

탄소복합필터의 triacetin 함량 분석

김수호^{*} · 고동균 · 김정열 · 이동욱 · 신창호 · 김종열
KT&G 중앙연구원
(2005년 6월 2일 접수)

Determination of Triacetin Contents in the Activated Carbon Filter

Soo-Ho Kim,^{*} Dongkyun Ko, Chung Ryul Kim, Dong-Wook Lee, Chang-Ho Shin and Jong-Yeol Kim
KT&G Central Research Institute
(Received June 2, 2005)

ABSTRACT : Glycerol triacetate(triacetin) is the currently used common plasticizer in the making filters from cellulose acetate tow. For the mono acetate filter, the determination of triacetin contents is already established by CORESTA recommended method (No. 59). But unfortunately, the analytical method of triacetin in the activated carbon filter have not reported so far. In this study, it was established the analytical method of carbon filter's triacetin contents at various extraction conditions, bath ratio and internal standard materials. The confidential level appeared above 95 % when the extraction time, ISTD material and bath ratio was 3 hours, tripropionin and below 500 mg activated carbon / 50 ml ethanol, respectively. Also, in the distribution of triacetin with filter materials in activated carbon filters, the triacetin amount was the most contained in activated carbon. Therefore, this method can be applied to the determination of triacetin contents in the activated carbon filter.

Key words : activated carbon filter, plasticizer, triacetin, ISTD, bath ratio

필터 제조시 첨가되는 가소제는 셀룰로오스 아세테이트 섬유를 유연하게 하고 섬유와 섬유 사이의 접합점을 결합시켜 섬유 묶음을 형성함으로써 필터 로드의 경도를 증가시켜 주며 권상 공정을 용이하게 해주는 등의 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Celanese, 1978, Kim 등, 1997). 일반적으로 가장 많이 사용되는 가소제는 triacetin (Mathis, 1984; Kiefer and Mumpower, 1980)으로 담배연기성분 중 phenol류의 선택적인 제거능을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며(Kim 등,

1997) 첨가량은 제조사 별로 차이가 있으나 5 ~ 10 wt/wt % 정도를 첨가하고 있다.

현재까지 가소제 분석 방법은 CORESTA에서 추천하는 방법(CORESTA, 2004, No. 59)으로 분석을 수행하고 있는 실정으로 일반 필터의 경우에는 정확한 분석을 할 수 있지만 활성탄(AC : activated carbon)을 함유한 탄소복합필터의 경우에는 내부표준물질(internal standard, ISTD)로 사용되는 anethol과 가소제인 triacetin이 활성탄에 흡착되어 정확한 분석이 이루어 지지 않았다

^{*}연락처 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, KT&G 중앙연구원

^{*}Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

(Kim 등, 1998). 따라서 본 연구에서는 추출시간, ISTD 및 triacetin의 회수율 그리고 bath ratio(AC weight/solvent volume)의 변화를 통하여 탄소복합필터에서의 보다 정확한 가스제의 분석방법을 정립하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

실험에 사용한 활성탄은 탄소복합필터에 사용되는 세정활성탄으로서 담배 필터용으로 제조된 입도 30×80 mesh, 비표면적이 $1100 \text{ m}^2/\text{g}(\text{N}_2, \text{BET법})$ 그리고 평균 세공 크기가 16.9 \AA 인 야자각 활성탄을 사용하였으며, ISTD 물질로서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 일반필터 분석 시 사용하는 anethol(aldrich, 99.0 %) 대신에 triacetin과 유사한 분자구조와 같은 관능기를 가지며 분자크기 또한 유사한 tripropionin(Acros, 97.0 %)을 선정하여 anethol과 비교 실험을 하였다. 추출용매로는 ethanol(Merck, 99.9 %)를 사용하였다.

기기 및 분석

탄소복합필터로부터 triacetin의 추출 방법은 flask shaking 방법(CORESTA, 2004, No. 59)에 의하여 shaker를 이용하여 RPM 200으로 고정하여 추출하였다. 추출된 triacetin 및 ISTD의 분석

은 CORESTA의 분석 방법에 의하여 GC를 사용하여 분석하였으며, 이때 사용한 칼럼은 HP-5 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm ID} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$)이며, 주입시료 부피는 $1 \text{ }\mu\text{l}$, split ratio는 50:1로 하였다.

