

어린이 용품 함유 비스트리부틸틴옥사이드 -
기체크로마토그래피/질량분석법(경구노출)
(Determination of release of bis-tributyltin oxide in saliva
simulant from toys and childcare articles - Gas
chromatograph/Mass spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 비스트리부틸틴옥사이드의 노출경로 중 입으로 빠는 행위(Mouthing)에 의해 전이되는 농도를 측정하기 위한 방법이다. 입으로 빠는 행위에 의한 전이는 비스트리부틸틴옥사이드를 와류진탕추출기(Head over heel rotator)를 이용하여 인공침 용액으로 시료를 추출한 후 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래프/질량분석기(GC/MS, Gas chromatograph/mass spectrometry)로 정성 및 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 각 유기주석화합물의 분석방법 검출한계는 $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 이하의 값을 만족해야 한다.

1.2.2 이 시험 방법에 따라 시험할 경우 정량한계는 $2.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 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.

2.0 용어정의

2.1 비스트리부틸틴옥사이드

분석대상 비스트리부틸틴옥사이드는 표 1과 같다.

표1. 분석대상 물질

No	국문명	영문명	구조식	CAS No.
1	비스트리부틸틴옥사이드	Bis-tributyltin oxide	$(C_4H_9)_6Sn_2O$	56-35-9

2.2 내부표준물질

내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 분석방법의 재현성 및 정확성을 알아보기 위해 시료 전처리 전 또는 기기분석 이전에 첨가하여 사용한다.

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 $^{\circ}$ C

검출기 온도 : 250 $^{\circ}$ C

컬럼 온도 : (100 ~ 280) $^{\circ}$ C

3.1.5 주입량 : 1 μ L(Splitless mode)

3.1.6 검출기 : 질량분석기

이온화부 : 전자이온화법(EI), 선택이온방식(SIM mode)

분 석 부 : 사중극자형(quadrupole)

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

3.2 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.3 와류진탕추출기

와류진탕추출기(Head over heel rotator)는 250 mL 유리병을 고정할 수 있고, 실험하는 동안 일정한 속도를 유지할 수 있는 것을 사용한다. 유리병의 중심 회전축으로부터 반지름이 150 mm가 되도록 하여 사용한다.

3.4 회전증발농축기

수욕조로 온도를 유지하며 진공으로 농축하는 것으로 한다.

3.5 질소농축기

질소 농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 테프론으로 코팅된 바늘, 기체의 유량조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어야 한다. 시료 농축기의 바늘부분은 아세톤 및 노말 헥산으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지하고, 농축 시 질소가스의 유속세기에 의해 시료가 시료용기 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 노말헥산(n-Hexane, C_6H_{14} , 86.18)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.2 에탄올(Ethanol, C_2H_5OH , 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 무수 황산나트륨(Sodium sulfate, Na_2SO_4 , 142.04)

특급이상 시약을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 비스트리부틸틴옥사이드 표준원액(1,000 mg/L)

50 mL 부피플라스크에 비스트리부틸틴옥사이드에 대한 표준물질로서 비스트리부틸틴옥사이드를 사용한다. 비스트리부틸틴 50 mg을 정확히 취하여 메탄올에 녹여 표시선까지 채운다.

[주 2] 이와 동등한 농도로 제조되어 시판되는 표준원액을 사용할 수 있다.

4.2.2 비스트리부틸틴옥사이드 표준용액(100 mg/L)

비스트리부틸틴옥사이드 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 취해 50 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올로 눈금까지 채운다. 이 용액 1 mL는 비스트리부틸틴옥사이드 0.10 mg을 함유한다. 이 용액은 6주 이내에 사용한다.

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

4.2.3 비스트리부틸틴옥사이드 표준용액(10 mg/L)

4.2.2.의 표준 용액을 메탄올로 희석하여 10 mg/L의 표준용액을 제조한다. 표준용액을 단계별로 취하여 (5 ~ 6) 개의 표준용액을 준비한다.

4.2.4 내부표준물질 용액

내부표준물질 원액(페난트렌-d10)을 메탄올로 희석하여 10 mg/L으로 제조하여 사용한다.

4.3 인공침 용액

약 900 mL 증류수에 칼륨염과 나트륨염을 녹인 다음 칼슘염과 마그네슘염을 첨가한다. 희석된 염산용액(3 M)으로 pH 6.8이 되도록 조정한다. 용액을 1 L 부피플라스크에 옮기고, 증류수로 전체량을 1 L로 한다. 아래의 시약들을 물에 녹여서 용액을 준비한다.

