



Extraction Methods of Organic Components from Rubber Composites and Analysis of the Extract Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Eunji Chae and Sung-Seen Choi[†]

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05006, Republic of Korea

(Received June 20, 2019, Revised July 16, 2019, Accepted July 19, 2019)

Abstract: Rubber articles contain various organic additives such as antidegradants, curing agents, and processing aids. It is important to extract and analyze these organic additives. In this paper, various extraction methods of organic additives present in rubber composites were introduced (solvent extraction, Soxhlet extraction, headspace extraction, and solid-phase microextraction), and the extracts were characterized using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Solvent and Soxhlet extractions are easy-to-perform and commonly used methods. Efficiency of solvent extraction varies according to the type of solvent used and the extraction conditions. Soxhlet extraction requires a large volume of solvent. Headspace sampling is suitable for extracting volatile organic compounds, while solid-phase extraction is suitable for extracting specific chemicals. GC/MS is generally used for characterizing the extract of a rubber composite because most components of the extract are volatile and have low molecular weights. Identification methods of chemical structures of the components separated by GC column were also introduced.

Keywords: rubber composite, organic additives, chemical analysis, extraction method, GC/MS

Component of Rubber Composite

고무복합소재는 고무, 충전제, 가교제, 노화방지제, 공정조제 등으로 구성되어 있다.¹ 충전제는 고무 배합물의 전반적 특성을 향상시키며, 충전제의 종류에는 카본블랙, 실리카, 탄산칼슘, 전분, 탈크, 클레이 등이 있다.^{2,3} 가교제는 고무 사슬 간 화학적 가교를 형성하여 삼차원 네트워크를 만들어, 탄성, 강도 및 모듈러스를 향상시키고 히스테리시스를 감소시킨다.⁴ 가교제에는 황, 과산화물, 레졸 등이 있다. 가교 반응을 촉진시키기 위해 촉진제를 함께 사용한다. 가황촉진제로는 셀렌아민드계와 티아졸계가 주로 사용된다.⁵ 노화방지제는 산소와 오존에 의한 공격을 방지하고 라디칼 연쇄반응을 차단시켜 고무 제품을 보호하는 역할을 한다. 노화방지제로는 파라페닐렌 디아민 유도체와 페놀계 화합물이 주로 사용된다.⁵ 공정조제는 고무배합물의 물리적 성질에는 악영향을 끼치지 않으면서 가공성을 향상시키는 역할을 한다.⁶ 그 종류에는 오일, 왁스, 스테아린산, 금속염 등이 있다.

Table 1에 타이어, 방진고무, 와이퍼 블레이드, 신발, 오링, 절연체 등 주요 고무복합소재에 사용하는 유기 첨가제를 정리하였다. 황 가교 시스템이 주로 사용되며, 신발과 절연체 소재에서는 과산화물 가교 시스템이 주로 적용된다.⁷⁻²² 노화방지제는 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline polymer (TMQ)

와 N-isopropyl-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (IPPD), N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (HPPD) 등이 주로 사용된다. 오링에는 가소제로 비스(2-에틸헥실)프탈레이트, 2-에틸헥실벤조에이트를 사용한다.²² 고무 소재의 구성 성분 중 유기물 첨가제는 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 이용하여 분리하여 분석할 수 있다.

Principle and Application of Gas Chromatography

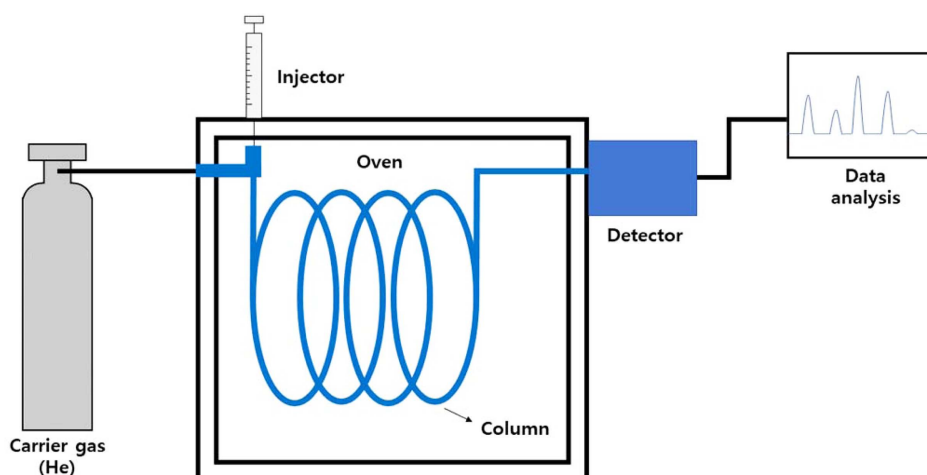
GC는 시료 주입구에서 기화된 시료 성분들이 컬럼의 정지상과 비휘발성 기체 이동상(운반 기체) 사이에서 분배되는 과정을 통해 분리된다. Figure 1은 GC의 구성을 보여준다. GC는 주입구, 컬럼, 검출기 등으로 구성된다. 컬럼은 충전 컬럼(packed column)과 모세관 컬럼(capillary column)으로 나눌 수 있으며, 현재 분석에서는 주로 모세관 컬럼을 사용하고 있다. 모세관 컬럼의 정지상은 얇은 필름 혹은 다공성 층으로 코팅되어 있으며, 충전 컬럼보다 훨씬 높은 분리 효율을 가지고 있다.²³ GC는 컬럼 오븐의 온도를 조절함으로써 머무름 시간과 봉우리의 모양을 변화시킬 수 있다. 검출기로는 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID), 전자 포획 검출기(electron capture detector, ECD), 질량분석기(mass spectrometer, MS) 등이 주로 사용되고 있다. FID는 주로 탄화수소 화합물

[†]Corresponding author E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

Table 1. Major Organic Components Used for Rubber Composites.

Rubber Composite	Curing Agent	Antidegradant	Processing Aid	Reference
tire	sulfur, CBS, DCBS, CTP, OBTS	TMQ, 6PPD, 77PD, waxes	stearic acid, naphthenic process oil, esters, amines, waxes	7-11
rubber isolator	sulfur, resole, CBS	RICHNOX 1010, 6PPD	process oil, waxes	12, 13
wind shield wiper blade	sulfur, MBTS	TMQ, OPPD, IPPD, 4,4'-diocetylphenylamine, waxes	petrolatum, proprietary zinc and fatty acid blend, stearic acid, naphthenic base oil	14, 15
shoes	sulfur, MBTS	TMQ, wax	stearic acid, paraffin wax	16-19
	DCP	IPPD, phenyl- α -naphthylamine	naphthenic oil, PEG, hexaoxatricosane, dioctyl phthalate	
insulator	DCP, sulfur, Bis-(tertiary butylperoxyl)-diisopropyl benzene	poly-dehydroquinolines, BLE, zinc salt of mercaptotolylimidazole	petrolatum, paraffin wax, low molecular weight polyethylene	20,21
o-ring			bis(2-ethylhexyl) phthalate, 2-ethylhexyl benzoate	22

*CBS: N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, DCBS: N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, CTP: N-(cyclohexylthio)phthalimide, OBTS: N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfonamide, MBTS: 2-mercaptobenzothiazole disulfide, TMQ: 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline polymer, RICHNOX 1010: Pentaerythritol tetrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate), MBTS: benzothiazole disulfide, DCP: dicumylperoxide, BLE: polymeric condensation product of diphenylamine and acetone

**Figure 1.** Diagram of gas chromatography.

을 검출하는데 유용하고, ECD는 할로젠 화합물을 검출하는데 적합하다. MS는 분리된 시료 성분을 이온화시켜 얻은 질량 스펙트럼을 해석하여 각 성분의 화학 구조를 규명할 수 있다.²³ GC/MS의 경우, 적은 양의 시료 주입으로 빠르게 다성분을 정성, 정량분석을 할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점으로 미지 시료 분석에 GC/MS를 이용하여 그 성분을 규명할 수 있고, 그 양을 결정할 수 있다.

일반적으로 GC는 고분자량 혹은 저휘발성 유기 화합물 분석에는 적합하지 않으며, GC로 분석가능한 물질은 휘발성이 있고 열적 안정성을 갖는 유기물이다. Table 2에 GC의 주요 응용 분야를 정리하였으며, GC는 다양한 분야에서 응용되고 있음을 보여주고 있다. 식품 분야에서는 GC를 이용하여 살충제 성분, 프탈레이트 에스터, 아크릴아마이드, 지방산 등을 분석하는데 이용할 수 있다.²⁴⁻⁴⁸ 환경 분야에서는 유기인계 살충제 성분을 비롯하여 휘발성 유기 화합물(VOCs) 혹은 다환

Table 2. Applications of Gas Chromatography.