결과 및 고찰

ISTD에 따른 triacetin 분석 값 비교

Triacetin 분석 시 사용하는 ISTD에 따른 triacetin의 분석 값을 비교하기 위해서 활성탄이 첨가되지 않은 일반 필터를 사용하여 활성탄을 첨가하지 않은 경우와, 첨가한 경우에 대하여 triacetin의 분석 값을 비교하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이때 추출용매는 50 ml , 추출시간은 3 시간, 필터는 1 rod를 사용하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 일반 필터만을 분석하였을 경우 ISTD 변화에 따른 triacetin 분석 값의 차이는 없는 것으로 나타났다. 하지만 같은 일반 필터에 활성탄이 250, 500 mg 첨가된 경우 tripropionin을 사용하여 분석한 값은 활성탄이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 약 $0.5 \sim 0.7 \text{ mg}$ 의 차이밖에 나타나지 않았지만 anethol을 사용한 경우는 $1.5 \sim 2.3$ 배까지 차이가 나는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 ISTD로 사용된 tripropionin은 triacetin과 거의 같은 비율로 활성탄에 흡착되지만, anethol은 triacetin보다 훨씬 더 많이 활성

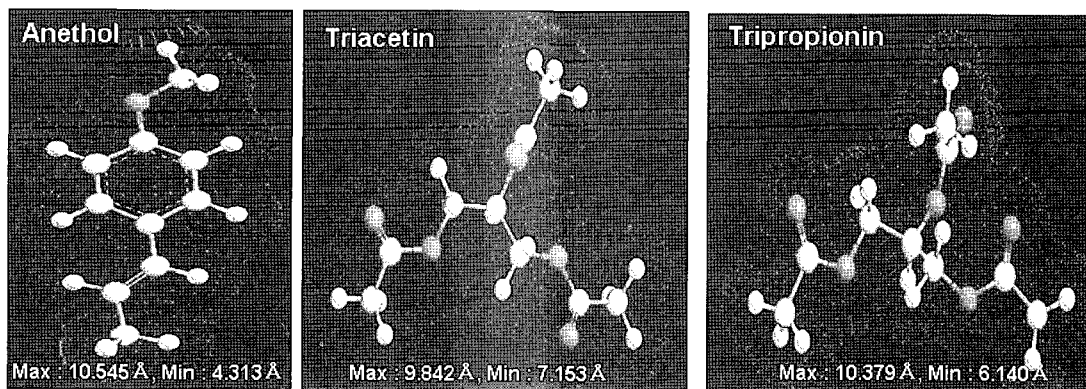


Fig. 1. The optimized structures of anethol, triacetin and tripropionin by Gaussian 03(DFT, B3LYP/PVDZ).

Table 1. Comparison of the TA contents with ISTDs

Sample condition	ISTD	Weight of triacetin (mg/rod), n = 10
Plain filter		
Triacetin : about 45 mg/rod	Anethol	45.57
AC : 0 mg	Tripropionin	45.54
A sample		
Triacetin : about 45 mg/rod	Anethol	67.35
AC : 250 mg	Tripropionin	46.04
B sample		
Triacetin : about 45 mg/rod	Anethol	105.33
AC : 500 mg	Tripropionin	46.27

탄에 흡착되기 때문인 것으로 사료된다.

추출시간에 따른 영향

적정 추출시간을 결정하기 위하여 활성탄 함량이 500 mg이며 triacetin의 함량이 약 40 mg인 탄소복합필터를 사용하여 추출시간을 0.5 ~ 4 시간까지 변화 시키면서 triacetin의 분석 값 변화를

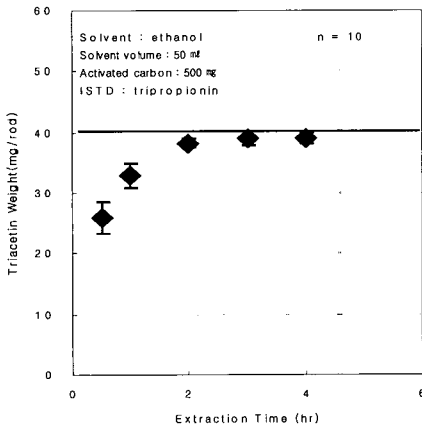


Fig. 2. Triacetin weight depends on extraction time in activated carbon filter.