표 2. 인공침 용액의 조성

화합물	구조식	mol/L	mg/L
염화 마그네슘	MgCl ₂	0.82	166.7
염화 칼슘	CaCl ₂	1.0	147.0
인산 수소 이칼륨	K ₂ HPO ₄	3.3	753.1
탄산 칼륨	K ₂ CO ₃	3.8	525.2
염화 나트륨	NaCl	5.6	327.3
염화 칼륨	KCl	10.0	745.5

4.3.1 염화칼슘(Calcium chloride, CaCl₂, 147.02)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.2 염화마그네슘 (Magnesium chloride, MgCl₂, 203.3)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.3 탄산칼륨(Potassium carbonate, K₂CO₃, 138.2)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.4 염화칼륨(Potassium chloride, KCl, 74.55)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.5 인산칼륨 (Potassium Phosphate, K₂HPO₄, 228.2)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.6 염화나트륨(Sodium chloride, dihydrate, NaCl, 58.44)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.7 염산(Hydrochloric acid, HCl, 36.46)

특급 이상의 것을 사용한다.

5.0 시료 준비 및 관리

5.1 시료의 준비

5.1.1 시료를 재질별로 구별하여 시료를 준비를 하며, 신체와 직접 접촉 접촉되는 부분으로 준비한 시료의 두께가 (1 ~ 2) mm 이내로 가능한 편평한 부분을 선택하여 앞, 뒤 면적 합이 약 10 cm² 넓이가 되도록 시편을 만든다.

[주 4] 시료의 두께가 (1 ~ 2) mm 이상일 경우 옆면의 표면적을 측정하고 기록해 둔다.

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



그림1. 비스트리부틸틴옥사이드의 전이량 시료의 준비

6.0 품질보증/품질관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계(MDL, Method Detection Limit)

본 분석의 방법검출한계는 비스트리부틸틴옥사이드가 함유되어 있지 않은 매질에 비스트리부틸틴옥사이드 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 비스트리부틸틴옥사이드가 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)가 0.98 이상 또는 상대감응계수(RRF)의 상대표준편차가 15 % 이내 이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

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

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 상응하는 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

7.1.1 250 mL 유리병에 미리 잘라둔 시료와 20 mL 인공침 용액을 담는다.

[주 5] 인공침 용액은 사용하기 전 37 °C 온도로 유지되어야 한다.

7.1.2 와류진탕추출기(head over heel rotator)안에 유리병을 넣고 고정된 뒤 37 °C, 60 rpm, 60분의 조건으로 추출한다. 추출이 끝나면 시편은 핀셋을 사용하여 시료용기에서 제거하고 인공침 추출액을 250 mL 분별깔대기에 옮긴다.

7.1.3 인공침 추출액을 비운 유리병에 20 mL 헥산을 첨가하여 마개를 닫고 강하게 흔들어 내벽을 씻어 낸 후 인공침을 모아둔 250 mL 분별깔대기에 넣어준다. 내벽을 다시 동일한 과정을 시행한 후 250 mL 분별깔대기에 넣어준다.

7.1.4 10 mL 헥산과 내부표준용액(페난트렌 d-10) 10 µL을 넣고 10분 동안 진탕하여 층 분리 후 하층의 인공침 추출액은 앞의 유리병에 받고, 헥산 층(상층)은 수분을 제거하기 위해 무수황산나트륨을 통과시킨다.

7.1.5 감압농축하여 1 mL로 농축한다. 농축액을 2.0 mL 바이알에 옮긴 후 분석용 시료로 한다.

7.2 측정 방법

7.2.1 시험 용액 1 μL 를 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입한다. 동일한 조건에서 비스트리부틸틴옥사이드 표준용액에 대하여 기체크로마토그래프 분석을 실시한다. 비스트리부틸틴 옥사이드의 피크 면적을 이용하여 검정곡선을 작성한 뒤, 내부표준법으로 정량한다.

7.2.2 전처리한 시료는 24시간 이내에 분석하여야 하며 어려울 경우 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 보관한다.

7.3 시료분석결과

7.3.1 정성분석

7.3.1.1 각 분석물질 별 두 개의 선택 이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

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

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.

