

Agilent 8890 GC 및 Agilent 5977A GC/MSD를 이용한 프탈레이트 분석

저자

Jared Bushey
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA

개요

Xtr 소스가 장착된 Agilent 5977A GC/MSD와 결합한 Agilent 8890 GC를 이용하여 7가지 프탈레이트(phthalate)로 구성된 혼합물을 분석하였습니다. 분석한 측정 범위(dynamic range) 전반에서 검량 계수가 0.99를 초과하는 것으로 확인되었으며, 각 프탈레이트에 대한 최소 검출 한계(MDL)는 0.01mg/L 미만인 것으로 입증되었습니다.

프탈레이트 검출을 위한 스크리닝 도구로서 이 분석 시스템의 유용성을 입증하기 위해 세 가지 실제 시료 중의 프탈레이트 함량을 분석하였습니다.

서론

프탈레이트는 프탈산(phthalic acid)의 에스테르화 과정에서 유도된 화합물의 한 종류입니다. 어린이 장난감에서 전기 및 전자 장치(EEE)에 이르기까지 다양한 제품에서 가소제로 일반적으로 사용됩니다. 불행하게도 프탈레이트는 플라스틱 매트릭스에서 쉽게 방출되어 환경으로 유입되는데, 이러한 경우 인체에 유해한 영향을 미칠 수 있습니다.

프탈레이트의 사용 확대 및 인체에 대한 잠재적인 위험으로 인해 여러 가지 프탈레이트 사용이 규제를 받게 되었습니다. 2011년 RoHS 2 directive(2011/65/EU)에 대한 Annex II를 개정할 목적으로 Restriction of Hazardous Substances (RoHS)에 대한 업데이트된 Directive (2015/863/EU)가 2015년에

발행되었습니다. 2015년 개정판에서는 4가지 프탈레이트를 RoHS 위험 물질 목록에 추가했습니다. 추가된 프탈레이트는 diisobutyl phthalate(DIBP), dibutyl phthalate(DBP), benzylbutyl phthalate(BBP) 및 bis(2ethylhexyl) phthalate(DEHP)¹를 포함하여 PVC 및 전선의 비닐 단열재를 부드럽게 하기 위한 가소제로 일반적으로 사용됩니다.

또한 어린이용 장난감 및 유아용품에서의 프탈레이트 사용을 REACH Regulation (EC) No. 1907/2006²에 대한 Annex XVII의 51항에 의해 규제하고 있습니다. 화학물질 등록, 평가, 허가 및 제한에 관한 제도(REACH)는 2007년에 시행되었으며, RoHS 2 요건보다 엄격하고 결국에는 RoHS 2 요건을 대체할 규정으로 11년에 걸친 단계적 도입을 목적으로 하고 있습니다. REACH는 세 가지 추가된 프탈레이트 (dinoctyl phthalate(DNOP), diisononyl phthalate(DINP) 및 diisodecyl phthalate (DIDP))뿐만 아니라 네 가지 RoHS 프탈레이트(DBP, BBP 및 DEHP) 중 세 가지를 규정합니다.

이 응용 자료에서는 5977A GC/MSD와 결합된 8890 GC를 사용하여 RoHS 2 및 REACH(표 1)에서 규제하고 있는 7가지 프탈레이트에 대한 선형 및 높은 감도의 검출이 가능함을 설명합니다.

실험

표준물질 및 테스트 시료

프탈레이트 표준물질은 구입하였으며 헥산에 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 및 1mg/L로 연속 희석(Serial dilution)하였습니다.

표 1. RoHS 2 및 REACH 규제 대상인 7가지 phthalates

화합물	약어	CAS 번호
Diisobutyl phthalate	DIBP	84695
Dibutyl phthalate	DBP	84742
Benzyl butyl phthalate	BBP	85687
bis(2-Ethylhexyl) phthalate	DEHP	117817
Dinoctyl phthalate	DNOP	117840
Diisononyl phthalate	DINP	28553120
Diisodecyl phthalate	DIDP	26761400

표 2. 8890 GC 및 5977A GC/MSD 조건

GC 분석 조건	
분석 컬럼	Agilent J&W HP5ms, 30m x 0.25mm, 0.25μm
주입량	1μL
주입 모드	Splitless split vent 퍼지 유량 = 0.5분에서 40mL/분
주입 온도	290°C
라이너	Ultra Inert inlet liner, single taper, wool
운반 가스	Helium, constant flow = 1.0mL/분
오븐 프로그램	1분간 50°C, 30°C/분 ~ 280°C, 15°C/분 ~ 310°C, 5분 유지
이송 라인 온도	290°C
MS 조건 EI	
용매 지연	5분
수집 모드	동시 SIM/Scan
튜닝	Atune
Gain 인자	1
Xtr 소스 온도	300°C
사중극자 온도	150°C

펜 뚜껑 및 전기 케이블 시료는 각 재료 1g을 40mL의 methylene chloride로 35°C에서 20분간 초음파 추출하여 준비하였습니다. 추출액의 분액을 Agilent Captiva 0.45μm 시린지 필터에 통과시켜 여과한 다음 비활성화된 유리 250μL 바이알 인서트가 포함된 2mL 바이알에 담았습니다.

