

MD-GC/MS를 활용한 석유화학제품의 가소제(DOA, DOP) 분석방법 연구

도진우* · 연주민 · 강형규 · 황인하 · 하종한 · 나병기†

한국석유관리원 석유기술연구소, 충북대학교 화학공학과†
(2017년 11월 12일 접수: 2017년 12월 2일 수정: 2017년 12월 9일 채택)

Study on the Method of Analyzing the Plasticizer of Petrochemical Products using MD-GC/MS

Jin-woo Doe* · Ju-min Youn · Hyung-kyu Kang
In-ha Hwang · Jong-han Ha · Byung-ki Na†

*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority
Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
(Received November 12, 2017; Revised December 2, 2017; Accepted December 9, 2017)*

요약 : 가소제는 딱딱한 특성을 지닌 플라스틱에 유연성 및 탄성을 주어 제품으로서의 부드러운 특성을 갖출 수 있도록 첨가되는 물질로서, 주로 고분자 물질에 첨가되어 유연성을 부여함으로써 가공성을 개선하고, 내한성, 내휘발성, 전기적 특성을 강화할 목적으로 이용되고 있다. 대부분의 가소제는 비활성 액체로서 용매의 기능과 유사한 역할을 하지만 분자량이 크고 휘발성이 없다. 또한, 석유화학제품에 용해되어 있는 경우, 다른 화합물과의 증첩효과(matrix effect)에 의해 가소제만을 분리하여 정성 및 정량분석하기에 어려움이 있다. 본 연구에서는 석유화학제품에서 검출될 수 있는 가소제의 대표적 성분인 DOA와 DOP에 대해 MD-GC/MS를 활용하여 정성 및 정량분석을 실시하여 최적의 가소제 분석 방법을 개발하고자 하였다.

주제어 : 가소제, 가스크로마토그래피, 질량분석기, 석유화학제품, 스위칭 시간, 머무름 시간

Abstract : Plasticizers are materials added to give softness and elasticity to plastics having rigid properties to give soft properties as products, and they are mainly added to high molecular materials to give flexibility to improve workability and to improve cold resistance, resistance to volatility and electrical properties. It is used for the purpose. Most plasticizers are inert liquids, similar in function to solvents but with high molecular weight and no volatility. In addition, when dissolved in petrochemical products, only the plasticizer is separated by the matrix effect with other compounds, and qualitative and quantitative analysis. In this study, qualitative and quantitative analysis of DOA

†Corresponding author
(E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr)

and DOP, which are representative components of petrochemical products, were conducted using MD-GC/MS and developed an optimal plasticizer analysis method.

Keywords : DOA, DOP, MD-GC/MS, Gas chromatograph, Retention time, Switching time

1. 서론

가소제(Plasticizer)는 딱딱한 특성을 지닌 플라스틱에 유연성 및 탄성을 주어 제품으로서의 부드러운 특성을 갖출 수 있도록 첨가되는 물질로서, 주로 고분자 물질에 첨가되어 유연성을 부여함으로써 가공성을 개선하고, 내한성, 내휘발성, 전기적 특성을 강화할 목적으로 이용되고 있으며, 벽지나 바닥재 등의 주택 관련 전선 피복 및 폴리염화비닐(Polyvinylchloride, PVC) 필름·시트, 성형품, 도료 등 다양한 분야에서 이용되고 있다[1-2]. 특히, 전체 가소제의 80 % 이상을 차지하고 있는 프탈산 에스테르(Phthalic Acid Ester, PAE)는 PVC(poly vinyl chloride) 수지 제품에서 유연성을 주기 위해서 사용되는 첨가제로써[3-5] 가공시 열과 혼합력에 의하여 PVC 수지 사이에 균일하게 침투되어 PVC 분자 간에 서로 결합하는 분자간의 힘을 약화시키고 분자 사슬이 움직일 수 있는 공간(free volume)을 확보함으로써 분자가 쉽게 움직일 수 있도록 해주어 성형된 PVC 제품이 유연성을 가질 수 있도록 한다[5-7]. 이러한 PVC 첨가제 중 가장 많이 사용되는 가소제는 프탈레이트계(Phthalate ester) 가소제가 주종을 이루고 있고, 그 중에서도 DOP(Dioctyl Phthalate) 또는 DEHP(Di 2-Ethyl Hexyl Phthalate)가 전 세계 가소제 생산량의 40 % 이상을 차지하고 있다.[4] 프탈레이트는 가소제로 사용되는 화합물 그룹으로써 탄력성과 내구성을

