 있으며, 피크의 방해 또는 형광 염료의 영향을 받지 않는다.
- 혼합 고분자 샘플 측정이 가능하며, 입자 크기에 제한되지 않는다.

■ 서 론

전 세계적으로 플라스틱 재료의 사용과 폐기가 증가함에 따라, 플라스틱 오염은 세계적인 관심이 되었다. 식품 포장 또는 다른 가정 및 상업 제품에서 수백만 톤의 플라스틱은 매립지로 처분되거나 통제 없이 버려져서 최종적으로, 다양한 경로의 수질 및 환경으로 흘러 들어가게 된다. 환경에서 플라스틱은 완전히 비활성화 되지 않고, 다양한 기계적 및 화학적 퇴화를 거쳐 미세 플라스틱 (MP) 및 나노 플라스틱 (NP)으로 전환된다. 추가적으로, 플라스틱 제조 시설로부터의 배출은 환경에서 누들 (다양한 크기의 플라스틱 펠릿)의 부하에 기여할 수 있다.

현재 MP와 NP 오염이 환경에 미치는 영향은 잘 이해되지 않고 있다ⁱ. 따라서 독성학적 영향을 이해하고, 환경적 mass-balance를 계산하며, 필요한 개선 조치를 수행하려면 환경 샘플에서 MP와 NP를 식별하고 측정할 수 있어야 한다.

적외선 및 라만 분광기와 같은 분석법은 고분자를 식별하고 입자의 수를 세는 데 사용될 수 있지만, 시간과 비용이 많이 들 수 있다ⁱⁱ. 그러나 Py-GC/MS는 샘플을 파괴하는 분석법이지만, 오염물을 정량하는데 빠른 분석과정을 제공하며 정밀하고 정확한 분석이 가능하다.

많은 고분자 내에 존재하는 유사한 화학적 특성으로 인해, 복잡한 환경 샘플의 매트릭스에서 특정 고분자를 식별하는 것이 어렵다. 즉 샘플안에 서로 다른 고분자가 유사한 물리화학적 특성을 나타내는 경우 서로의 식별을 방해할 수 있다. Py-GC/MS를 이용하여 MP 및 NP를 분석할 때 이러한 문제를 최소화하기 위해, 관심 있는 고분자를 식별하고 정량하기 위한 워크플로우를 설명하는 2개의 간행물을 발행하였다.

이 실험의 첫번째 목적은 Py-GC/MS에 의해 복잡한 마이크로 플라스틱 샘플 내의 고분자를 구별하는데 단독으로 사용될 수 있는 특정 열분해물을 정성적으로 식별하는 방법을 확인하는 것이다. 이 작업은 환경 연구에서 중요한 여러 고분자에 대한 pyrogram (머무름 시간 대 분석 신호의 검출기 시그널)을 얻기 위해 방출 가스 분석 (EGA) 이후 Single shot을 분석한다. GC 에서 열분해물의 분리는 타겟 화합물을 식별하는 데 필수적이다.

환경 샘플에서 고분자의 식별 및 정량을 위해 타겟 고분자로부터 단독으로 형성된 특정 열분해물을 선택한다. 본 연구의 다음장에선 각 관심있는 고분자에 대한 특정 열분해물을 결정하기 위한 순수 고분자 표준물질 분석에 대해 설명한다.

이러한 특정 열분해물은 마이크로 및 나노 플라스틱의 정량을 위해 필수적으로 필요하며, MP 정량 과정은 애플리케이션 노트 GCMS-2202 에 발행되었다.

■ 실험적 접근

본 연구에서 Frontier Lab Multi-Shot Pyrolyzer (PY)와 Shimadzu GC/MS가 함께 사용되었다 (그림 1). 장비의 시스템 구성은 Shimadzu GC/MS (QP2020 NX), Frontier Multi-Shot Pyrolyzer (EGA/PY-3030D), 자동 주입 장치 (AS-1020E),

컬럼 (Ultra-Alloy Metal capillary, UAMP), Short inert tube (EGA analysis), Vent-free GC/MS adapter, F-Search library 및 컴퓨터로 구성되었다.



