

폴리염화비닐에서의 프탈레이트 추출



Summary

EDGE 자동 용매 추출 시스템은 이용 가능한 가장 진보된 추출 시스템이다. EDGE는 가압 유체 추출과 분산 고체상 추출을 결합함으로써 시료 준비 시간과 실험자의 실수 가능성을 획기적으로 줄일 수 있다. 이러한 이유로 신속하고 간단하며 효율적인 추출이 가능하다. 15분 내에 폴리염화비닐(PVC)과 같은 여러 유형의 플라스틱에서 프탈레이트의 추출이 가능하다. 여기에는 시료의 여과 및 냉각뿐만 아니라 시스템 세척 시간도 포함되어 있다.

Introduction

프탈레이트(Phthalates)는 위험한 화학 독소 중 하나이다. 간, 신장, 폐 및 생식 기관에 손상을 줄 수 있으며 DNA 구조 변화와도 관련이 있다. 프탈레이트는 플라스틱을 부드럽게 하기 위해 1950년대부터 사용되어 왔으며, 개인용품이나 비닐 바닥재, 아동용 도시락 상자, 배낭 및 장난감과 같이 대부분의 사람들이 일상적으로 접하는 제품에서 발견할 수 있다. 더욱 놀라운 것은 인체에 유해한 프탈레이트가 어린 아이들이 입에 넣기 쉬운 제품들에서도 발견되고 있다는 것이다. 프탈레이트는 화학적으로 플라스틱에 결합되어 있지 않기 때문에, 지속적으로 외부 환경으로 방출되고, 반복적인 접촉을 통해 사람들에게 노출된다. 플라스틱에서 프탈레이트를 추출하는 과정은 제조업체들이 CPSC의 안전 지침을 충족하는 안전한 제품을 내보내도록 출시할 수 있도록 빠르고 간단해야 한다. 플라스틱에서 프탈레이트의 추출이 어려운 이유에는 여러가지가 있다. 첫째, 플라스틱 시료는 낮은 용점으로 인해 추출하고자 하는 대상 물질만을 추출하기가 어렵다. 추출은 가능하고 시료가 녹지 않는 균형잡힌 온도를 찾아야 한다. 둘째, CPSC-CH-C1001-09.3에 언급된 Soxhlet이나 가압 유체추출을 포함한 전통적인 프탈레이트 추출 방법의 경우에는 종종 혼

탁하거나 복합 추출물을 함유한 상태로 추출되어 분석의 정확성과 재현성이 떨어지는 경우도 있다. 셋째, CPSC-CH-C1001-09.3에 언급된 모든 추출 방법은 긴 전처리 시간과 많은 용매를 필요로 할 수 있다. EDGE는 50mL 이하의 용매를 사용하여 세척, 여과, 냉각을 포함한 모든 전처리 과정이 15분 이내에 가능하다. 각 15분의 추출 시간에는 이중 용매 세척 시간이 포함되어 시스템의 세척과 Carry-over의 위험을 완화시킨다.

Materials and Methods

Reagents

폴리 비닐 클로라이드 CRM-PVC001은 SPEC CertiPrep에서 구매하였다. 이 CRM은 Dimethyl Phthalate, Diethyl Phthalate, bis(2-ethylhexyl) Phthalate, butylbenzyl phthalate, di-n-butyl phthalate, di-noctyl phthalate를 포함하고 있다. 추출, 린스 및 세척 용매로는 이소프로빈을 사이클로헥산(50/50) 혼합물을 사용하였다. Spec CetiPrep에서 구입한 Dimethyl Phthalate in methanol(S-1590), Phthalate Standard in isooctane(C1001-09) 3가지 표준 물질을 사용하여 관심있는 각 프탈레이트의 교정 곡선을 만들었다.

Sampel Preparation

모든 시료는 EDGE 시스템을 통해 추출, 여과 및 세척하였다. Q-Disc가 들어있는 조립된 Q-Cup에 폴리염화비닐 1g을 칭량한다. Q-Cup과 수집 바이알을 각각의 위치에 맞춰 랙에 담고, 이동식 랙을 EDGE 기기 옆면으로 장착한다. 이후 아래 승인된 CEM 파라미터에 따라 Method를 생성하고, 전처리를 준비한다.

EDGE Method

Q-Disc	C1
Solvent	50/50 isopropanol / cyclohexane
Top Add	20mL
Bottom Add	10mL
Rinse	0mL
Temperature	80°C
Hold Time	10min
Wash 1	10mL 50/50 isopropanol / cyclohexane
Wash 2	10mL 50/50 isopropanol / cyclohexane

Analysis

시료 추출액은 이소프로판올 / 시클로헥산(50/50)으로 50mL로 희석시켰다. 각 추출액은 EPA 8270을 준수하는 분석을 위해 5975C MSD가 장착되어 있는 Agilent 7890A로 분석되었다. 분석에 사용된 컬럼은 Phenomenex사의 ZB-5MSplus 30m, 0.25mm의 규격으로 사용하였다.

