

# Application News

No. 01-00668-ENK

GC-MS TD-30R/GCMS-QP™2050

## VDA 278 표준에 따른 GCMS-QP2050을 이용한 자동차 내장재의 VOC 및 SVOC 방출 시험

Analysis of VOC and SVOC Emissions from Automotive Interior Materials Using GCMS-QP2050 in Accordance with VDA 278

### 사용자 활용 포인트

- ◆ GCMS-QP2050은 비점이 높은 화합물을 분석할 때에도 우수한 피크 모양과 감도를 가능하게 하는 새로운 인터페이스 장착
- ◆ TD-30R 열탈착 시스템과 함께 사용하여 VDA 278 표준의 대상 화합물 분석 가능
- ◆ 간단한 TVOC Calculation Tool을 이용한 VDA 278 표준에 따른 방출가스 (톨루엔 및 헥사데칸 등)의 정량분석

### ■ 서론

자동차 내부 환경 중 유기 화합물의 사용 저감과 관련해 최근 독일에서는 유기화합물(VOC)과 준휘발성 유기화합물(SVOC)의 분석을 위한 VDA 278 표준을 발표하였다. VDA 278 표준은 자동차 내장재에서 방출되는 VOC (최대 C25) 및 SVOC (C14-C32)를 분석하기 위한 방법으로 TD(Thermal Desorption) 샘플 튜브에 흡착시킨 방출 가스 시료를 TD 장비를 사용하여 GC-MS 시스템에 주입하여 분석한다. 이러한 표준화된 공정은 방출 가스로부터 VOC 및 SVOC를 간단하고 신속하게 분석할 수 있지만, 비점이 높은 화합물의 동시 주입으로 인해 MS 오염 등의 문제를 야기할 수 있다.

GCMS-QP2050(그림 1)에는 신형 인터페이스가 탑재되어 비점이 높아 흡착되기 쉬운 화합물인 SVOC의 효과적인 분석을 가능하게 한다. 또한 오염 방지 이온 광학 시스템(contamination-resistant ion optical system)이 장착되어 있어 분석 시 발생하는 MS 오염을 최소화하여 분석할 수 있다.

본 뉴스레터에서는 Nexis™ GC-2030 및 TD-30R 열탈착 시스템과 함께 GCMS-QP2050을 사용하여 VDA 278 표준을 준수한 자동차 내장재에서 발생하는 VOC 및 SVOC 방출량 분석을 소개하고자 한다.

### ■ GCMS-QP2050을 이용한 고비점 화합물의 분석

GCMS-QP2050은 그림 2에서 보는 바와 같이 인터페이스 내 균일한 온도를 유지하여 cold spot의 형성을 방지하는 구조의 새로운 인터페이스가 장착되어 있어 흡착되기 쉬운 화합물에 대해서도 우수한 피크 모양과 감도를 얻을 수 있다. 그림 3에서와 같이 비교적 비점이 높은 Tritriacontane(C33)에 대해서 우수한 피크 모양을 얻을 수 있었고 이를 통해 크로마토그램 상 Tetradecane(C14)과 Dotriacontane(C32)의 사이의 화합물을 나타내는 SVOC의 원활한 분석이 가능함을 확인할 수 있었다.