Field	Analysis Chemical	Reference
food	organochlorine pesticides	24-26
	organophosphorus pesticides	24-27
	fungicides	26, 28, 29
	phthalate ester	30-38
	acrylamide	39-42
	Fatty acid	43-48
environment	organophosphorus pesticides	25, 49-55
	organochlorine pesticides	56-60
	Triazine herbicides	53, 59, 61-64
	dinitroaniline herbicides	61, 65
	volatile organic compounds (VOCs)	66
	polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	67-69
rubber	alkylphenol	70
	amine type antidegradants	71

방향족 탄화수소(PAHs) 등을 분석하는 데 사용한다.^{25,49-69} Wise와 Sullivan은 고무에서 아민 계열의 노화방지제 혼합물을 분석하는데 GC를 이용하였다.⁷¹ Lattimer 등은 N,N'-di-(1-methylheptyl)-*p*-phenylenediamine (DOPPD)가 포함된 천연 고무(NR) 배합물을 노화시켜 산화 메커니즘을 규명하는데 GC/MS를 이용하였다.⁷² 산화된 DOPPD는 LC/MS로 분석이 어려웠으나, GC/MS로 DOPPD의 오존 생성물을 분리하여 검출하였다. Delaunay-Bertoncini 등은 포장재로 사용되는 부틸고무에서 저분자량 화합물을 추출하여 GC/MS로 분석하여, 알칸, 알켄, 페놀계 화합물, 방향족 화합물, 프탈레이트, 카복실산, 고리 황 화합물 등 100가지 이상의 화합물을 발견할 수 있었다.⁷³

Extraction methods of Organic materials from Rubber Composite

고무 배합물이나 가교물에 첨가된 유기물을 GC로 분석하기 위해서는 먼저 이들을 추출해야 한다. 고무 소재에서 유기물을 추출할 때 사용할 수 있는 추출 방법은 다음과 같다.

1. Solvent Extraction

Figure 2에 용매를 이용한 추출 과정을 나타냈다. 용매 추출은 먼저 고무를 작은 조각으로 자르거나 분쇄한다. 고무 조각이 크면 추출 효율이 떨어지기 때문에 1 mm 이하의 크기로 잘라야 한다. 극저온 분쇄기를 이용하면 더 미세한 입자로 만들 수 있다. 극저온 분쇄기는 액체질소로 고무를 냉각시킨 후 해머 밀 등으로 고무를 분쇄한다. 공정에 따라 분쇄된 고무의 크기, 형상 등이 달라질 수 있다.⁷⁴ 분쇄한 고무 가루를 사용하는 경우, 고무 가루가 뭉쳐지고 서로 뭉쳐 추출된 유기물이 간히게 될 수 있으므로 오히려 추출 효율이 떨어질 수 있다. 고무 조각을 바이알에 넣고, 추출 용매를 가한 후 밀봉하여 오븐에 넣어 추출을 진행한다. 용매 추출법은 비교적 간단하고 효율이 우수한 방법이지만, 용매에 따라 추출효율이 다르다는 것을 명심해야 한다.⁷⁵ 추출 용매는 추출할 유기물에 대한 용해도가 우수해야 하며 가교 고무를 어느 정도 팽

Table 3. Application of Solvent Extraction for Rubber Composites.

Rubber	Solvent	Extracted Substance	Reference
NR	acetone	accelerator	77
	sulfuric acid	hydroxylamine	78
SBR	acetone	HPPD, TMQ, paraffine	75
	acetonitrile	wax, OBTS	75, 81
	n-hexane	wax, process Oil	81
NBR	n-hexane	ZDBC, ZDE, DEHP, BHT	80
EPM	methylene chloride	hydrocarbons	79

*OBTS: N-oxydiethylene-2-benzothiazylsulfenamide, ZDBC: Zinc-di-n-butylthiocarbamate, ZDEC: zinc diethylthiocarbamate, DEHP: di(2-ethylhexyl) phthalate

운 시킬 수 있는 것을 선택하는 것이 바람직하다. 용매 종류와 추출 유기물 성분 그리고 매트릭스 특성에 따라 추출 효율이 달라질 수 있다. Spell과 Eddy는 폴리프로필렌(PP)에서 첨가제의 추출을 연구했다.⁷⁶ 그들은 고분자의 밀도에 따라 필요한 추출 시간이 선형적으로 변하고 입자 크기가 증가함에 따라 감소한다는 것을 발견했다.

Table 3에 다양한 고무 소재에서 용매 추출법을 적용한 예를 정리하여 나타내었다.^{75,77-81} 추출 용매로는 아세톤, 아세토나이트릴, 헥산 등이 주로 사용되며 클로로폼과 tetrahydrofuran (THF) 등도 사용하고 있다. 고무 소재에서 용매 추출법을 이용하여 추출할 수 있는 성분은 촉진제, 노화방지제, 가소제 등이 있다. Lattimer와 Harris는 SBR 배합물에서 유기물(왁스, 배합유, 산화방지제, 촉진제 등)을 아세톤과 아세토나이트릴로 추출하여 GC-FID로 분석하였다.⁷⁵ Wils 등은 자동차 창문의 씰링용 고무 소재에서 메틸렌클로라이드를 용매로 사용하여 유기물을 추출하여 분석하였다.⁷⁹

2. Soxhlet Extraction

Figure 3은 속실텟 추출 기구를 보여준다. 속실텟 추출을 하기 위해서는 먼저 팀블에 고무 시험편을 잘라 넣는다. 둥근 플라스크에 추출 용매를 담아 맨틀에 둔다. 용매를 가열하기 시작하면 Figure 3에서 볼 수 있듯이 기화된 용매가 증류관을 통

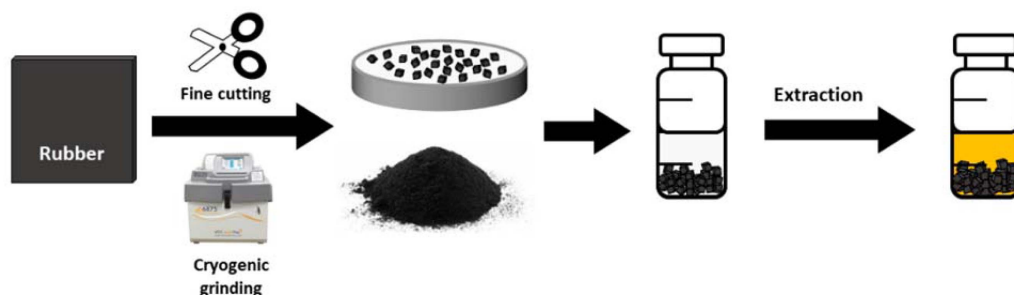


Figure 2. Process of solvent extraction.

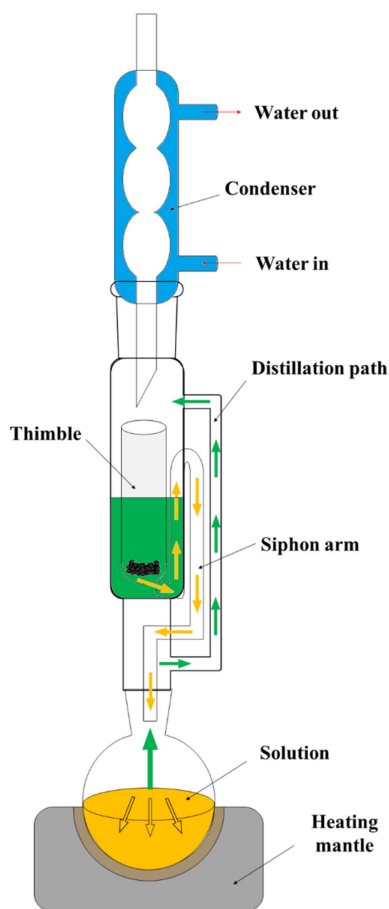


Figure 3. Apparatus of soxhlet extraction (orange: solvent containing extracts, green: solvent, blue: water).

해 팀블 쪽으로 이동한다. 컨덴서에 흐르는 물에 의해 냉각되고 다시 응축되어 액체가 된다. 다시 액체가 된 용매에는 용출된 유기물이 포함되어 사이폰을 통해 둥근 플라스크에 모이게 된다. 속실렛 추출은 장치가 비교적 간단하며 추출 후 여과가 필요 없다는 장점이 있다. 하지만 추출 시간이 오래 걸리며, 용매를 대량으로 사용한다는 단점이 있다. 뜨거운 용매에 장시간 시료가 노출되면 일부 분석물질이 손상될 가능성도 있다.⁸²

Table 4는 속실렛을 이용하여 고무 소재에서 추출된 추출물을 분석한 예를 정리하였다.^{73,75,85-87} 속실렛 추출법을 사용하는 경우, 휘발성이 높은 추출물은 일부 용매와 함께 휘발되어 사라질 수도 있다. 속실렛 추출은 다양한 고무에서 적용 가능하지만 다른 추출법에 비해 유기성분 분석을 위한 추출 방법으로 사용한 경우는 많지 않다. 이는 속실렛 추출법을 사용하기 위해서는 다른 추출 방법에 비해 많은 시료가 필요하고 용매 또한 대량으로 사용하기 때문이다. 하지만, 속실렛 추출법은 고무 제품 내 잔존하는 전체 유기물을 모두 추출하여 유기물 총량을 분석하거나 미가교 고분자 성분을 추출하는데 유용하게 사용되고 있다.^{83,84} Scuracchio 등은 NR, SBR, BR 등으로 구성된 타이어 고무를 속실렛 추출하여 겔 함량을 결정하였으며, Ozdemir 등은 봉산과 함께 배합한 EPDM의 가교도를 결정하기 위해 속실렛 추출법을 사용하였다.^{83,84}

3. Headspace Extraction

헤드 스페이스는 바이알에서 용매 위의 공간 부분을 의미하며 (Figure 4), 헤드 스페이스에 있는 유기물 증기를 채집하는 방법이 헤드 스페이스 추출법이다. 따라서, 헤드 스페이스 추출법은 휘발성이 높은 저분자량 유기물을 추출하는데 유용한 방법이다. 헤드 스페이스에서 분석물의 농도는 시료상(용액)과 기체상 사이의 분석물의 평형 분포로 정의되는 분배 계수(K)를 통해 결정할 수 있다.⁸⁸ 낮은 K값을 갖는 화합물은 쉽게 기체가 되려는 경향이 있으며 우수한 검출 한계를 갖는다. K값은 바이알이 평형 상태가 되는 온도를 변화시키거나 무기염을 이용함으로써 낮출 수 있다.