관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 추출시간에 따른 triacetin의 분석 값은 추출시간 증가에 따라 증가하다가 3시간 이후부터는 분석 값이 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 따라서 탄소복합필터의 경우 bath ratio가 500 mg AC / 50 ml solvent 이하의 경우 최소한 3 시간 이상 추출을 해야 안정된 분석결과를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 이후의 실험에서는 추출시간을 3 시간으로 고정하여 실험을 수행하였다.

시료조건에 따른 triacetin 분석

탄소복합필터의 경우 활성탄 및 triacetin의 함량을 정확하게 알 수 있는 대조구 필터를 만들 수 없기 때문에 직접 탄소복합필터를 사용하여 실험하기가 곤란 하였다. 따라서 탄소복합필터 대신 활성탄 또는 triacetin이 첨가되지 않은 필터를 이용하기 위하여 Table 2와 같이 시료 조건을 달리하여 triacetin의 분석 값을 비교하였다. Fig. 3에서 보듯이 2, 3 번의 시료 조건에서의 분석 값이 활성탄이 첨가되지 않은 경우에 비하여 약 2.2% 높게 나타났지만 분석 값에 차이는 없는 것으로 나타났다. 따라서 이후의 실험에서는 2번째의 시료조건 즉, 탄소복합필터를 사용하지 않고 추출용매에 직접 triacetin 및 활성탄을 첨가하여 추출하는 방법으로 실험을 수행하였다.

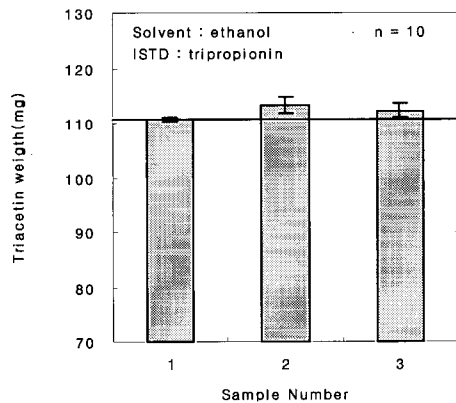


Fig. 3. Triacetin weight with sample condition for determination of experimental method.

Table 2. Sample condition for determination of experimental method

Sample No.	Sample condition	Experiment condition
1	Triacetin : 110 mg	Solvent : Ethanol Solvent vol. : 50 ml ISTD : Tripropionin Shaking time : 3 hr RPM : 200
2	Triacetin : 110 mg AC Filter : "without" AC : 400 mg	
3	Triacetin : 110 mg AC Filter : 2 rod with 200 mg/rod AC	

Bath ratio 변화에 따른 ISTD 및 triacetin의 회수율

ISTD로 사용된 anethol 및 tripropionin과 triacetin이 활성탄에 얼마나 흡착되는가를 알아보기 위하여 활성탄의 첨가량에 따른 ISTD 및 triacetin의 회수율을 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이 일반필터의 분석 시 ISTD로 사용되는 anethol의 회수율은 활성탄의 첨가량이 증가함에 따라 급격히 감소하여 2000 mg의 활성탄이 첨가되었을 때 약 3.9%만이 회수되는 것으로 나타났다. 따라서 탄소복합필터의 triacetin 분석의 경우 ISTD로서 anethol을 사용한다면 anethol의 흡착으로 인하여 triacetin의 분석 값이 상당히 높아질 것으로 예측된다. 반면에 tripropionin의 경우 활성탄의 첨가량에 따른 회수율이 anethol 보다는 상당히 높으며 bath ratio 500 mg AC / 50 ml solvent 이하에서 약 95% 이상의 높은 회수율을

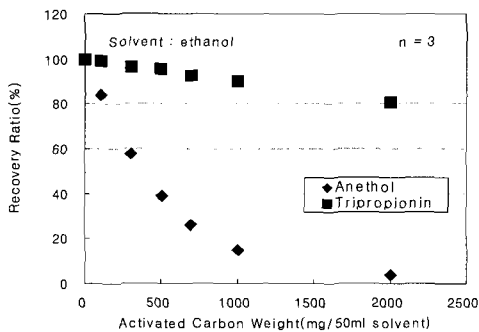


Fig. 4. Recovery ratio of ISTDs with activated carbon contents.