그림 1. Shimadzu GCMS-QP2020 NX 및 Frontier Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D.

환경 샘플에서의 고분자들의 사용량에 기초하여 7개의 고분자가 이 연구를 위해 선택되었다. 이 고분자들은 PP, ABS, N-6, N-66, PVC, PET 및 PS이다 (그림 2). 고분자 표준 물질은 Hawaii Pacific University polymer kit으로부터 구할 수 있었다. 표준 물질은 미세한 조각으로 이루어져 있으며, 분석을 위해 Frontier Lab PY eco-cup 에 넣고 소량의 유리솜을 함께 넣었다.

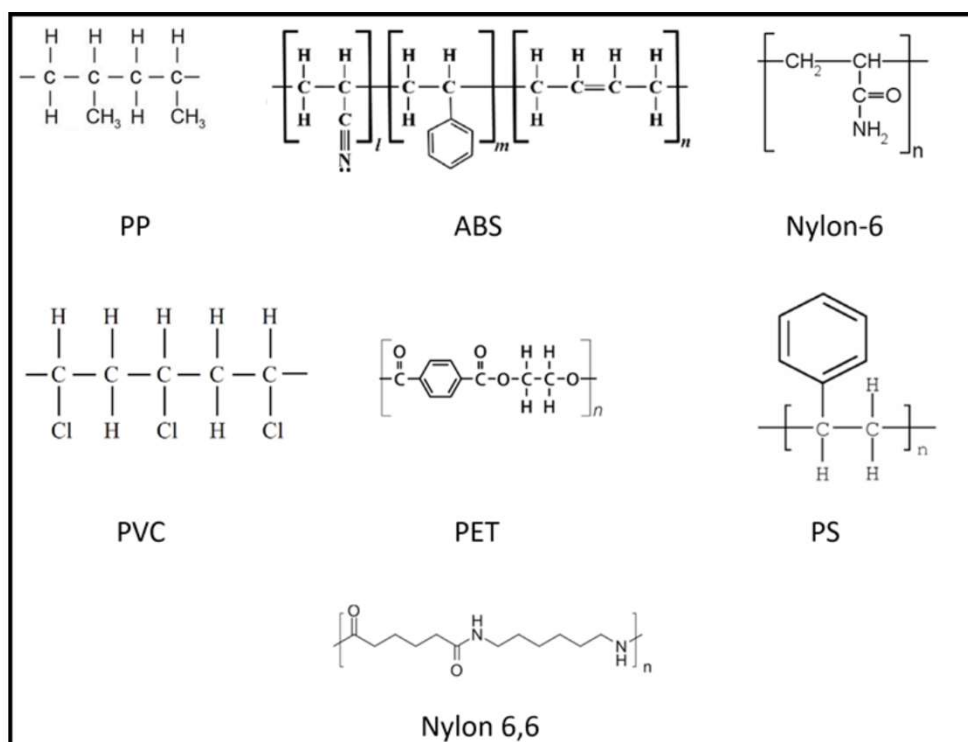


그림 2. 특정 고분자의 구조

EGA 모드

Py-GC/MS는 EGA 및 Single shot 모두 구성되었다. EGA 모드에서 표준 물질은 100 °C 에서 700 °C 로 가열되어 일반적인 GC/MS 컬럼이 아닌 짧은 비활성 튜브로 발생된 가스가 전달되었다. 샘플의 온도에 따른 발생 가스를 보여주는 Thermogram 이 생성되었고, Thermogram의 끝에 있는 온도 영역으로부터 Single shot 분석을 위한 PY Furnace 의 최적 온도를 결정하는데 사용되었다.

Single Shot 분석

Single shot (SS) 분석에서는 분석 컬럼을 이용하여 pyrogram 을 얻을 수 있었다. 이 과정에서 GC 분석 컬럼 상에서 열분해물을 분리하여 생성된 열분해물로부터 고분자 물리화학적 특성을 결정할 수 있다.

