

어린이 용품 함유 금속류 - 유도결합플라스마/원자방출분광법(함량)

2025

(Determination of metals contents from children' s products
- Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 금속류의 함량을 측정하기 위한 방법으로 시료에 산을 처리하고 마이크로파 (microwave)로 분해한 후 유도결합플라스마 원자방출분광법 (ICP/OES, inductively coupled plasma/optical emission spectrometry)에 따라 정성, 정량한다. 단, 수은은 냉증기 원자흡수 분광광도법 (CVAAS, cold vapor atomic absorption spectrometry)을 이용하여 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 유도결합플라스마 원자방출분광법 (ICP/OES)을 이용하여 어린이 용품에 함유되어 있는 금속류의 함량을 정량하는 방법이다. 단, 수은은 냉증기 원자흡수 분광광도법 (CVAAS)에 따라 정량한다.

1.2.2 본 시험방법의 분석 대상물질은 금속류 14종(구리, 납, 니켈, 바륨, 베릴륨, 비소, 셀레늄, 수은, 아연, 안티몬, 주석, 카드뮴, 코발트, 크롬)이며 분석 시 방법검출한계는 0.0001 mg/kg ~ 0.012 mg/kg을 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 분석과정 중 시료를 오염시킬 수 있으며 유리표면에 분석물질이 흡착될 경우 목적성분이 손실될 우려가 있으므로 적합한 세척방법을 사용해야 한다.

1.3.3 유리 기구류의 세척은 다음과 같다. ①세척제 사용 세척 ②수돗물 행균, 20 % 질산수용액 또는 질산 (< 8 %)/염산 (< 17 %) 수용액에 4시간 이상 담가 둬 ③정제수로 행균 다음 건조 후 사용한다.

1.3.4 시약이나 용매는 미량금속 등급 또는 유해중금속 분석용을 사용하고, 필요한 경우 증류나 정제 과정을 통해 불순물의 방해로 인한 문제를 최소화하도록 한다.

2.0 용어정의

2.1 금속류

분석대상 금속류는 표 1과 같다.

표 1. 분석대상 금속류

물질	원소 기호	파장	CAS number
구리 (copper)	Cu	324.752	007440-50-8
납 (lead)	Pb	220.353	007439-92-1
니켈 (nickel)	Ni	221.648/231.604	007440-02-0
바륨 (barium)	Ba	233.527	007440-39-3
베릴륨 (beryllium)	Be	313.107	007440-41-7
비소 (arsenic)	As	188.979	007440-38-2
셀레늄 (selenium)	Se	203.985/196.026	007782-49-2
수은 (mercury)	Hg	253.700	007439-97-6
아연 (zinc)	Zn	206.200	007440-66-6
안티몬 (antimony)	Sb	206.836	007440-36-0
주석 (tin)	Sn	235.485/189.927	007440-31-5
카드뮴 (cadmium)	Cd	228.802	007440-43-9
코발트 (cobalt)	Co	228.616	007440-48-4
크로뮴 (chromium)	Cr	357.87/267.716/206.15	007440-47-3

[주 1] 수은은 냉증기 원자흡수 분광광도법 (CVAAS)을 이용하여 분석함 (먹는물수질 오염공정시험기준 ES 05407.1 수은-냉증기 원자흡수 분광광도법 참고)

3.0 분석기기 및 기구

3.1 마이크로파 (microwave) 분해 장치

마이크로파 (microwave) 분해 장치는 50 mL 용량의 시료용기를 사용하며 용기의 재질은 고압력용 폴리테트라플로로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene), 테트라플로로메타실 (TEM, tetrafluoromethaxil), 퍼플로로알코시플로로카본 (PEA, perfluoroalkoxyfluorocarbon), 불화탄소물질 등으로 이루어진 것을 사용할 수 있다. 마이크로파는 1200 W 이상, 180 °C 이상을 견딜 수 있는 것을 사용하며 테프론 용기, 온도센서, 홀더 등으로 구성되어야 한다.

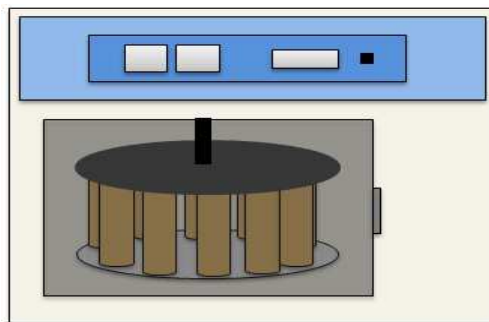


그림 1. 마이크로파 분해장치

3.2 원심분리기 (centrifuge)

원심분리기는 부유물을 분리하기 위해 원심분리기용 튜브를 사용하며 3 000 rpm 이상 조건에서 원심분리 한다.