제공하며 보통 무색의 액체 형태이고 몇몇은 옅은 노란색을 띠는 물질로[8-9] 대부분의 가소제는 비활성 액체로서 용매의 기능과 유사한 역할을 하지만 분자량이 크고 휘발성이 없다. 또한, 석유화학제품에 용해되어 있는 경우, 다른 화합물과의 중첩효과(matrix effect)에 의해 가소제만을 분리하여 정성 및 정량분석하기에 어려움이 있다.

본 연구에서는 석유화학제품에서 검출될 수 있는 가소제의 대표적 성분인 DOA와 DOP에 대하여 MD-GC/MS를 활용한 정성 및 정량분석을 실시하여 최적의 가소제 분석 방법을 개발하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험대상

본 연구에서는 일반적으로 가소제 성분으로 많이 사용되는 DOA(Bis(2-ethylhexyl) Adipate), DOP(Bis(2-ethylhexyl) Phthalate) 표준물질 각 1종씩을 Wako(Osaka, Japan)사 제품으로 선택하였다. 실험에 사용된 DOA, DOP의 화학구조식과 물성은 Fig. 1.과 Table 1에 각각 나타내었다[10-13].

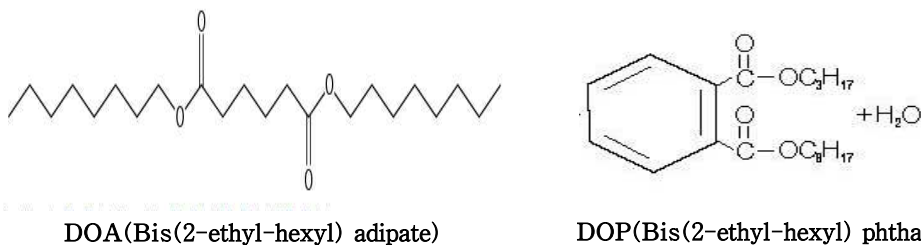
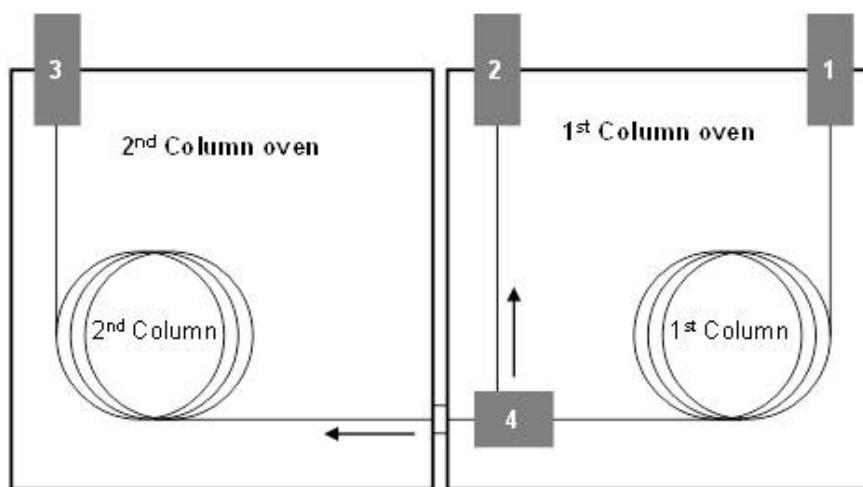


Fig. 1. Structures of DOA(Bis(2-ethylhexyl) Adipate) and DOP(Bis(2-ethylhexyl) Phthalate).