각 고분자에 대한 특정 열분해물을 결정하는 분석 단계는 그림 3에 나타나 있으며, Single shot 및 EGA 모드로 작동할 때 GC/MS 및 PY 시스템 모두에 대한 분석 조건은 표 1에 나타내었다.

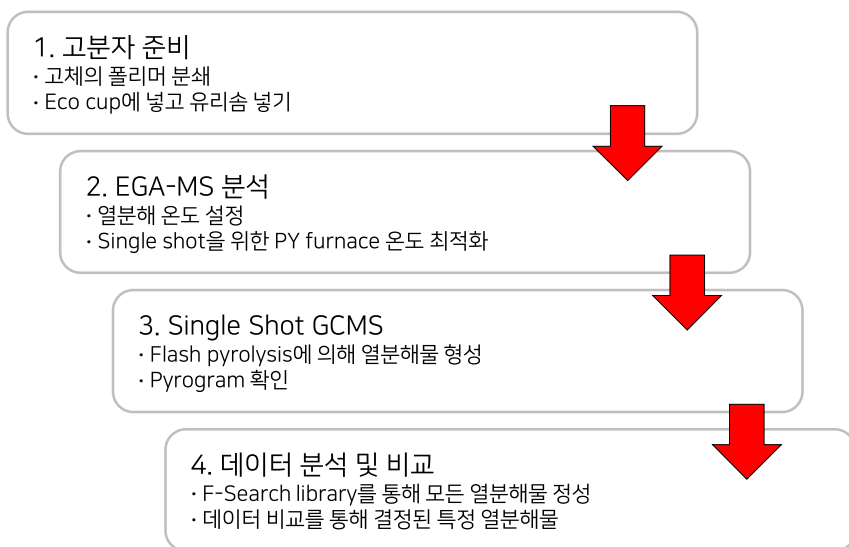


그림 3. 고분자 특성화 및 특정 열분해물 결정의 전형적인 단계.

표 1. GC/MS 및 Pyrolyzer 분석 조건

Gas Chromatography	Nexus GC-2030
Injection Port Mode	Split mode, 100:1 split ratio
Carrier Gas	Helium
Injection Port Temperature (°C)	300
Column	Single Shot: SH-Rxi-5 MS, 30 m x 0.25 mmID x 0.25 µm ; EGA: deactivated tube 2.5 m x 0.15 mm
Flow Control Mode	Linear velocity, 36.1 cm/sec
Oven Temperature	Single Shot :40 °C (4.0 mins.), 20 °C /mins. to 280 °C (7mins); EGA: isothermal 300 °C
Mass Spectrometer	GCMS-QP2020 NX
Interface Temperature (°C)	280
Ion Source Temperature (°C)	230
Detector Voltage (kV)	Relative to Tune -0.03
Threshold	100
Scan Range	m/z 29 to 400
	Scan Speed 1666
Pyrolyzer	EGA/PY-3030D
EGA Furnace Temperature	100 °C, 20 °C/mins. to 700 °C (Total mins 30)
Single Shot Furnace Temp (°C)	600
Interface Temp (°C)	300
Selective Sampler gas	Helium
Selective Sampler Pressure Stability Time	20 sec
Auto sampler Purge Time	10 sec

■ 결과 및 토의

Py-GC/MS는 환경 샘플에서 고분자를 동시에 식별하고 정량 할 수 있는 MPs 분석에 가장 강력한 기술 중 하나이다. 그러나 분석의 성공적인 운영을 위해서는 샘플에서 각 개별 고분자를 정확하게 식별하기 위해 사용되는 특정 열분해물을 결정하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 선택된 MPs 화합물의 pyrogram 데이터 비교를 통해 각 고분자에 대한 특정 열분해물을 선택할 수 있었다.

EGA 모드

EGA 모드에서는 Single shot 분석을 위해 최적의 온도가 결정되었다. 그림 4와 그림 5는 본 연구에서 분석된 두 개의 선택된 고분자의 EGA 결과를 보여준다. 모든 고분자의 열분해 온도 영역은 500 - 600 °C 의 범위였다 (표 2). 이 온도를 기준으로, Single shot 분석을 위해 600 °C 의 온도가 선택되었다.

