

Application News

No. 01-00952-ENK

GCMS-QP 2020 NX Single Quadrupole Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Py-GC-MS를 이용한 타이어 고무 내 산화방지제 (6-PPD) 정량분석

Quantitative Analysis of Anti-Degradant Additive (6PPD) in Tire Rubber Using Pyrolysis-GC-MS

사용자 활용 포인트

- ◆ 복잡한 전처리 없이 샘플을 절단하여 샘플 컵에 넣는 간단한 전처리로 분석이 가능하다.
- ◆ 샘플과 같은 매트릭스 조건으로 맞춘 표준용액을 사용하여 검량선을 작성하여 정량 분석의 높은 신뢰도를 가진다.
- ◆ Shimadzu사의 Polymer Additives Library를 활용하여 확인된 물질에 대한 정확한 정보를 제공한다.

■ 서론

6PPD (N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine)는 다양한 고무 제품, 특히 타이어에 널리 사용되는 산화방지제 (Anti-oxidant)용 첨가제로, 타이어의 열화 방지 및 수명 연장에 중요한 역할을 한다. 자동차 타이어가 주행 중 도로에 의해 마모되면서 생성되는 타이어 마모 입자 (Tire Road Wear Particles, TRWPs)는 바람, 빗물 등 환경적 요인에 의해 하천이나 토양으로 유입되어 주변 환경에 영향을 미칠 수 있다.¹⁾ 타이어 마모 입자가 미세플라스틱 형태로 축적되거나, 첨가제 성분인 6PPD가 대기 중의 오존과 반응하여 독성물질인 6PPD-quinone (6PPD-Q)으로 전환된다. 특히 6PPD-Q는 연어과 (Salmonidae) 어류, 특히 코호 연어(Coho Salmon)에서 급성 폐사를 유발하는 것으로 보고되어, 생태계에 심각한 위협이 되고 있다.²⁾

현재까지 6PPD를 완전히 대체하면서도 타이어의 기계적 안정성과 성능을 유지할 수 있는 상업적 대체물질이 개발되지 않은 상황이다. 따라서 대체물질 개발 연구를 위해 고무 제품 내 6PPD 함량의 정확한 정량 평가와, 대체물질이 6PPD와 동등한 안정성과 성능을 갖추었는지에 대한 객관적 검증이 선행되어야 한다.

이에 따라 본 뉴스레터에서는 열분해-가스크로마토그래피-질량분석기 (Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Py-GC-MS) 시스템을 이용하여 타이어 고무 내 6PPD를 정량 분석하는 방법을 소개한다. Py-GC-MS는 샘플의 전처리 없이 고분자 내 첨가제를 효율적으로 열분해한 후, 정성 및 정량 분석을 빠르게 수행할 수 있는 장점이 있다. 특히, 고무와 같은 복합 고분자 매트릭스에서도 고분해능 및 선택적 이온 검출 기능을 통해 정확한 분석 결과와 우수한 재현성을 제공한다. 이 분석법으로 6PPD의 함량을 정확히 평가함으로써, 유해물질 유출을 사전에 예측하고 관리할 수 있으며, 대체물질 개발을 위한 기초 데이터로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

■ 실험

분석 과정

본 뉴스레서는 ISO/TS 21396³⁾에서 제시한 분석법을 응용하여 보다 최적화된 분석 조건을 적용하였다. 분석 과정의 전체 흐름은 그림 1에 나타내었으며, 사용된 기기 조건은 표 1에 기재하였다. 사용된 열분해 조건은 EGA 분석을 기반으로 설정되었으며, EGA 분석 결과를 통해 열탈착 구간을 확인하고, 이를 토대로 정량 분석에 최적화된 열탈착 온도 범위를 선정하였다. EGA 분석 조건 및 결과에 대한 자세한 정보는 Shimadzu사의 'Application News No. 01-00901'을 참고하면 된다.

