

## Application News

No. SSK-GCMS-2005

### GC-MS/MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

GC-MSMS를 이용한 어린이제품 (Toys) 중 유기주석화합물 분석

(Determination of Organotin Compounds in Toys  
Materials using GC-MS/MS)

어린이제품(Toys)이란 만 13세 이하의 어린이가 사용하는 제품을 말하며, 산업통상자원부에서는 2015년부터 국내에 유통되는 어린이 제품에 대해 유해화학물질을 관리·감독하고자 어린이 제품 안전 특별법을 시행하고 있다. 특히, 유해화학물질 중 어린 아이들의 물고 빠는 습성을 반영하여 어린이가 제품을 삼켰을 때 재료로부터 용출될 수 있는 일부 성분을 용해성 원소로 따로 규정하여 관리하고 있다. 이 중 유기주석화합물(Organotin Compounds)은 하나 이상의 Sn-C 화합물을 포함하고 있는 물질로 PVC 소재의 안정제로 주로 사용되고 있으며, 간과 신장의 손상 및 내분비계 교란을 유발하는 유해화학 물질이기도 하다. 실제 제품에서는 타 음이온과 결합하여 다양한 유기주석 형태의 화합물로 존재하지만, 위산과 접촉하면 양이온 형태로 존재하기 때문에 용해성 원소로 분류된다.

현재 국내 및 유럽에서는 유기주석 화합물의 기준과 관련하여 분석대상화합물 10 종을 Tributyl Tin (TBT)양으로 환산하여 허용기준을 관리 중에 있으며, 시험법에서도 이를 적용한 분석법을 제시하고 있다. 국내의 경우에는 GCMS를 이용한 SIM(Selected Ion Monitoring) 분석 조건을 제시하고 있으며, 유럽연합(EU)의 경우에는 이 외에 추가적으로 2019년부터 GC-MS/MS를 이용한 시험법을 발표하여 제공하고 있다<sup>1)</sup>.

이에 뉴스레터에서는 산업통상자원부 고시 제2018-227호 ‘안전확인대상 어린이제품의 안전기준’<sup>2)</sup> 중 유기 주석 화합물 분석법을 바탕으로 GC-MS/MS 분석법을 검토하였다.



그림 1. GCMS-TQ8050 NX.

■ 장비 구성 및 분석 조건

어린이제품 중 유기주석 화합물 분석을 위한 세부 분석 조건은 <표 1 ~ 3>과 같다.

표 1. GC-MS 분석조건

GCMS-QP2020	
Column	SH-Rxi-5Sil MS (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
Injection volume	1 μL
Injection mode	Split 10:1 (High pressure injection : 150 kPa, 0.5 min)
Injection Temp.	275 °C
Column flow	1.7 mL/min (He)
GC Temp.	50 °C (1 min) → 20 °C/min → 280 °C (2.5 min) 20 °C/min → 300 °C
Ion Source Temp.	230 °C
Interface Temp.	280 °C
Acquisition mode	SIM, MRM (모드별 조건은 표 2, 3 참조)

표 2. 유기주석 화합물 10 종 및 내부표준물질 3 종의 SIM 조건

No	성분	약자	ISTD 그룹	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
1	Methyl tin	MeT	1	163	191, 193
2	Butyl tin	MBT	1	121	149, 179
3	Di-n-propyl tin	DPT	1	191	233, 235
4	Dibutyl tin	DBT	1	205	207, 261
5	Tributyl tin	TBT	1	289	207
6	n-Octyl tin	MOT	1	179	177, 289
7	Tetrabutyl tin	TeBT	2	177	179, 289
8	Diphenyl tin	DphT	3	301	195, 305
9	Di-n-Octyl tin	DOT	1	261	263, 307
10	Triphenyl tin	TPhT	3	347	349, 351
내부표준물질					
1	TBT-d27	-	1	217	281, 318
2	TeBT-d36	-	2	190	254, 318
3	TPhT-d15	-	3	364	366

