

어린이 용품 함유 노닐페놀 -
기체크로마토그래피/질량분석법(함량)

2025

(Determination of nonylphenol contents in children's products
- gas chromatography/mass spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 노닐페놀의 농도를 측정하기 위한 방법으로 수직진탕기를 이용하여 다이클로로메테인으로 추출한 후 기체크로마토그래피-질량분석법 (GC/MS, gas chromatography/mass spectrometry)으로 정성 및 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 노닐페놀의 방법검출한계는 3 mg/kg 이하의 값을 만족해야 한다.

1.2.2 이 시험 방법에 따라 시험할 경우 정량한계는 10 mg/kg 이하의 값을 만족해야 한다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 분석결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원으로는 산, 시약, 유리 기구 및 그 외 분석 중에 사용되는 모든 기구 등이다. 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 사용한다. 각 실험실에서는 정제수 바탕시료 (reagent blank)의 측정을 통해 오염원의 영향 유무나 수준에 대하여 평가한다.

1.3.2 유리 기구류의 적합한 세척은 매우 중요하다. 잘못 세척된 유리 기구류는 분석

과정 중 시료를 오염시킬 수 있으며 유리 표면에 분석물질이 흡착될 경우 목적성분이 손실될 우려가 있으므로 적합한 세척 방법을 사용해야 한다.

1.3.3 유리 기구류는 마지막 사용 용매로 한번 행구어 준 후 바로 세제로 씻는다. 세제 용액에 유리 기구를 넣고 30분간 초음파 세척한 후, 뜨거운 물, 수돗물, 정제수 순으로 행군다. 열에 안정한 물질의 경우 증류수 세척만으로는 잘 제거되지 않기 때문에 다시 아세톤, 헥세인의 용매 순으로 각각 3회 행군 후 105 °C 오븐에서 1시간 이상 건조하여 사용한다.

1.3.4 시약이나 용매는 잔류농약분석급 또는 특급 이상의 것을 사용하고, 필요한 경우 증류나 정제 과정을 통해 불순물의 방해로 인한 문제를 최소화하도록 한다.

2.0 용어정의

2.1 노닐페놀

분석대상 노닐페놀은 표 1과 같다.

표 2. 분석대상 노닐페놀

물질	영문명	CAS number
노닐페놀	nonylphenol	25154-52-3

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 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래피/질량분석기 (GC/MS, gas chromatography/mass spectrometer)

3.1.1 컬럼

길이 30 m, 안지름 0.25 mm, 두께 0.25 μ m의 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 운반기체유속 : 1.0 mL/min

3.1.4 온도

주입구 온도 : 250 $^{\circ}$ C

검출기 온도 : 280 $^{\circ}$ C

컬럼 온도 : 100 $^{\circ}$ C ~ 300 $^{\circ}$ C

3.1.5 주입량 : 1 μ L, 비분할 (splitless)

3.1.6 검출기 : 질량분석기

이온화부 : 전자이온화법 (EI), 선택이온검출방식 (SIM)

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 수직진탕기

3.4 회전증발농축기

수욕조로 온도를 유지하며 진공으로 농축하는 것으로 한다.

3.5 질소농축기

액-액 질소농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 테프론으로 코팅된 바늘, 기체의 유량조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어야 한다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘부분은 아세톤 및 헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지하고, 농축 시 질소가스의 유속 세기에 의해 시료가 시료용기 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

3.6 주사기

유리 재질의 주사기를 사용한다.

3.7 주사기 필터

0.45 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, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 58.08)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 84.93)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.4 메탄올 (methanol, CH_3OH , 32.04)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.5 무수 황산소듐 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 142.04)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.6 정제수

탈이온수(3차 증류수)를 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 노닐페놀 표준원액 (1 000 mg/L)

노닐페놀을 다이클로로메테인으로 희석하여 1 000 mg/L의 표준원액으로 만들어 사용한다.

[주 2] 이와 동등한 농도로 제조되어 시판되는 표준원액을 사용할 수 있다.

4.2.2 노닐페놀 표준용액 (10 mg/L)

표준원액을 다이클로로메테인으로 희석하여 10 mg/L의 희석 표준용액으로 조제한다. 표준용액을 단계별로 취하여 5개 ~ 6개의 표준물질로 준비한다.

4.2.3 내부표준물질 용액

내부표준물질 원액(페난트렌- d_{10})을 다이클로로메테인으로 희석하여 10 mg/L로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료의 준비

5.1.1 페인트 코팅 제품

페인트가 제품에 코팅되어 있거나 이와 비슷한 경우에는 제품으로부터 코팅을 긁어낸다. 이때, 목재 등의 재질을 긁지 않도록 주의한다. 제품으로부터 빨간색, 노란색, 파란색을 구별하여 긁어낸 코팅은 각각 0.5 g 이상 이어야 한다.