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

C_s : 내부표준법에 의한 비스트리부틸틴옥사이드의 농도(mg/L)

A_s : 비스트리부틸틴옥사이드의 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.

$$C_M(\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}) = \frac{C_s(\mu\text{g}/\text{mL}) \times \text{최종액량}(\text{mL})}{A(\text{cm}^2) \times T(\text{min})} \quad (\text{식 } 3)$$

C_s : 검정곡선에 의한 비스트리부틸틴옥사이드의 농도

C_M : 시편의 단위 면적당, 추출시간 당 비스트리부틸틴옥사이드의 전이농도($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)

A : 시편 면적 (cm^2)

T : 용출시간 (min)

7.3.2.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽혀서 정량 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 내부표준물질은 희석하여 농도를 조절한 시료에 첨가하여야 하며, 희석에 의한 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 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 으로 표기하며 유효숫자 넷째자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 셋째자리로 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

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 유기주석화합물물질 분석 연구”, 해양경찰청 연구개발센터, (2000)
- 9.7 홍지은, “GC/MS에 의한 물시료중 Organotin의 추출 및 유도체 반응에 관한 연구”, 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. Ohyagi, “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

10.0 부록

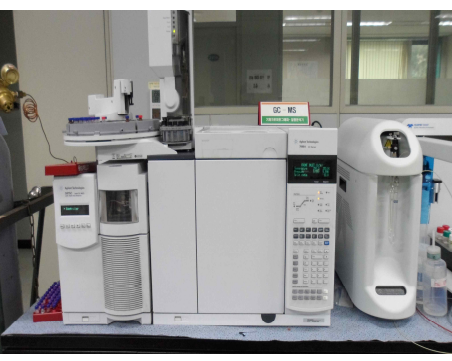
1. 시료준비	2. 와류진탕 추출
	
3. 추 출	4. 탈 수
	
5. 농 축	6. GC/MSD 분석
	

그림 2. 어린이 용품의 비스트리부틸틴옥사이드 전이량 분석 절차

표 3. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
방법검출한계	0.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$
정량한계	2.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$
검정곡선의 직선성	결정계수 0.98 이상
바탕시료	정량한계 미만
정밀도	20 %

표 4. 분석대상물질의 선택질량이온

No	compound	RT	MW	선택질량이온1 (m/z)	선택질량이온2 (m/z)
1	Bis tributyltin oxide	10.03	592	291	355

표 5. 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 6. 비스트리부틸틴옥사이드 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	전자이온화법(EI) 선택이온방식(SIM mode)
	검출기 형식	사중극자형(quadrupole)

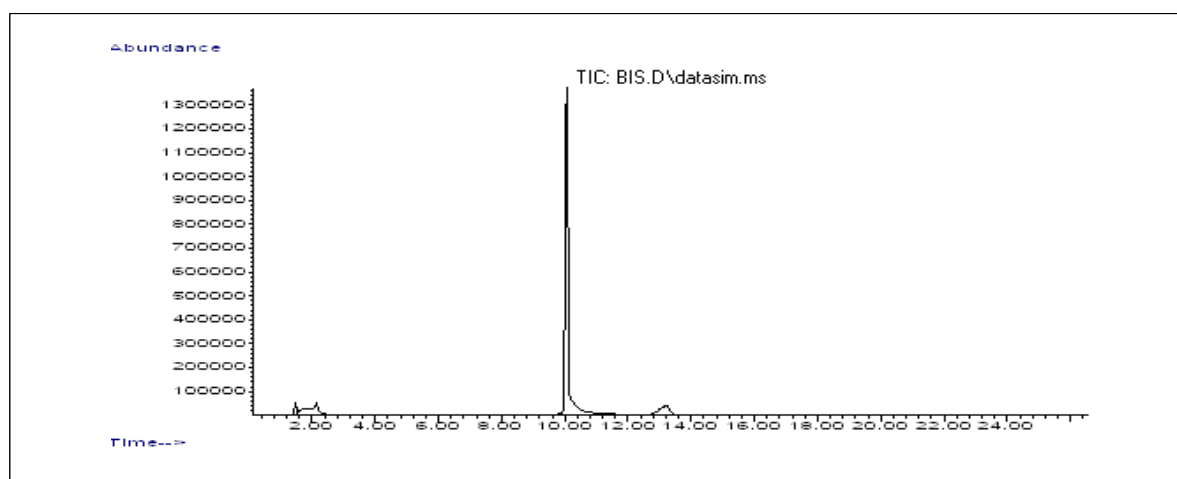


그림 3. 비스트리부틸틴옥사이드 표준용액 분석 크로마토그램

표 7. 시료 분석결과보고 양식(예시)

어린이 용품 중 비스트리부틸틴옥사이드 분석결과

시료번호		12-I-12-Y
제품명		○○○
원산지		한국
제조사 / 판매사		○○○ / ○○○
제조년월		2014. 1.
제품 바코드		0 000000 000000
KC 마크	표시여부	○
	확인기관	○○○
	신고필증번호	00000000-00000-00
제품 재질		○○○
시료조제사진		
본체	부분시료	분쇄 후
		

<붙임>

1. 분석크로마토그램
2. 각 분석물질별 농도 결과 표