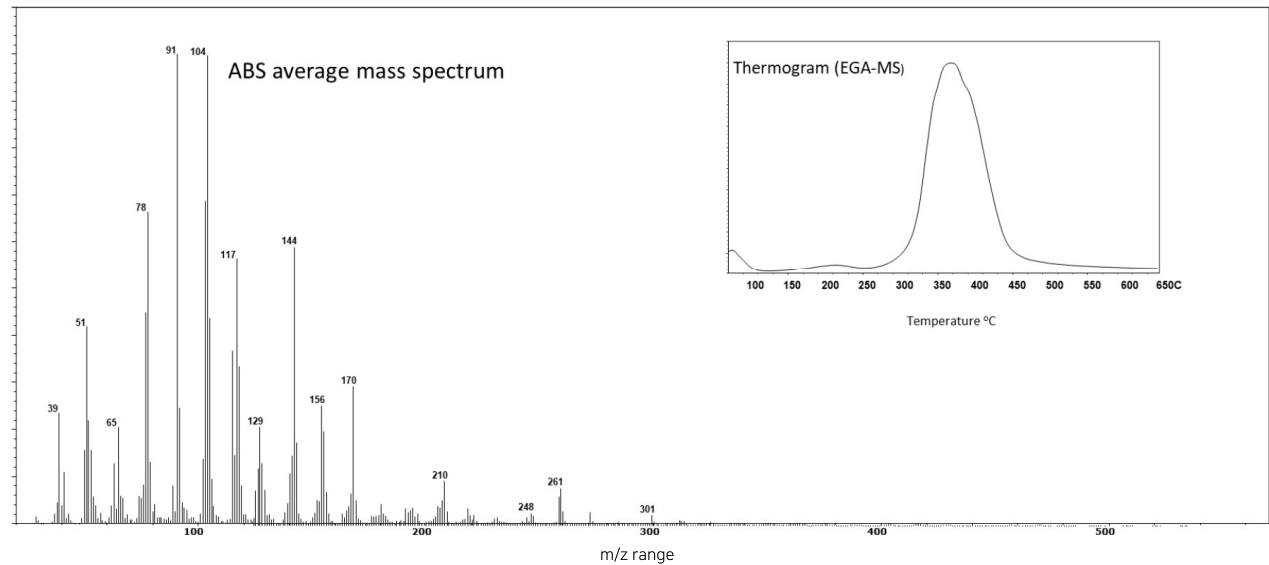


그림 4. ABS 의 질량 스펙트럼 및 EGA Thermogram

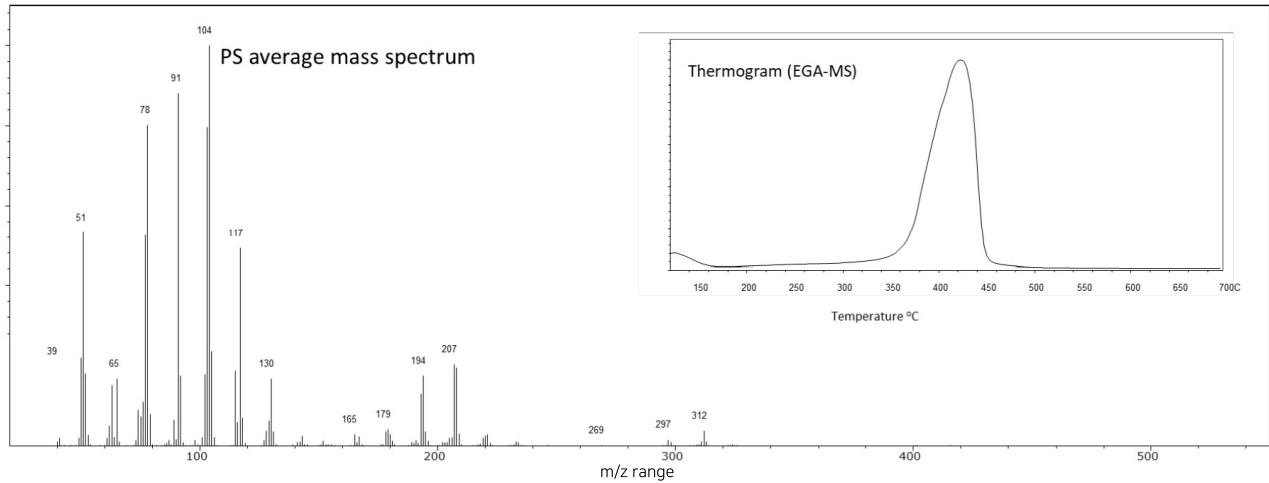


그림 5. PS 의 질량 스펙트럼 및 EGA Thermogram

표 2. 대상 화합물에 대한 고분자 EGA-MS 라이브러리 유사성 검색 및 열 영역 결과

Compound name	Thermal zone, °C
ABS	550
Nylon 6	550
Nylon6,6	550
PET	600
PP	600
PS	500
PVC	600

Single Shot 분석

Single shot 분석은 EGA 실험에서 선택된 600 °C 의 온도에서 수행되었다. 그림 6 및 7은 Single shot 분석으로 분석된 두 종류의 고분자 (각각 ABS 및 Nylon 6,6)의 pyrogram을 보여준다. 표 3 및 4는 이 두 고분자에서 발견된 주요 열분해물을 나타냈으며, 본 연구에서 연구된 다른 고분자에 대해서도 유사한 결과를 얻었다.

이 열분해물은 합성 고분자의 Py-GC/MS Library의 이론적 데이터와 비교하였다ⁱⁱⁱ. 7개 표준 물질의 열분해물은 Py-GC/MS 데이터 북에 나열된 것과 모두 일치하였다. 따라서, 각 고분자 표준 물질은 이 과정에 의해 정확히 확인 될 수 있었다.

표 5는 7개의 선택된 표준 물질에 대해 선택된 특정 열분해물을 나타낸다. 이 생성물은 오직 특정 고분자의 열화학적 분해로부터 형성되기 때문에, 각각의 특정 열분해물은 특정 고분자의 고유한 물질이다. 따라서, 복잡한 매트릭스에서 각각의 고분자 식별에 대한 과제는 최소화될 수 있다. ABS 및 PS를 비교해보면, 두 화합물 모두 styrene 을 포함한다. 따라서, 두 화합물 모두에서 styrene 의 중첩 때문에 동일한 매트릭스에 존재할 경우, 두 화합물 모두를 식별하는데 문제를 초래할 수 있다. 이것은 복잡한 매트릭스에서 많은 고분자를 식별을 할 수 있는 특정 열분해물을 결정하는 중요성을 설명한다.

각 고분자별 특정 열분해물을 결정한 후, 7개의 고분자가 포함된 균질한 혼합 표준 물질에 대해 Single shot 분석을 실시하였다. 그림 8은 이 혼합 표준 물질의 특정 열분해물을 보여준다.

표 3. ABS 고분자 열분해물-MS 라이브러리 F-search 결과

Peak # ABS	F-Search Result
1	1,3-Butadiene
2	Acrylonitrile
3	Toluene
4	4-Vinylcyclohexane
5	Styrene
6	Alpha-Methylstyrene
7	2-Methylenepentanedinitrile (A dimer)
8	2-Methylene-4-phenylbutanenitrile (hybrid dimer)
9	4-Phenylbutanenitrile
10	4-Phenylpent-4-enenitrile (hybrid dimer)
11	3-Butene-1,3-diylidibenzene (styrene dimer)
12	2-Methylene-4-phenylheptanedinitrile (hybrid trimer)
13	2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile (hybrid trimer)

표 4. PS 고분자 열분해물-MS 라이브러리 F-search 검색 결과

Peak # ABS	F-Search Result
1	Styrene
2	3-Butene-1,3-diylidibenzene (styrene dimer)
3	5-Hexene-1,3,5-triyltribenzene (styrene trimer)