Table 1. Physical and chemical description of DOA, DOP

Items	DOA(Bis(2-ethylhexyl) Adipate)	DOP(Bis(2-ethylhexyl) Phthalate)
CAS NO.	103-23-1	117-81-7
Molecular formula	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Molecular weight (g)	370.57	390.56
Specific gravity	0.92	0.99
Melting point (°C)	-67.8	-50
Flash point (°C)	196	216
Vapor density	12.8	13.45
Solubility (g)	0	0



1. Sampling injection port
2. 1st detector(FID)
3. 2nd detector(MSD)
4. Switching element

Fig. 2. Configuration of a MD-GC/MS system.

2.2. 실험방법

DOA 및 DOP 성분의 정성분석을 위해 자동차용 경유(diesel)에 10,000 mg/L 농도로 표준시료를 제조하여 정성 및 머무름 시간(RT)을 확인하였다. 10,000 mg/L 농도의 가소제를 첨가한 경유를 스위칭시키지 않고 GC-FID로 분석하여 DOA와 DOP가 검출되는 RT를 확인하고, 해당 시간대의 1차 컬럼에서 스위칭(switching)시켜 2차 컬럼으로 보낸 후 GC-MS로 DOA 및 DOP 성분을 확인하였다. 또한, DOA와 DOP를 시약급 등유(kerosene)에 일정 농도로 희석하여 표준시료를 조제하여 분석 후 정량분석용 검량선을

작성하였다. 검량선의 작성은 각 표준시료의 농도와 면적값을 활용한 최소자승 선형회귀분석법을 이용하였다.

2.3. Multi-dimensional GC-MS

본 연구에서 가소제의 분석을 위해 사용된 MD-GC/MS는 자동시료주입장치, 분할/비분할주입기, 2개의 오븐, 2개의 검출기, Dean switching 시스템으로 구성된 Shimadzu MDGC/GCMS-2010 Series (Shimadzu, Japan)를 사용하였고, Fig. 2.에 MD-GC/MS의 개략도를 나타내었다[14]. 분석용 GC 컬럼은 모세관 컬럼을 사용

Table 2. Operating conditions of MD-GC/MS

GC conditions	
Column	
1 st Column	Rxi-1ms, 30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm, RESTEK
2 nd Column	Rxi-XLB, 30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm, RESTEK
Injection volume	1 uL
Inlet	
Temp	320°C
Mode	Split (ratio 50 : 1)
Linear velocity	25.0 cm/sec
Oven program rate	
1 st oven	150 °C (1 min) → 10 °C/min → 320 °C (22 min)
2 nd oven	150 °C (15 min) → 5 °C/min → 270 °C (1 min)
FID	
Temp	350 °C
Air	400 mL/min
H ₂	40 mL/min
Makeup gas	20 mL/min
MS transfer line temp	300 °C
MS conditions	
Ionization source	70 eV electron ionization
Source temp	250 °C
Scan range	50 to 500 amu
Switching conditions	
Switching pressure	200 kPa
Switching time	
DOA	14.7 ~ 15.0 min
DOP	15.9 ~ 16.2 min

하였으며, 1차 오븐에는 비극성의 석유화학제품의 일반적인 화합물 분리를 위한 컬럼(Rxi-1ms, RESTEK, USA)을 연결하였고 2차 오븐에는 DOA와 DOP 분리를 위해 극성이 있는 컬럼(Rxi-XLB, RESTEK, USA)을 사용하였다. 분석 시 사용된 운반기체는 고순도(99.999 %) 헬륨(He)을 사용하였으며, Shimadzu MDGC solution software를 이용하여 GC 장비를 조작, 운용하고 데이터 수집 및 해석을 수행하였다. Table 2에 MD-GC/MS 분석조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MD-GC/MS를 이용한 가소제(DOA, DOP)의 정성분석

