

Application News

No. 07-LC-21009-K

Liquid Chromatograph Mass Spectrometer, LCMS™-8045

ASTM-D7599 시험법에 따른 물 중 에탄올아민 분석

Determination of Ethanolamines in water as per ASTM-D7599 by LCMS-8045

Shailesh Damale, Jessin Mathai, Raj Makhmale and Kumar Raju.
Shimadzu Middle East Africa (SMEA-Dubai).

◆ 서론

모노에탄올아민은 1차 아민과 1차 알코올을 모두 포함하고 있으며, 암모니아와 에틸렌 옥사이드가 반응하여 생성된다. 이 반응은 디에탄올아민, 트리에탄올아민과 같은 에탄올아민류를 생성한다. 에탄올아민은 암모니아와 같은 냄새를 가진 무색, 인화성, 점성이 있는 액체이다. 에탄올아민은 일반적으로 다양한 산성 가스에 대한 흡착제, 금속 부식 억제제, 살충제, 의약품, 화장품 및 계면활성제 등의 다양한 분야에서 사용된다. 그러나, 에탄올아민은 발암성인 나이트로사민을 형성하는 특징을 가지고 있기 때문에 유럽위원회는 환경오염을 줄이기 위해 화장품에 디에탄올아민 사용을 금지하고 있다. ASTM 표준에서는 환경오염을 우려하여 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민을 포함한 에탄올아민류 분석방법을 발표하였다. 그림 1은 에탄올아민류의 구조를 보여준다.

이 분석법은 시마즈 액체크로마토그래피 질량분석기 LCMS-8045를 이용하여 직접 주입하여 지표수 중 에탄올아민을 검출하기 위해 개발되었다. 고감도 분석법에 의해 해당 분석물질들은 정성적, 정량적으로 측정된다. 이 방법은 ASTM-D7599를 준수하며, 모든 시험 검체의 높은 회수율을 보장하기 위해 분석에 디에탄올아민-D₈을 대체표준물질(Surrogate standard)로 사용하였다. 모든 유리제품은 간섭을 줄이기 위해 뜨거운 물과 용매로 적절히 세척하여 사용하였다.

◆ 분석방법

1) 표준 원액(Standard stock solution) 준비

메탄올에 녹여져 있는 50 ppm의 에탄올아민류 (디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민) 를 물로 희석하여 각각 5 ppm으로 조제하였다.

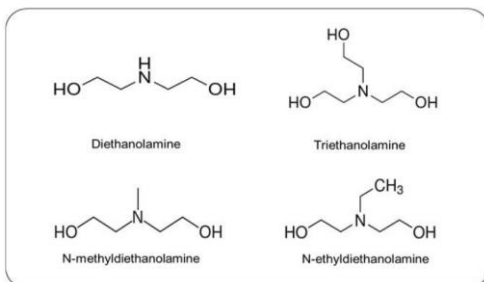


그림 1. 에탄올아민류의 구조

2) 대체표준물질 표준원액 준비

메탄올에 녹여져 있는 50 ppm의 디에탄올아민-D₈을 물로 희석하여 5 ppm의 표준용액으로 조제한다.

3) 검량선 수준

검량표준용액은 5 ppm 표준물질을 이용하여 분석하기 전에 에탄올아민류 5 ppb, 25 ppb, 50 ppb, 100 ppb, 250 ppb, 500 ppb, 1000 ppb 7 개 및 디에탄올아민-D₈ 대체표준물질을 조제하였다. 검량선 작성을 위해 농도별 표준용액을 반복적으로 분석하였다.

정제수(blank water) 5 mL에 표준원액 5 ppm을 5 µL, 100 µL, 250 µL 를 첨가해서 50 ppb, 100 ppb, 250 ppb가 되도록 3개의 농도별 회수율 시험용액을 조제하였다. 용액은 PVDF 0.45 µm 시린지 필터로 여과한 후, 그림 2의 LCMS-8045로 분석하였다. 디에탄올아민-D₈ 대체표준물질을 모든 시료에 추가한다. 각 시료 5 mL에 5 ppm 표준원액 200 µL 을 첨가한다. 시료는 0.45 µm PVDF 시린지 필터로 여과한 후에 분석한다.

UHPLC와 LC-MS 기기조건은 표 1과 표 2에 각각 나타내었다.



그림 2. Nexera™ UHPLC 와 LCMS™-8045

표 1. LC-MS 기기 조건

MS interface	Electro Spray Ionization (ESI)	
Nitrogen gas flow	Nebulizing gas : 3 L/min Drying gas : 10 L/min	
MS temperature	Desolvation line : 150°C Heating block : 200°C	
MRM transitions (positive)	Triethanolamine	150.20 > 132.20
	N-ethyldiethanolamine	134.20 > 116.30
	N-methyldiethanolamine	120.20 > 102.25
	Diethanolamine	106.15 > 88.10
	Diethanolamine-D8 Surrogate	114.20 > 96.15

표 2. UHPLC 기기 조건

Column	Shim-pack Velox™ HILIC (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.7 μm; P/N 227-32025-03)
Mobile phase	A : Acetonitrile B : Water C : 20 mM Ammonium acetate in water
Flow rate	0.4 mL/min
Elution mode	Gradient as per ASTM-D7599
Injection vol.	5 μL
Column temperature	35°C