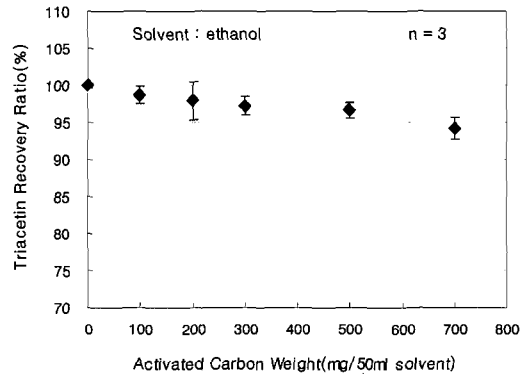


Fig. 5. Recovery ratio of triacetin with activated carbon contents.

나타내어 탄소복합필터의 triacetin 분석을 위한 ISTD로서 anethol 보다 적절할 것으로 사료된다.

Fig. 5에는 활성탄 첨가량에 따른 triacetin의 회수율을 나타내었다. Fig. 5에서 보는바와 같이 triacetin의 회수율은 첨가된 활성탄의 양이 증가함에 따라 감소하지만 bath ratio 500 mg AC / 50 ml solvent 이하에서 약 96% 이상의 높은 회수율을 나타내어 tripropionin의 결과와 유사한 값을 나타내는 것으로 나타났다. 따라서 탄소복합필터의 triacetin 분석 시 ISTD로서 tripropionin을 사용하여 분석 한다면 보다 정확한 분석 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Bath ratio 변화에 따른 triacetin의 분석

ISTD와 triacetin의 회수율 결과에서 볼 수 있듯이 bath ratio, 즉 활성탄의 함량에 따른 회수율

이 다르기 때문에 탄소복합필터의 triacetin 분석 시 추출에 사용되는 적절한 필터의 양과 용매의 부피가 결정되어야 한다. 따라서 bath ratio 변화에 따른 triacetin의 분석결과 및 ISTD와 triacetin의 회수율을 분석 하였으며, 그 결과를 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 활성탄 첨가량 500 mg 이하에서는 triacetin의 분석 값이 큰 변화 없이 안정된 값을 나타내고 있으며, Table 3에서도 보듯이 tripropionin과 triacetin의 회수율이 95% 이상의 높은 회수율을 나타내어 탄소 복합 필터의 triacetin 분석 시 bath ratio는 추출용매 50 ml 일 경우 탄소 복합 필터에 첨가된 활성탄 양이 500 mg을 넘어서는 안 될 것으로 사료된다. 한편

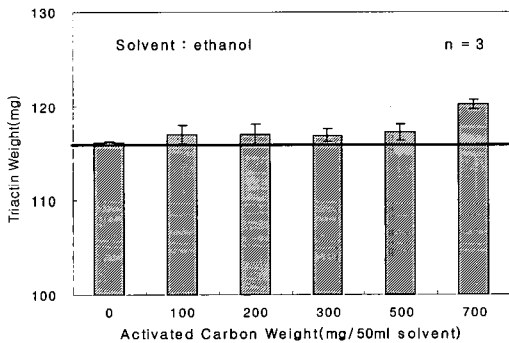


Fig. 6. Triacetin weight with activated carbon contents for determination of bath ratio.

