

어린이 용품 함유 유기주석화합물 - 기체크로마토그래피/질량분석법(함량)

2025

(Determination of Organotin content in toys and childcare articles - Gas chromatograph/Mass spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 유기주석화합물(모노부틸틴, 다이부틸틴, 트리부틸틴, 모노페닐틴, 다이페닐틴, 트리페닐틴)의 농도를 측정하기 위한 방법으로 유기주석화합물을 소듐테트라에틸보레이트 ($\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)으로 유도체화(알킬화)한 후 헥세인으로 추출하여 기체크로마토그래프/질량분석기 (GC/MS, gas chromatograph/mass spectrometry)로 정성 및 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험 방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 표 1에 나타나 있는 유기주석화합물을 측정하는 기체크로마토그래피/질량분석법이다.

1.2.2 유기주석화합물의 방법검출한계는 0.24 mg/kg ~ 1.22 mg/kg 이하의 값을 만족해야 한다.

1.2.3 이 시험방법에 따라 시험할 경우 정량한계는 0.72 mg/kg ~ 3.65 mg/kg 이하의 값을 만족해야 한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원으로는 용매, 시약, 유리 기구

및 그 외 분석과정 중에 사용하는 모든 기구 등이다. 이들은 크로마토그램 상의 바탕 선을 상승시키는 등 시료분석 과정에 영향을 줄 수 있으며, 분석자료의 질을 저하시킬 수 있다. 따라서 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 사용한다. 각 실험실에서는 오염원으로 인한 영향 유무나 수준에 대해 바탕시료 (reagent blank)의 측정을 통한 평가가 필요하다.

1.3.2 시약이나 용매는 특급 이상의 것을 사용하고, 필요한 경우 증류나 정제 과정을 통해 불순물의 방해로 인한 문제를 최소화하도록 한다.

1.3.3 유리 기구류는 사용한 후 가능한 빨리 마지막 사용 용매로 헹구어준 후, 세제로 씻는다. 세제 용액에 유리 기구를 넣고 30분간 초음파 세척한다.

1.3.4 세제로 세척한 후 수돗물, 정제수 순으로 헹군 후 400 °C 전기로에서 15분 ~ 30분간 가열해 준다.

1.3.5 열에 안정한 물질의 경우 증류수 세척만으로 잘 제거되지 않기 때문에 아세톤, 헥세인의 용매 순으로 헹구어 사용한다.

1.3.6 가능한 유리 재질의 기구를 사용하여야 하며, 테프론 재질도 사용할 수 있으나 바탕시험으로 오염여부를 확인하여 사용해야 한다. 그 외 플라스틱 재질의 마개, 시린지 등의 사용을 피해야 한다.

1.3.7 시약이나 용매는 잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용하고, 필요한 경우 증류나 정제 과정을 통해 불순물의 방해로 인한 문제를 최소화하도록 한다.

2.0 용어의 정의

2.1 유기주석화합물

분석대상 유기주석화합물은 표 1과 같다.

2.2 유기주석화합물

분석대상 물질들은 소듐테트라에틸보레이트로 유도체화 된 후 모노부틸트리에틸틴(monobutyltriethyltin), 다이부틸다이에틸틴(dibutyldiethyltin), 트리부틸모노에틸틴(tributylmonoethyltin), 모노페닐트리에틸틴(monophenyltriethyltin), 다이페닐다이에틸틴(dipenyldiethyltin), 및 트리페닐모노에틸틴(triphenylmonoethyltin) 으로 각각 전환된다.

표1. 분석대상 물질

No	국문명	영문명	구조식	CAS No.
1	모노부틸틴트리클로라이드	MBTCl(monobutyltin trichloride)	$C_4H_9SnCl_3$	1118-46-3
2	다이부틸틴다이클로라이드	DBTCl(dibutyltin dichloride)	$(C_4H_9)_2SnCl_2$	683-18-1
3	트리부틸틴클로라이드	TBTCl(tributyltin chloride)	$(C_4H_9)_3SnCl$	1461-22-9
4	모노페닐틴트리클로라이드	MPhTCl(monophenyl tin trichloride)	$C_6H_5SnCl_3$	1124-19-2
5	다이페닐틴다이클로라이드	DPhTCl(diphenyltin dichloride)	$(C_6H_5)_2SnCl_2$	1135-99-5
6	트리페닐틴클로라이드	TPhTCl(triphenyltin chloride)	$(C_6H_5)_3SnCl$	639-58-7 (668-34-8)

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프/질량분석기

3.1.1 컬럼

길이 30 m, 안지름 0.25 mm, 두께 0.25 μ m의 DB-5MS 모세관 컬럼 또는 이와 동등 이상의 분리능을 가진 것이어야 한다.

