수산화 트리부틸주석과 그 염류 및 트리부틸주석과 그 염류 - 기체크로마토그래피/질량분석법(직접법)

2019

Tributyltin hydroxyde & their salts and tributyltin & their salts-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 방오도료, 목재 방부처리제 및 냉각수 살균제 중의 수산화 트리부틸주석 과 그 염류 및 트리부틸주석과 그 염류의 측정방법으로서 시료 중에 트리부틸주석(TBT), 수소화 트리부틸주석 (TBTH) 및 비스 트리부틸주석 (bis-tributyltin)을 직접 n-헥세인으로 추출한 다음 감압 농축하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 방오도료, 목재 방부처리제 및 냉각수 살균제 중에 염화 트리부틸주석(tributyltin chloride, CAS No: 1461-22-9), 수소화 트리부틸주석(tributyltin hydride, CAS No: 688-73-3) 및 비스-트리부틸주석(bis-tributyltin, CAS No: 819-19-4)의 정량 분석에 적용한다.

1.2.2 이 방법에 의한 방오도료, 목재 방부처리제 및 냉각수 살균제 중에 수산화 트리부틸주석과 그 염류 및 트리부틸주석과 그 염류의 정량한계는 60 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 유리기구류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 105 ℃에서 건조한 후 식혀 알루미늄포일로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.2 용매, 시약, 유리기구, 그 외 분석과정 중에 사용되는 모든 기구가 분석결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원이 된다. 따라서 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 사용한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

3.1.1 컬럼은 안지름 250 mm, 필름두께 0.25 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 DB-5MS의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.2 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 250 ℃ ~ 300 ℃, 컬럼온도는 40 ℃ ~ 310 ℃로 승온 조작하여 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래피-질량분석법의 조건은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자 충격법(EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV를 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형(magnetic sector), 사중극자형(quardrupole) 및 이온 트랩형(ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 2의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 농축장치

구데르나다니쉬(KD) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용한다.

3.4 시린지 필터

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 물

시험에 쓰는 물은 따로 규정이 없는 한 증류수 또는 정제수로 사용한다.

4.1.2 메테인올

메테인올(methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 n-헥세인

n-헥세인(n-hexane, C_6H_{14}, 분자량 : 86.17)은 바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.4 아세트산소듐/아세트산 완충용액(pH 5)

4.1.4.1 0.2 M 아세트산(acetic acid, $C_2H_4O_2$, 분자량 : 60.05) 수용액은 1.2 g의 아세트산을 정제수에 넣어 100 mL로 만든다.

4.1.4.2 0.2 M 아세트산소듐 (sodium acetate, CH_3CO_2Na, 분자량 : 82.03) 수용액은 1.64 g의 아세트산소듐을 정제수에 녹여 100 mL로 만든다.

4.1.4.3 0.2 M 아세트산 수용액 32 %와 0.2 M 아세트산소듐 수용액 68 %를 섞는다.

4.2 표준용액

4.2.1 수산화 트리부틸주석류 및 트리부틸주석류 표준원액(1,000 mg/L)

50 mL 부피플라스크에 염화트리부틸주석(tributyltin chloride, $[CH_3(CH_2)_3]_3SnCl$, 분자량 : 325.51), 수소화 트리부틸주석(tributyltin hydride, $[CH_3(CH_2)_3]_3SnH$, 분자량 : 291.06) 및 비스-트리부틸주석(bis-Tributyltin, $[CH_3(CH_2)_3]_3Sn_2$, 분자량 : 580.11)을 각각 50 mg을 정확히 취하여 메테인올에 녹여 혼합하고 메테인올로 표시선까지 채운다.

4.2.2 수산화 트리부틸주석류 및 트리부틸주석류 표준용액(100 mg/L)

수산화 트리부틸주석류 및 트리부틸주석류 표준원액(1,000 mg/L) 5 mL를 취해 50 mL로 희석한다. 이 용액 1 mL는 각각 0.1 mg을 함유한다. 이 용액은 6주 이내에 사용한다.