활성탄이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 활성탄이 100 ~ 500 mg 첨가된 경우 triacetin의 분석 값이 약 0.7% 정도 높게 나타나는데 이는 triacetin의 회수율이 ISTD로 사용된 tripropionin의 회수율보다 약 1% 정도 높기 때문이다. 따라서 triacetin과 ISTD의 회수율 차이를 최소화 시킬 수 있다면 보다 정확한 분석 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

탄소복합필터의 triacetin 분석

Fig. 7에서는 활성탄 및 triacetin의 함량에 따른 triacetin의 분석 값을 조사하기 위하여 4종의 탄소복합필터를 제조하여 anethol과 tripropionin 두 종의 ISTD를 이용하여 triacetin을 분석한 결과를 나타내었다. 이때 추출용매는 200 ml, 분석에 사용한 필터는 3 rods 그리고 추출시간은 3시간으로 하였다. 탄소복합필터의 triacetin 분석 결과는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 ISTD로 anethol을 사용한 경우가 tripropionin을 사용한 경우 보다 높게 나타나는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다. 또한 두 종의 ISTD를 사용하여 분석한 값의 차이는 Table 4에서 보는 바와 같이 활성탄 함량 및 triacetin의 첨가량이 증가 할수록 커지는 것으로 나타났다. 이는 활성탄 및 triacetin 함량이 증가할수록 triacetin 및 tripropionin과 anethol의 회수율 차이가 점점 커지기 때문인 것으로 사료된다.

Table 3. Recovery ratio of tripropionin and TA with activated carbon contents

No.	Activated carbon weight (mg/50 ml sol.)	Tripropionin Recovery		Triacetin Recovery	
		Weight(mg)	R. Ratio(%)	Weight(mg)	R. Ratio(%)
1	0	168.14	100.00	116.14	100.00
2	100	164.98	98.12	114.61	98.68
3	200	163.08	96.99	113.78	97.97
4	300	161.36	95.96	112.96	97.26
5	500	159.91	95.11	112.07	96.49
6	700	156.43	93.03	110.31	94.98

탄소복합필터의 triacetin 함량 분석

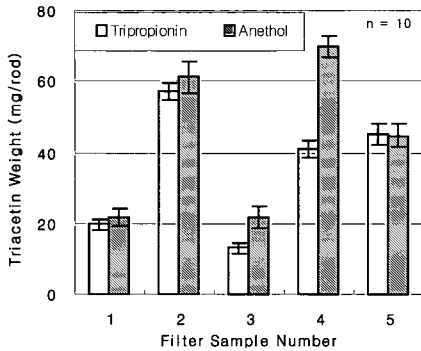


Fig. 7. Triacetin weight with activated carbon and triacetin contents.

1 : AC-87.7 mg, triacetin-low, 2 : AC-89.4 mg, triacetin-high, 3 : AC-518.4 mg, triacetin-low, AC-505.6 mg, triacetin-high, 5 : AC-0 mg, triacetin-45 mg.

마지막으로 탄소복합필터에 첨가된 triacetin의 필터 내 분포도를 분석하기 위하여 앞에서 사용한 4 종류의 탄소복합필터를 이용하여 아세테이트 토크, 활성탄 및 필터견지를 분리하여 triacetin 함량을 분석 하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 triacetin은 활성탄에 45~92%, 토크에 6~52% 그리고 필터견지에 2~6%가 함유되어 있는 것으로 분석 되었다. 이러한 분석 결과는 탄소복합필터의 경우 첨가한 가소제의 대부분이 활성탄에 분포하는 것을 의미하며, 이전의 연구결과와도

잘 일치한다(Kim 등, 1998). 또한 본 연구에서 실험한 방법 즉, 탄소복합필터를 사용하지 않고 추출 용매에 직접 활성탄을 첨가하여 실험한 방법이 적절한 방법임을 간접적으로 증명해주는 결과이다.

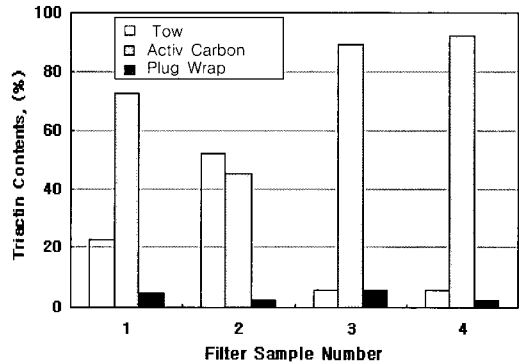


Fig. 8. Distribution of Triacetin with filter materials in activated carbon filters.