3.1.2 운반기체 : 순도 99.999 % 이상의 헬륨 가스

3.1.3 운반기체의 유속 : 1.0 mL/min

3.1.4 온도

주입구 온도 : 250 °C

검출기 온도 : 250 °C

컬럼 온도 : 100 °C ~ 280 °C

3.1.5 주입량 : 1 μ L (splitless mode)

3.1.6 검출기 : 질량분석기

이온화부 : 전자충격이온화법(EI), 선택이온검출방식(SIM mode)

분 석 부 : 사중극자형(quadrupole)

[주 1] 검출기, 컬럼 등의 조건은 기기 및 분석에 따라 일부 변경될 수 있다.

3.2 수직진탕기

3.3 전자저울

소수 넷째 자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.4 회전증발농축기

수욕조로 온도를 유지하며 진공으로 농축하는 것으로 한다.

3.5 질소농축기

액-액 질소 농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 테프론으로 코팅된 바늘, 기체의 유량조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어야 한다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘부분은 아세톤 및 헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지하고, 농축시 질소가스의 유속 세기에 의해 시료가 시료용기 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

3.6. 주사기

유리 재질의 주사기를 사용한다.

3.7. 주사기 필터

0.45 μm 이하, 테프론 (polytetrafluoroethylene)재질의 유기용매 전용필터를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 헥세인 (hexane, C_6H_{14} , 86.18)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.2 에탄올 (ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 46.07)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 메탄올 (methanol, CH_3OH , 32.04)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.4 무수아세트산나트륨/아세트산 완충 용액

무수아세트산나트륨 (anhydrous sodium acetate, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$, 82.03) 82 g을 500 mL 증류수에 녹인 후 아세트산 (glacial acetic acid, CH_3COOH , 60.05)으로 pH를 4.5로 조정 한 후 1 L로 맞춘다.

4.1.5 4 % 소듐테트라에틸보레이트(sodium tetraethyl borate, $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 150.05)

소듐테트라에틸보레이트 1.0 g을 취하여 25 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올을 녹여 표시선 까지 채운다.

[주 2] 2.5 % NaBH_4 (sodium borohydride(in ethanol))을 사용할 수 있다. 이 용액은 불안정하므로 만든 즉시 사용한다.

4.1.6 무수 황산나트륨 (anhydrous sodium sulfate, Na_2SO_4 , 142.04)

특급이상 시약을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 유기주석화합물 표준원액 (1 000 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 다음 표에 따라 무게를 0.1 mg까지 정확히 취하여 메탄올에 녹여 표시선까지 채운다.

표 2. 유기주석화합물 표준원액 (1 000 mg/L)

국 문 명	취할 무게(mg)	무게인자
모노부틸틴트리클로라이드	160.5	0.623
다이부틸틴다이클로라이드	130.4	0.767
트리부틸틴클로라이드	112.2	0.891
모노페닐틴트리클로라이드	154.5	0.647
다이페닐틴다이클로라이드	126.1	0.793
트리페닐틴클로라이드	110.1	0.908

[주 3] 이와 동등한 농도로 제조되어 시판되는 표준원액을 사용할 수 있다.

4.2.2 유기주석화합물 표준용액 (100 mg/L)

유기주석화합물 표준원액 (1 000 mg/L)를 10.0 mL를 취해 100 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올로 눈금까지 채운다. 이 용액 1 mL는 유기주석화합물 0.10 mg을 함유한다. 이 용액은 6주 이내에 사용한다.

[주 4] 이와 동등한 농도로 제조되어 시판되는 표준원액을 사용할 수 있다.

4.2.3 유기주석화합물 표준용액 (10 mg/L)

4.2.2의 표준용액을 메탄올로 희석하여 10 mg/L의 표준용액을 조제한다. 표준용액을 단계별로 취하여 5개 ~ 6개의 희석된 표준용액을 준비한다.