헤드 스페이스는 정적 헤드 스페이스(SHS)와 동적 헤드 스페이스(DHS)로 나눌 수 있다(Figure 4). SHS는 시료를 바이알에 넣고 캡으로 밀봉한다.⁸⁷ 이때 캡에 있는 격막(septum)은 PTFE 등의 비활성 재질로 되어있다. 밀봉된 바이알에 열을 가하면 시료 중 휘발성 물질이 헤드 스페이스(시료와 캡 사이의 공간)로 휘발된다. 휘발 과정은 시료 중에 존재하는 유기물과 헤드 스페이스에 존재하는 유기물이 상평형을 이룰 때까지 진행된다.⁸⁹ 비휘발성 시료에서 휘발성 성분을 추출하여 바이알

Table 4. Application of Soxhlet Extraction for Rubber Composites.

Rubber	Solvent	Extracted Substance	Reference
Elastomer	acetone	BHT, Cyanox 2246, Antioxidant OMB, Cyanox 425, OTBG, DPG, DOTG, TPG	86, 87
	acetone and ammonia	mercapto group	86
SBR	acetonitrile	HPPD, OBTS, TMQ, processing oil, paraffin wax	75, 85
	acetone	HPPD, TMQ, DODPA, paraffine oil, <i>t</i> -octylphenol/formaldehyde resin	75, 85
IIR	chloroform	alkane, palmitic acid, stearic acid, BHT, DIBP	73
	toluene	toluene, xylene, bibenzyl, diphenylethylene	73

*Cyanox 2246: 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol), Antioxidant OMB: 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol], Cyanox 425: 2,2'-methylenebis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), OTBG: orthotolylbiguanidine, DPG: diphenylguanidine, DOTG: diorthotolylguanidine, TPG: triphenylguanidine, OBTS: N-oxydiethylene-2-benzothiazylsulfenamide, DODPA: di-(*t*-octyl)-diphenylamine, DIBP: diisobutyl phthalate

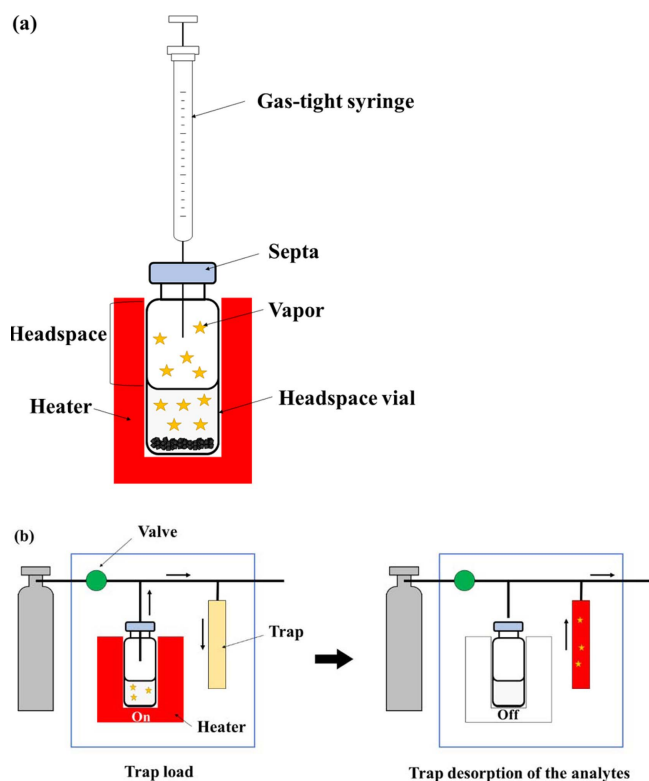


Figure 4. Diagram of static (a) and dynamic (b) headspace extraction.

의 헤드 스페이스에서 분리 가능하다.⁹⁰ 채취한 휘발성 성분을 분리 분석하기 위해 GC와 같은 분석기에 옮기는 기술 중 gas tight syringe를 이용한 것이 있다. 이 기술은 평형상태에 도달할 때까지 주어진 시간과 온도 동안 오븐에 시료를 둔 후, 시료가 평형에 도달하면 gas tight syringe를 사용하여 헤드 스페이스에서 분석물을 채취하여 GC에 주입하는 것이다. 휘발성 물질의 헤드 스페이스로의 이동을 향상시키기 위해 온도나 시간 등을 조절해야 한다. 이때, 분석물이 시린지 내에서 재응축 되지 않도록 시린지를 따뜻하게 하는 것이 중요하다.⁸⁸ SHS는 시료가 있는 바이알의 헤드 스페이스에서 직접 분석물을 채취함으로써 시간과 비용을 줄일 수 있다. 액상, 고

상, 에멀전 형태의 시료에 모두 적용이 가능하다.⁹¹

DHS는 퍼지 앤 트랩이라고도 불린다.⁸⁹ DHS는 SHS와 달리 분석물질 채취를 위하여 비활성기체를 사용한다. 가장 비용적으로 효율적인 시스템은 적절한 흡착제가 채워진 카트리지 혹은 트랩을 이용하는 것이다.⁹¹ 시료가 담긴 바이알은 일반적으로 히터 안에 놓여있으며, 비활성기체를 흘려주어 비활성기체가 시료를 휩쓸 수 있게 한다. 비활성기체를 적절하게 조절하면 헤드스페이스에 제법 많은 양의 휘발성 물질이 모이게 된다. 이 과정으로 생성된 분석물을 트랩에 포집하고 비활성기체는 배출시킨다. 트랩의 흡착제는 실온에서 화합물을 효과적으로 포집하고 상승된 온도에서 화합물을 방출한다. 주로 사용되는 흡착제는 Tenax, 실리카 겔, 그리고 숯 등이다.⁹² DHS는 분석 및 분리 시스템에 주입되기 전 화합물을 농축함으로써 SHS의 감도 한계를 극복할 수 있다.

Table 5에 헤드 스페이스 추출법을 이용한 고무 소재의 추출에 대한 예를 SHS와 DHS로 나누어 정리하였다.^{73,93-97} Kamarulzaman 등은 NR을 SHS와 DHS로 각각 추출하여 비교하였다.⁹⁵ DHS에서는 헬륨을 퍼지 가스로 사용하였고, Tenax로 충전된 트랩을 사용하였다. 추출된 화합물들은 GC/MS로 분석하였다. SHS로 추출한 결과, 추출 온도가 높아지면서 추출되는 화합물의 종류가 달랐다. 30°C에서는 trimethylamine, butanone, acetone, methyl isovalerate, dimethyl disulfide 등이 확인되었고, 60°C에서는 ethylbenzene, phenol, anisole 등의 방향족 화합물이 검출되었다. DHS로 추출한 결과, 30°C에서 방향족, 테르펜, 케톤 및 산을 포함한 휘발성 유기물이 검출되었으며, 60°C에서는 indole-3-methyl, hexanoic, dodecane과 같은 높은 끓는점의 화합물이 관찰되었다. DHS를 이용하여 추출 분석할 시 SHS를 이용했을 때보다 더 많은 화합물을 검출할 수 있었다. Trowell 등은 SHS를 적용하여 EPDM에서 잔류 tert-butanol을 GC-FID를 이용하여 분석하였다.⁹⁶

4. Solid Phase Microextraction (SPME)

고상미세추출법(SPME)은 섬유에 분석물질이 흡수 및 흡착

Table 5. Application of Headspace extraction for Rubber Composites.

Type	Rubber	Extracted Substance	Reference
Static	IIR	alkane, BHT, xylene, bibenzyl, diphenylethylene	73
	ABS	1,3-butadiene, styrene, acrylonitrile	94
	NR	TMA, dimethyl disulfide, butanone, methyl isovalerate	95
	EPDM	butyl alcohol	96
Dynamic	NR	siloxane, xylene, isobutene isomer, N-methyl aminobenzene	93
		TMA, hexanenitrile, dimethyl disulfide, butanoic propanoic, anisole, phenol	95
	Silicon rubber	BHT, trimethylhydroxysilane, hexamethylcyclotrisiloxane, 2-methylnonane, octamethylcyclotetrasiloxane, Tetrakis(trimethylsiloxy)silane, Decamethylcyclopentasiloxane, Dodecamethylpentasiloxane, 1,2,4,5-tetramethylbenzene, Dodecamethylcyclohexasiloxane, Tetradecamethylcycloheptasiloxane,	97

*TMA: trimethylamine

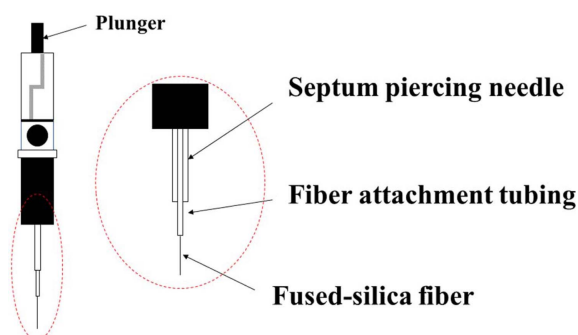


Figure 5. Syringe for solid phase microextraction.