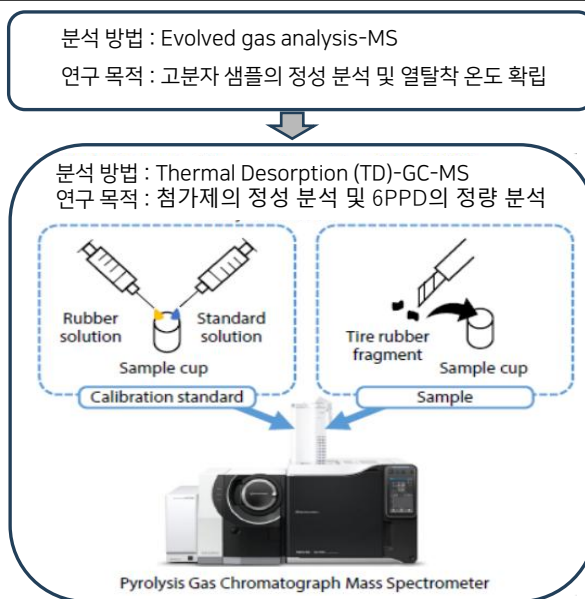


그림 1. 분석 과정

표 1. TD-GC-MS의 분석 조건

Instruments	
Pyrolyzer Unit	: EGA/PY-3030D Multi-Shot Pyrolyzer AS-1020E Auto-Shot Sampler (Frontier Laboratories Sampler)
GC-MS	: GCMS-QP2020 NX
TD	
Pyrolyzer Analysis Mode	: Double-Shot Analysis
Thermal Desorption Temp.	: 60 °C-20 °C/min-370 °C (1min)
Interface Temp.	: 300 °C (Auto)
GC-MS	
Column	: SH-5SII MS (30 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm) *1
Oven Temp.	: 40 °C (0 min) → 25 °C/min → 250 °C (0min) → 15 °C/min → 310 °C (20 min)
Sample Injection Unit	: 300 °C
Carrier Gas	: He
Control Mode	: Constant linear velocity (40.0 cm/s)
Injection Method	: Split
Split Ratio	: 15
Mass Spectrometer Parameter	
Ion Source Temp.	: 200 °C
Interface Temp.	: 320 °C
Acquisition Mode	: Scan (m/z 44-500)
Event Time	: 0.3 sec

*1 P/N: 221-76127-30

표준용액 및 샘플 준비

표준용액은 타겟물질인 6PPD 표준물질과 수지용액 (resin solution)을 혼합하여 제조하였으며, 샘플은 스타이렌-부타디엔 고무 (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)를 사용하였다. 수지용액은 샘플과 동일한 성분의 고무에 용매를 혼합하여 만든 용액으로, 표준용액과 샘플의 동일한 열탈착 속도(thermal desorption rate)를 확보하기 위해 첨가하였다. 용액의 희석용매는 톨루엔 (Toluene)을 사용하였으며, 검량선의 농도별 표준샘플은 6PPD 표준용액 1 µL와 수지용액 20 µL를 샘플 컵에 넣어 혼합하여 조제하였다. 표준샘플은 실온에서 건조시킨 후 TD-GC/MS로 분석되었다.(그림 2)

샘플은 타이어 고무를 절단하여 약 0.5 mg을 취하였고, 분석 중 샘플컵으로부터 이탈을 방지하기 위해 샘플 위에 유리솜 (Glass wool)을 함께 넣었다.