4.2.4 내부표준물질 용액

아래의 물질 중 하나를 선택하여 내부표준물질로 사용한다.

표 3. 내부표준물질

No	국문명	영문명	구조식	Cas No
1	모노헵틸틴트리클로라이드	MHTCl(monoheptyltin trichloride)	$C_7H_{15}SnCl_3$	59244-47-4
2	다이헵틸틴다이클로라이드	DHTCl(diheptyltin dichloride)	$(C_7H_{15})_2SnCl_2$	74340-12-8
3	트리프로필틴클로라이드	TPTCl(tripropyltin chloride)	$(C_3H_7)_3SnCl$	1461-22-9
4	테트라프로필틴	TPT(tetrapropyltin)	$(C_3H_7)_4Sn$	2176-98-9

5.0 시료 준비 및 관리

5.1 시료의 준비

5.1.1 적당한 칼 등을 이용하여 시료를 작은 조각 (약 5 mm × 5 mm)으로 자르고 가위 등을 이용하여 시험편을 3 mm를 넘지 않는 크기로 자른다.

5.1.2 분쇄한 시료는 다른 시료와 섞이지 않도록 주의하고 적당한 용기에 분리하여 보관한다.

5.1.3 각 시료별 고유번호 또는 시료명 등 정보를 기록하고 상세한 정보는 별도의 기록지에 같이 기록한다.

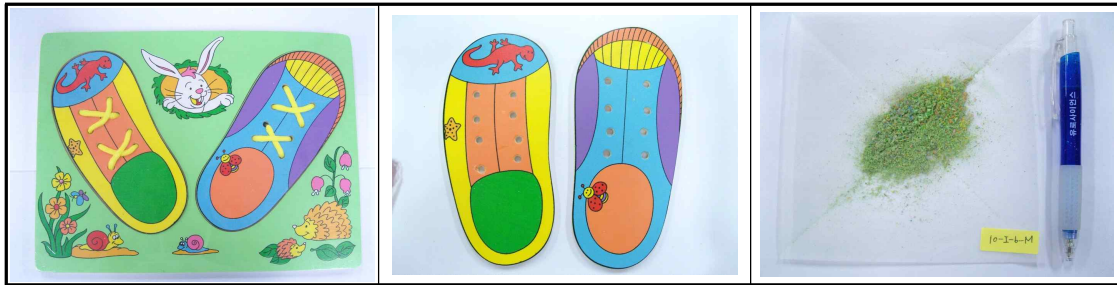


그림 1. 함량 시료의 준비

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit)

본 분석의 방법검출한계는 유기주석화합물이 함유되어 있지 않은 매질에 유기주석화합물 표준용액을 정량한계 수준의 농도가 되도록 첨가하여 시료와 동일한 순서로 7회 반복 실험하여 측정값의 표준편차에 3.14를 곱한 값으로부터 구한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 유기주석화합물이 없는 것으로 확인된 매질을 사용하여 시료와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 5개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 값이 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

$$RF = \frac{(A_s)(C_{is})}{(A_{is})(C_s)} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적

A_{is} : 내부표준물질의 면적

C_{is} : 내부표준물질의 농도

C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.3.2 검정곡선의 감응계수의 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 15 % 이내에서 일치하여야 한다.

6.4 정확도 관리

6.4.1 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material) 또는 이에 상당하는 표준물질을 사용하여 시료와 동일한 방법으로 전처리 및 분석하여, 4회 이상 반복한 평균 회수율이 인증값 범위 또는 70 % ~ 130 % 내에 있어야 한다.

6.4.2 모든 시험에서 바탕시험을 실시하여 시료 측정결과를 보정해 주어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

7.0 분석절차

7.1. 전처리

7.1.1. 미리 잘라둔 시료 1 g ~ 3 g을 0.0001 g까지 정확히 무게를 재어 40 mL 바이알에 취한 후 메탄올 20 mL를 넣어준다.

7.1.2 초음파 추출기($(60 \pm 2)^\circ\text{C}$, 30 분)로 추출 후 실온으로 냉각한다.