되는 단계와 분석물질을 코팅제에서 탈착하는 단계로 이루어진다.⁹⁸ SPME에서 섬유는 코팅되어 있으며 첫 번째 과정에서 코팅된 섬유는 시료에 노출되고, 분석 유기물은 시료에서 코팅된 섬유로 전이되어 추출된다. 분석물이 농축된 섬유는 탈착을 위한 기구로 옮겨지고 이어서 분석이 진행된다. Figure 5는 SPME에 사용되는 시린지이다. SPME의 시린지에서 플런저는 코팅된 용융 실리카 섬유를 속이 빈 바늘 안팎으로 이동시킨다.⁹⁹ 추출을 하기 위해서는 바늘로 바이알을 밀봉하는 격막을 통과시키고 플런저를 눌러 액체 시료 혹은 헤드스페이스에 용융 실리카 섬유를 노출시킨다. 분석물질은 섬유에 흡착된다. 보통 2-30분 내에 흡착 평형이 이루어진다. 그 후 플런저를 이용해 섬유를 속이 빈 바늘로 올리고 바늘을 바이알에서 분리시킨다. 용융 실리카 섬유는 비교적 얇은 고분자 필름으로 코팅된다.¹⁰⁰ 용융 실리카 섬유 자체는 화학적으로 불활성이며 고온에서도 매우 안정적이다.¹⁰¹ 이 때 사용하는 코팅된 섬유의 종류가 추출물질의 선택에 영향을 미친다.¹⁰²

용융 실리카 섬유에 코팅되는 소재는 GC의 모세관 컬럼의 정지상과 유사하다.⁹⁹ 가장 널리 사용되는 코팅 소재는 polydimethylsiloxane (PDMS)이다. PDMS는 비극성 화합물의 추출에 적합하다. Polyacrylate (PA)는 극성 코팅제이며 페놀 추출에 적합하다. CAR(carboxen)/PDMS는 기체 및 휘발성 물질, CW (carbowax, polyethylene glycol)/DVB (divinylbenzene)는 극성물질 중에서도 특히 알코올 추출에 적절하다. 저분자

량 또는 휘발성 화합물 추출에는 일반적으로 100 μm PDMS 코팅 섬유가 사용된다.¹⁰⁰ 더 큰 분자량 또는 반 휘발성 화합물은 30 μm PDMS 혹은 7 μm PDMS 섬유로 보다 효과적으로 추출할 수 있다. 일반적인 극성 시료에서 극성 물질을 추출하기 위해서는 85 μm PA 코팅 섬유를 사용한다. 알코올이나 아민과 같은 보다 휘발성인 극성 물질은 65 μm PDMS/DVB 코팅 섬유에 효과적으로 흡착된다. 코팅된 섬유는 시료에 따라 20-150번 혹은 그 이상 사용이 가능하다.¹⁰² SPME에 사용되는 코팅 섬유는 분석물질에 대한 친화력을 가지고 있기 때문에 농축효과가 좋고 이는 우수한 감도를 만든다.¹⁰¹

Figure 6에 SPME의 두 가지 추출 유형을 나타내었다. 하나는 direct immersion SPME (DI-SPME)이고, 다른 하나는 headspace SPME (HS-SPME)이다. 두 방법의 차이점은 DI-SPME는 섬유가 액체 추출 시료에 직접 담기는 것이고, HS-SPME에서 섬유는 헤드스페이스에 노출되어 휘발성 물질을 흡착한다는 것이다.¹⁰³ DI-SPME에서 분석물질의 신속한 추출을 위해 일정 수준의 교반이 필요하다.¹⁰⁴ HS-SPME는 고체 시료에서 휘발성인 분석물질을 추출하는데 용이하며 매우 복잡한 시료로부터 분석물을 추출할 수 있다.^{91,101} DI-SPME와 비교했을 때, HS-SPME는 분석물질의 확산을 방해하는 용매가 없기 때문에 평형이 더 빠르게 이루어진다. SPME는 단순성, 저렴한 비용, 간편한 자동화 및 현장 샘플링과 같은 장점을 가진다.¹⁰¹ 무엇보다도 시료 채취, 추출, 농축 및 시료 도입을 단일 단계로 통합하여 시료 준비 시간을 단축할 수 있다.⁹⁹ 용매를 사용하지 않기 때문에 용매 효과를 배제할 수 있고, 폐기물 처리에 대한 추가적 비용을 절감할 수 있다. 하지만 SPME에서 강한 유기용매에 안정적이고 내구성 있는 섬유가 없기 때문에 HPLC 응용에는 제한적이다.¹⁰⁰

Table 6에 SPME를 적용한 고무 소재의 추출을 정리하였다.^{95,97,105,106} SPME를 사용한 대부분이 HS-SPME를 택하였다. 이는 DI-SPME의 경우 용매를 사용하기 때문에 용매의 간섭 등의 영향을 배제시킬 수 없는데 HS-SPME는 용매를 쓰지 않기 때문에 더 많이 추출에 적용된다. Feng 등은 실리콘 고무 소재 추출에 HS-SPME를 사용하였다.⁹⁷ 분석에 이용한

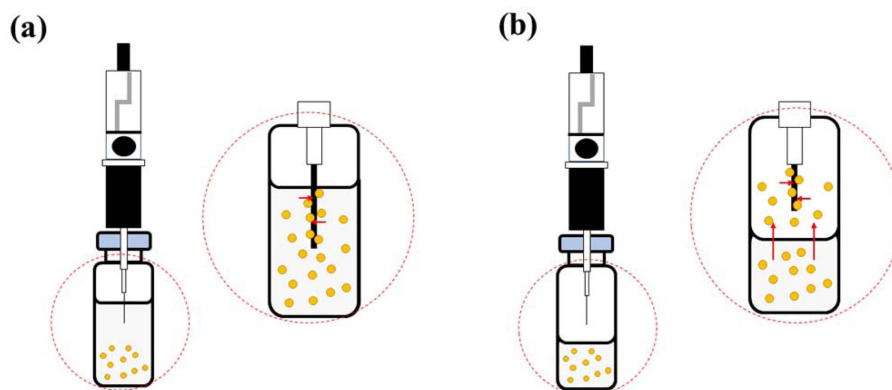


Figure 6. Process of direct immersion (a) and headspace (b) solid phase microextraction.

Table 6. Application of Head Solid Phase Microextraction (HS-SPME) for Rubber Composites.

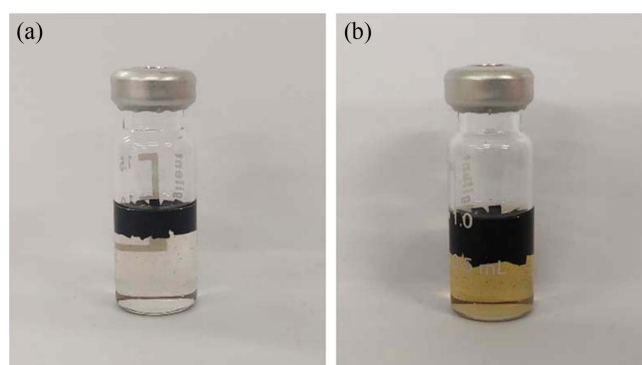
Rubber	Coating Fiber	Extracted Substances	Reference
NR	DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS, PDMS/DVB, PDMS	TMA, hexanenitrile, 3-methyl-indole, indole, nonanone, anisole, aniline, o-cymene, styrene, ethylbenzenen, m-xylene, D-limonene	95, 105
	DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS	hexanal, dodecadienone	
Silicone rubber	DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS, PDMS/DVB, PDMS	alkane(C11-C17), tridecane, hexadecane, teradecane, pentadecane, 2,6,10-trimethyldodecane, 2-methyltridecane, 2,6,10-trimethylpentadecane, siloxane, <i>N</i> , <i>N</i> -dibutylformamide, BHT	97
IR	DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS	pentanal, 1-ethyl-5-methylcyclopentane, hexanal, dimethyl phthalate	105
Polysiloxane	PDMS	hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, dodecamethylcyclohexasiloxane, tetradecamethylcycloheptasiloxane	106