Deans switching 시스템을 포함하여 MD-GC/MS의 작동 원리를 간략히 나타내었다.[15] MD-GC/MS의 standby mode에서는 Fig. 3.(a)와 같이 압력조절기가 1차 컬럼의 말단 압력(P₁)보다 2차 컬럼의 주입구 압력(P₂)을 더 높게 유지시켜 1차 컬럼에서 용출된 시료는 FID로 이동하여 검출된다. 또한, MD-GC/MS의 cut mode에서는 Fig. 3.(b)에서와 같이 압력조절기가 2차

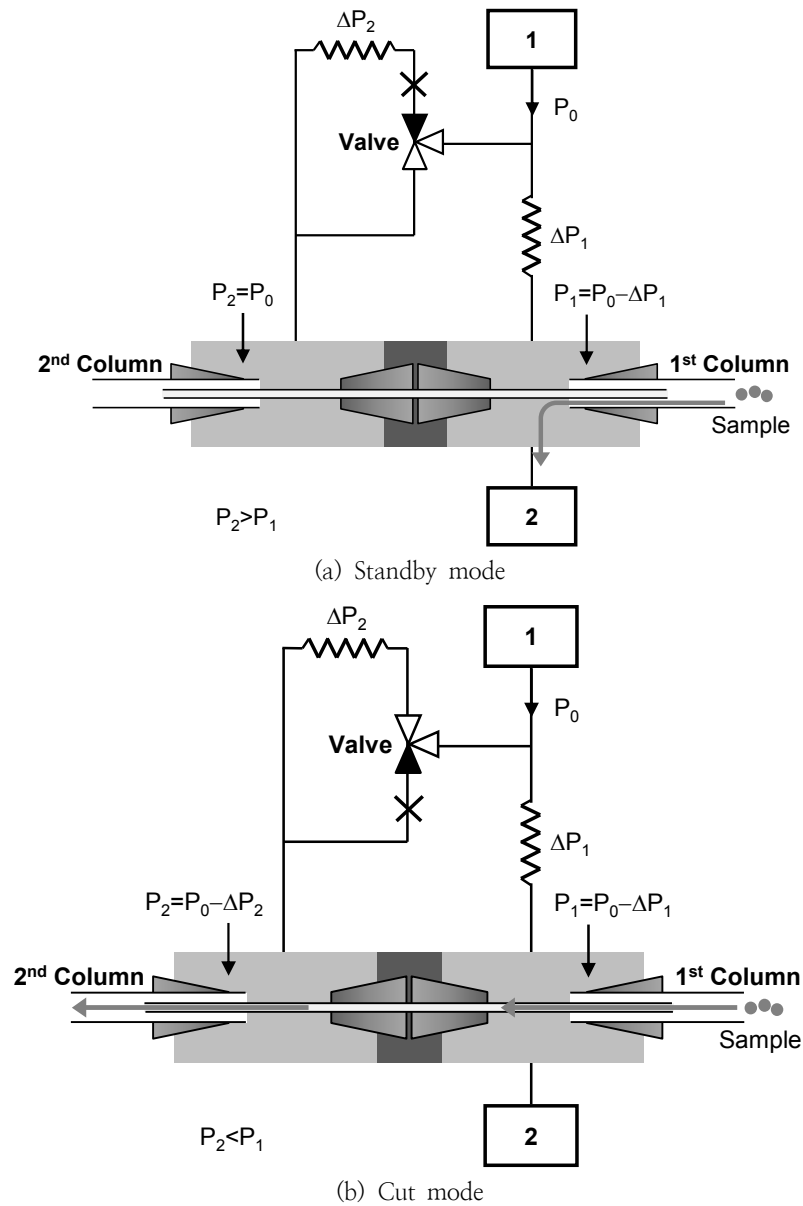


Fig. 3. Deans switching system in GC.

