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

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 알킬주석 및 염류의 측정방법으로서 시료 중에 알킬주석 및 염류를 수용액상에서 유도체화한 후 n-헥세인으로 추출하여 기체크로마토그래프로 분리한 다음 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), 살릴실산 트리부틸주석(tributyltin salicylate, CAS No: 4342-30-7), 산화 트리부틸주석(tributyltin oxide , CAS No: 56-35-9), 불화 트리부틸주석(tributyltin fluoride, CAS No: 1983-10-4), 수소화 트리부틸주석(tributyltin hydride, CAS No: 688-73-3), 수산화 트리부틸주석(tributyltin hydroxide, CAS No: 1067-97-6)의 정량 분석에 적용한다.

1.2.2 대상물질들은 테트라에틸붕산염으로 유도체화 된 후 모두 에틸트리부틸주석(ethyltributyltin)으로 전환되므로 원 시료 중에 어떤 종류의 알킬주석이 함유되어 있었는지를 알 수 없어 정량하기 위한 표준물질을 정할 수 없으므로, 반응성이 우수한 염화트리부틸주석(tributyltin chloride)를 대표적인 표준물질로 사용하여 시료 중 알킬주석 및 염류를 정량하고 트리부틸주석으로 결과를 계산한다.

1.2.3 이 방법에 의한 방오도료, 목재 방부처리제 및 냉각수 살균제 중에 알킬주석 및 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 전자충격법(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 정제수

바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 에탄올

에탄올(ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 n-헥세인

n-헥세인(hexane, C_6H_{14}, 분자량 : 86.17)은 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.4 1 % 테트라에틸붕산염

테트라에틸붕산염(sodium tetraethyl borate, $(C_2H_5)_5BNa$, 분자량 : 150.05) 1 g을 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올을 녹여 표시 선까지 채운다.

4.1.5 아세트산소듐/아세트산 완충용액(pH 5)

4.1.5.1 0.2 M 아세트산(acetic acid, $C_2H_4O_2$, 분자량 : 60.05) 수용액은 1.2 g의 아세트산을 정제수에 넣어 100 mL로 만든다.

4.1.5.2 0.2 M 아세트산소듐(sodium acetate, CH_3CO_2Na, 분자량 : 82.04) 수용액은 1.64 g의 아세트산소듐을 정제수에 녹여 100 mL로 만든다.

4.1.5.3 0.2 M 아세트산 수용액 32 %와 0.2 M 아세트산소듐 수용액 68 %를 섞는다.

4.2 표준용액

4.2.1 알킬주석 및 염류 표준원액(1,000 mg/L)

50 mL 부피플라스크에 알킬주석 및 염류에 대한 표준물질로서 염화 트리부틸주석(tributyltin chloride, $[CH_3(CH_2)_3]_3SnCl$, 분자량 : 325.51) 50 mg을 정확히 취하여 메테인올(methanol, CH_3OH, 분자량 : 41.05)에 녹여 표시선까지 채운다.

4.2.2 알킬주석 및 염류 표준용액(100 mg/L)

알킬주석 및 염류 표준원액(1,000 TBTC mg/L) 5 mL를 취해 50 mL로 희석한다. 이 용액 1 mL는 알킬주석 및 염류 0.1 mg을 함유한다(트리부틸주석으로서 0.0891 mg을 함유함). 이 용액은 6주 이내에 사용한다.

4.3 내부표준용액(1,000 mg/L)

페난트렌(phenanthrene-d10) 25 mg을 취해 25 mL 부피플라스크에 넣고 메테인올로 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 60 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 5개 이상의 농도에 대해 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 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 경우

에는 시료를 묽히거나 농축하여 다시 분석한다.

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.

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

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.

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

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 1와 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 시료 1 g을 정확히 100 mL 부피플라스크에 취하고 정제수로 눈금까지 채운 다음 혼합하여 시험용액으로 한다.

7.1.2 위의 시료 5 mL를 15 mL 시험관에 취한 후 아세트산소듐/아세트산 완충용액(pH 5) 5 mL와 내부표준용액(페난트렌 d10) 100 µL를 취하여 시료에 첨가한다.

7.1.3 시료에 1 % (m/V) 테트라에틸붕산염 2 mL와 n-헥세인 1 mL를 첨가한 다음 30분 진탕한 다음 n-헥세인층을 분석한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 검정곡선은 염화 트리부틸주석 표준용액으로 작성한다. 정제수 1 mL 및 메테인올 1 mL를 10 mL 부피 플라스크에 취한 후, 염화 트리부틸주석 표준용액 (100 mg/L) 0, 0.5, 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 이하 유도체화 및 추출은 7.1.3에 따른다.

7.2.3 염화 트리부틸주석 중 트리부틸주석의 농도(Cx)를 시료 중의 농도로 계산하여

가로축(x축)에, 알킬주석 및 염류 피크 면적(Ax)과 내부표준물질의 피크면적(Ai)과의 비(Ax/Ai)를 세로축 (y축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 추출액 2.0 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

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

8.0 결과보고

8.1 계산

8.1.1 알킬주석 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.