기기

Agilent 7693A 시리즈 자동 시료 주입기 (G4513A)로 구성된 8890 GC와 Xtr 소스로 구성된 5977A GC/MSD의 Agilent split/splitless 주입구를 사용하여 분석을 수행하였습니다. 표 2에 나열된 기기 조건을 사용하여 EI 데이터를 수집하기 위해 Agilent MassHunter GC/MS 수집 소프트웨어를 사용하여 동시 SIM/Scan 모드로 시스템을 작동하였습니다.

데이터 수집 파라미터

표 3은 정량 및 식별에 사용된 특성 이온을 나타냅니다.

Agilent 소모품

표 4는 본 연구에 사용된 Agilent 소모품을 나타냅니다.

결과 및 토의

프탈레이트 표준물질

그림 1은 EI 분석에 따른 1mg/L 수준의 극미량의 프탈레이트 총 이온 크로마토그램(TIC) SIM을 보여줍니다.

표 3. 데이터 수집에 사용되는 SIM 이온 파라미터

SIM 그룹	화합물	RT(분)	정량 이온(<i>m/z</i>)	정성 이온(<i>m/z</i>)
1(5~9.2분)	DIBP	8.04	223	149, 167
	DBP	8.35	223	149, 167, 205
2(9.2~10.7분)	BBP	9.64	206	91, 149
	DEHP	10.23	279	149, 167
3(종료까지 10.7분)	DNOP	10.88	279	149, 167, 261
	DINP	11	293	149, 167
	DIDP	11.7	307	147, 167

표 4. Agilent 소모품

소모품	부품 번호
분석 컬럼	19091S-433UI
주입구 라이너	5190-2293
주입구 septum	5183-4757
시린지 필터	5190-5087
액체 시료 바이알	5182-0716
액체 시료 바이알 캡	5185-5820
바이알 인서트	5188-8872
GC 5µL 시린지	G4513-80206
헬륨 정제 트랩	RMSH-2

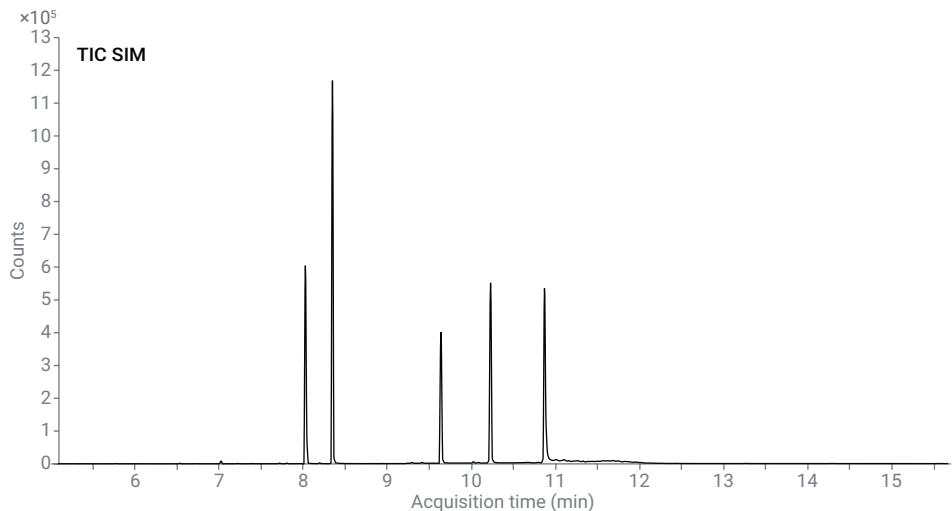


그림 1. EI 모드에서 극미량의 7가지 프탈레이트에 대한TIC SIM(1mg/L)

DINP 및 DIDP는 위치 이성질체의 혼합물로 존재합니다. 그림 2는 극미량의 정량 이온을 보여줍니다.