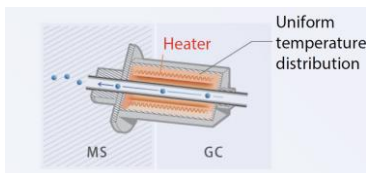


그림 2. GCMS-QP2050의 새로운 인터페이스 모식도

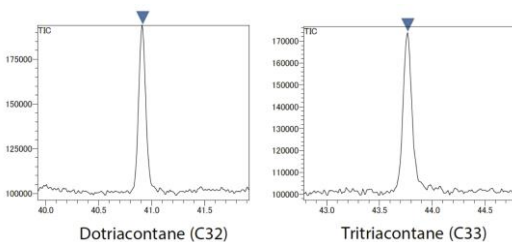


그림 3. 고비점 화합물의 TIC 크로마토그램



그림 1. GCMS-QP™2050, Nexis™ GC-2030 및 TD-30R

### ■ 장비 구성과 분석 조건

분석에 사용된 조건은 표 1에 나타내었다. TD 샘플 튜브는 Tenax TA 튜브를 이용하였다. TD 장비의 Tenax TA 튜브의 탈착 온도 및 탈착 시간은 검정곡선을 위한 대조군을 포함한 표준시료, VOC 방출 가스 시료 및 SVOC 방출 가스 시료를 아래 표와 같이 각각 다른 조건으로 설정하였다.

표 1. 분석 조건

|              |                   |
|--------------|-------------------|
| GC Model:    | Nexis GC-2030     |
| MS Model:    | GCMS-QP2050 Entry |
| Autosampler: | TD-30R            |

#### [TD-30R]

|                      |   |
|----------------------|---|
| Tube Desorb Temp.    | Standard : 280 °C (5 min)<br>VOC : 90 °C (30 min)<br>SVOC : 120 °C (60 min) |
| Tube Desorb Flow:    | 60 mL/min   |
| Trap Cooling Temp.:  | - 20 °C   |
| Trap Desorb Temp.:   | 280 °C (10 min)   |
| Joint Temp.:         | 280 °C  |
| Valve Temp.:         | 250 °C  |
| Transfer Line Temp.: | 280 °C  |

#### [GC]

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Injection Mode:         | Split   |
| Split Ratio (0 - 3 min) | 100   |
| Carrier Gas Save Mode:  | On<br>(Split ratio of 20 from 3 min after starting analysis)      |
| Carrier Gas:            | He  |
| Carrier Gas Control:    | Pressure (200 kPa)  |
| Column:                 | SH-I-5SII MS (P/N 227-36036-02)<br>(60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm) |
| Column Temp.:           | 40 °C (3 min) → 10 °C/min → 300 °C (13.5 min)                     |

#### [MS]

|                      |          |
|----------------------|----------|
| TMP Evacuation Rate: | 60 L/sec |
| Ion Source Temp.:    | 230 °C   |
| Interface Temp.:     | 300 °C   |
| Acquisition Mode:    | Scan     |
| Event Time:          | 0.3 sec  |
| m/z Range            | 35 - 400 |

■ 검정 곡선 및 대조군 시료 분석

검정 곡선의 표준 시료는 톨루엔과 n-헥사데칸을 메탄올로 0.5 µg/µL의 농도로 희석한 후 Tenax TA 튜브에 각 4 µL를 첨가하여 준비하였다. 회수율 평가는 약 0.11 µg/µL 농도의 VOC의 표준시료를 준비하고, 4 µL를 Tenax TA 튜브에 첨가하여 분석하였다. 톨루엔과 n-헥사데칸에 대한 반응 계수(R<sub>f</sub>)는 검정 곡선 표준 시료의 측정 결과와 식 1을 이용하여 계산되었다. 표 2에 나타난 바와 같이, 톨루엔 R<sub>f</sub>를 기반으로 계산된 대조군 시료의 회수율은 톨루엔 (80~120) %를 포함하여 각 화합물에 대해 (60~140) %의 양호한 회수율을 나타냈다. 검정 곡선과 대조군 시료에 대한 총 이온 크로마토그램 (TIC Chromatograms)은 각각 그림 4와 5에 나타내었다.