Samples

Figure 1은 Table 1에 기재된 분석 물질을 나타낸 크로마토그램으로 머무름 시간에 따라 각 프탈레이트가 깨끗하게 분리된 대표적인 GCMS 크로마토그램이다. 각 프탈레이트의 회수율을 계산할 땐 8포인트(12, 24, 48, 60, 100ppm)으로 작성된 캘리브레이션 곡선의 R2값은 0.99 이상이었으며, 각각의 프탈레이트에 대한 추출물의 최종 농도는 60ppm이었다.

Table 2는 폴리염화비닐로부터 프탈레이트를 추출하였을 때의 회수율을 나타낸다. 시료 준비, 추출 및 분석을 위한 모든 Method는 CPSC-CH-C1001-0.91을 기준으로 진행했다. 추출 공정의 경우에 추출, 여과 및 시스템 세척을 포함한 총 공정 시간이 15분을 넘지 않았으며, 총 추출 부피는 30mL이며, 시스템 세척을 위해 추가로 20mL의 용매를 사용하였다.

Conclusion

플라스틱에서 프탈레이트를 추출할 때 허용되는 회수율 범위는 80~120% 이내여야 한다. Q-Cup 기술을 사용하는 EDGE로 폴리염화비닐에서 프탈레이트를 추출할 때의 그 결과값은 허용 수준의 회수율을 나타냈다. 또한 EDGE는 기존 추출 방법의 모든 한계를 해결하였다. 정확한 온도 제어로 인해 PVC의 낮은 용점에도 문제없이 추출이 가능하였고, Q-Disc의 사용으로 시료를 미세하게 여과하여 다른 오염물질로부터의 간섭을 최소화 하였으며, 이를 통해 깨끗하고 분석하기 쉬운 추출물을 얻을 수 있었다. EDGE Method는 CPSC-CH-C1001-09.3에서 언급된 여러 추출 Method보다 적은 용매와 시간을 사용하였다. 마지막으로 EDGE는 자동화 시스템이므로 다른 추출 Method에서는 종종 발생할 수 있는 실험자에 의해 발생하는 실수를 배제할 수 있었다. 본 실험에서 EDGE는 플라스틱에서 프탈레이트를 경제적이며, 정확하게 추출하였다.

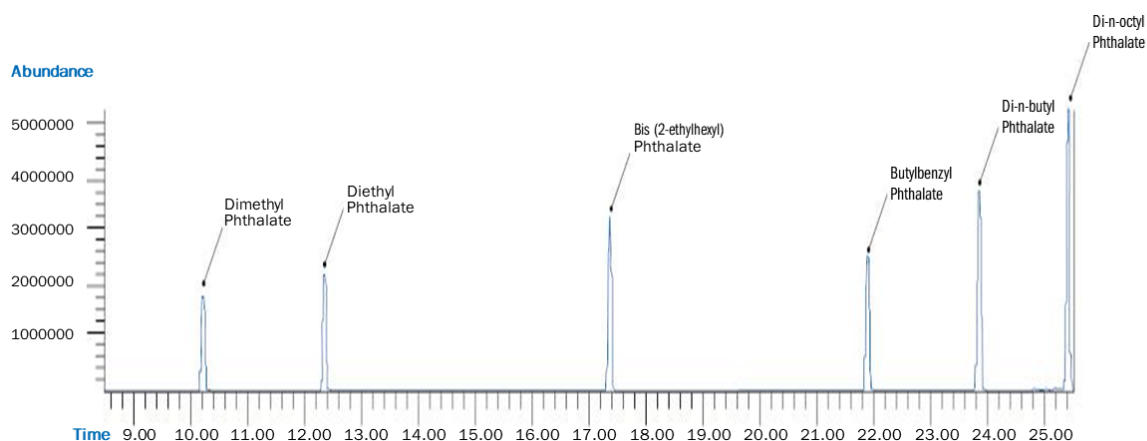


Figure 1. GCMS Chromatogram of Phthalates of Interest

Table 1. % Retention Times of Phthalates of Interest

Standard Compound	Retention Time (min)
Dimethyl Phthalate	10.297
Diethyl Phthalate	12.375
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	17.305
Butylbenzyl Phthalate	21.758
Di-n-butyl Phthalate	23.223
Di-n-octyl-Phthalate	25.223

Table 2. % Recovery Data for Polyvinyl Chloride

Standard Compound	Average Recovery (n=6)	RSD
Dimethyl Phthalate	86	1.9
Diethyl Phthalate	83	1.5
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	88	1.5
Butylbenzyl Phthalate	86	1.7
Di-n-butyl Phthalate	84	2.5
Di-n-octyl-Phthalate	101	1.7

영인에스티 담당자

영인에스티 계측기술사업부 분광분석팀 (02-6190-9865)

