

어린이 용품 함유 트라이페닐 포스페이트 -
기체크로마토그래피/질량분석법(함량)
(Determination of Triphenyl phosphate content in toys and
childcare articles - Gas chromatograph/Mass spectrometry)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 트라이페닐 포스페이트 (triphenyl phosphate)의 농도를 측정하기 위한 방법으로 속슬레 추출기를 이용하여 헥세인으로 추출한 후 기체크로마토그래프/질량분석기 (GC/MS, gas chromatograph/mass spectrometer)로 정성 및 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.2 트라이페닐 포스페이트의 방법검출한계는 1.5 mg/kg의 값을 만족해야 한다.

1.2.3 이 시험 방법에 따라 시험할 경우 정량한계는 4.8 mg/kg의 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 필

요한 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 용어의 정의

2.1 트라이페닐 포스페이트

분석대상 트라이페닐 포스페이트는 표 1과 같다.

표 1. 분석 대상

No	국문명	영문명	CAS No.
1	트라이페닐 포스페이트	triphenyl phosphate	115-86-6

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 기체 크로마토그래피

3.1.1 컬럼

길이 30 m, 안지름 0.25 mm, 두께 0.25 μm 의 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 °C

검출기 온도 : 250 °C

컬럼 온도 : 100 °C ~ 300 °C

3.1.5 주입량 : 1 µL (splitless)

3.1.6 검출기 : 질량분석기

이온화부 : 전자이온화법 (EI), 선택이온검출방식 (SIM mode)

분석부 : 사중극자형 (quadrupole)

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

3.2 전자저울

소수 넷째 자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.3 기체크로마토그래피용 바이알

기체크로마토그래피용 바이알 마개는 테프론 (PTFE) 재질을 사용한다.

3.4 속슬레 추출장치

속슬레 추출장치는 속슬레용 필터, 냉각장치, 추출 플라스크 및 가열장치 등으로 구성되어야 한다.

[주 2] 속슬레 추출 장치와 동등 이상의 성능을 가진 추출장치를 이용할 수 있다.

3.5 속슬레용 필터

셀룰로오스 재질의 0.1% 이하의 유지분을 함유하는 28×100 mm 크기의 것을 사용한다.

3.6 주사기

유리 재질의 주사기를 사용한다.

3.7 주사기 필터

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 헥세인 (hexane, C_6H_{14} , 86.18)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.2 아세톤 (acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 58.08)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 트라이페닐 포스페이트 표준원액 (1 000 mg/L)

표준물질 약 100 mg을 0.001 g까지 정확히 무게를 재어 100 mL 부피 플라스크에 옮긴 후 헥세인으로 녹이고 눈금까지 헥세인으로 채우고 잘 흔들어 섞는다. 이 용액을 표준

원액이라 한다.

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

4.2.2 트라이페닐 포스페이트 표준용액 (10 mg/L)

표준원액을 헥세인으로 희석하여 10 mg/L의 희석 표준용액을 조제한다. 표준용액을 단계별로 취하여 5개 ~ 6개의 표준물질을 준비한다.

4.2.3 내부표준물질 용액

내부표준물질 원액(플로란센-d₁₀)을 헥세인으로 희석하여 1 mg/L로 조제하여 기기분석 시 첨가되도록 준비한다.

5.0 시료 준비 및 관리

5.1 시료의 준비

5.1.1 적당한 칼 등을 이용하여 시료를 재질별로 구별하여 시료를 준비를 하며 준비한 시료를 작은 조각으로 자르고 가위 등을 이용하여 시험편을 3 mm를 넘지 않는 크기로 자른다.

5.1.2 분쇄한 시료는 다른 시료와 섞이지 않도록 주의하고 적당한 용기에 분리하여 보관한다.

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

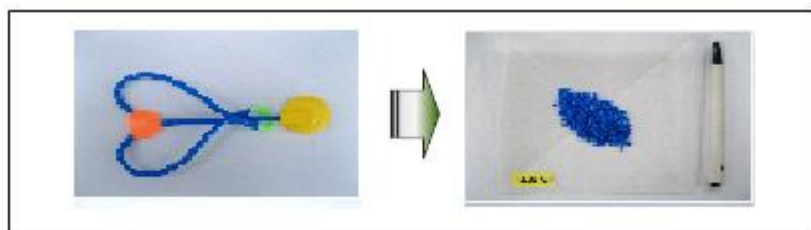


그림 1. 함량 시료의 준비

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계(MDL, method detection limit)

본 분석의 방법검출한계는 트라이페닐 포스페이트가 함유되어 있지 않은 매질에 트라이페닐 포스페이트 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 트라이페닐 포스페이트가 없는 것으로 확인된 매질을 사용하여 시료와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 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) 값이 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

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

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. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

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 미리 잘라둔 시료 약 1 g을 0.0001 g까지 정확히 질량을 단다.

7.1.2 무게를 잰 시료를 속슬렛용 필터로 옮기고 100 mL의 헥세인을 가한다. 수조의 온도를 올리고 헥세인 비점에 도달하여 용액이 환류되기 시작한 후 6시간 동안 추출한다.

7.1.3 추출용액을 실온까지 냉각한 후 250 mL 부피 플라스크에 옮기고 눈금까지 헥세인으로 채우고 잘 흔들어 섞는다. 이 용액을 3 mL ~ 5 mL 취하여 주사기 필터를 사용하여 불순물을 제거한 후 기체크로마토그래프용 바이알에 옮기고 내부표준물질을 주입하여 분석용 시료로 한다.

7.2 측정 방법

시험 용액 1 μL 를 기체크로마토그래프 질량분석기에 주입한다. 동일한 조건에서 트라이페닐 포스페이트 표준용액에 대하여 기체크로마토그래프 분석을 실시한다. 트라이페닐 포스페이트 표준용액의 피크 면적을 이용하여 검정곡선을 작성한 뒤, 내부표준법으로 정량한다.