$$R_f = \frac{\mu\text{g (Toluene or C16)}}{\text{Peak area}} \times 1,000,000$$

식 1 : 반응 계수(R<sub>f</sub>) 계산식

표 2. 대조군 시료의 회수율

| Compound                  | Area      | Recovery rate (%) |
|---------------------------|-----------|-------------------|
| Benzene                   | 1,046,011 | 93%               |
| n-Heptane                 | 818,314   | 73%               |
| Toluene                   | 1,315,440 | 117%              |
| n-Octane                  | 1,006,139 | 90%               |
| p-Xylene                  | 861,971   | 77%               |
| o-Xylene                  | 865,129   | 77%               |
| n-Nonane                  | 709,422   | 63%               |
| n-Decane                  | 783,710   | 70%               |
| 2-Ethylhexanol-1          | 1,134,868 | 101%              |
| n-Undecane                | 842,626   | 75%               |
| 2,6-Dimethylphenol        | 1,180,647 | 105%              |
| n-Dodecane                | 907,103   | 81%               |
| n-Tridecane               | 897,343   | 80%               |
| n-Tetradecane             | 913,958   | 81%               |
| Dicyclohexylamine         | 882,875   | 79%               |
| n-Pentadecane             | 980,758   | 87%               |
| n-Hexadecane              | 1,056,643 | 94%               |
| Di-(2-ethylhexyl)-adipate | 1,534,123 | 137%              |

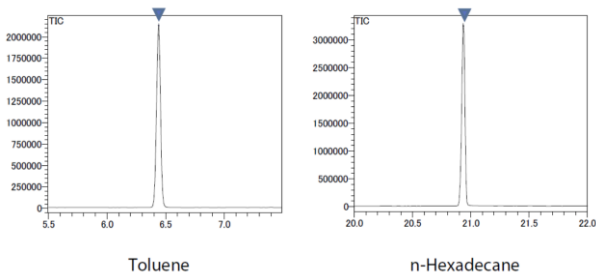


그림 4. 표준 시료의 TIC 크로마토그램

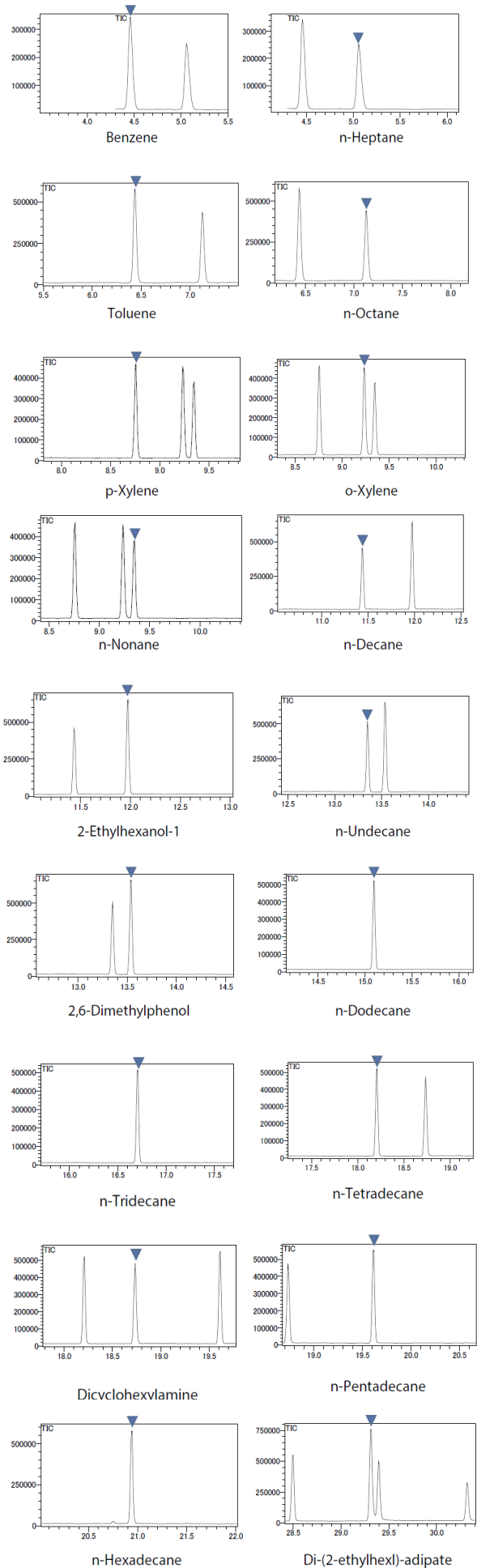


그림 5. 대조군 시료의 TIC 크로마토그램

### ■ 톨루엔 및 헥사데칸 등가 계산 도구 (TVOC Calculation Tool)

VDA 278 표준에 따라 시료를 분석할 때 VOC (C25 까지)에 대한 방출값은 톨루엔 등가로 계산되고, SVOC (C14-C32)에 대한 방출값은 헥사데칸 등가로 계산된다.