표 3. 유기주석 화합물 10 종 및 내부표준물질 3 종의 MRM 조건

No	성분	약자	ISTD 그룹	Quantitative ion (m/z)		Qualitative ion (m/z)			
				Ch1	CE (V)	Ch1	CE (V)	Ch2	CE (V)
1	Methyl tin	MeT	1	191>162.9	6	191>134.9	12	-	-
2	Butyl tin	MBT	1	179>151	6	177>149	6	235>179	6
3	Di-n-propyl tin	DPT	1	193>151	6	191>149	6	-	-
4	Dibutyl tin	DBT	1	241>213	9	239>211	9	213>134.9	15
5	Tributyl tin	TBT	1	203>147	6	179>122.9	9	263>207	6
6	n-Octyl tin	MOT	1	179>151	6	177>149	6	179>122.9	15
7	Tetrabutyl tin	TeBT	2	235>179	6	233>177	6	179>122.9	9
8	Diphenyl tin	DphT	3	303>196.9	25	301>194.9	25	301>273	10
9	Di-n-Octyl tin	DOT	1	263>151	9	261>148.9	9	259>146.9	9
10	Triphenyl tin	TPhT	3	351>196.9	27	349>194.8	27	351>119.8	33
<b>내부표준물질</b>									
1	TBT-d27	-	1	217>153	5	215>151	10	254>190.2	5
2	TeBT_d36	-	2	254>190.2	10	254>125.9	20	252>188.3	10
3	TPhT_d15	-	3	366>202	25	364>200	35	366>119.9	25

## ■ 실험방법

### 1. 표준원액 및 시약 제조

유기주석 양이온(Organotin cation, OC)에 Cl가 결합된 형태의 표준물질(Organotin chloride, OTCl<sub>x</sub>)을 이용하여 아래 <표 4>의 각 성분의 무게대로 0.1 mg 수준까지 정확하게 칭량한 뒤, 100 mL 메탄올로 녹여 500 mg/L 농도의 혼합 표준원액을 조제하였다. 이를 단계적으로 희석하여 1 mg/L, 5 mg/L의 중간 혼합표준용액을 조제하였다. 3 종의 내부표준물질(IS)은 메탄올을 이용하여 각각 100 mg/L의 표준원액을 만든 다음 희석하여 2 mg/L 농도의 내부혼합표준용액을 제조하였다.

모조 위산용액(Gastric simulant)은 0.07 mol/L의 염산(HCl)을 이용하였으며, 유도체화 시약은 2 % Tetra ethyl borate를 사용하였다. 아세트이트 완충용액(Acetate buffer)은 물 200 mL에 sodium acetate trihydrate 16.6 g을 녹인 용액을 500 mL 부피플라스크에 옮기고, 1.2 mL 아세트산을 추가하여 pH 5.4가 되도록 한 후 증류수로 눈금까지 채워 사용하였다.

표 4. 유기주석 화합물 표준원액 제조(500 mg/L)를 위한 표준물질 무게 및 무게factor

No	표준물질	무게 (mg)	분자량		무게 factor	유기주석 양이온
			OTCl <sub>x</sub>	OC		
1	Methyl tin trichloride	89.8	240.1	133.7	0.557	MeT
2	Di-n-propyl tin trichloride	67.3	275.8	204.9	0.743	DPT
3	Butyl tin trichloride	80.3	282.2	175.8	0.623	MBT
4	Dibutyl tin dichloride	65.2	303.6	232.7	0.767	DBT
5	Tributyl tin chloride	56.2	325.2	289.7	0.891	TBT
6	n-Octyl tin trichloride	72.9	338.1	231.7	0.686	MOT
7	Di-n-Octyl tin dichloride	60.3	415.6	344.7	0.830	DOT
8	Tetrabutyl tin	50.0	346.7	346.7	1	TeBT
9	Diphenyl tin dichloride	63.0	343.6	272.7	0.794	DphT
10	Triphenyl tin chloride	55.2	385.2	349.7	0.908	TPhT

## 2. 분석용 표준용액 제조

50 mL의 모조 위산용액에 <표 5>와 같이 최종 농도가 0, 20, 50, 100, 250, 500 ng/mL이 되게 중간 혼합표준용액을 첨가했다. 아세트이트 완충 용액 10 mL과 2 mg/L 내부혼합표준물질 0.1 mL를 넣어 잘 흔들어준 뒤 2 % 유도체화 시약 1 mL와 헥산 10 mL를 넣고 강하게 여러 번 흔들어 주면서 압이 발생하면 마개를 열어주었다. 30 분 동안 셰이커를 이용해 흔들어 준 뒤 방치시켜 층이 분리되면 헥산 층을 분취하여 표준용액으로 사용하였다.