◆ 결과

검량선은 에탄올아민류 혼합 표준용액으로 작성하였다. 회수율 시험 용액을 주입한 후, 대체표준물질이 첨가된 시료를 반복해서 주입하였다. 기존 분석법의 가이드라인에 따라 검출한계(LOD)는 5 ppb로 간주하였다. 확립된 방법은 훨씬 낮은 검출한계를 달성할 수 있으나, 간섭 억제 (interference suppression)로 인해 일부 분석물질의 검출 수준은 5 ppb로 제한되었다. 모든 분석물질의 검정곡선은 (5 - 1000) ppb 범위에서 $r^2 > 0.99$ 로 양호한 직선성을 보였다.

3 개의 농도 수준에서 측정된 회수율은 ASTM 방법의 기준에 적합한 것으로 확인되었으며, 각 시료 용액에 첨가한 대체표준물질은 허용 가능한 결과를 보였다. 검출한계 5 ppb의 크로마토그램은 그림 3과 같으며, 에탄올아민류 농도 (5 - 1000) ppb 범위의 검량선 크로마토그램은 그림 4와 같다.

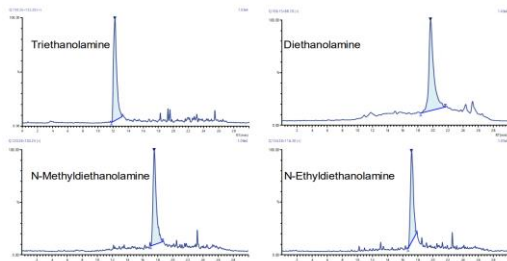


그림 3. 표준용액 5 ppb의 MRM 크로마토그램

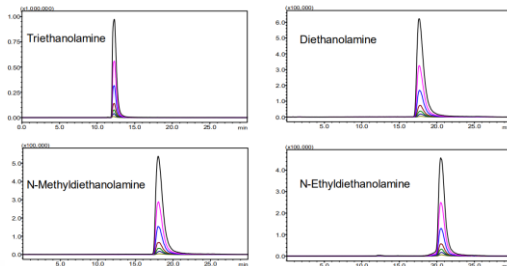


그림 4. 농도별 에탄올아민류의 MS 크로마토그램 비교

ASTM-D7599에 설명대로 HILIC 분리모드를 사용하였다. 분석물질의 감응은 분석농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 확인되었다. 소스 온도가 낮은 조건에서 더 좋은 재현성 결과를 보였다. LCMS-8045는 가열 ESI 프로브 (Heated ESI probe)가 장착되어 있지만, 더 좋은 결과를 위해 히터와 히팅 가스를 모두 끄고 분석을 하였다.

물 시료를 직접 분석했기 때문에 시료와 이동상의 극성 차이로 인해 일부 성분의 피크가 왜곡되는 것을 확인할 수 있었다. 분석물질의 피크 모양을 개선하기 위해 공용 매 (co-solvent) 로 아세토나이트릴을 사용하여 공주입 (co-injection) 기능을 이용하였다. 시료 주입량과 같은 양의 아세토나이트릴을 시료 전과 후에 흡입하여 주입하였다. 시스템 적합성 결과와 회수율 테스트 결과 및 대체표준물질을 첨가한 시료 분석결과를 각각 표 3, 4 및 5에 나타내었다.

표 3. 정확도, 직선성 및 검출수준 결과

분석물질	% 정확도	r^2	S/N (5 ppb)
트리에탄올아민	101.1	0.993	438.4
N-에틸다이에탄올아민	102.2	0.999	137.9
N-메틸다이에탄올아민	102.5	0.998	82.2
다이에탄올아민	102.8	0.998	31.7
다이에탄올아민-D8 대체표준물질	102.1	0.999	320.4

표 4. 시료 회수율 결과

분석물질	측정된 농도 (ppb)		
	수준 1 50 ppb	수준 2 100 ppb	수준 3 250 ppb
트리에탄올아민	49.52	92.04	222.49
N-에틸다이에탄올아민	46.66	86.49	210.03
N-메틸다이에탄올아민	47.85	88.67	217.12
다이에탄올아민	62.24	104.99	228.55
다이에탄올아민-D8 대체표준물질	49.00	90.03	219.70

표 5. 대체표준물질을 첨가한 시료 분석 결과

분석물질	대체표준물질 시료 (ppb)		
	시료 1	시료 2	시료 3
트리에탄올아민	검출한계미만	검출한계미만	검출한계미만
N-에틸다이에탄올아민	불검출	불검출	불검출
N-메틸다이에탄올아민	불검출	불검출	불검출
다이에탄올아민	검출한계미만	검출한계미만	검출한계미만
다이에탄올아민-D8 대체표준물질	175.26	178.32	171.38

◆ 결론

ASTM-D7599 규격에 따라 대체표준물질을 이용하여 4종의 에탄올아민류 분석이 가능한 고감도 LC-MS/MS 분석법을 개발하였다.