7.1.3 GF/C여지로 여과하여 100 mL 분별깔대기로 옮긴 후 아세트산나트륨/아세트산 완충용액 10 mL를 넣어 pH를 4.5 ~ 5로 맞춘다.

7.1.4 시료에 4 % 테트라에틸보레이트 용액 2 mL와 내부표준물질 10 μL 를 넣고 잘 혼합한 후 10분간 방치한다.

7.1.5 헥세인 5 mL를 가하고 10분 동안 진탕한 다음, 아래층은 버린다.

7.1.6 헥세인 층에 증류수 5 mL를 넣고 5분간 진탕한 후 아래층은 버리고 헥세인 층은 무수황산나트륨을 통과한다.

7.1.7 1 mL까지 질소농축기로 농축하여 시험용액으로 한다.

7.1.8 표준용액의 경우에도 7.1.4 ~ 7.1.7의 단계를 시행하여 동일하게 알킬화한다.

7.2 측정 방법

시험 용액 1 μL ~ 5 μL 를 기체크로마토그래프 질량분석기에 주입한다. 동일한 조건에서 유기주석화합물 표준용액에 대하여 기체크로마토그래프 질량분석기로 분석한다. 유기주석화합물 표준용액의 피크 면적을 이용하여 검정곡선을 작성한 뒤, 내부표준법으로 정량한다.

7.3 시료분석결과

7.3.1 정성분석

7.3.1.1 분석물질별 두 개의 선택 이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

7.3.1.2 분석물질들을 검출하기 위해서 크로마토그램 피크에 대한 신호 대 잡신호비(S/N, signal/noise)는 2.5보다 커야 한다.

7.3.2 정량분석

7.3.2.1 내부표준법

7.3.2.1.1 검정곡선 방법을 사용해서 내부표준물질에 대한 분석물질의 농도를 정량한다. 아래와 같이 검정곡선을 재배열할 수 있다.

$$C_s = \frac{\left[\frac{A_s}{A_{is}} - b\right] C_{is}}{a} \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, C_s : 내부표준법에 의한 유기주석화합물의 농도 (mg/L)

A_s : 유기주석화합물의 피크 면적

A_{is} : 내부표준물질의 피크 면적

C_{is} : 내부표준물질의 농도 (mg/L)

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편

7.3.2.1.2 내부표준법에 의하여 구한 분석물질의 농도에 공시험결과를 제하고 아래 (식 3)에 따라 환산하여 시료 중 분석물질의 농도를 결과로 한다.

$$C_T(mg/kg) = \frac{C_S(mg/L)}{\text{시료량}(g)} \times V(mL) \times F \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, C_S : 내부표준법에 의한 유기주석화합물의 농도 (mg/L)

C_T : 시료 중의 유기주석화합물의 농도 (mg/kg)

V : 시료 추출용액의 최종부피 (mL)

F : 농축단계 계수

7.3.2.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 초과할 경우, 시료량을 최소로 하여 정량범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 시료량이 줄어들에 따라 대상물질의 농도와 검출한계 등은 조절되어야 한다.

8.0 결과 보고

8.1 분석결과 보고

8.1.1 시료채취관련 자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자 등을 보고한다.

8.1.2 분석방법 자료

분석일자, 시료량, 추출과정, 분석기기 및 분석조건, 사용한 표준물질 등에 대한 자료를 보고해야 한다.

8.1.3 분석결과 자료

8.1.3.1 검정곡선 작성, 질량검정, 표준물질 및 바탕시료의 크로마토그램을 분석시료의 크로마토그램과 함께 보고한다.

8.1.3.2 방법검출한계, 방법정량한계 및 산출근거를 보고한다.

8.1.3.3 분석결과 농도를 보고한다.

8.2 결과의 표시

8.2.1 농도 측정 결과는 mg/kg으로 표기하며 유효숫자는 소수점 이하 셋째 자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 둘째 자리로 표시한다.

8.2.2 모든 농도결과는 정량한계를 적용하여 나타내고 정량한계 미만은 불검출로 표시하며 정량한계 값을 같이 제시한다.