*TMA: trimethylamine

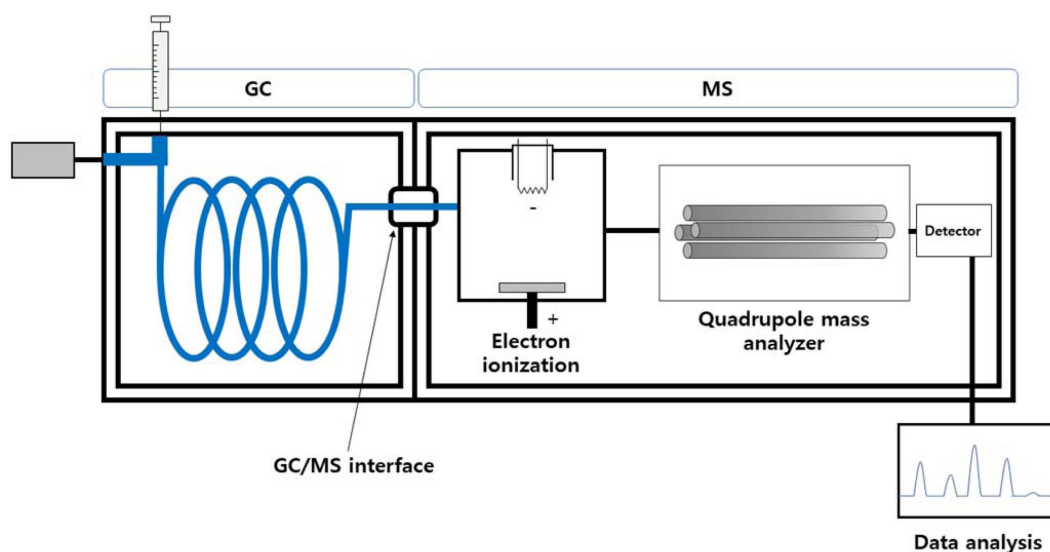
코팅된 섬유는 DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS, PDMS이다. 70°C에서 50분 동안 헤드 스페이스에 섬유를 노출시키고, GC 주입구에서 3분 동안 열탈착시켰다. 이렇게 추출된 물질을 GC/MS로 분석하였다. DVB/CAR/PDMS 섬유에서 많은 화합물이 추출되었고, PDMS섬유에서 가장 적은 화합물이 추출되었다. 섬유에 추출된 화합물을 GC/MS로 분석한 결과, tetradecane, hexadecane, tridecane 등의 알켄 화합물, methyl laurate, ethyl hexanoate 등의 에스터 화합물, nonanal, benzaldehyde, decanal 등의 알데하이드 화합물, 그리고 benzothiazole와 *N,N*-dibutylformamide 등이 검출되었다.

Example for Analysis of the Extract Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Figure 7은 GC/MS의 모식도이다. GC에서 분리된 분석물질은 고온의 interface를 지나 MS로 이동한다. MS는 크게 이온화 영역, 질량분석기(mass analyzer), 그리고 검출기로 나뉘어 있다. GC/MS에서는 분리된 시료를 이온으로 만들기 위한 이

**Figure 8.** Before (a) and after (b) extraction of organic materials from NR vulcanizate.

온화 방법으로 주로 전자 이온화(electron ionization, EI)가 사용된다. EI는 고에너지 이온화 방법으로 많은 토막 이온을 만든다. GC/MS에서는 형성된 이온을 질량-대-전하비(m/z)에 따라 분리시키는 질량분석기로 사중극자 질량분석기(quadrupole mass spectrometer)를 가장 많이 사용하고 있다. Figure 8은 용

**Figure 7.** Diagram of gas chromatography/mass spectrometry.

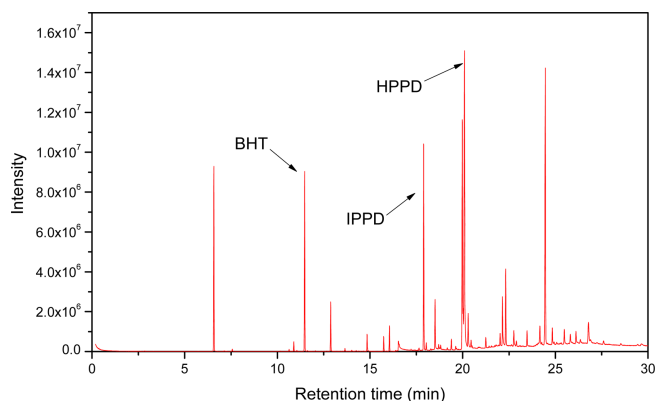


Figure 9. GC/MS TIC chromatogram of an NR vulcanizate extract.

매 추출법을 이용하여 추출한 NR 가황물의 유기물 추출 전과 후의 용액 상태를 보여준다. 추출을 위해서 고무를 1 mm 이하의 크기로 자른 후, 2 mL 바이알에 50 mg을 넣었다. 추출 용매로 1 mL의 클로로폼을 사용하였고 50°C 오븐에서 5 시간 동안 추출하였다.

추출물을 1 μ L 주입하여 GC/MS로 분석한 크로마토그램을 Figure 9에 나타냈다. GC/MS에서 얻는 크로마토그램의 피크 세기는 전체 검출된 이온에 대한 것으로 total ion current

chromatogram (TIC)라고 부른다. GC/MS를 사용하면 빠른 시간에 추출물을 각 성분으로 분리하고 각 성분의 화학 구조를 규명할 수 있다. 질량분석법은 정성 및 정량 분석에 있어 감도가 높은 분석 방법으로 라이브러리 비교 혹은 질량 스펙트럼 해석을 통해 분석물질을 규명할 수 있다는 장점이 있다. Figure 10은 17.90 분에 나타난 분석물의 질량 스펙트럼을 라이브러리에서 검색한 결과를 보여준다. MS의 데이터 프로그램은 분석한 질량 스펙트럼을 라이브러리와 비교하여 그 결과를 보여주는데, match quality 값을 확인하여야 한다. Match

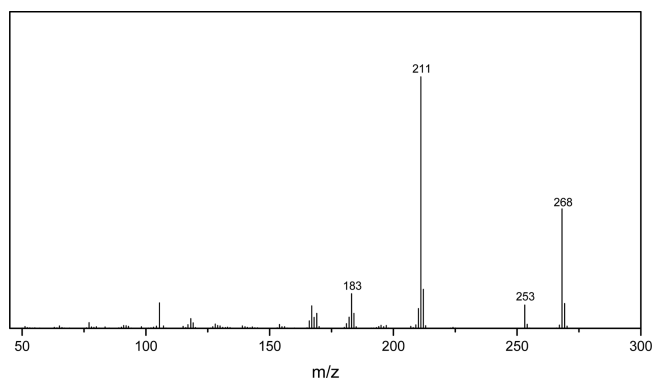


Figure 11. Mass spectrum at the peak of 19.98 min in Figure 9.

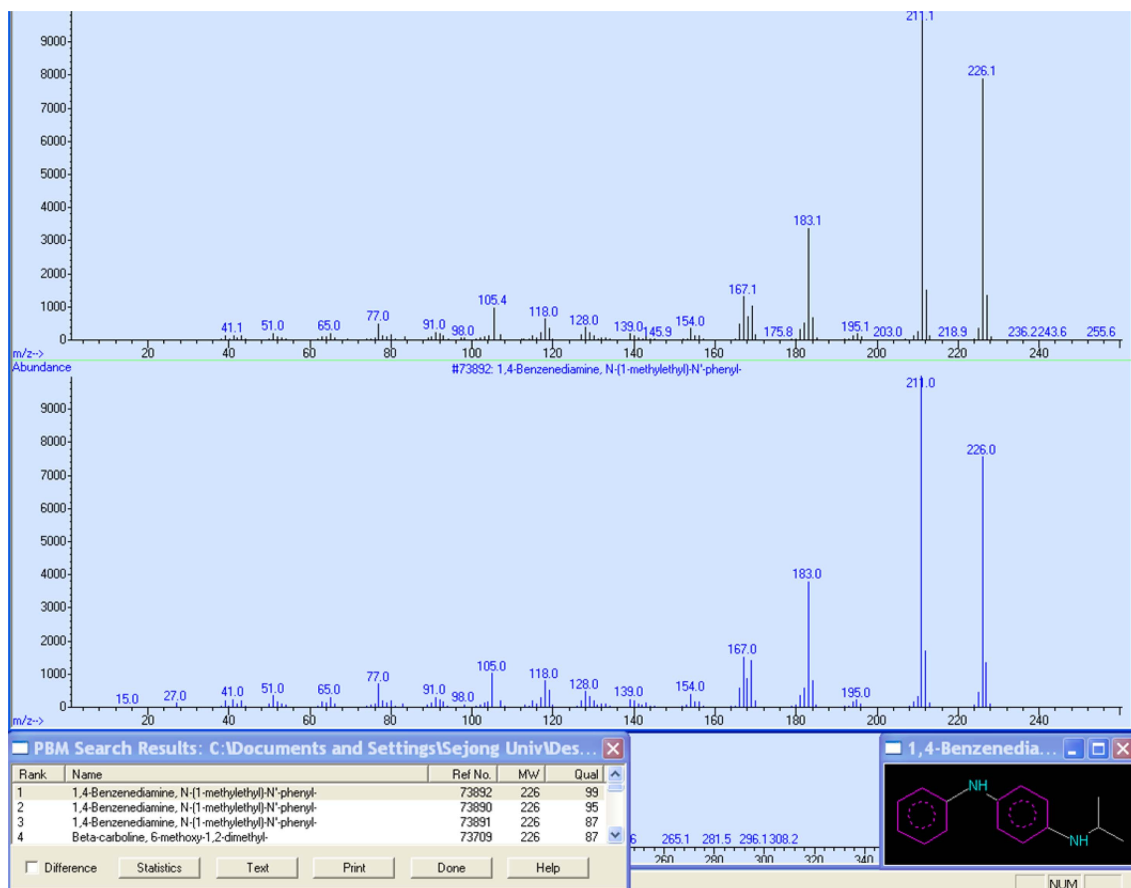


Figure 10. Result of mass library survey for the peak at 17.90 min in Figure 9. This peak is identified as IPPD.