- 1. Pressure controller
- 2. 1st Detector(FID)

컬럼의 말단 압력(P_2)보다 1차 컬럼의 주입구 압력(P_1)을 더 높게 유지시켜 1차 컬럼에서 용출된 시료는 2차 컬럼을 거쳐 MSD에서 검출된다. 따라서, 1차 컬럼에서는 시료 내 화합물의 분리를 위해 비극성 컬럼을 사용하며, DOA와 DOP 성

분이 최대한 용매와 분리될 수 있도록 오븐의 온도조건을 설정하였다. Fig. 4.는 10,000 mg/L의 DOA, DOP를 첨가한 경우의 GC 크로마토그램으로, DOA의 RT는 14.8분, DOP의 RT는 16.1분에서 피크가 검출되는 것을 확인하였다. 또한,

Fig. 5.는 1차 컬럼에서 DOA와 DOP의 RT를 확인 후 해당 물질을 분석하기 위해 피크가 검출되는 시간대를 스위칭한 GC 크로마토그램으로, 스위칭된 성분들은 2차 컬럼으로 이동하여 FID 검

출기에서는 검출되지 않는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 6.은 DOA와 DOP를 스위치 전·후의 GC 크로마토그램을 오버랩 시킨 것으로 해당 물질을 정확하게 2차 컬럼으로의 전달 유무를 확인

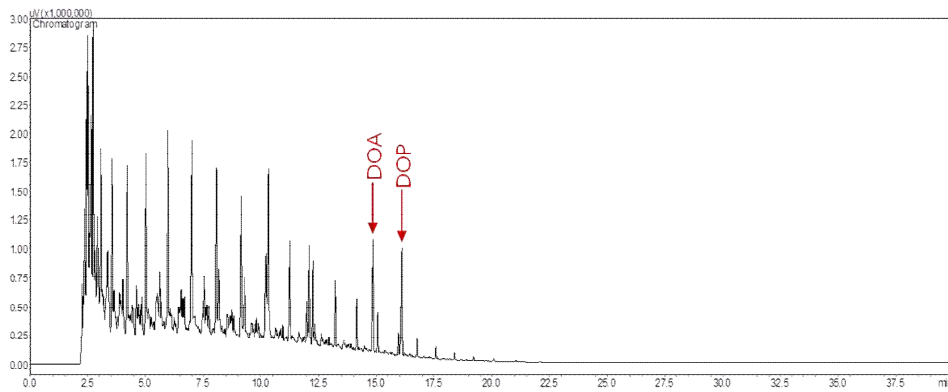


Fig. 4. GC chromatogram of DOA and DOP(10,000 mg/L) in diesel.

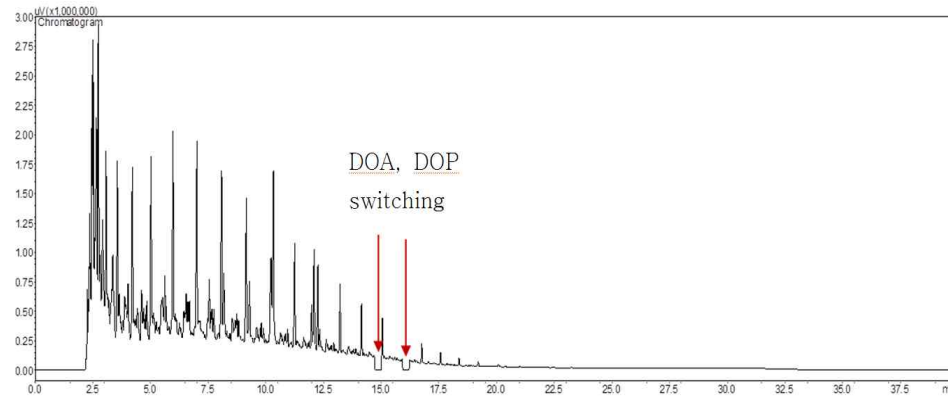


Fig. 5. GC chromatogram switched of DOA and DOP(10,000 mg/L) in diesel.