표 5. 유기주석 화합물 표준물 제조를 위한 채취량

No	1 mg/L 중간혼합표준용액 (mL)	5 mg/L 중간혼합표준용액 (mL)	내부혼합표준용액 농도 (µg/L)	검정표준용액 농도 (µg/L)
1	0.2	-	200	20
2	0.5	-	200	50
3	1.0	-	200	100
4	-	0.5	200	250
5	-	1.0	200	500

## 3. 시료 분석

시료는 안전확인대상 어린이제품의 안전기준 중 유기 주석 화합물 분석방법 'Category 3: 굵어낼 수 있는 재질'에 해당하는 의류의 코팅 재질 시료 3개에 대해 SIM 및 MRM으로 분석한 결과를 비교하였으며, 샘플 중 유기주석 검출량은 <표 6>의 TBT 상대 분자량을 이용해 유기주석 화합물인 TBT (tributyl tin)로 환산하여 표기하였다.

■ 분석 결과

표준물질을 이용하여 MRM 및 SIM 분석을 수행한 결과, <그림 2>와 같이 대상 성분들이 완전하게 분리 분석이 가능함을 확인할 수 있었으며, 내부표준법을 이용한 각 성분의 검량선은 <그림 3>, <그림 4>와 같이 결정계수 ( $R^2$ )가 0.997 ~ 0.999인 것으로 확인되었다.

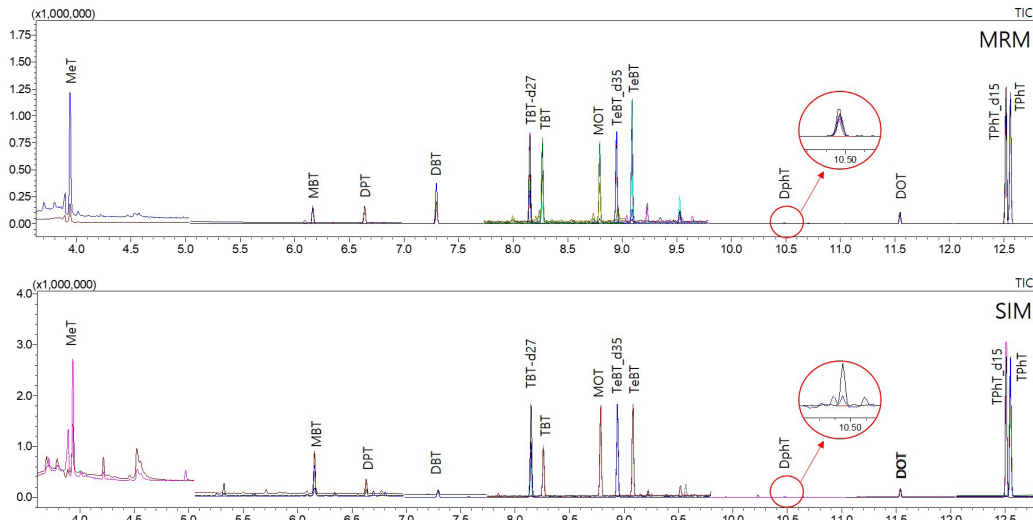


그림 2. 유기주석 화합물 10종 및 내부표준물질의 크로마토그램 (MRM 및 SIM, 100 ng/mL).