검출된 화합물 데이터를 불러와 TVOC Calculation Tool을 이용하면 그림 6과 같이 이들의 등가 방출값 (µg/g)을 계산하고 보고서를 생성하는 단계를 자동화 할 수 있다.

#### [VDA 278 표준에 따른 방출값 산출 방법]

VOC (초기 머무름 시간 ~ C25) : 톨루엔 등가 계산

SVOC (C14 ~ C32) : 헥사데칸 등가 계산

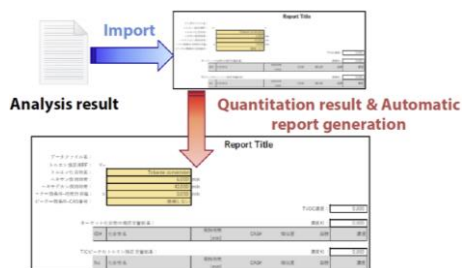


그림 6. TVOC Calculation Tool

### ■ 자동차 내장재 분석

차량 내부에서 채취한 얇게 썬 가죽 소재 시료 약 11 mg을 TD 튜브에 넣은 후, 튜브 양단에 5 mg의 유리솜을 삽입하여 시료를 고정시켰다. 시료 측정 시 VOC 경우 90 °C에서 30분, SVOC 경우 120 °C에서 60분간 가열하고 GCMS-QP2050의 스캔 모드를 사용하여 방출가스를 분석하였다. 가죽 소재의 시료로부터 방출된 VOC와 SVOC의 TIC Chromatogram은 각각 그림 7과 8에 나타내었다. 검출된 방출가스의 농도는 TVOC Calculation Tool을 이용해 VOC와 SVOC 방출값 (µg/g)으로 자동 계산되었다(그림 9 및 10). TVOC Calculation Tool을 사용하면 아래의 식 2에 따라 방출값을 수동으로 계산해야 하고 보고서를 생성하는 불편함을 줄일 수 있다. 자세한 내용은 TVOC Calculation Tool 매뉴얼을 참조한다.

$$\text{Emission } [\mu\text{g/g}] = R_f (\text{Toluene or C16}) \times \frac{\text{Peak area [count]}}{1,000 \times \text{sample weight [mg]}}$$

식 2 : 자동차 내장재의 복합 방출량(µg/g) 계산식

참고 : 분석 전 Lab Solution™ GCMS batch 파일의 "Sample quantity" 파라미터에 시료양(mg)을 입력하고, "Dilution factor"에 0.001을 입력해야 한다.