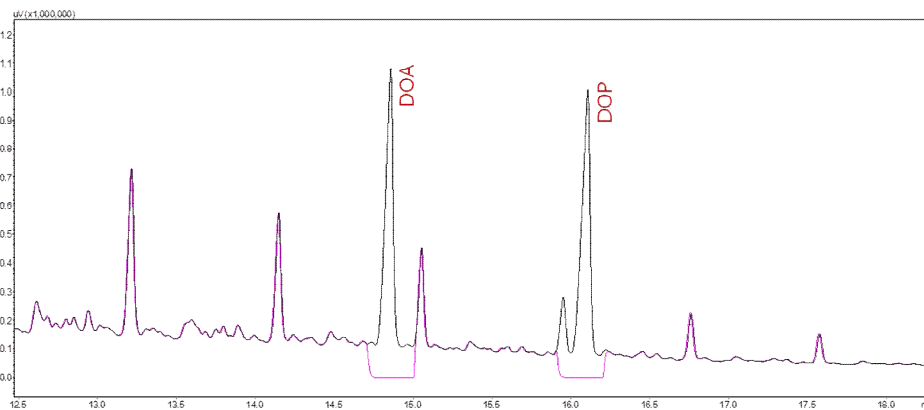


Fig. 6. Overlaid GC chromatogram switching and non-switching of DOA and DOP(10,000 mg/L) in diesel.

할 수 있다.

Fig. 7.은 1차 컬럼에서 스위칭되어 전달된 DOA와 DOP를 2차 컬럼 및 2차 오븐의 온도프로그램에 따라 분리 후 GC-MS의 SCAN mode를 이용하여 확인하였다. Fig. 8.은 GC-MS의

SCAN mode에서 DOA와 DOP를 확인 후 가장 적합한 정량 이온을 선택하여 SIM mode로 분석한 결과이다. Table 3은 DOA, DOP의 RT, 정량 이온 및 확인이온을 나타내었다.

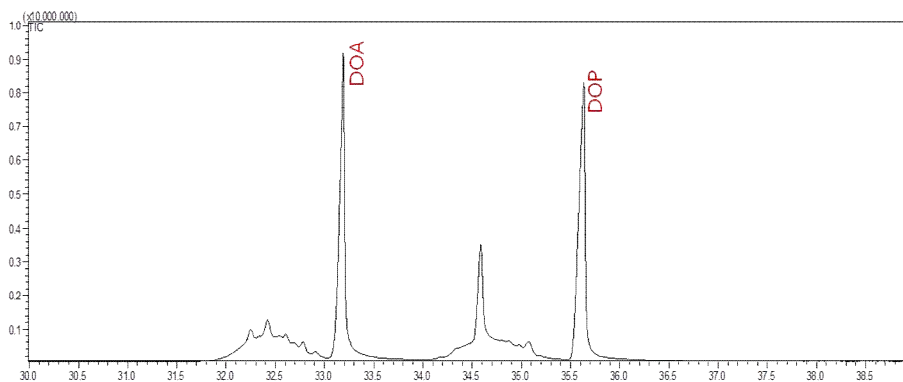


Fig. 7. GC-MS chromatogram of DOA and DOP analyzed by SCAN mode.

Table 3. Description of retention time, quantitative ion and identification ion used in DOA and DOP

Materials	Start time (min)	End time (min)	Even time (min)	Quantitative ion (m/z)	Identification ion (m/z)
DOA	21	34	0.3	129	147
DOP	34	39	0.3	149	279