1 : AC-87.71 mg, triacetin-low, 2 : AC-89.43 mg, triacetin-high, 3 : AC-518.37 mg, triacetin-low, AC-505.63 mg, triacetin-high, 5 : AC-0 mg, triacetin-45 mg.

결론

탄소복합필터에서 필터의 경도 향상 및 원형을 유지시켜 주기 위해 첨가되는 triacetin의 분석 방

Table 4. Triacetin contents in activate carbon filters with ISTDs

Sample No.	AC	Tripropionin	Anethol	Def.
	mg	% TA	% TA	%(B-A)
#1	87.7	3.18	3.48	0.30
#2	89.4	8.87	9.42	0.54
#3	518.4	1.98	3.29	1.31
#4	505.6	5.85	10.13	4.28
#5	0.0	6.95	6.87	-0.08

1 : AC-87.71 mg, triacetin-low, 2 : AC-89.43 mg, triacetin-high, 3 : AC-518.37 mg, triacetin-low, AC-505.63 mg, triacetin-high, 5 : AC-0 mg, triacetin-45 mg.

법을 결정하기 위한 연구를 수행하였다.

CORESTA No. 59의 내부 표준물질인 anethol 을 사용하여 triacetin을 분석한 결과 실제 첨가된 triacetin의 양보다 상당히 높은 값을 나타내어 탄소복합필터의 가스제 분석 시 내부표준 물질로는 부적당한 것으로 판단되었다. Triacetin의 추출시간은 500 mg AC / 50 ml 추출용매의 bath ratio에서 3시간이면 충분한 것으로 나타났다. 활성탄 함량에 따른 내부표준 물질 및 triacetin의 회수율은 500 mg AC 이하 / 50ml 추출용매의 bath ratio의 조건에서 tripropionin의 경우 100~95%, anethol은 100~39% 그리고 가스제로 사용된 triacetin의 회수율은 100~96%이었다. 따라서 탄소복합 필터의 가스제 분석을 위한 내부 표준물질로는 tripropionin이 적절하였다. 내부 표준물질로 tripropionin을 사용하여 bath ratio에 따른 triacetin을 분석한 결과 추출용매 50 ml일 경우 필터에 첨가된 활성탄의 양은 500 mg을 넘어서는 안 되는 것으로 나타났다. 또한 탄소복합 필터를 구성하고 있는 토우와 활성탄, 필터견지를 분리하여 triacetin의 분포도를 조사한 결과 45~92%가 활성탄에 분포됨을 확인할 수 있었다.

따라서 활성탄이 첨가된 탄소 복합 필터에서의 triacetin 함량분석은 활성탄 특성을 고려한 방법 즉, triactin의 추출시간은 3 시간, 내부표준 물질로는 tripropionin, 그리고 bath ratio는 활성탄 500 mg 이하 / 50 ml ethanol 조건으로 분석할 경우 신뢰성 있는 분석이 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- Celanese(1978) *Technical Reviews*
 CORESTA recommended method No. 59(2004)
 Determination of triacetin in filter rods by gas chromatographic analysis. pp 5.
 Kiefer, J. E. and Mumpower, R. C. (1980)
 Factors that affect elution of plasticizer from cigarettes filters. *Eastman Chemicals Comp.* Pub. No. FTR-65.
 Kim, C. R., Shin, C. H. and Kim, J. Y. (1998)
 The effect of triacetin on vapor phase adsorption of carbon dual filter. *J. Korean Soc. Tob. Sci.* 20(2): 205-209.
 Kim, C. R., Shin, C. H., Kim, J. Y., Kim, Y. H. and Lee, K. H. (1997) A Study on the delivery of semi-volatile components in cigarette mainstream smoke with the filters. *J. Korean Soc. Tob. Sci.* 19(2): 124-128.
 Kim, J. Y., Shin, C. H., Kim, C. R., Kim, Y. H. and Lee, K. H. (1997) Study on some physico-chemical properties of cigarette filter rodss by triacetin content. *J. Korean Soc. Tob. Sci.* 19(2): 129-135.
 Mathis, D. E (1984) Factors affecting filter firmness. *Eastman Chemicals Comp.* Pub. No. FTR-70.