9.0 참고자료

9.1 ISO 17353, Water quality-Determination of selected organotin compounds-GC method, ISO, 2004

- 9.2 KS M 1075, 세라믹 파우더 중 유기주석화합물의 정량방법-GC/MS법, (2008)
- 9.3 KS M 0737, 섬유제품의 유기주석화합물 함유량 시험방법, (2007)
- 9.4 KS I ISO 17353, 수질-선택된 유기주석화합물의 측정-GC법, (2010)
- 9.5 Mapping and liberation of organic tin compounds in mattress pads, top mattresses, and baby/junior duvets. *DEPA Survey of chemical substances in consumer products*, (2003)
- 9.6 이완섭, “선박 방오페인트 도막에 함유된 유기주석화합물질 분석 연구”, 해양경찰청 연구개발센터, (2000)
- 9.7 홍지은, “GC/MS에 의한 물시료중 Organotin의 추출 및 유도체 반응에 관한연구”, 한국과학기술연구원·경희대학교, (2000)
- 9.8 TETSUYA SENDA et al, “Inspection Method for the Identification of TBT-containing Antifouling Paints”, *Biofouling*, 2003, pp231~237
- 9.9 K.Takahashi and Y. Ohyag, “Analytical method for dibutyltin and tributyltin contents in antifouling paint by gas chromatography”, *J Oil Color Chem Assoc* 73, 1990
- 9.10 DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 38407-13:2001-03 German standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge, (2001)
- 9.11 Roberto Morabito, “Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples”, *Trends in analytical chemistry*, vol.19, (2000)
- 9.12 Camilla Liscio et al. “Comparison of two analytical method for the determination of organotin compounds in marine organisms”, *C.R.Chimie* 12, 2009, 831-840

10.0 부록

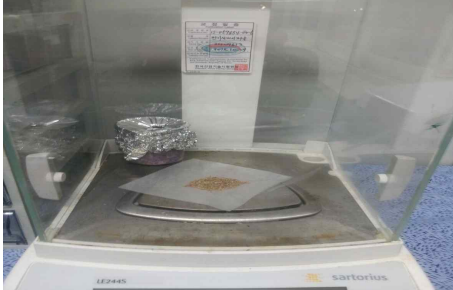
1. 시료준비	2. 시료무게 측정
	
3. 초음파 추출	4. 유도체화
	
5. 진 탕	6. GC/MSD 분석
	

그림 2. 어린이 용품의 유기주석화합물 함량 분석 절차

표 2. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
방법검출한계	0.24 mg/kg ~ 1.22 mg/kg
정량한계	0.72 mg/kg ~ 3.65 mg/kg
검정곡선	결정계수 (R^2) 값이 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내
바탕시료	방법검출한계 이하
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 3. 분석대상물질의 선택질량이온

No	compound	선택질량이온1 (m/z)	선택질량이온2 (m/z)	선택질량이온3 (m/z)
1	monobutyltriethyltin	235/233	179/177	151/149
2	dibutyldiethyltin	263/261	179/177	151/149
3	tributylmonoethyltin	291/289	263/261	179/177
4	monophenyltriethyltin	284/282	197/195	120/118
5	diphenyldiethyltin	229/227	255/253	197/195
6	triphenylmonoethyltin	350/348	197/195	-
7	monoheptyltriethyltin	277/275	179/177	151/149
8	diheptyldiethyltin	347/345	249/247	151/149
9	tripropylmonoethyltin	249/247	235/233	193/191
10	tetrapropyltin	249/247	165/163	207/205

표 4. 주석의 동위원소

동위원소	질량 (amu)	자연존재량 (%)	동위원소	질량 (amu)	자연존재량 (%)
^{112}Sn	111.9	1.0	^{118}Sn	117.9	24.3
^{114}Sn	113.9	0.7	^{119}Sn	118.9	8.6
^{115}Sn	114.9	0.4	^{120}Sn	119.9	32.4
^{116}Sn	115.9	14.7	^{122}Sn	121.9	4.6
^{117}Sn	116.9	7.7	^{124}Sn	123.9	5.6

표 5. 유기주석화합물 분석을 위한 기체크로마토그래프/질량분석기 조건

기기분석 조건		
기체크로마토그래프	컬럼	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
	운반기체	He (99.999 %) at 1.0 mL/min
	주입부 온도	250 °C
	주입방식	splitless
	승온조건	100 °C (3 min)→2 °C/min→150 °C→20 °C/min 280 °C (10 min hold)
질량분석기	이온원 온도	250 °C
	연결부 온도	280 °C
	이온화 방식	전자충격이온화법 (EI) 선택이온방식 (SIM mode)
	검출기 형식	사중극자형 (quadrupole)