3.3 유도 결합 플라즈마 원자방출 분광분석기 (ICP/OES, inductively coupled plasma/optical emission spectrometry)

3.4 전자저울

소수 넷째 자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

탈이온수(3차 증류수)를 사용한다.

4.1.2 질산 (HNO_3 , 63.01)

비중 1.4 g/mL, 65 %(w/w), “미량금속” 또는 “유해중금속 분석용” 등급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 염산 (HCl , 36.45)

비중 1.16 g/mL, 37 %(w/w), “미량금속” 또는 “유해중금속 분석용” 등급 이상의 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 금속류 표준원액 (1 000 mg/L)

각 표준물질 약 100 mg을 0.001 g까지 정확히 무게를 재어 100 mL 부피 플라스크에 옮긴 다음 약 2 % 질산으로 잘 흔들어 눈금까지 채운 후, 이 용액을 표준원액으로 한다.

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

4.2.2 금속류 표준용액 (50 mg/L)

금속류 표준원액 (1 000 mg/L)을 2 % 질산으로 희석하여 50 mg/L로 조제한다. 금속류 표준용액을 (0, 0.5, 1, 2, 5, 10) mL를 정확히 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 약 2 % 질산을 넣어 표선을 맞춘다.

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.

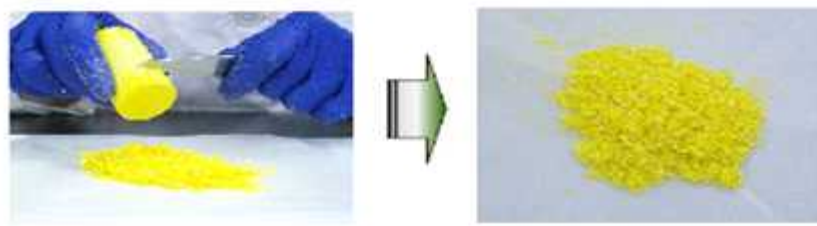


그림 2. 금속류 함량 시료의 준비

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit)

본 분석의 방법검출한계는 금속류가 함유되어 있지 않은 매질에 금속류 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 금속류가 없는 것으로 확인된 매질을 사용하여 시료와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량범위 내 0점을 제외하고 최소 3개 이상의 농도로 작성하여야 하며, 검정곡선의 직선성은 결정계수 (R^2) 값이 0.995 이상 또는 교정계수가 $\pm 10\%$ 이내 이어야 한다.

6.3.2 검정곡선은 분석을 할 때마다 새로 작성되어야 하며, 검정곡선용 표준용액은 일주일마다 새로 조제해야 한다.

6.3.3 분석 중에 분석대상 시료 20개당 1개 이상의 표준용액(중간농도)을 검정곡선에 적용하여 분석하고, 분석농도가 당초 표준용액 농도의 20% 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 회수율이 인증값 범위 또는 $\pm 20\%$ 이내에 있어야 한다.

6.4.2 모든 시험에서 정제수 바탕시험을 실시하여 시료 측정결과를 보정해 주어야 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 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 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 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 1.0 mm 이하로 분쇄한 시험 시료를 잘 혼합한 후 약 0.5 g을 0.0001 g까지 정확히 무게를 잰다.

7.1.2 무게를 잰 시료를 마이크로파 (microwave) 분해용기로 옮기고 금속장신구에는 6 mL의 염산과 2 mL의 질산을 가하고, 그 외 페인트 코팅이나 기타 재료의 시료에는 8 mL의 질산을 가한다. 시료와 산 (acid) 과의 반응이 끝나고 안정이 되었을 때 용기를 마개로 막고, 마이크로파 (microwave) 분해 장치에 넣는다.

7.1.3 마이크로파 (microwave) 분해 장치의 조건과 분해 용매는 실험환경 및 시료에 따라 달라질 수 있다.

7.1.4 분해가 끝나면 용기를 실온에서 식힌 후 용액을 50 mL 부피 플라스크에 옮겨 넣고 눈금까지 2 % 질산으로 채운다.

[주 3] 시료 용액에 잔류물이 남아 있을 경우에는 원심분리하거나 종이여과지를 이용하여 여과한다.

7.2 측정방법

시험 용액을 ICP/OES에 주입하고, 표 1의 파장에서 시료 용액의 발광도를 측정하고, 미리 작성한 검정곡선으로부터 분석대상 금속류의 양을 구하고, 농도를 산출한다. 공존하는 물질로 인한 간섭의 경우, 검정곡선 범위에서 간섭이 없는 파장을 선택하는 등의 적절한 방법을 이용하여 보정해야 한다.