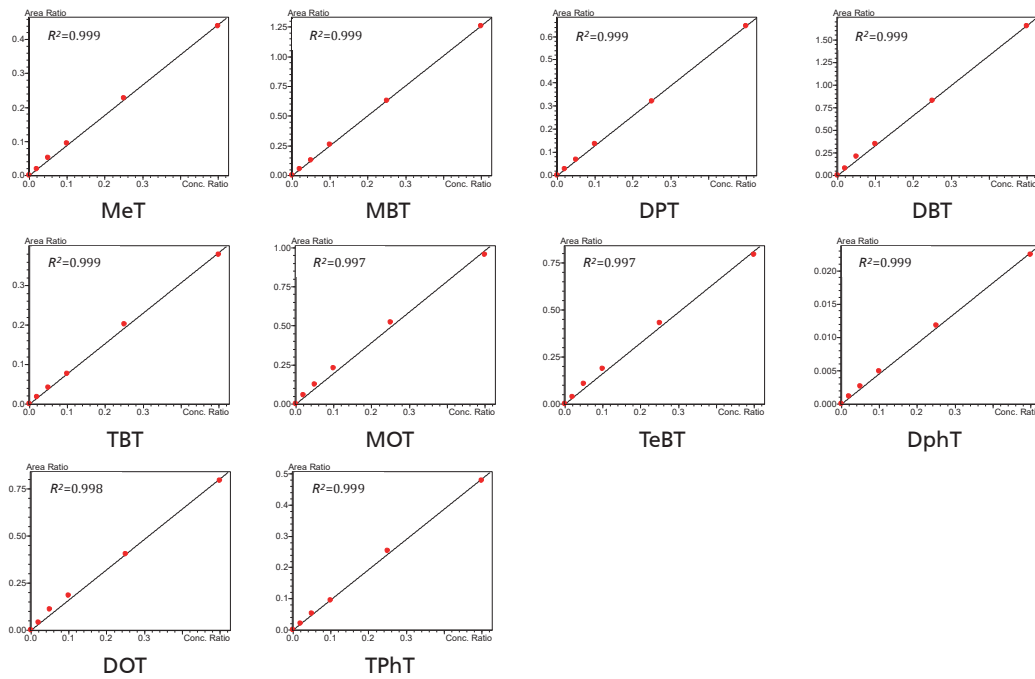


그림 3. MRM 분석을 이용한 10종 유기주석 화합물의 검량선

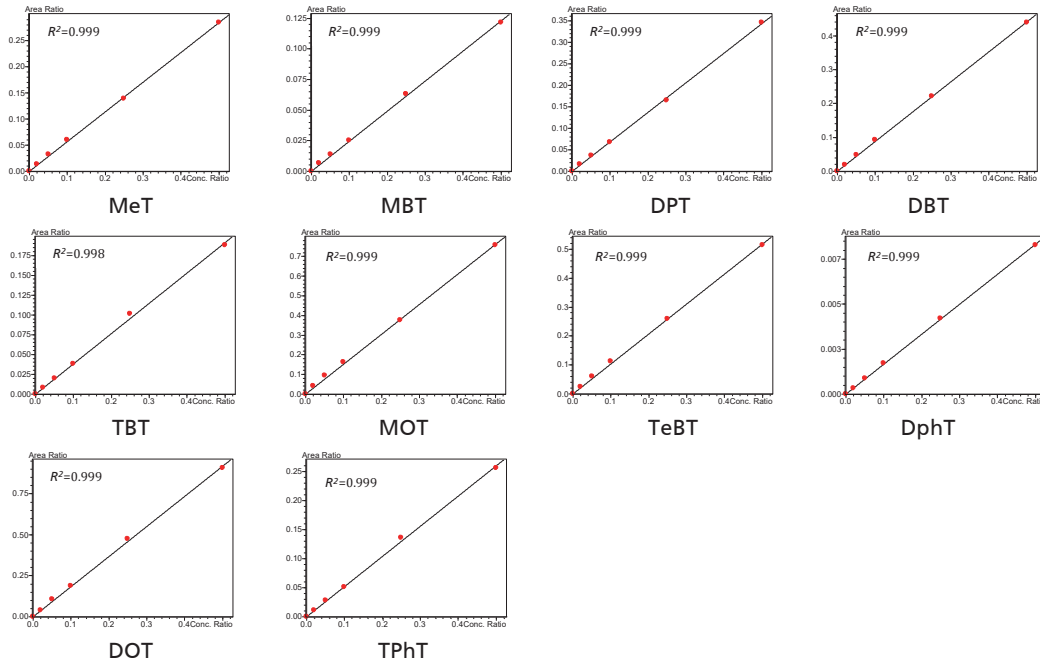


그림 4. SIM분석을 이용한 10종 유기주석 화합물의 검량선

시료의 분석 결과는 <표 6>과 같으며 일부 성분에 대한 MRM 및 SIM크로마토그램은 <그림 5>에 나타내었다. MRM 및 SIM 분석 모두에서 검출된 성분들의 경우, <표 6>에서 보는 것과 같이 서로 유사한 값을 보이는 것으로 나타났으며, DPT 성분의 경우에는 MRM 분석에서만 검출되는 것으로 나타났다. 검출된 성분들의 농도 수준은 시험법 상의 용출허용기준치인 12 mg/kg 보다 낮은 것으로 확인되었다.

또, <그림 5>에서 보는 것과 같이 MBT 및 DPT성분의 경우, 시료 중 상대적으로 낮은 농도 수준에 있는 SIM 이온크로마토그램을 보면 노이즈 및 불순물 피크에 대한 간섭영향으로 reference ion 비율을 확인하는데 어려움이 있는 것으로 나타났으나, MRM이온크로마토그램에서는 선택성이 SIM 분석보다 상대적으로 우수하여 낮은 농도 수준에서도 검출이 가능한 것으로 나타났다.