5.1.2 플라스틱 및 종이류

플라스틱이나 종이류 재질의 시료는 균일한 재질로 가장 얇은 부분을 1 mm 이하의 크기로 잘라서 사용한다. 시료는 0.5 g 이상 이어야 한다.

5.1.3 금속류

금속류 재질의 시료는 균일한 재질의 부분을 1 mm 이하로 잘라내며, 0.5 g 이상 이어야 한다.

5.1.4 섬유, 가죽, 종이, 점토, 풍선, 자국을 남기는 고체완구, 접착력 있는 모조 문신

시험시료를 확인하고 어느 부분이 드러나고 접근가능한지 결정한다. 접근할 수 있는 부분을 3 mm를 넘지 않는 크기로 잘라 적당한 용기에 분리하여 보관한다. 동일 재료 중 다른 색상은 각각 다른 시료로 취급한다.

5.1.5 목재

목재완구 혹은 목재 부품의 두께가 1 cm보다 작으면 접근할 수 있는 표면 중 대표적인 부분에서 시험편을 얻는다. 각 시험편은 3 mm를 넘지 않는 크기로 잘라 최소한 5 g 이상을 얻어 적당한 용기에 보관한다.

5.1.6 수용성 액체

시험시료에서 수용성 액체를 취한다. 채취한 시료는 전체 액체에 대해 대표성을 지녀야 하며 색깔이 다른 액체는 각각 다른 시료로 취급한다.

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

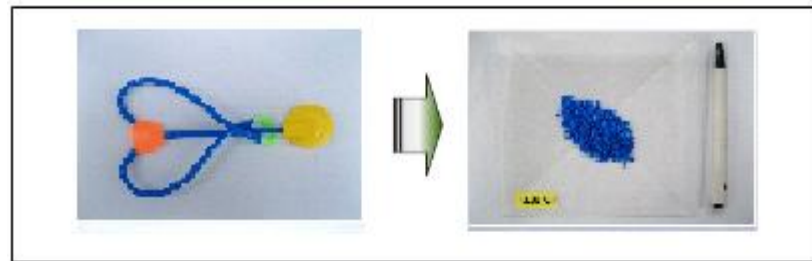


그림 1 시료의 준비

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit)

본 분석의 방법검출한계는 노닐페놀이 함유되어 있지 않은 매질에 노닐페놀 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 노닐페놀이 없는 것으로 확인된 어린이 용품과 동일한 재질을 사용하여 시료와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량범위 내 0점을 제외하고 최소 5개 이상의 농도로 작성하여야 하며, 검정곡선의 직선성은 결정계수 (R^2) 값이 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 $\pm 15\%$ 이내 이어야 하며, 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

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

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적

A_{is} : 내부표준물질의 면적

C_{is} : 내부표준물질의 농도

C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.3.2 분석 중에 분석대상 시료 20개당 1개 이상의 표준용액(중간농도)을 검정곡선에 적용하여 분석하고, 분석농도가 당초 표준용액 농도의 15 % 이내에서 일치하여야 하며, 이를 벗어나는 경우에는 재작성 하여야 한다.

6.4 정확도 관리

6.4.1 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material) 또는 이에 상당하는 표준물질을 사용하여 시료와 동일한 방법으로 전처리 및 분석하여, 4회 이상 반복한 평균 분석값이 인증값 범위 또는 인증값의 70 % ~ 130 % 내에 있어야 한다.

6.4.2 모든 시험에서 정제수 바탕시험을 실시하여 시료 측정결과를 보정해주어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동 사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼의 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염 여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표값은 표 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 미리 잘라둔 시료 약 3 g ~ 5 g을 0.0001 g까지 정확히 무게를 재어 250 mL 분별깔때기에 넣고 내부표준물질(페난트렌-d₁₀) 10 µL와 다이클로로메테인 50 mL를 넣고 수직진탕기로 10분간 추출한다.

[주 3] 시료(비치볼, 튜브)가 다이클로로메테인에 용해되는 경우 용매를 헥세인이나 메탄올로 대체할 수 있다.

[주 4] 잉크 등 액상시료의 경우 약 1 g을 취해 내부표준물질 10 µL와 다이클로로메테인 10 mL를 가한 다음 수직진탕기로 10분간 추출한 후 탈수, 농축한다. 단, 시료가 다이클로로메테인에 용해되는 경우 용매를 헥세인이나 메탄올로 대체할 수 있다.

7.1.2 추출 조작을 2회 반복한 후 다이클로로메테인 층을 합하여 무수황산소듐으로 탈수하고 회전증발농축기로 약 4 mL가 되도록 농축한다.

7.1.3 남은 액을 10 mL 눈금있는 튜브로 옮기고 상온에서 질소가스를 불어 주어 완전히 건조시킨 후 다이클로로메테인 2 mL로 녹여 2.0 mL 바이알에 옮긴 후 분석용 시료로 한다.