7.3 시료분석결과

7.3.1 절대검정곡선법

7.3.1.1 금속류 표준용액에 대하여 최소 3점 이상의 농도를 선택하여 검정곡선을 작성한다. 검정곡선으로부터 표준물질의 농도에 대한 기기 감도(피크의 면적 또는 높이)의 선형회귀식을 얻을 수 있다. 이 회귀 분석은 다음 식 1과 같이 기울기와 절편으로 된 선형식을 사용한다.

$$y = ax + b \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 기기감도 (피크의 면적 또는 높이)

a : 검정곡선의 기울기

x : 표준물질의 농도

b : 검정곡선의 절편

7.3.1.2 위의 선형회귀식으로 구한 분석물질의 농도에 공시험결과를 제하고 아래 (식 2)에 따라 환산하여 시료 중 분석물질의 농도를 산출한다.

$$C_T(\text{mg/kg}) = \frac{C_s(\text{mg/L}) \times \text{최종액량}(\text{mL})}{\text{시료량}(\text{g})} \times F \quad (\text{식 2})$$

여기서, C_s : 검정곡선에 의한 금속류 농도 (mg/L)

C_T : 시료 중의 금속류 농도 (mg/kg)

F : 회석배수

7.3.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽혀서 검정곡선 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 회석에 의한 대상물질의 농도와 방법검출한계 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 금속류 농도 측정 결과는 mg/kg으로 표기하며 유효숫자는 소수점 이하 넷째 자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 셋째 자리로 표기한다.

8.2.2 모든 농도결과는 정량한계를 적용하여 나타내고 정량한계 미만은 불검출로 표시한다.

9.0 참고문헌

9.1 CPSC, CPSC-CH-E1001-08 : Standard Operating Procedure for Determining Total Lead (Pb) in Children's Metal Products (Including Children's Metal Jewelry), 2008

9.2 CPSC, CPSC-CH-E1003-09 : Standard Operating Procedure for Determining Lead (Pb) in Paint and Other Similar Surface Coatings, 2009

9.3 ASTM E 1645-01, Standard Practice for Preparation of Dried Paint Samples by Hotplate or Microwave Digestion for Subsequent Lead Analysis, 2007

9.4 ASTM E 1613-04, Standard Test Method for Determination of Lead by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), or Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Techniques, 2004

9.5 국가기술표준원, 자율안전확인안전기준 부속서 35 어린이장신구, 2007

10.0 부록

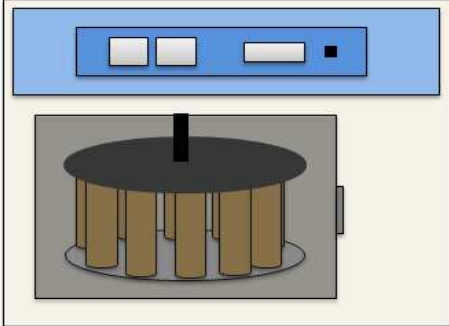
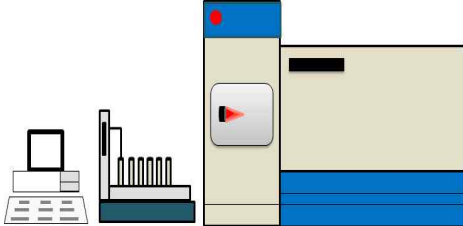
1. 시료준비 	2. 질산첨가 
3. 마이크로파 분해 	4. 분해용액 
5. 여과 및 원심분리 	6. ICP-OES 분석 

그림 3. 어린이 용품 금속류 함량 절차

표 2. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표 (mg/kg)	
방법검출한계	구리	0.012
	납	0.010
	니켈	0.003
	바륨	0.002
	베릴륨	0.003
	비소	0.002
	셀레늄	0.005
	수은	0.103 (μg/kg)
	아연	0.006
	안티몬	0.005
	주석	0.005
	카드뮴	0.002
	코발트	0.003
	크로뮴	0.010
정량한계	구리	0.036
	납	0.030
	니켈	0.009
	바륨	0.006
	베릴륨	0.009
	비소	0.006
	셀레늄	0.015
	수은	0.309 (μg/kg)
	아연	0.018
	안티몬	0.015
	주석	0.015
	카드뮴	0.006
	코발트	0.009
	크로뮴	0.030
검정곡선	결정계수 (R^2) 값이 0.995 이상 또는 교정계수가 10% 이내	
방법바탕시료	방법검출한계 이하	
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내	
정확도	80 % ~ 120 %	

[주 4] 수은은 냉증기 원자흡수 분광광도법 (CVAAS)을 이용하여 분석함