4.2.3 내부표준용액(1,000 mg/L)

페난트렌(phenanthrene-d10) 25 mg을 취해 25 mL 부피플라스크에 넣고 메테인올(methanol, CH_3OH, 분자량 : 41.05)로 눈금까지 채운다. 이 용액은 6주 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료 채취 시 접촉면이 테프론으로 처리된 마개 또는 격막을 가진 유리병에 공간이 없도록 채취하여 밀봉한다.

5.2 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 4 ℃ 냉암소에서 보관하고, 채취 후 7일 이내에 추출하고 14일 이내에 분석해야한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 08001 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 각각의 표준용액을 50 mg/L가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 50 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 08001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 트리부틸주석류가 없는 것으로 확인된 방오도료, 목재 방부처리제 및 냉각수 살균제를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 검정곡선 작성 농도범위 내의 5개의 농도에 대해 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 검정곡선을 작성할 때에는 검정곡선 작성 농도범위를 10 mg/L ~ 500 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽히거나 농축하여 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수(RF)를 구하여 그 값의 변화가 15 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

$$RF = \frac{(As)(Cis)}{(Ais)(Cs)} \quad \text{(식 1)}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적

A_{is} : 내부표준물질의 면적

C_{is} : 내부표준물질의 농도(mg/L)

C_s : 측정할 분석물질의 농도(mg/L)

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 08001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값(C_M)과 인증값(C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도(C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도(C_S)와의 차이에 대한 첨가농도(C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\ \% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\ \% \quad \text{(식 2)}$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도(mg/L)

C_C : 인증농도(mg/L)

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도(mg/L)

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도(mg/L)

C_A : 첨가농도(mg/L)

6.4.3 정밀도는 측정값의 %상대표준편차로 계산한 값이 20 % 이내이어야 한다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\ \% \quad \text{(식 3)}$$

여기서, s : 표준 편차

$\bar{x}$: 평균

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정밀도·정확도 및 회수율의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼의 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 시료 10 g을 정확히 100 mL 부피플라스크에 취하고 메테인올 10 mL를 가하여 잘 분산시킨 다음 정제수로 눈금까지 채운 다음 혼합하여 시험용액으로 한다.

7.1.2 시험용액 1 mL를 마개달린 100 mL 삼각플라스크에 취하고 아세트산소듐/아세트산 완충용액 (pH 5) 10 mL와 내부표준용액(페난트렌 d10) 100 µL 주입한 가한 후, 마개를 닫고 1분 동안 흔들어 섞는다.

7.1.3 n-헥세인 20 mL를 가하고, 30분간 진탕한 다음 정치시키고, 층을 분리시키고, n-헥세인층을 취한다.

7.1.4 여액에 다시 n-헥세인 20 mL를 가하여 7.1.3항의 과정을 반복하고, n-헥세인층을 취하여 합친다.

7.1.5 모아진 n-헥세인층 용액을 40 ℃ 수욕상에서 감압농축한 후, 메테인올 10 mL에

녹여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 이를 직접 분석한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 검정곡선은 트리부틸주석류 및 수산화 트리부틸주석류 표준용액(100 mg/L)으로 작성한다. 정제수 1 mL 및 메테인올 1 mL를 10 mL 부피 플라스크에 취한 후, 트리부틸주석류 및 수산화 트리부틸주석류 표준용액 (100 mg/L) 0, 1, 2, 5 mL를 단계적으로 취한 후 내부표준용액(페난트렌 d10) 100 μL 첨가한 다음 초산소듐/초산 완충용액 (pH 5)으로 눈금까지 채운다.

7.2.2 추출은 7.1.3 ~ 7.1.5에 따른다.

7.2.3 트리부틸주석류의 농도(Cx)를 시료 중의 농도로 계산하여 가로축(x 축)에, 수소화 트리부틸주석(TBTH) 및 비스 트리부틸주석(bis-tributyltin)의 피크 면적(A_X)과 내부표준물질의 피크면적(Ai)과의 비(A_X/Ai)를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 추출액 2 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 크로마토그램으로부터 트리부틸주석류 및 염류 및 내부표준물질의 피크 면적을 측정하여 트리부틸주석류 및 염류의 피크 면적(A_X)과 내부표준물질의 피크면적(Ai)과의 비(A_X/Ai)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

8.1.1 트리부틸주석류 및 염류와 내부표준물질에 대한 면적 비(A_X/Ai)를 구한다음 검정곡선식의 y(i) 값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도(Cs, mg/L)를 구할 수 있다.

$$Cs = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a}(mg/L) \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, C_s : 알킬주석 및 염류 농도(mg/L)

A_X : 트리부틸주석류 및 염류 피크 면적

A_i : 내부표준물질 피크 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

8.2. 결과의 표시

8.2.1 시험결과는 정량한계와 같은 자리수까지 표기하며, 이하는 반올림한다.