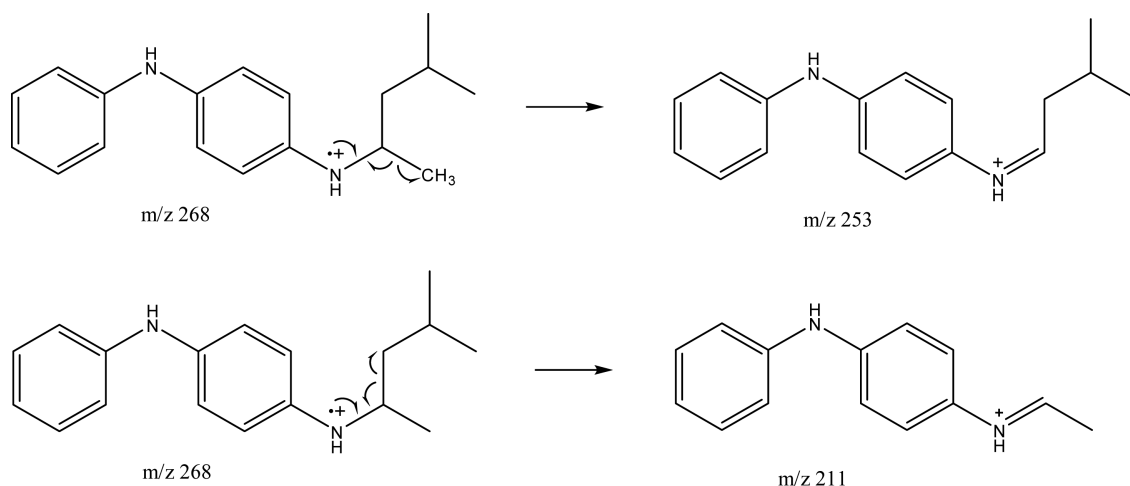


Figure 12. Fragmentation mechanism of HPPD ion.

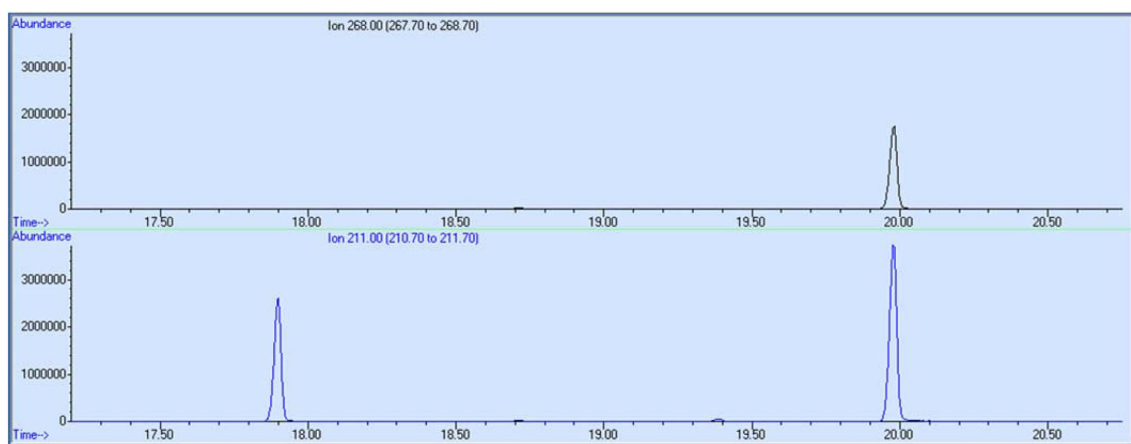


Figure 13. Extracted ion chromatogram (EIC) at m/z 268 and 211 in Figure 9.

quality란 라이브러리와 분석 결과를 대조하여 얼마나 일치하는 지에 대해 퍼센트로 나타낸 것이다. Match quality가 95% 이상인 경우에는 물질을 확실하게 특정할 수 있다. Match quality가 95-90%인 경우에는 질량 스펙트럼을 재확인하는 것이 필요하다. Match quality가 90% 이하일 경우에는 실제와 차이가 있을 수 있기 때문에 정밀한 질량 스펙트럼 해석이 필요하다. Figure 10은 match quality가 99%이다. 따라서 17.90분의 피크는 IPPD라고 할 수 있다.

라이브러리로 확인할 수 없는 경우에는 질량 스펙트럼을 직접 해석하여 미지 시료의 화학 구조를 규명할 수 있다. 질량 스펙트럼의 해석은 분자이온의 조각 패턴을 통해 할 수 있다. Figure 11은 19.98분 피크의 질량 스펙트럼인데, 라이브러리로 확인할 수 없는 경우로 가정한다. 특징적인 이온들은 m/z 268, 253, 211이다. 이 중 m/z 268은 분자이온 피크이고, m/z 253은 분자 이온과의 질량 차이가 15이므로 메틸기(CH₃)가 떨어진 것이며, m/z 211은 분자 이온과의 질량 차이가 57로 부틸기(C₄H₉)가 떨어진 것으로 해석 가능하다. Figure 12

에 HPPD의 조각 패턴 메커니즘을 나타냈는데, 이와 비교하면 19.98분 피크는 HPPD로 해석될 수 있다.

고무 제품의 추출물에는 다양한 성분이 포함된다. 추출물 중 특정 물질의 존재 여부를 확인하고 싶을 때에는 extracted ion chromatogram (EIC)을 사용하면 편리하다. EIC는 특정한 m/z 값을 갖는 분석물에 대한 크로마토그램이다. 이는 분석 시료에 특정한 물질의 존재 여부를 확인할 때 사용할 수 있다. 예를 들어, 추출물에서 HPPD의 존재를 확인하고 싶다면, HPPD의 분자이온인 m/z 268과 최대 피크인 m/z 211의 EIC를 얻는다. EIC에서는 선정된 m/z 값을 갖는 피크만이 나타난다. Figure 13은 m/z 268과 m/z 211의 EIC를 보여준다. m/z 211의 EIC에는 m/z 268과 동일한 머무름 시간과 다른 머무름 시간에 2개의 피크가 나타났다. 한 이온의 EIC에서 2개 이상의 피크가 나올 수 있기 때문에 보다 정확한 확인을 위해서는 3개 이상의 이온을 선정하는 것이 바람직하다. 동일한 머무름 시간에 나타난 2개의 EIC 피크에 대한 질량 스펙트럼은 동일하고 이를 해석하면 HPPD임을 확인할 수 있다.