검량선 작성을 위해 프탈레이트 표준물질을 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 및 1mg/L에서 분석하였습니다. 각 프탈레이트는 검량 범위 전반에서 선형 감응을 나타냈으며, 모든 상관 계수 값(R^2)이 표 5에서 확인할 수 있는 것처럼 0.99보다 높았습니다.

0.05mg/L 수준에서 수집한 각 프탈레이트에 대한 면적 정밀도를 사용하는 경우 각 프탈레이트에 대한 최소 검출 한계(MDL)는 표 6에서 확인할 수 있는 것처럼 0.006mg/L 미만인 것으로 확인되었습니다.

테스트 시료

프탈레이트 분석에서 5977A GC/MSD와 결합한 8890 GC의 유용성을 입증하기 위해 프탈레이트 검출을 위한 세 가지 실제 시료를 평가하였습니다(그림 3).

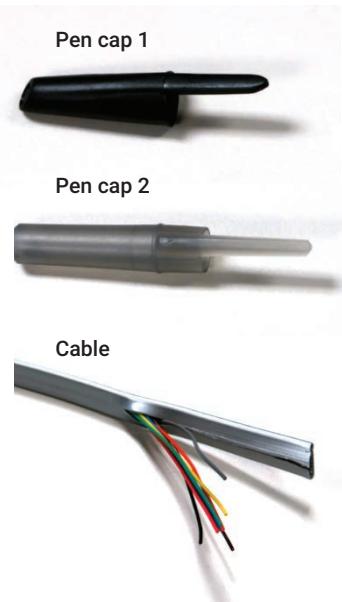


그림 3. 프탈레이트 추출에 사용된 실제 시료 사진

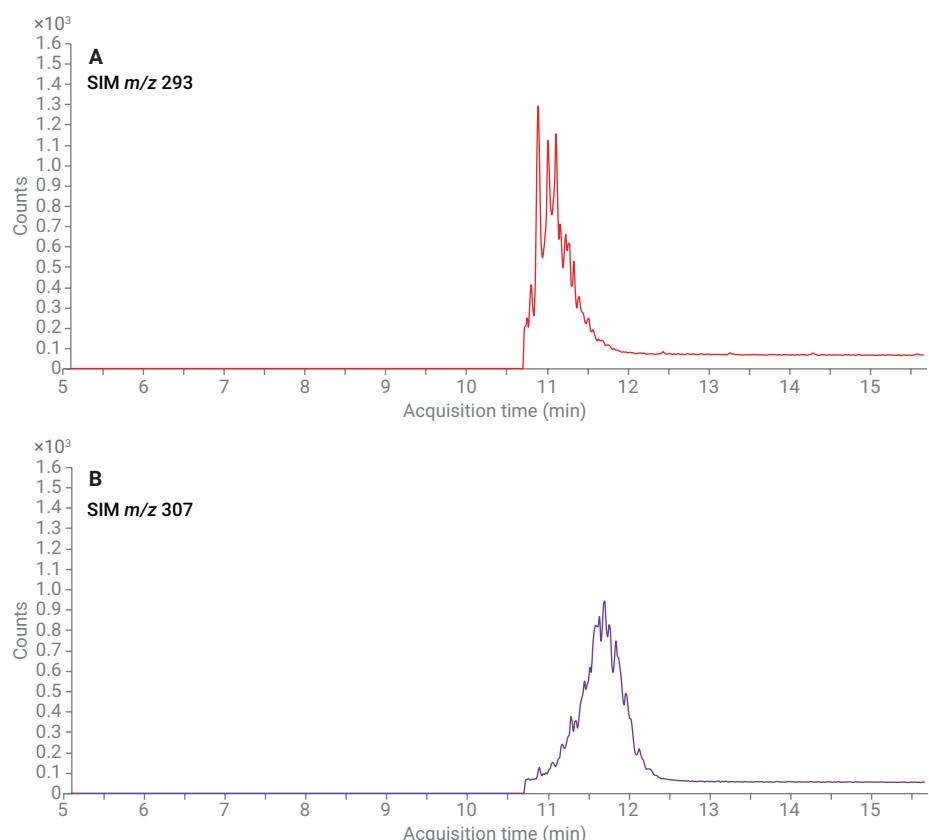


그림 2. DINP(m/z 293) 및 DIDP(m/z 307)에 대한 극미량 정량 이온의 SIM(1mg/L)

표 5. 5가지 농도 범위 전반에서 7가지 프탈레이트에 대한 검량 계수(R^2)