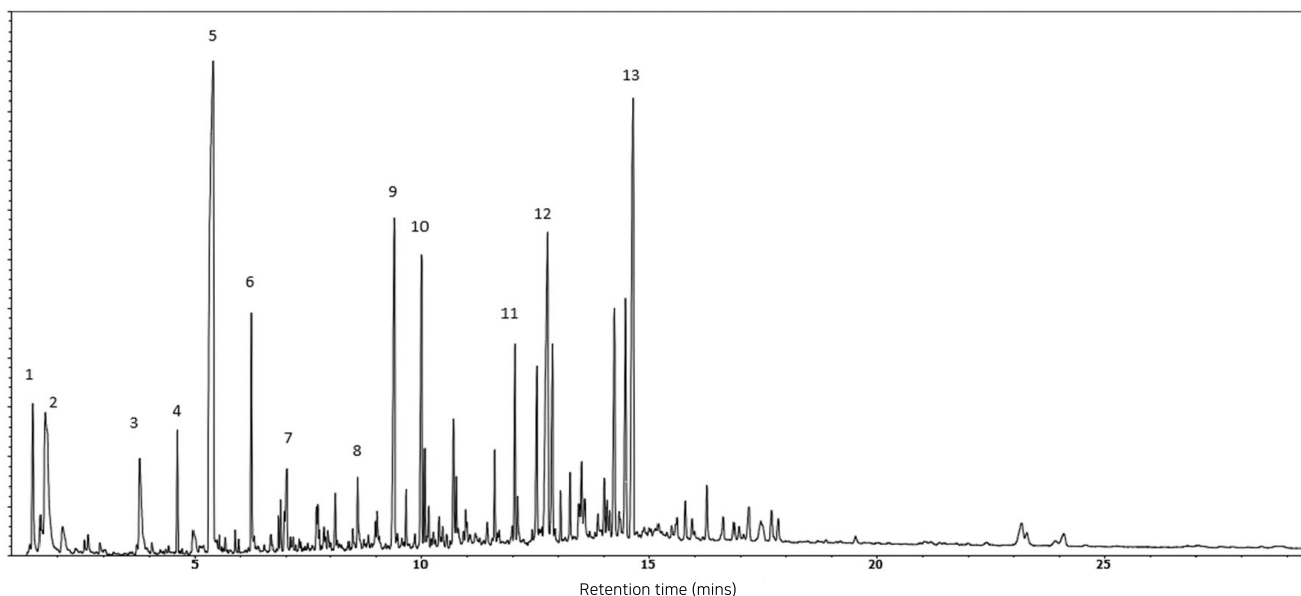


그림 6. 600 °C 에서 ABS의 Pyrogram

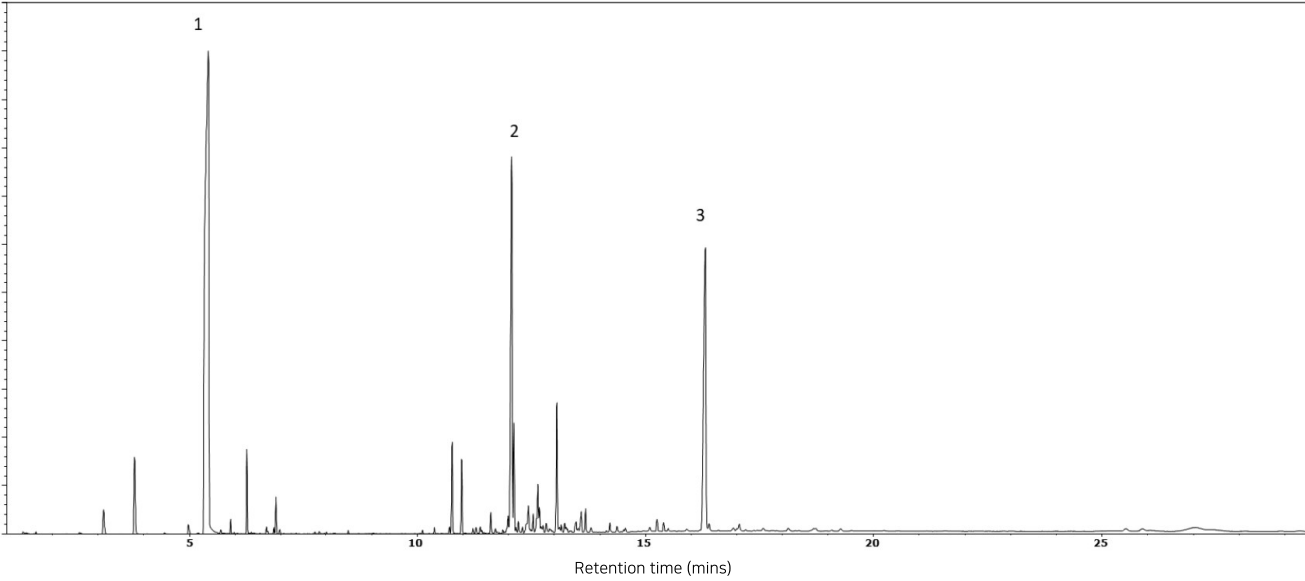


그림 7. 600 °C 에서 PS의 Pyrogram

표 5. 선택된 고분자에 대한 특정 열분해물

Compound name	Characteristic pyrolyzate	Quant ion	Qual ion
ABS	2-Penyl-4-phenylpent-4-enenitrile (SAS)	170	91, 115, 118
Nylon 6	ϵ -Caprolactam (Capro)	113	30, 55, 85
Nylon 6,6	Cyclopentanone (CP)	84	39, 55, 56
PET	Benzophenone (BP)	182	51, 77, 105
PP	2,4-Diemethyl-1-heptene (C9')	126	43, 55, 70
PS	Styrene trimer (SSS)	91	117, 207, 312
PVC	Naphthalene (Nap)	128	102