7.3 시료분석결과

7.3.1 정성분석

7.3.1.1 분석물질의 선택 이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

7.3.1.2 분석물질들을 검출하기 위해서 크로마토그램 피크에 대한 신호 대 잡신호 비(S/N, signal/noise)는 2.5보다 커야 한다.

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.

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

여기서, C_s : 내부표준법에 의한 트라이페닐 포스페이트의 농도 (mg/L)

A_s : 트라이페닐 포스페이트의 피크 면적 또는 높이

A_{is} : 내부표준물질의 피크 면적 또는 높이

C_{is} : 내부표준물질의 농도 (mg/L)

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편

7.3.2.1.2 내부표준법 의하여 구한 분석물질의 농도에 공시험결과를 제하고 아래 (식 3)에 따라 환산하여 시료 중 분석물질의 농도를 결과로 한다.

$$C_T(mg/kg) = \frac{C_s(mg/L) \times \text{최종액량}(L)}{\text{시료량}(kg)} \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, C_S : 내부표준법에 의한 트라이페닐 포스페이트의 농도

C_T : 시료 중의 트라이페닐 포스페이트의 농도 (mg/kg)

7.3.2.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 초과할 경우, 시료량을 최소로 하여 정량 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 시료량이 줄어들어 따라 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 mg/kg으로 표기하며 유효숫자는 소수점 이하 둘째 자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 첫째 자리로 표시한다.

8.2.2 모든 농도결과는 정량한계를 적용하여 나타내고 정량한계 미만은 불검출로 표시하며 정량한계 값을 같이 제시한다.

9.0 참고자료

9.1 KS K 0738, 폴리염화비닐 코팅천의 가소제 함유량 시험방법, (2007)

9.2 국립환경과학원, 어린이용품의 노출평가 시험방법(I), (2009)

9.3 Danish EPA, Suvey, emmission and health assessment of chemical substances in baby products, (2008)

9.4 Austrian Standards Institute report, plasticizers in toys : method validation using toy samples and anaylsis of toys, (2005)

9.5 TNO report, Chemical additives in consumer products, (2005)

9.6 합성수지 중의 프탈레이트계 가소제 검출방법, KS M 1991, (2011)

10.0 부록

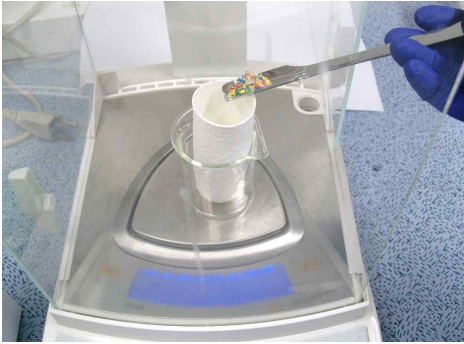
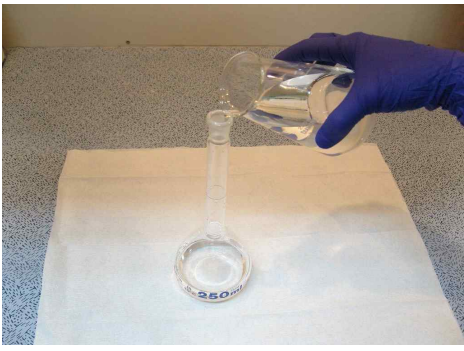
1. 시료준비 	2. 시료무게 측정 
3. 속슬렛 추출 	4. 추출용액 
5. 여과 	6. GC/MSD 분석 

그림 2. 어린이 용품의 트라이페닐 포스페이트 함량 분석 절차

표 2. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
방법검출한계	1.5 mg/kg
정량한계	4.8 mg/kg
검정곡선	결정계수 (R^2) 값이 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내
바탕시료	방법검출한계 이하
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 3. 분석 대상물질의 선택 질량이온

compound	M(m/z)	M1(m/z)
fluoranthene-d ₁₀ (IS)	212	213
triphenyl phosphate	326	325

표 4. 트라이페닐 포스페이트 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	45 °C (1 min)→30 °C/min→130 °C (1 min) → 12 °C/min→180 °C (10 min)→300 °C (10 min)
질량분석기	이온원 온도	250 °C
	연결부 온도	280 °C
	이온화 방식	전자이온화법 (EI) 선택이온방식 (SIM mode)
	검출기 형식	사중극자형 (quadrupole)

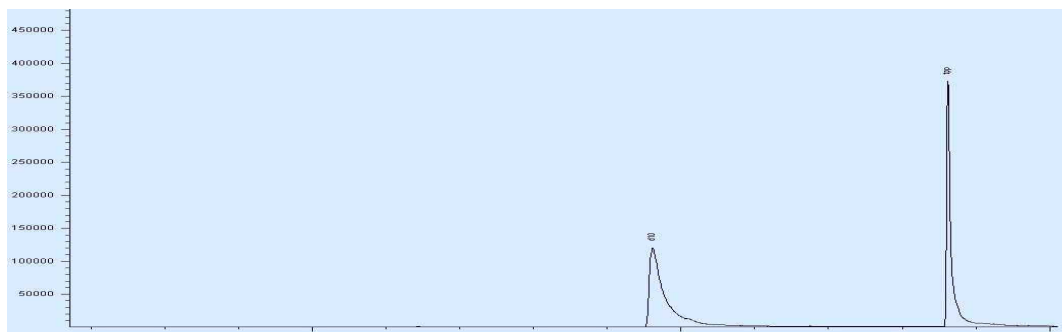


그림 3. 트라이페닐 포스페이트 표준용액 분석 크로마토그램