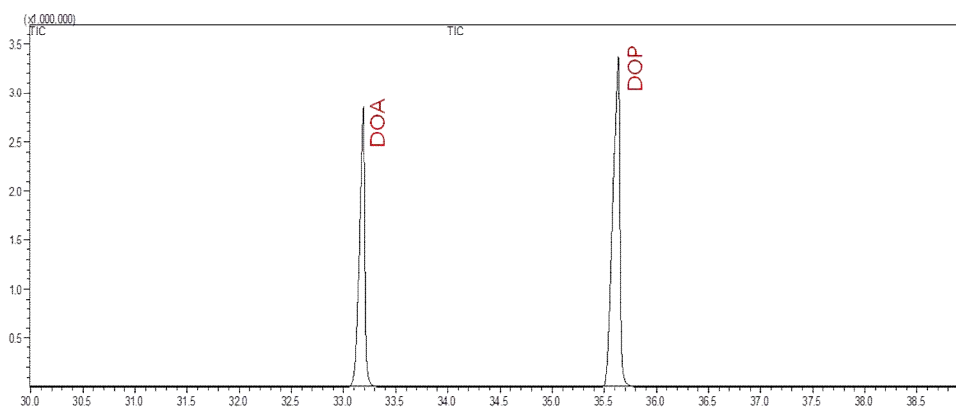


Fig. 8. GC-MS chromatogram of DOA and DOP(10,000 mg/L) analyzed by SIM mode.

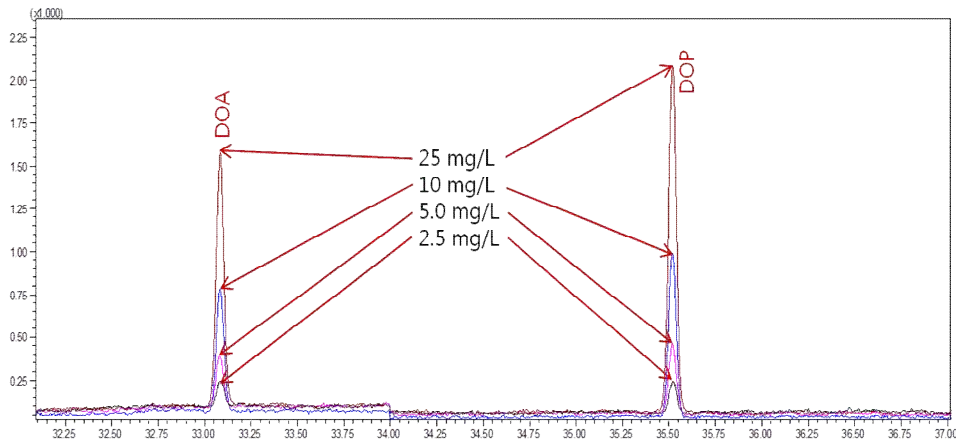


Fig. 9. GC-MS chromatogram of DOA and DOP standard solution analyzed by SIM mode.

3.2. MD-GC/MS를 이용한 가소제(DOA, DOP)의 검량 및 정량분석

DOA와 DOP를 시약급 등유(kerosene)에 일정 비율로 희석하여 2.5, 5.0, 10.0, 25.0 mg/L의 농도로 표준시료를 조제하여 정성분석의 결과로 얻어진 SIM mode 데이터를 이용하여 GC-MS/SIM mode로 분석하였다.(Fig. 9.) DOA와 DOP를 GC-MS/SIM mode로 분석 후 정량이온의 면적값으로 원점을 지나는 최소자승 선형회귀분석법으로 작성한 검량선을 Fig. 10.에 나타내었으며, 두 물질의 검량선 모두 상관계수(R^2) 값이 0.99이상으로 확인되어 정량분석에 적용가능 할 것으로 판단되었다.

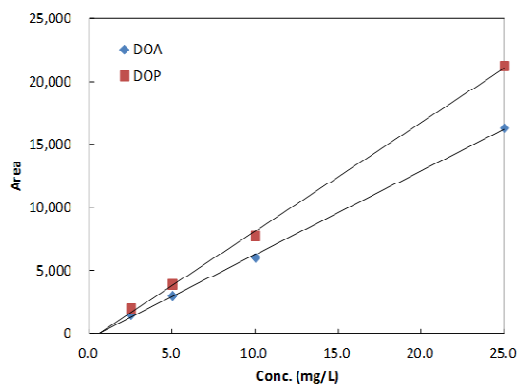


Fig. 10. Calibration of DOA and DOP standard solution in kerosene.