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

여기서, C_s : 알킬주석 및 염류 농도(mg/L)

A_X : 알킬주석 및 염류 피크 면적

A_i : 내부표준물질 피크 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

8.1.2 트리부틸주석 환산방법 예는 다음과 같다. 염화 트리부틸주석 표준용액의 농도가 1,000 mg/L인 경우, 트리부틸주석의 분자량은 290이므로 트리부틸주석으로서의 실제 농도는 1000×290/325.5 = 891 mg/L이다. 이와 동일한 방법으로 표 1의 분석대상물질로 환산할 수 있다. 검정곡선 작성 시에 미리 환산하여 적용한다.

8.2. 결과의 표시

8.2.1 시험결과는 정량한계와 같은 자릿수까지 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 micro extraction and gas chromatography-Pulsed

flame photometric detection Journal of chromatography A, 1180(1/2), 122 - 130, (2008).

9.7 T. Zuliani and G. Lespes, 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 microextraction 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 분석조건 예

항 목	조 건				
컬럼	DB-5MS(Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 60 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 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. 알킬주석 및 염류의 선택이온

물질명	분자량	제1선택이온, m/z	제2선택이온, m/z
tributyltin 유도체	320	291	263, 235

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 %

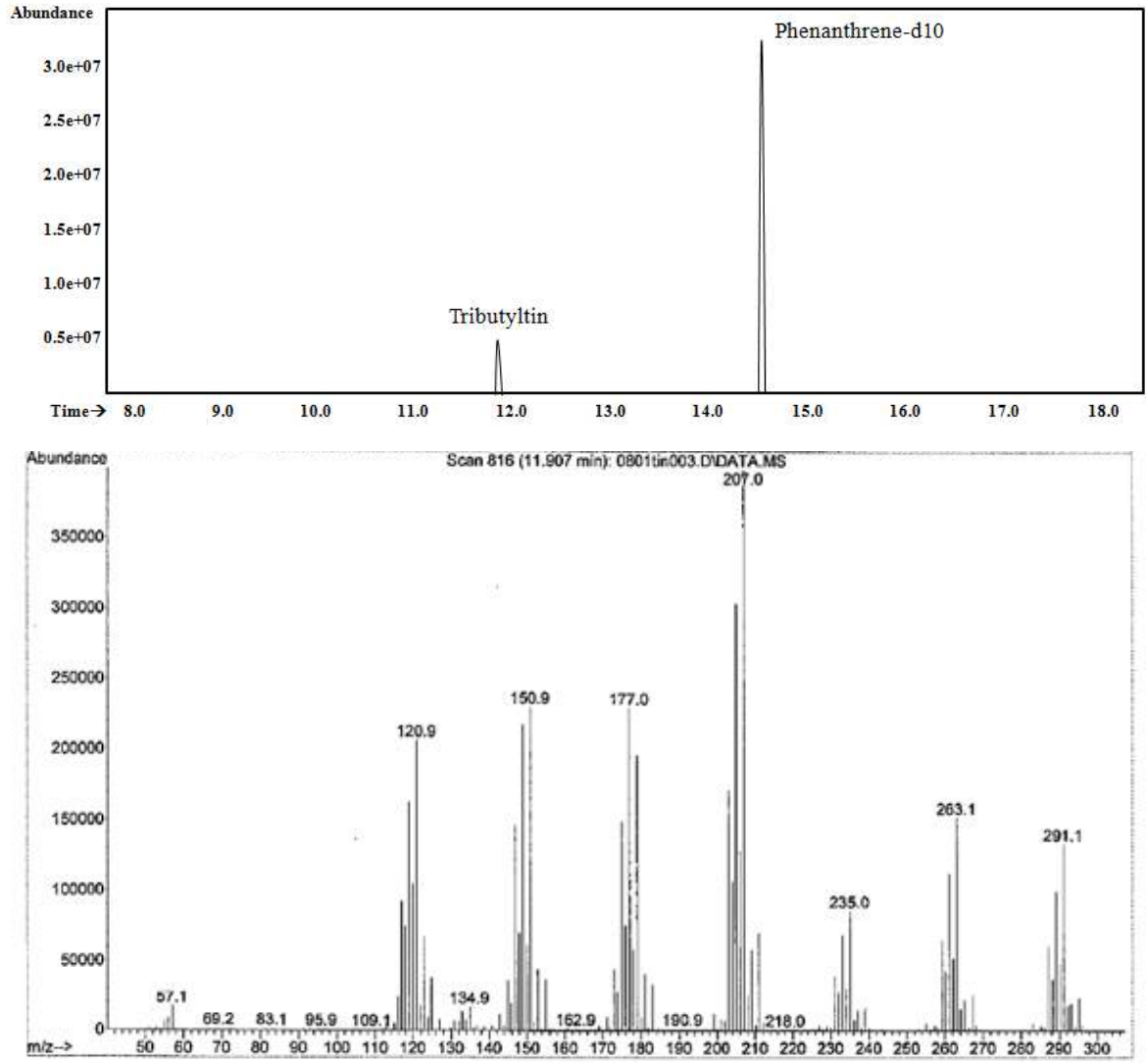


그림 1. Tributyltin (ethyltributyltin) 화합물의 유도체화 후 GC-MS 총이온 크로마토그램 및 질량스펙트럼