프탈레이트	피크 면적(입의 단위)					R^2
	0.05mg/L	0.1mg/L	0.25mg/L	0.5mg/L	1mg/L	
DIBP	1321	2716	6677	13778	28959	0.9993
DBP	942	1801	4380	9262	19608	0.9989
BBP	1020	2009	5516	12606	32443	0.9937
DEHP	648	1220	3037	7848	19929	0.9995
DNOP	608	1161	3734	10539	27989	0.9999
DINP	869	1821	4428	9687	23596	0.9984
DIDP	984	1933	4714	10621	27873	0.9991

표 6. 7가지 프탈레이트에 대한 MDL

화합물	MDL(mg/L)
DIBP	0.005
DBP	0.006
BBP	0.006
DEHP	0.004
DNOP	0.002
DINP	0.001
DIDP	0.001

이 응용 분석에서 사용된 추출 기법은 재료 표면에서 프탈레이트를 검출하기에 충분합니다. 특정 물질 내의 총 프탈레이트 정량을 위해서는 보다 완벽한 시료 전처리를 통해 더 큰 표면적을 노출시키고 더 많은 벌크 재료를 추출해야 합니다.

PTFE 시린지 필터를 제외하고 시료 전처리에 유리 용기만 사용하도록 주의를 기울였습니다. *methylene chloride* 추출 용매를 바탕시료로 주입하여 실제 시료에서 표적 프탈레이트를 정확하게 식별하도록 하였습니다.

두 가지 새로운 펜 뚜껑을 그대로 사용했으며, 펜 뚜껑 1의 중량은 0.9209g, 펜 뚜껑 2의 중량은 1.13836g입니다. RoHS 또는 REACH 규제에 따르면 어린이를 대상으로 판매되지 않은 펜 뚜껑에 대해서는 의무사항이 아닙니다. RoHS 요건이 게시되기 전에 제조된 오래된 케이블(1985년경)은 회색의 외부 피복을 벗겨 내부의 전선이 드러나도록 합니다. 회색의 외부 피복 부분을 약 5mm 길이로 조각을 냅니다. 모든 조각의 총 중량은 1.02250g입니다. 추출 후 여과한 분액을 표 2 및 3에 나열된 분석법 파라미터에 따라 분석하였습니다. 그림 4는 각 시료의 프탈레이트 종에 일반적으로 나타나는 극미량의 phthalic anhydride 이온(m/z 149)의 SIM을 보여줍니다.