표 6. 샘플테스트 결과 (농도: mg/kg)

성분	상대 분자량	시료 1		시료 2		시료 3	
		MRM	SIM	MRM	SIM	MRM	SIM
MeT (Methyl tin)	2.169	-	-	2.8	2.7	-	-
MBT (Butyl tin)	1.65	2.7	2.0	0.6	0.8	0.8	0.8
DPT (Di-n-propyl tin)	1.416	2.0	-	0.2	-	0.3	-
DBT (Dibutyl tin)	1.245	-	-	-	-	-	-
TBT (Tributyl tin)	1	-	-	-	-	-	-
MOT (n-Octyl tin)	1.251	-	-	-	-	0.7	0.7
TeBT (Tetrabutyl tin)	0.835	-	-	-	-	-	-
DphT (Diphenyl tin)	1.063	-	-	-	-	-	-
DOT (Di-n-Octyl tin)	0.84	0.3	0.2	-	-	-	-
TPhT (Triphenyl tin)	0.829	-	-	-	-	-	-

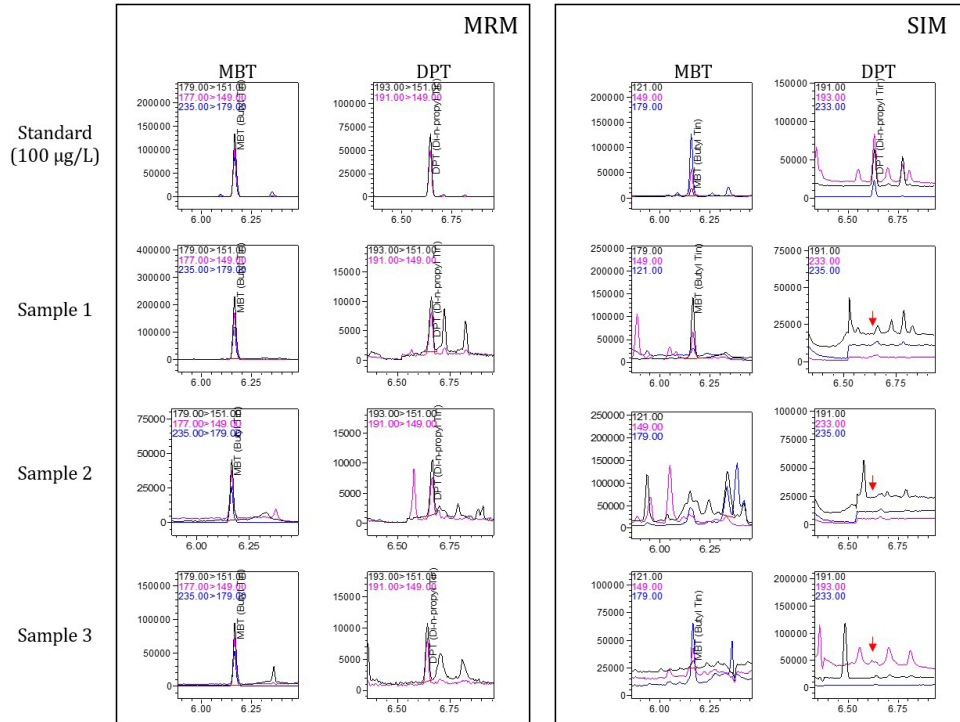


그림 5. 샘플테스트 중 샘플 별 MRM 및 SIM 크로마토그램

## ■ 결론

이 뉴스레터는 산업통상자원부 고시 제2018-227호 ‘안전확인대상 어린이제품의 안전기준’ 중 유기주석화합물 분석법을 바탕으로 10종의 유기주석화합물에 대해 GCMS의 SIM 모드 및 GC-MS/MS의 MRM 모드를 이용하여 분석한 결과를 비교하였다. 표준물질 10 종에 대한 크로마토그램 및 각 성분별 검량곡선은 두 방법 모두 양호한 것으로 나타났으나, 실제 시료의 분석에 있어서는 일부 성분이 SIM 분석보다는 MRM분석에서 보다 우수한 감도 및 선택성을 보이는 것으로 나타났다.

## ■ 참고 문헌

- 1) BSI standard publication BS EN71-3:2019 Safety of Toys, Part 3 - Migration of Certain Elements
- 2) 산업통상자원부고시 제2018-227호, 안전확인대상 어린이제품의 안전기준, 2018.12.12