References

1. R. P. Lattimer and R. E. Harris, "Analysis of components in rubber compounds using mass spectrometry", *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 548 (1989).
2. M. Pajtasova, Z. Micicova, D. Ondrusova, B. Pecusova, A. Feriancova, L. Ranik, and S. Domcekova, "Study of properties of fillers based on natural bentonite and their effect on the rubber compounds", *Procedia Eng.*, **177**, 470 (2017).
3. M. M. Kamal, J. Clarke, and M. A. Ahmad, "Comparison of properties of natural rubber compounds with various fillers", *J. Rubb. Res.*, **12**, 27 (2009).
4. J. Kruzalak, R. Sykora, and I. Hudec, "Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems", *Rubber Chem. Technol.*, **90**, 60 (2017).
5. L. Fishbein, "Chemicals used in the rubber industry", *Sci. Total Environ.*, **101**, 33 (1991).
6. V. Mohan, "Studies on new processing aids and other compounding ingredients in special purpose rubbers", Ph. D. Thesis, Cochin University of Science & Technology, 2001.
7. F. Ignatz-Hoover, B. H. To, R. N. Datta, A. J. D. Hoog, N. M. Huntink, and A. G. Talma, "Chemical additives migration in rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 747 (2003).
8. J. J. Leyden, "Analysis of steelcord-rubber interface by SEM/EDX; controlled experiments", Akron Rubber Development Laboratory, Inc., 2000.
9. F. Motiee, S. Taghvaei-Ganjali, and M. Malekzadeh, "Investigation of correlation between rheological properties of rubber compounds based on natural rubber/styrene-butadiene rubber with their thermal behaviors", *Int. J. Ind. Chem.*, **4**, 1 (2013).
10. S. Ezzoddin, A. Abbasian, M. Aman-Alikhani, and S. T. Ganjali, "The influence of non-carcinogenic petroleum-based process oils on tire compounds' performance", *Iran. Polym. J.*, **22**, 697 (2013).
11. X. S. Yang, W. O. patent 2011078859A1 (2009).
12. J-H. Wu, C-H. Li, H-T. Chiu, Z-J. Shong, and P-A. Tsai, "Reinforcement of dynamically vulcanized EPDM/PP elastomers using organoclay fillers: dynamic properties of rubber vibration isolators and antivibration performance", *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **22**, 503 (2009).
13. I. Kurimoto, T. Yamaguchi, N. Inui, H. Nagasaki, and S. Yachigo, E. P. patent 0332052A2 (1989).
14. Cancarb Technical Bulletin, "Natural rubber and chloroprene wiper blades".
15. A. N. Theodore, M. A. Samus, and P. C. Killgoar, "Environmentally durable elastomer materials for windshield wiper blades", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2759 (1992).
16. K. A. Ames, "Elastomers for shoe application", *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 413 (2004).
17. M. Maiti, R. V. Jasra, S. K. Kusum, and T. K. Chaki, "Micro-cellular foam from ethylene vinyl acetate/polybutadiene rubber (EVA/BR) based thermoplastic elastomers for footwear applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 10607 (2012).
18. O. H. Nautiyal, "Fragrant rubber sole with new formulation employing EVA crump", *American Journal of Polymer Science*, **2**, 14 (2012).
19. V. S. Javier, "High abrasion oil resistant rubber compound for direct molded sole combat footwear", *Defense Technical Information Center*, ADA042426, 1976.
20. M. Brown, "Compounding of ethylene-propylene polymers for electrical applications", *IEEE ELECTR INSUL M.*, **10**, 16 (1994).
21. R. A. Bernstorff and D. Ryan, "Silicon compounds for high-voltage insulators: compounding silicon rubber", Hubbell Power Systems. Inc., 2007.
22. P. Kusch, "Identification of organic additives in nitrile rubber materials by pyrolysis-GC-MS", *LC GC N Am.*, **31**, 248 (2013).
23. K. D. Bartle and P. Myers, "History of gas chromatography", *Trends Anal. Chem.*, **21**, 547 (2002).
24. J. J. Jimenez, J. L. Bernal, M. J. del Nozal, M. T. Martin, and A. L. Mayorga, "Solid-phase microextraction applied to the analysis of pesticide residues in honey using gas chromatography with electron-capture detection", *J. Chromatogr. A*, **829**, 269 (1998).
25. A. A. Boyd-Boland, S. Magdic, and J. B. Pawliszyn, "Simultaneous determination of 60 pesticides in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Analyst*, **121**, 929 (1996).
26. M. Vitali, M. Guidotti, R. Giovino, and O. Cedrone, "Determination of pesticide residues in wine by SPME and GC/MS for consumer risk assessment", *Food Addit. Contam.*, **15**, 280 (1998).
27. A. L. Simplicio and L. V. Boas, "Validation of a solid-phase microextraction method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and fruit juice", *J. Chromatogr. A*, **833**, 35 (1999).
28. L. Urruty, M. Montury, M. Braci, J. Fournier, and J. M. Dournel, "Comparison of two recent solventless methods for the determination of procymidone residues in wines: SPME/GC/MS and ELISA tests", *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1519 (1997).
29. R. Hu, B. Hennion, L. Urruty, and M. Montury, "Solid phase microextraction of pesticide residues from strawberries", *Food Addit. Contam.*, **16**, 111 (1999).
30. M. D. Carlo, A. Pepe, G. Sacchetti, D. Compagnone, D. Mastrocola, and A. Cichelli, "Determination of phthalate

- esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Food Chem.*, **111**, 771 (2008).
31. Z. Guo, S. Wang, D. Wei, M. Wang, H. Zhang, P. Gai, and J. Duan, "Development and application of a method for analysis of phthalates in ham sausages by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Meat Sci.*, **84**, 484 (2010).
32. M. V. Russo, I. Notardonato, G. Cinelli, and P. Avino, "Evaluation of an analytical method for determining phthalate esters in wine samples by solid-phase extraction and gas chromatography coupled with ion-trap mass spectrometer detector", *Anal. Bioanal. Chem.*, **402**, 1373 (2012).
33. M. V. Russo, I. Notardonato, P. Avino, and G. Cinelli, "Determination of phthalate esters at trace levels in light alcoholic drinks and soft drinks by XAD-2 adsorbent and gas chromatography coupled with ion trap-mass spectrometry detection", *Anal. Methods.*, **6**, 7030 (2014).
34. P-G. Wu, X-D. Pan, B-J. Ma, L-Y. Wang, and J. Zhang, "Determination of phthalate esters in non-alcoholic beverages by GC-MS and optimization of the extraction conditions", *Eur. Food Res. Technol.*, **238**, 607 (2014).
35. Y-L. Feng, J. Zhu, and R. Sensenstein, "Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk", *Anal. Chim. Acta*, **538**, 41 (2005).
36. K. Holadova, G. Prokupkova, J. Hajslova, and J. Poustka, "Headspace solid-phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oil employing solvent based matrix modification", *Anal. Chim. Acta*, **582**, 24 (2007).
37. J. J. Rios, A. Morales, and G. Marquez-Ruiz, "Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry", *Talanta*, **80**, 2076 (2010).
38. S. Zhao, M. Wu, F. Zhao, and B. Zeng, "Electrochemical preparation of polyaniline-polypyrrole solid-phase microextraction coating and its application in the GC determination of several esters", *Talanta*, **117**, 146 (2013).
39. J. S. Ahn, L. Castle, D. B. Clarke, A. S. Lloyd, M. R. Philo, and D. R. Speck, "Verification of the findings of acrylamide in heated foods", *Food Addit. Contam.*, **19**, 1116 (2002).
40. Y. Zhang, Y. Ren, H. Zhao, and Y. Zhang, "Determination of acrylamide in Chinese traditional carbohydrate-rich foods using gas chromatography with micro-electron capture detector and isotope dilution liquid chromatography combined with electrospray ionization tandem mass spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **584**, 322 (2007).
41. Y. Zhang, Y. Dong, Y. Ren, and Y. Zhang, "Rapid determination of acrylamide contaminant in conventional fried foods by gas chromatography with electron capture detector", *J. Chromatogr. A*, **1116**, 209 (2006).
42. J. O. Fernandes and C. Soares, "Application of matrix solid-phase dispersion in the determination of acrylamide in potato chips", *J. Chromatogr. A*, **1175**, 1 (2007).
43. L. Ceccon, "Quantitative determination of free volatile fatty acids from dairy products on a Nukol capillary column", *J. Chromatogr.*, **519**, 369 (1990).
44. M. C. Martin-Hernandez, L. Alonso, M. Juarez, and J. Fontecha, "Gas chromatographic method for determining free fatty acids in cheese", *Chromatographia*, **25**, 87 (1988).
45. C. de Jong and H. T. Badings, "Determination of free fatty acids in milk and cheese procedures for extraction, clean up, and capillary gas chromatographic analysis", *J. High Resolut. Chromatogr.*, **13**, 94 (1990).
46. I. Wretensjo, L. Svensson, and W. W. Christie, "Gas chromatographic-mass spectrometric identification of the fatty acids in borage oil using the picolinyl ester derivatives", *J. Chromatogr. A*, **521**, 89 (1990).
47. S. W. Park and K. C. Rhee, "A capillary GC determination of cyclopropanoid fatty acids in cottonseed oils", *J. Food Sci.*, **53**, 1497 (1988).
48. M. M. Mossoba, R. E. McDonald, J. Y. T. Chen, D. J. Armstrong, and S. W. Page, "Identification of quantitation of *trans*-9, *trans*-12-octadecadienoic acid methyl ester and related compounds in hydrogenated soybean oil and margarines by capillary gas chromatography/matrix isolation-fourier transform infrared spectroscopy", *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 86 (1990).
49. T. K. Choudhury, K. O. Gerhardt, and T. P. Mawhinney, "Solid-phase microextraction of nitrogen-and phosphorus-containing pesticides from water and gas chromatographic analysis", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3259 (1996).
50. J. Beltran, F. J. Lopez, O. Cepria, and F. Hernandez, "Solid-phase microextraction for quantitative analysis of organophosphorus pesticides in environmental water samples", *J. Chromatogr. A*, **808**, 257 (1998).
51. R. Eisert and K. Levsen, "Determination of organophosphorus, triazine and 2,6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **351**, 555 (1995).
52. S. Magdic, A. Boyd-boland, K. Jinno, and J. B. Pawliszyn, "Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction", *J. Chromatogr. A*, **736**, 219 (1996).
53. R. Eisert and K. Levsen, "Determination of pesticides in aqueous samples by solid-phase microextraction in-line cou-