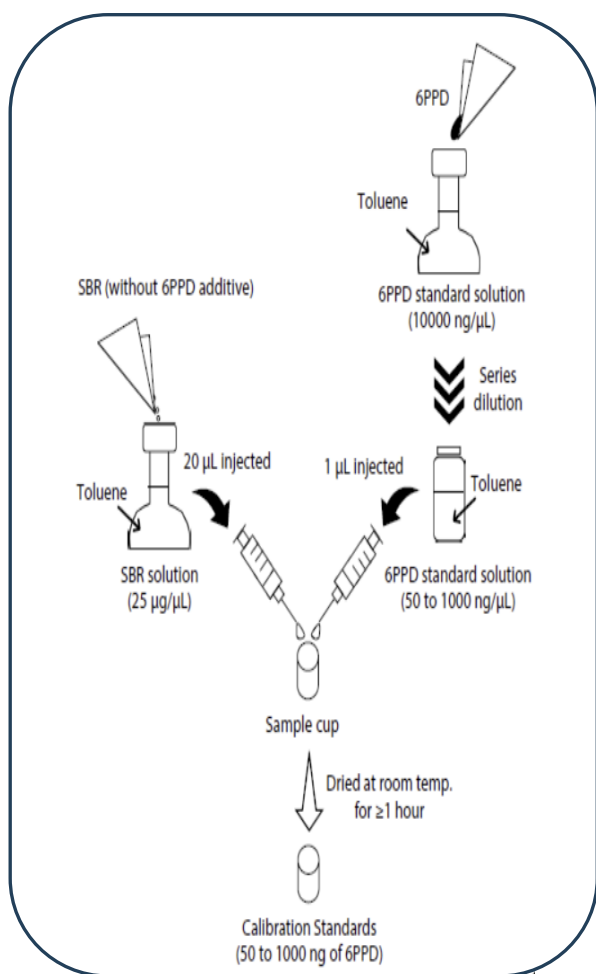


그림 2. 표준용액의 전처리 과정

■ 결과

첨가제의 정성 분석

타이어 고무 샘플을 분석하여 얻은 총 이온 전류 크로마토그램 (Total Ion Chromatogram, TIC)은 그림 3에 나타내었다. 분석된 스펙트럼에 대해서는 NIST-23 라이브러리 및 Shimadzu Polymer Additives Library를 이용한 라이브러리 검색 (Library search)을 진행하였다.

머무름 시간 (Retention Time, RT) 약 10.43분에 검출된 피크에 대한 라이브러리 검색 결과는 그림 4에 나타내었으며, Shimadzu Polymer Additives Library를 기준으로 해당 물질은 산화방지제 Nocrac 6C로 추정되었다. Nocrac 6C는 6PPD의 상용 상품명 중 하나이다.



그림 4. Shimadzu Polymer Additives Library의 정성 분석 결과

정량이온 검토

6PPD의 피크 스펙트럼을 분석한 결과, 정량 이온 (Quantifier ion)은 m/z 211, 참조 이온 (Reference ion)은 m/z 268으로 선정하였다. 그림 5에 1,000 ng 농도의 6PPD 표준용액에 대한 TIC 및 질량 크로마토그램 (Mass Chromatogram, MC)을 나타내었으며, 두 이온 모두 높은 신호 세기 (Signal intensity)를 보였다. 또한, 수지 성분(resin components)으로부터의 간섭을 받지 않아, 정량 분석에 적합한 것으로 판단되었다.

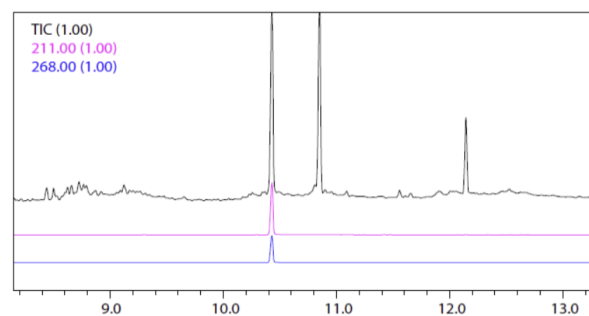


그림 5. 6PPD 표준용액의 TIC 및 MC (1,000 ng)

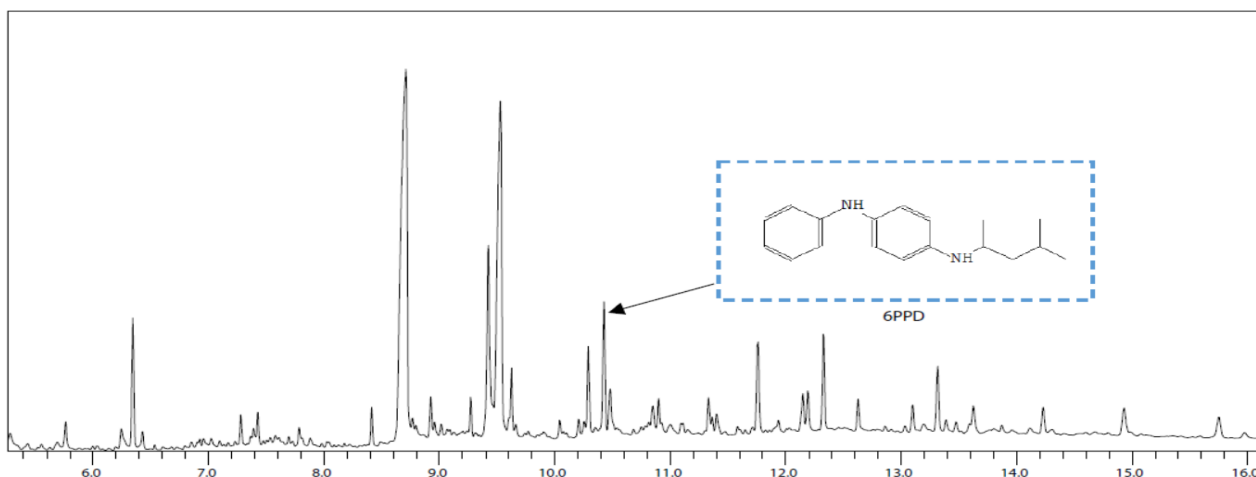


그림 3. 타이어 고무 샘플의 TIC

검량선

검량선 (Calibration curve) 은 외부 표준법 (External Standard Method)을 이용하여 6PPD의 농도 0, 50, 250, 500, 1,000 ng으로 작성하였다. 분석 결과, 그림 6에서 확인 할 수 있는 것처럼 검량선은 우수한 직선성 (Linearity)을 나타냈으며, 결정계수 (R^2)는 0.999 이상으로 확인되었다.