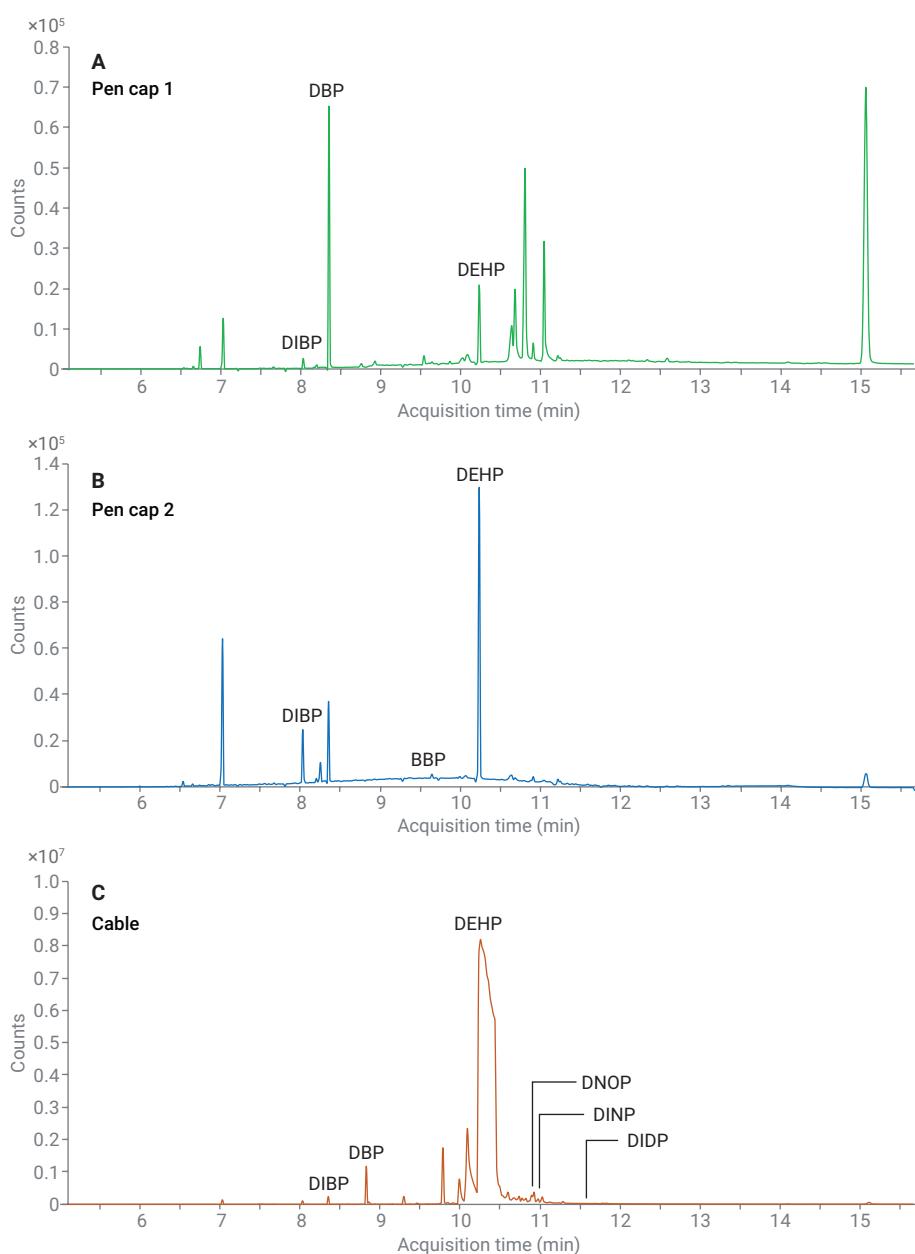


그림 4. 3가지 실제 시료에 포함된 프탈레이트 표적 성분에 대한 극미량 m/z 149의 SIM

결과를 처리하고 표 5의 각 프탈레이트에 대한 검량선에 적용하여 여러 가지 프탈레이트를 실제 시료에서 식별하였습니다. 농도가 시험한 검량 범위에 포함되는 경우 검출로 식별되었습니다. 농도가 검량 범위에 못 미치는 경우 극미량 검출로 식별되었습니다. 농도가 검량 범위를 초과하는 경우 유의 수준 검출로 식별되었습니다. 표 7을 참조하십시오.

세 가지 모든 실제 어셈블리에서 프탈레이트가 검출되었습니다. 펜 뚜껑에는 RoHS 2 및 REACH 규제 대상 프탈레이트 중 두 가지만 함유되어 있었으며, 이 응용 자료에서 시험한 검량 범위에 포함되었습니다. 펜 뚜껑에서 검출된 다른 프탈레이트는 이 응용 자료에서 시험한 검량 범위에 미치지 못하였습니다. 펜 뚜껑에서 RoHS 2 및 REACH 규제 대상 프탈레이트가 검출되었음에도 불구하고 검출된 정량 농도가 RoHS 2 또는 REACH 요건에 훨씬 못 미쳤습니다.

7가지 모든 RoHS 2 또는 REACH 규제 대상 프탈레이트가 케이블 시료에서 검출되었습니다. 시험한 검량 범위에 못 미친 것은 BBP뿐입니다. DEHP, DINP 및 DIDP 모두 시험한 검량 범위를 초과하였으며, DEHP는 검량 범위를 상당량 초과하였습니다. DIBP, DBP 및 DNOP는 평가된 검량 범위에 포함되었습니다.

결론

5977A GC/MSD와 결합한 8890 GC를 사용하여 농도 범위 0.05~1mg/L 전반에서 프탈레이트에 대한 높은 감도 및 선형 감응을 확인하였습니다. 프탈레이트를 위한 스크리닝 도구로서 이 시스템의 유용성을 실제 시료를 사용하여 입증하였습니다.

표 7. 3가지 실제 시료에 대한 추출 및 분석 결과

화합물	펜 뚜껑 1	펜 뚜껑 2	케이블
DIBP	극미량 검출	극미량 검출	검출
DBP	검출	불검출	검출
BBP	불검출	극미량 검출	극미량 검출
DEHP	극미량 검출	검출	상당량 검출
DNOP	불검출	불검출	검출
DINP	불검출	불검출	상당량 검출
DIDP	불검출	불검출	상당량 검출

참고 문헌

1. Commission Delegated Directive (EU) 2015/863 of 31 March **2015** amending Annex II to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council concerning the list of restricted substances (Text with EEA relevance), C/2015/2067, OJ L 137, 4.6.2015, p. 10–12, http://data.europa.eu/eli/dir_del/2015/863/oj
2. Corrigendum to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December **2006** concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC (OJ L 396, 30.12.2006), OJ L 136, 29.5.2007, p. 3–280, <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/corrigendum/2007-05-29/obj>

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
2018년 11월 27일, 한국에서 인쇄
5994-0483KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr