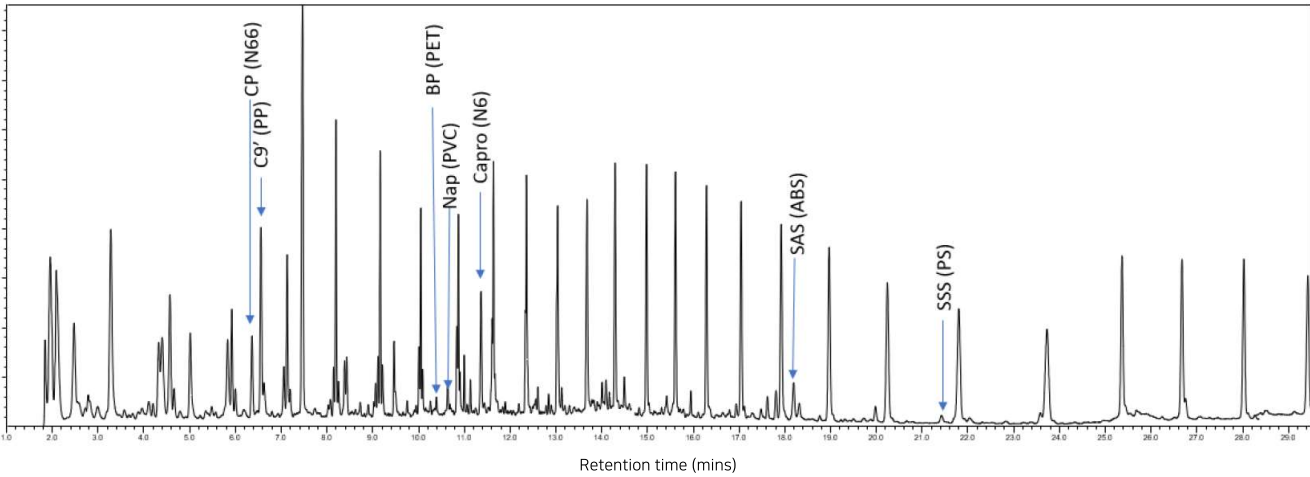


그림 8. 7개의 선택된 고분자의 pyrogram과 고분자의 특정 열분해물

■ 결과 및 토의

이 연구는 Shimadzu GCMS-QP2020 NX와 함께 Frontier Lab Pyrolyzer를 사용하여 MPs를 식별하고 측정할 수 있는 특정 열분해물을 결정하는 과정을 소개하였다. Py-GC/MS는 환경에서 MPs를 분석하는 데 사용되는 다른 분석법과 달리 다음과 같은 몇 가지 장점이 있다:

- 샘플 준비가 간단하고, 간섭 및 분석 오류의 가능성이 낮으며 간단한 교정이 가능하다.
- 복잡한 매트릭스에 적용할 수 있으며, 피크의 방해 또는 형광 염료의 영향을 받지 않는다.
- 혼합 고분자 샘플 측정이 가능하며, 입자 크기에 제한되지 않는다.

특정 열분해물을 결정하기 위해 EGA에 이어 Single shot 분석을 수행하였다. EGA 결과는 500 - 600 °C 범위에서 각 고분자에 대한 온도 영역을 나타내었고, 이 결과를 바탕으로 Single shot 분석을 위한 600 °C의 PY Furnace 온도가 결정되었다. 그 후, Single shot 분석을 수행하였다.

본 연구의 pyrogram을 분석한 결과, 다음과 같은 열분해물이 미세플라스틱 샘플 내의 각 고분자의 식별 및 정량에 가장 적합한 것으로 결정되었다: ABS의 경우 2-penyl-4-phenylpent-4-enenitrile, Nylon 6의 경우 ε-caprolactam, Nylon-6,6의 경우 cyclopentanone, PET의 경우 benzophenone, PP의 경우 2,4-dimethyl-1-heptane, PS의 경우 styrene trimer 그리고 PVC의 경우 naphthalene이다. 본 연구의 결과를 통해 환경 샘플 내 MPs의 정확한 정량을 위한 방법 조건을 설정할 수 있다.

■ 참고 문헌

- I. Ishimura, T.; Iwai, I.; Matsui, K.; Mattonai, M.; Watanabe, A.; Robberson, W.; Cook, A.; Allen, H.L.; Pipkin, W.; Teramae, N.; Ohtani, H.; Watanabe, C. Qualitative and quantitative analysis of mixture of microplastics in the presence of calcium carbonate by pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021 (157): 105188.