[주 5] 정제가 필요한 경우, 전처리 용액을 실리카겔 컬럼에 넣고 액면을 컬럼베드까지 내린다. 약 0.5 mL 다이클로로메테인으로 추출물을 녹이고, 이 용액을 실리카겔 컬럼에 넣고 헥세인 100 mL를 유출시켜 용출 용액을 버린다. 다음에 아세톤 100 mL를 유출시킨다. 아세톤 용출 용액을 증발농축기 및 질소가스를 불어넣어 약 2 mL까지 농축하여 시험용액으로 한다.

7.2 측정방법

시험 용액 1 µL를 기체크로마토그래피에 주입한다. 따로 노닐페놀 표준용액에 대하여 동일 조건에서 기체크로마토그래프로 측정한다. 표준물질의 피크 면적으로부터 검정곡선을 작성하여 내부표준법으로 정량한다.

7.3 시료분석결과

7.3.1 정성분석

7.3.1.1 두 선택이온의 비가 표준물질의 비와 일치해야 하며, 각 분석물질 별 두 개의 선택이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

7.3.1.2 각 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 분석물질의 농도 (mg/L)

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

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

여기서, C_T : 시료 중의 분석물질의 농도 (mg/kg)

C_s : 내부표준법에 의한 분석물질의 농도 (mg/L)

V : 시료 추출용액의 최종부피 (mL)

F : 농축단계 계수

7.3.2.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽혀서 검정곡선 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 회석에 의한 대상물질의 농도와 검출한계 등은 조절되어야 한다.

8.0 결과보고

8.1 분석결과 보고

8.1.1 시료채취관련 자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자 등을 보고한다.

8.1.2 분석방법 자료

분석일자, 시료량, 분해과정, 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 분석결과를 분석시료의 분석결과와 함께 보고한다.

8.1.3.2 방법검출한계, 정량한계 및 산출근거를 보고한다.

8.2. 결과의 표시

8.2.1 노닐페놀 농도 측정 결과는 mg/kg으로 표기하며 유효숫자는 소수점 이하 첫째 자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 정수로 표기한다.

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

9.0 참고문헌

9.1 KS M 1994, 종이 중의 알킬페놀 분석방법, 2009

9.2 국립환경과학원, 어린이용품의 노출평가 시험방법(I), 2009

9.3 TON report, Hazardous chemicals in consumer products, 2003

9.4 Danish EPA, Hazardous chemicals in consumer products, 2003

10.0 부록

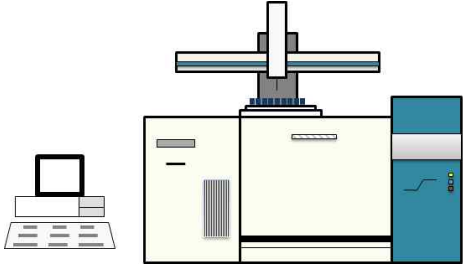
1. 시료준비 	2. 시료무게 측정 
3. 액액 추출 	4. 탈수 
5. 농축 	6. GC/MS 분석 

그림 2. 어린이 용품 노닐페놀 함량 절차

표 2. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
검출한계	3 mg/kg
정량한계	10 mg/kg
검정곡선	결정계수 (R^2) 값이 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내
방법바탕시료	방법검출한계 이하
정밀도	상대표준편차가 15 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 3. 분석대상물질의 선택 질량이온(예시)

분석대상물질	대상이온	
	정량이온	확인이온
nonylphenol	135	107, 121
phenanthren-d ₁₀	188	188, 160

표 4. 기체크로마토그래피/질량분석기 조건 (예시)

구분	기기분석 조건	
기체크로마토그래피	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	비분할 (splitless)
	승온조건	100 °C (2 min) → 15 °C/min → 280 °C (5 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)

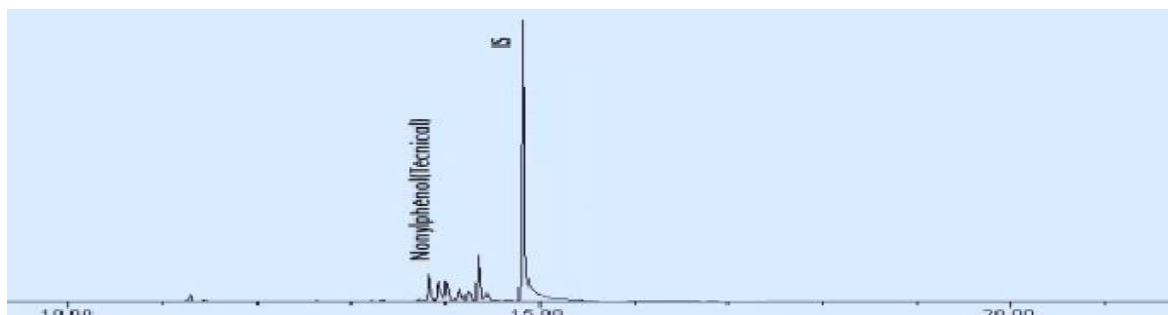


그림 3. 노닐페놀 표준물질 크로마토그램 (예시)