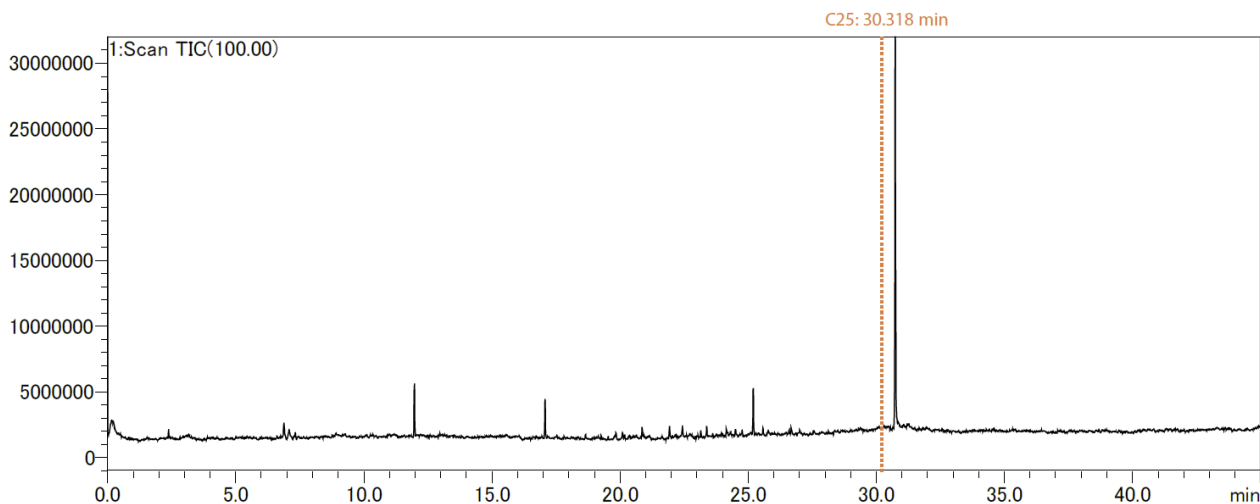


그림 7. VOC의 TIC 크로마토그램

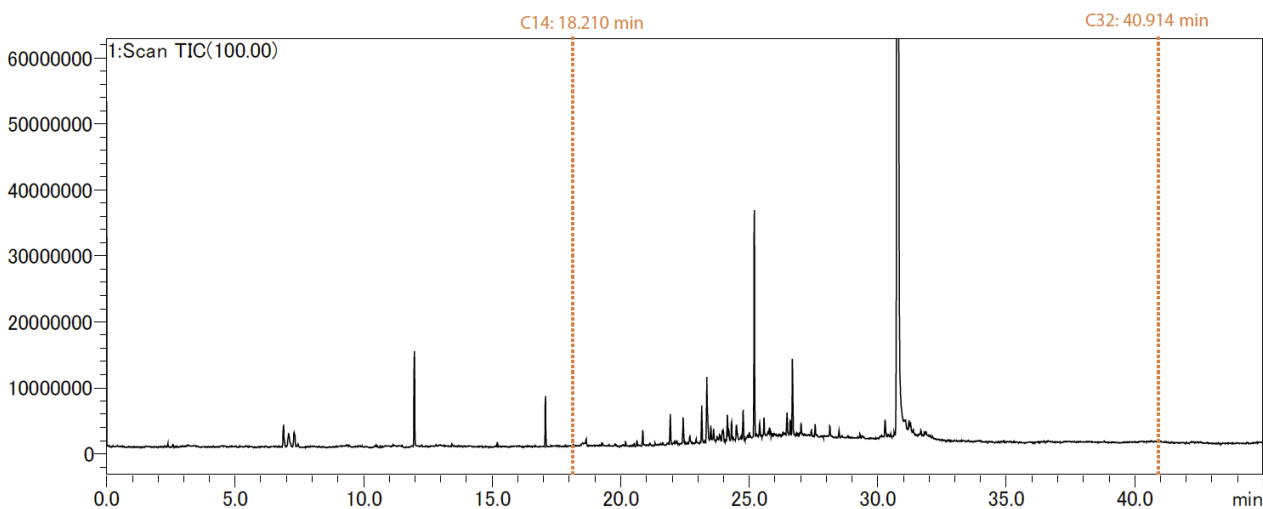


그림 8. SVOC의 TIC 크로마토그램



## ■ 결론

새로운 GCMS-QP2050을 이용하여 비점이 높은 SVOC 및 기타 화합물을 일관된 결과로 분석할 수 있었다. 이 시스템을 TD-30R 열탈착 시스템 및 TVOC Calculation Tool과 결합함으로써, 속련도가 부족한 사용자라도 VDA 278 표준에 준수한 자동차 내장재를 신속하게 분석하고 방출량을 정량(톨루엔 및 헥사데칸 등) 계산할 수 있다.

참고 : TVOC Calculation Tool은 새로운 GCMS 시스템 모델과 호환되는 옵션 소프트웨어입니다. 자세한 내용은 Shimadzu 영업 담당자에게 문의하시기 바랍니다.