- II. Pipkin, W.; Belganeh, R.; Robberson, W.; Allen, H.L.; Cook, A.; Watanabe, A. Identification of Microplastics in Environmental Monitoring Using Pyrolysis-GC-MS Analysis. *LCGC North America*. 2021 April 01; 39(4):179-186.
- III. Tsuge, S.; Ohtani, H.; Watanabe, C. *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates*. 2011 August 02.

■ 소모품

Part Number	Item Name	Item Description
221-75940-30	Capillary Column	SH-I-Rxi-5MS, 30m x 0.25mmID x 0.25 µm
220-90784-00	Split Inlet Liner	General purpose split liner with wool
220-90906-00	Eco-Cup LF	PY-2020 Eco-Cup LF
220-94824-18	Quartz PY Tube	Pyrolysis tube, 120MM PY
220-90418-15	Ferrule: GVF-005	Capillary MS ferrule for 0.32 mm ID columns
220-90418-14	Ferrule: GVF-004	Capillary MS ferrule for 0.25mm id columns
220-94824-14	Needle Set	Syringe, deactivated needle
221-49662-91	O-ring	O-ring for sealing glass liners when using a pyrolyzer
220-94792-00	Septa	Septa for pyrolysis
CMDR Polymer Kit 1.0	Polymer kit 1.0	Hawai'i pacific polymer kit 1.0
220-94792-03	Quartz wool	Phthalate-free quartz wool



Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/
Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.

Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".

Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.