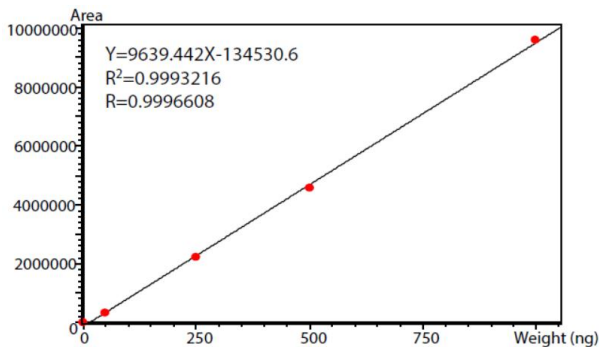


그림 6. 6-PPD의 검량선

정도관리

분석법의 타당성을 검토하기 위해 반복성 (Repeatability), 정량한계 (Limit of Quantification, LOQ) 및 검출한계 (Limit of Detection, LOD)를 평가하였다. 반복성 평가를 위해 50 ng 농도의 6PPD 표준용액을 연속 7회 분석한 후, 상대표준편차 (% RSD)를 기준으로 평가하였다. LOQ 및 LOD는 일반적으로 사용되는 계산식을 기반으로 산출되었으며, 그림 7에 계산법을 나타내었다. 평가 결과, 표 2에 나타난 것과 같이 % RSD는 5 % 미만, LOQ 및 LOD는 각각 10.2 ng, 3.0 ng으로, 본 분석법을 사용하여 미량 분석에도 적합한 수준의 퍼포먼스를 낼 수 있음을 확인하였다.

$$\begin{aligned} \text{LOQ} &= 10\sigma/\text{slope} \\ \text{LOD} &= 3\sigma/\text{slope} \end{aligned}$$

slope: calibration curve slope
 σ : standard deviation at 50 ng

그림 7. LOD 및 LOQ 계산법

표 2. 반복성, LOD 및 LOQ (50 ng, $n=7$)

6PPD	
% RSD	3.3
LOD (ng)	10.2
LOQ (ng)	3.0

샘플의 정량분석

타이어 고무 샘플의 분석 결과, 6PPD가 1,200 mg/kg 농도로 함유되어 있는 것으로 확인되었으며, 샘플 분석의 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3. 샘플 중 6PPD의 정량결과

샘플 무게 (mg)	6PPD 양 (ng)	6PPD 농도 (mg/kg)
0.53	620	1,200

결론

본 뉴스레터에서는 열분해-가스크로마토그래피/질량분석기 (Py-GC-MS)를 활용하여 타이어 고무 내 산화방지제용 첨가제인 6PPD를 정성 및 정량 분석하였다. 분석 결과, 검량선의 우수한 직선성을 나타내었으며, 분석법의 타당성 평가에서도 우수한 반복성, LOQ 및 LOD를 나타내어 신뢰할 수 있는 분석법임을 확인하였다. 또한, 물질의 정성분석에는 Shimadzu사의 Polymer Additives Library를 활용하여, 정확도 높은 정성분석이 가능함을 입증하였다.

감사의 말

본 뉴스레터의 작성 과정에서 샘플 제공 등 여러 방면으로 도움을 주신 Hatano Jidosha Kogyo의 Yoshihiro Hatano님께 깊이 감사드립니다.

참조

- 1) Analysis of Roadside Soil Characteristics and Tire Wear Particles(TWPs) According to Traffic Volume, Lee et al., Journal of Environmental Science International 32(9); 627~634; September 2023.
- 2) Tian et al., Science, 371 (2021) 185-189 properties of PET bottles, part II: Migration. Packaging Technology and Science, 33(9), 359-371.
- 3) ISO/TS 21396:2017 Rubber Determination of mass concentration of tire and road wear particles (TRWP) in soil and sediments Pyrolysis-GC/MS method.