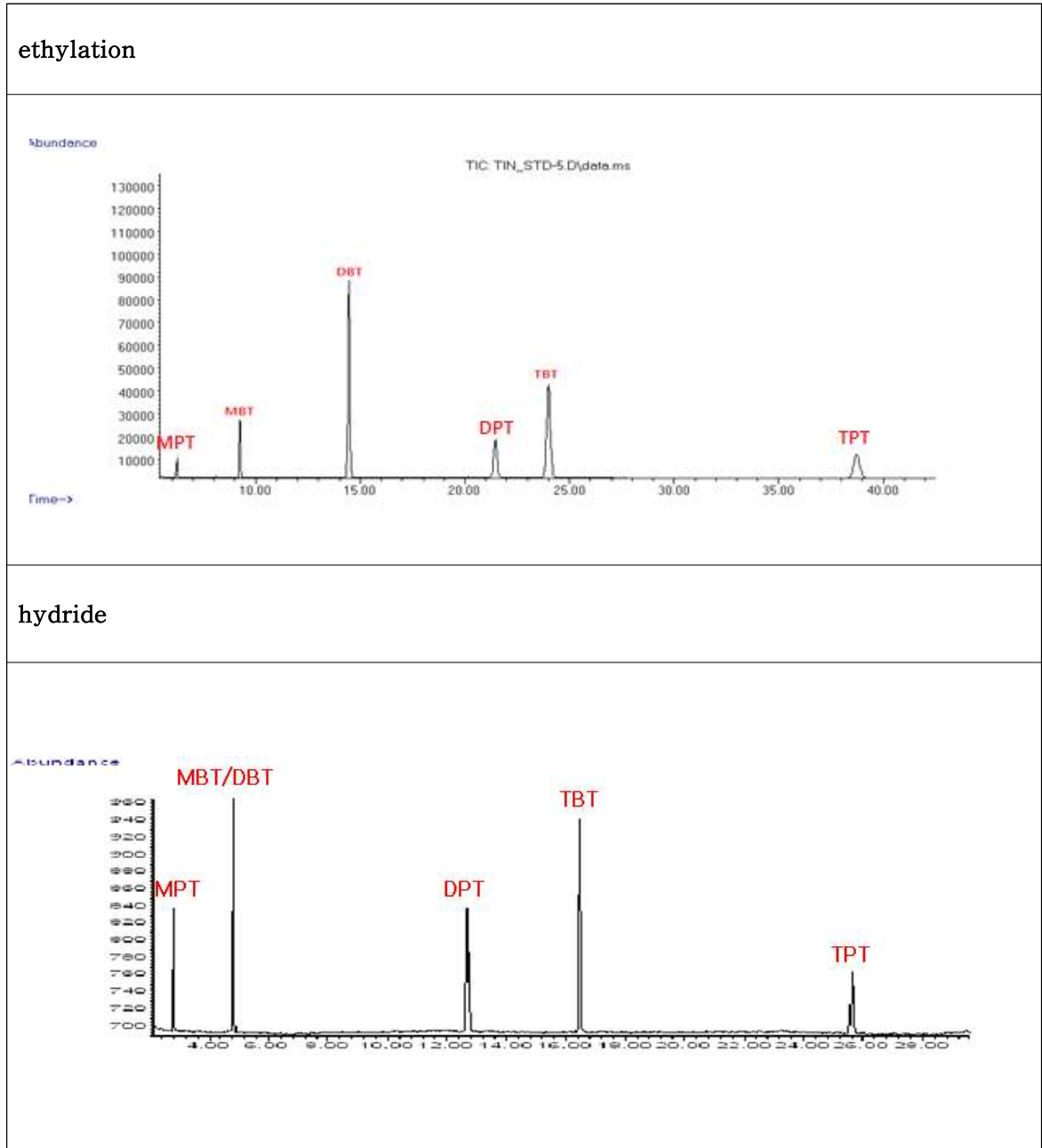


그림 3. 유기주석화합물 표준용액 분석 크로마토그램