4. 결론

본 연구에서는 MD-GC/MS를 활용하여 가소제(DOA, DOP) 성분을 정성 및 정량분석하는 시험방법의 적용가능성을 검토하였다. 실제 시료 안의 고농도의 가소제 성분을 함유하지 않는 이상 저농도의 가소제 성분은 일반적인 GC나 GC-MS를 이용하였을 때 매질과의 중첩현상으로 분석에 어려움이 있었으나, MD-GC/MS를 이용한 분석조건의 개발을 통해 저농도에서의 정성 및 정량분석이 가능한 것으로 나타났다.

1. DOA 및 DOP 성분의 특성을 고려하여 적절한 1차 및 2차 컬럼을 선정 한 후, 1차 컬럼에서 DOA와 DOP의 피크를 최대한 분리할 수 있도록 승온 조건을 설정하고, 각 물질별 RT를 측정하였다.
2. 1차 컬럼에서 분리된 DOA와 DOP의 RT를 확인하여 스위칭 한 후, 2차 컬럼에서 MSD를 이용하여 SCAN mode에서 물질을 확인하고 SIM mod를 활용하기 위한 정량이온 및 확인 이온을 선정하였다.
3. DOA 및 DOP의 정량분석을 위해 일정 농도의 표준시료를 조제하여 GC-MS/SIM mode에서 측정 후 정량이온의 면적값을 이용하여 원점을 지나는 최소자승 선형회귀분석법으로 검량선을 작성하였고, 두 물질 모두 상관계수(R^2) 값이 0.99 이상을 나타내

어 정량분석에 적용가능 할 것으로 판단된다.

References

1. S. J. Kang, S. J. Bae, D. E. Jin and J. H. Kim, "Development of an Eco-friendly Plasticizer using Crude Glycol Derived from the Biodiesel Process", *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, Vol.24, No.3 pp. 365-370, (2014).
2. M. H. Yoon, M. N. Eom, Y. S. Do, H. R. Jeong, H. U. Ko, J. S. Son, "A study of Plasticizer in Food and Drug PVC Packaging", *Korean J. Sanitation*, Vol.20, No.2 pp. 39-46, (2005).
3. J. S. Lee, Y. J. Yun, G. W. Chung, Y. C. Myoung and S. Y. Lee, "Analysis of Phthalate Esters in Plastic Products", *Journal of Korean Industrial Engineering Chemistry*, Vol.14, No.5 pp. 609-615, (2003).
4. H. Y. Won, I. W. Kim, "Synthetic Process and Application of Plasticizers", *Polymer Science and Technology*, Vol.6, No.2 pp. 101-107, (1995).
5. 이국노, 최신플라스틱재료총람, 코플랜드·바우에이전시, 279, 서울, (2000).
6. I. Steiner, L. Scharf, F. Fiala and J. Washutl, "Migration of Di-(2-ethylhexyl) Phthalate from PVC Child Articles into saliva and saliva simulant", *Food Additives Contaminants*, Vol.15, No.7, pp. 812-817, (1998).
7. World Health Organization, Diethylhexyl Phthalate (Environmental Health Criteria 131), International Programme on Chemical Safety, Geneva, (1992).
8. I. S. Choi, S. C. Choi, "Contents and Migration of Heavy Metals and Phthalates in Children's Products and Phthalates in Children's Products", *Journal of Korean Society Environmental Engineering*, Vol.36, No.2, pp. 127-138, (2014).
9. L. Jarup, "Hazards of Heavy metal Contamination", *Brit. Medical Bullet.*, Vol.68, No.1, pp. 167-182, (2003).
10. IARC - Summaries & Evaluations: DI(2-ETHYLHEXYL) ADIPATE, 77, pp. 149, (2000).
11. Di-sec octyl phthalate, *Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations(IDLH)*, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), (2014)
12. Ceresana, "Market Study Plasticizers", (2011)
13. "Chemical sampling information, Di-(2-Ethylhexyl) phthalate", www.osha.gov
14. Introduction of MDGC solution, Shimadzu Application News, No. G255, Shimadzu, Japan
15. MDGC/GCMS-2010 Series, Shimadzu Multi-Dimensional GC/GCMS System, Shimadzu, Japan