8.2.2 모든 농도결과는 정량한계를 적용하여 나타내고 정량한계 미만은 불검출로 표시한다.

9.0 참고문헌

9.1 EPA/630 Special report on environmental endocrine disruption:an effects assessment and analysis.

9.2 R. de C. Oliveira and R. E. Santelli, Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review, Talanta, 82(1), 9 - 24, (2010).

9.3 M. Vahi, R. Milai and J. Scancar, Development of analytical procedure for the determination of methyltin, butyltin, phenyltin and octyltin compounds in landfill leachates by gas chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry, Analytica Chimica Acta, 694, (2011).

9.4 M. Leermakers, J. Nuyttens and W. Baeyens, Organotin analysis by gas chromatography - pulsed flame-photometric detection (GC - PFPD). Analytical and bioanalytical chemistry 381(6), 1272 - 1280, (2005).

9.5 O. Evans, P. Kauffman and A. P. Vonderheide, The determination of pesticidal and non-pesticidal organotin compounds in water matrices by in situ ethylation and gas chromatography with pulsed flame photometric detection. Micro chemical journal, 92(2), 155 - 164, (2009).

9.6 J. Heroult., M. Bueno and M. Potin-Gautier, Organotin speciation in French brandies and wines by solid-phase microextraction and gas chromatography-Pulsed flame photometric detection Journal of chromatography A, 1180(1/2), 122 - 130, (2008).

9.7 T. Zuliani, G. Lespes and R. Milacic. Influence of the soil matrices on the analytical performance of headspace solid-phase micro extraction for organotin analysis by gas chromatography-pulsed flame photometric detection Journal of chromatography A, 1132(1/2), 234 - 240, (2006).

9.8 B. Federica, C. Maria and M. Monica, Optimization of the solid phase micro extraction procedure for the ultra-trace determination of organotin compounds by gas chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. Journal of analytical atomic spectrometry, 21(9), 970 - 973, (2006).

9.9 C. C. Chou and M. R. Lee, Determination of organotin compounds in water by headspace solid phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry. Journal of chromatography A, 1064(1), 1 - 8, (2005).

10.0 부록

표 1. 알킬주석 및 염류의 기체크로마토그래피 실험조건

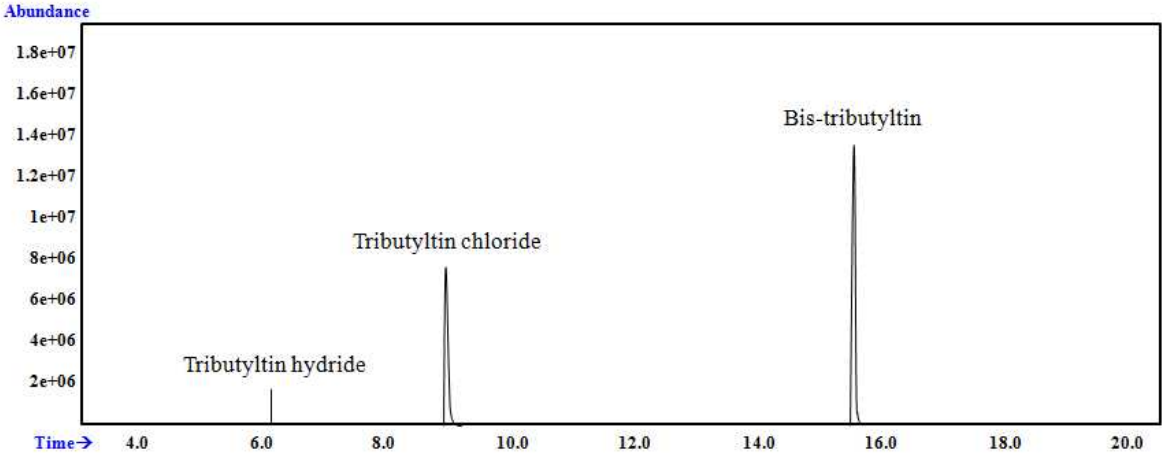
항 목	조 건				
컬럼	DB-5MS(Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 60m 길이 x 0.2mm 안지름 x 0.33μm 필름두께)				
운반기체 (유속)	헬륨(1 mL/min)				
분획비	1 : 5				
주입구온도	280 ℃				
검출기 온도	280 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	최종온도 (℃)	최종시간 (min)
	80	0	10.0	280	0