- pled to gas chromatography-mass spectrometry", *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6**, 1119 (1995).
54. M. T. Sng, F. K. Lee, and H. A. Lakso, "Solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from water", *J. Chromatogr. A*, **759**, 225 (1997).
55. V. Lopez-Avila, R. Young, and W. F. Beckert, "On-line determination of organophosphorus pesticides in water by solid-phase microextraction and gas chromatography with thermionic-selective detection", *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 487 (1997).
56. G. P. Jackson and A. R. J. Andrews, "New fast screening method for organochlorine pesticides in water by using solid-phase microextraction with fast gas chromatography and a pulsed-discharge electron capture detector", *Analyst*, **123**, 1085 (1998).
57. S. Magdic and J. B. Pawliszyn, "Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction", *J. Chromatogr. A*, **723**, 111 (1996).
58. P. Popp, K. Kalbitz, and G. Oppermann, "Application of solid-phase microextraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection for the determination of hexachlorocyclohexanes in soil solutions", *J. Chromatogr. A*, **687**, 133 (1994).
59. C. Aguilar, S. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull, and R. M. Marce, "Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples", *J. Chromatogr. A*, **795**, 105 (1998).
60. B. D. Page and G. Lacroix, "Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of semi-volatile organochlorine contaminants in aqueous matrices", *J. Chromatogr. A*, **757**, 173 (1997).
61. C. Lesueur, M. Gartner, A. Metler, and M. Fuerhacker, "Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry", *Talanta*, **75**, 284 (2008).
62. R. Eisert and K. Levsen, "Development of a prototype system for quasi-continuous analysis of organic contaminants in surface or sewage water based on in-line coupling of solid-phase microextraction to gas chromatography", *J. Chromatogr. A*, **737**, 59 (1996).
63. A. A. Boyd-Boland and J. B. Pawliszyn, "Solid-phase microextraction of nitrogen-containing herbicides", *J. Chromatogr. A*, **704**, 163 (1995).
64. I. J. Barnabas, J. R. Dean, I. A. Fowles, and S. P. Owen, "Automated determination of s-triazine herbicides using solid-phase microextraction", *J. Chromatogr. A*, **705**, 305 (1995).
65. F. Guan, K. Watanabe, A. Ishii, H. Seno, T. Kumazawa, H. Hattori, and O. Suzuki, "Headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of dinitroaniline herbicides in human blood, urine and environmental water", *J. Chromatogr. B*, **714**, 205 (1998).
66. R. W. Current and A. J. Borgerding, "Rapid-extraction high-speed GC analysis of volatile organic compounds in aqueous samples", *Anal. Chem.*, **71**, 3513 (1999).
67. E. Manoli and C. Samara, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis", *Trends Anal. Chem.*, **18**, 417 (1999).
68. J. W. M. Wegener, W. P. Cofino, E. A. Maier, and G. N. Kramer, "The preparation, testing and certification of two freshwater sediment reference materials for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls: BCR CRM 535 and CRM 536", *Trends Anal. Chem.*, **18**, 14 (1999).
69. K. Riahi and N. Sellier, "Separation of isomeric polycyclic aromatic hydrocarbons by GC-MS: differentiation between isomers by positive chemical ionization with ammonia and dimethyl ether as reagent gases", *Chromatographia*, **47**, 309 (1998).
70. A. Ozaki and T. Baba, "Alkylphenol and bisphenol A levels in rubber products", *Food Addit Contam.*, **20**, 92 (2003).
71. R. W. Wise and A. B. Sullivan, "Determination of amine type antidegradants by high-temperature gas chromatography", *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 684 (1962).
72. R. P. Lattimer, E. R. Hooser, H. E. Diem, R. W. Layer, and C. K. Rhee, "Mechanisms of ozonation of N,N'-di-(1-methylheptyl)-p-phenylenediamine", *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 1170 (1980).
73. N. Delaunay-Bertoncini, F. W. M. van der Wielen, P. de Voogt, B. Erlandsson, and P. J. Schoenmakers, "Analysis of low-molar-mass materials in commercial rubber samples by soxhlet and headspace extractions followed by GC-MS analysis", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **35**, 1059 (2004).
74. M. Myhre and D. A. MacKillop, "Rubber recycling", *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 429 (2002).
75. R. P. Lattimer and R. E. Harris, "Identification of organic components in uncured rubber compounds using mass spectrometry", *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 639 (1988).
76. H. L. Spell and R. D. Eddy, "Determination of additives in polyethylene by absorption spectroscopy", *Anal. Chem.*, **32**, 1811 (1960).
77. B. B. Knudsen, C. Hametner, O. Seycek, A. Heese, H.-U. Koch, and K.-P. Peters, "Allergologically relevant rubber accelerators in single-use medical gloves", *Contact Derm.*, **43**, 9 (2000).
78. J. E. Davey and M. J. R. Loadman, "Determination of resid-

- ual extractable hydroxylamine in raw and vulcanised rubbers", *J. Nat. Rubb. Res.*, **3**, 1 (1988).
79. E. R. J. Wils, A. G. Hulst, and A. L. de Jong, "Determination of mustard gas and related vesicants in rubber and paint by gas chromatography-mass spectrometry", *J. Chromatogr.*, **625**, 382 (1992).
80. M. Mutsuga, C. Wakui, Y. Kawamura, and T. Maitani, "Isolation and identification of some unknown substances in disposable nitrile-butadiene rubber gloves used for food handling", *Food Addit. Contam.*, **19**, 1097 (2002).
81. M-S. Kim, K-S. Sohn, J-H. Lee, I-S. Kim, and S-S. Choi, "A new method to identify PCA oil type through solvent extraction and separation skills in a SBR vulcanizate", *Elastomers Compos.*, **47**, 36 (2012).
82. M. Hakkarainen and S. Karlsson, "Gas chromatography in analysis of polymers and rubbers", encyclopedia of analytical chemistry, 2006.
83. C. H. Scuracchio, D. A. Waki, and M. L. C. P. da Silva, "Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **87**, 893 (2007).
84. T. Ozdemir, I. K. Akbay, H. Uzun, and I. A. Reyhancan, "Neutron shielding of EPDM rubber with boric acid: mechanical, thermal properties and neutron absorption tests", *Prog. Nucl. Energy*, **89**, 102 (2016).
85. R. P. Lattimer, R. E. Harris, and C. K. Rhee, "Identification of organic additives in rubber vulcanizates using mass spectrometry", *Anal. Chem.*, **58**, 3188 (1986).
86. J. W. H. Zijp, "Application of paper chromatography to the identification of accelerators and antioxidants", *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 705 (1957).
87. C. B. Airaud, A. Gayte-Sorbier, R. Creusevau, and R. Dumont, "Identification of phenolic antioxidants in elastomers for pharmaceutical and medical use", *Pharm. Res.*, **4**, 237 (1987).
88. Restek, "A technical guide for static headspace analysis using GC", Lit. Cat. # 59895B, Restek Technical Guide.
89. B. Kolb and L. S. Ettre, "Static headspace-gas chromatography: theory and practice", John Wiley & Sons, 2006.
90. H. Upadhyay, A. A. Shah, A. Shah, P. Sharma, and G. Darwhekar, "A review on headspace chromatography for analysis of volatile oils", *Int. J. of Pharm. Life Sci.*, **5**, 3558 (2014).
91. J. C. J. Bart, "Direct solid sampling methods for gas chromatographic analysis of polymer/additive formulations", *Polym Test.*, **20**, 729 (2001).
92. M. J. Sithersingh and N. H. Snow, "Headspace-Gas Chromatography", *Gas Chromatography*, 221 (2012).
93. J. P. H. Linssen, L. Rijnen, A. Legger-Huijsman, and J. P. Roozen, "Combined GC and sniffing port analysis of volatile compounds in rubber rings mounted on beer bottles", *Food Addit. Contam.*, **15**, 79 (1998).
94. S-S. Choi and Y-K. Kim, "Analysis of residual monomers in poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)", *Macromol. Res.*, **20**, 585 (2012).
95. N. H. Kamarulzaman, N. Le-Minh, and R. M. Stuetz, "Identification of VOCs from natural rubber by different headspace techniques coupled using GC-MS", *Talanta*, **191**, 535 (2019).
96. W. T. Trowell and J. N. Bernard, "The determination of t-butyl alcohol in peroxide-cured EPDM rubber using multiple headspace extraction capillary gas chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 245 (1990).
97. D. Feng, H. Yang, D. Qi, and Z. Li, "Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicon rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS", *Polym Test.*, **56**, 91 (2016).
98. R. Eisert and K. Levsen, "Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water", *J. Chromatogr. A*, **733**, 143 (1996).
99. M. A. Mottaleb, M. J. Meziari, and M. R. Islam, "Solid-phase microextraction (SPME) and its application to natural products", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 105 (2014).
100. J. S. Aulakh, A. K. Malik, V. Kaur, and P. Schmitt-Kopplin, "A review on solid phase micro extraction-high performance liquid chromatography (SPME-HPLC) analysis of pesticides", *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **35**, 71 (2005).
101. Z. Zhang, M. J. Yang, and J. Pawliszyn, "Solid-phase microextraction", *Anal. Chem.*, **66**, 884A (1994).
102. G. Vas and K. Vekey, "Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis", *J. Mass Spectrom.*, **39**, 233 (2004).
103. H. Al-Khshemawee, X. Du, M. Agarwal, J. O. Yang, and Y. L. Ren, "Application of direct immersion solid-phase microextraction (DI-SPME) for understanding biological changes of Mediterranean fruit fly(*ceratitis capitata*) during mating procedures", *Molecules*, **23**, 2951 (2018).
104. H. Lord and J. Pawliszyn, "Evolution of solid-phase microextraction technology", *J. Chromatogr. A*, **885**, 153 (2000).
105. K. Curran, M. Underhill, L. T. Gibson, and M. Strlic, "The development of a SPME-GC/MS method for the analysis of VOC emissions from historic plastic and rubber materials", *Microchem J.*, **124**, 909 (2016).
106. A. D. Hall and M. Patel, "Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS", *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2532 (2006).