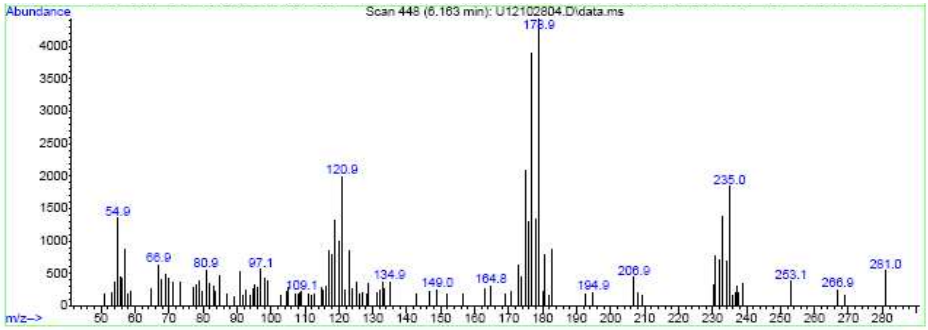
표 2. 유도체화 하지 않은 알킬주석 및 염류의 선택이온

물질명	제1선택이온, m/z	제2선택이온, m/z
Tributyltin hyride	177	235
Tributyltin chloride	269	213
Bis-tributyltin	291	355 (또는 411)

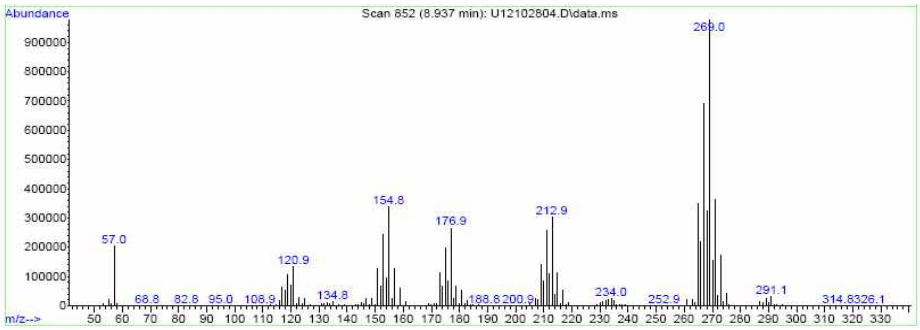
표 3. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	60 mg/L
방법검출한계	20 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤15 % 이내
정밀도	상대표준편차 ± 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %

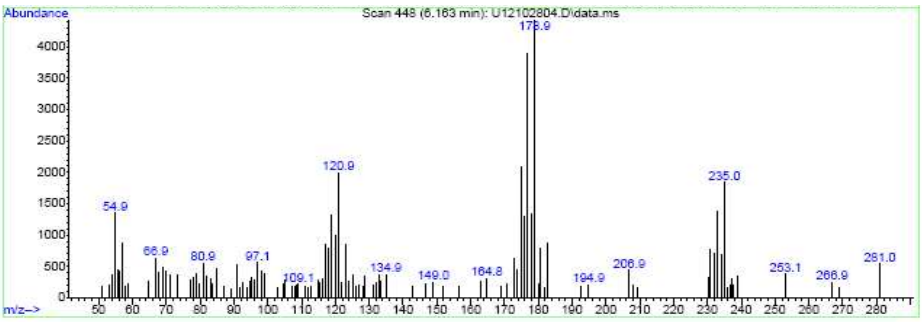




Tributyltin hydride



Tributyltin chloride



Bis-tributyltin

그림 1. 유도체화 하지 않은 tributyltin 화합물의 GC-MS 총이온 크로마토그램 및 질량스펙트럼