

어린이 용품 함유 금속류 -

2018

유도결합플라스마/원자방출분광법(경구노출) (Determination of release of metals in saliva simulant from children's products - inductively coupled plasma/optical emission spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 금속류가 함유된 제품을 입으로 빠는 행위 (mouthing)에 의해 인체로 금속류가 전이되는 양을 측정하기 위한 방법으로써, 입에 넣고 빠는 행위에 의한 전이량 시험방법은 인공침을 이용하여 와류진탕 추출하고, 유도결합플라스마 원자방출분광법 (ICP/OES, inductively coupled plasma/optical emission spectrometry)에 따라 정성, 정량한다. 단 수은은 냉증기 원자흡수분광법 (CVAAS, cold vapor atomic absorption spectrometry)을 이용하여 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험 방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 금속류의 입에 넣고 빠는 행위에 의한 전이량을 와류진탕 추출기 (head over heel rotator)를 사용하여 인공침에 추출되는 금속류의 양을 측정하는 유도결합플라스마 원자방출 분광광도법 (ICP/OES)이다. 단 수은은 냉증기 원자흡수 분광광도법 (CVAAS)에 따라 정량한다.

1.2.2 본 시험방법의 분석대상 물질은 금속류 14종 (구리, 납, 니켈, 바륨, 베릴륨, 비소, 셀레늄, 수은, 아연, 안티몬, 주석, 카드뮴, 코발트, 크로뮴)이며, 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 $0.00001 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min} \sim 0.0010 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 검출한계 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 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

물 질	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	357.87/267.716/206.1 5	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 와류진탕추출기 (head over heel rotator)

와류진탕추출기 (head over heel rotator)는 250 mL 유리병을 고정할 수 있고, 실험하는 동안 일정한 속도를 유지할 수 있는 것을 사용한다. 유리병의 중심 회전축으로부터 반지름은 150 mm가 되도록 하여 사용한다.



그림 1. 와류진탕추출기(Head over heel rotator)

3.2 테프론 셉텀으로 된 뚜껑이 있는 250 mL 유리병

250 mL 유리병은 바닥이 편평하고 뚜껑을 닫을 수 있으며 뚜껑에 테프론 셉텀 (PTFE septum, polytetrafluoroethylene septum)이 있는 것을 사용한다.

3.3 여과지

0.45 μm 이하의 중이여과지를 사용한다.

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

3.5 전자저울

소수 넷째자리까지 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 후 약 2 % 질산으로 녹이고, 눈금까지 약 2 % 질산으로 채우고 잘 흔들어 섞는다. 이 용액을 표준원액으로 한다.

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

4.2.2 금속류 표준용액

표준원액을 희석하여 0.1 mg/L ~ 20 mg/L 농도의 표준용액을 제조한다. 일반적으로 5개 ~ 6개의 용액을 준비한다.

4.3 인공침 용액 (simulated saliva salt solution)

약 900 mL의 증류수에 인산 수소 이포타슘, 탄산 포타슘, 염화 포타슘과 염화소듐을 녹인 다음 염화칼슘과 염화 마그네슘을 첨가하고, 용액을 1 L가 되도록 증류수로 표선을 맞춘다. 희석된 염산용액 (3 M)을 사용하여 pH 6.8이 되도록 조정한다. 인공침 용액의 조성은 다음 표 2와 같다.

표 2. 인공침 용액의 조성

화합물	구조식	mmol/L	mg/L
염화 마그네슘	MgCl ₂	0.82	166.7
염화 칼슘	CaCl ₂	1.0	147.0
인산 수소 이포타슘	K ₂ HPO ₄	3.3	753.1
탄산 포타슘	K ₂ CO ₃	3.8	525.2
염화 소듐	NaCl	5.6	327.3
염화 포타슘	KCl	10.0	745.5

4.3.1 정제수

탈이온수(3차 증류수)를 사용한다.

4.3.2 염화칼슘 이수화물 (calcium chloride, dihydrate, CaCl₂ · 2H₂O, 147.02)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.3 염화마그네슘 육수화물 (magnesium chloride, hexahydrate, MgCl₂ · 6H₂O, 203.3)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.4 탄산포타슘 (potassium carbonate, K_2CO_3 , 138.2)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.5 염화포타슘 (potassium chloride, KCl , 74.55)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.6 인산포타슘 삼수화물 (potassium phosphate, dibasic, trihydrate, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, 228.2)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.7 염화소듐 (sodium chloride, $NaCl$, 58.44)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.8 염산 (hydrochloric acid, HCl , 36.46)

시약급 이상의 시판되는 35 % 염산을 3 M 염산용액으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료의 준비

5.1.1 페인트 코팅 제품 및 금속류

표면 코팅이나 금속장신구 등과 같은 재질의 시료와 같이 시료의 특성상 균일한 표면적의 시편을 얻을 수 없는 경우에는 일정량의 시료를 채취하고 (약 2 g), 채취한 시료의 가로, 세로, 두께를 별도로 기록하여 표면적을 계산한다.

5.1.2 플라스틱, 종이류 및 기타류

플라스틱이나 종이 및 그 외 기타류 같은 재질의 시료는 시료의 두께가 1 mm~ 2 mm 이내로 가능한 편평한 부분을 선택하여 앞, 뒤 면적 합이 약 10 cm² 넓이가 되도록 시편을 만든다.

[주 3] 시료의 두께가 1 mm~ 2 mm 이상일 경우 옆면의 표면적을 측정하고 기록해 둔다.

[주 4] 자른 시편 표면에 입자들이 붙어 있다면 핀셋을 이용하여 증류수와 인공침을 넣은 비커에 수초 동안 헹궈서 사용한다.

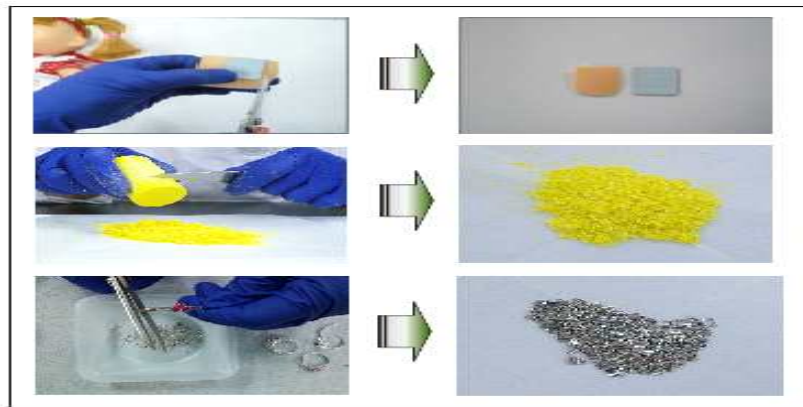


그림 2. 금속류 전이량 시료의 준비

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 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량범위내 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 제조해야 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 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 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 목표 값은 표 3와 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 미리 잘라둔 10 cm²의 시편이나 계산해놓은 면적만큼의 분쇄한 시료를 잘 혼합한 후 핀셋이나 약수저를 사용하여 50 mL 인공침 용액이 담긴 250 mL 유리병에 넣고 마개를 막는다.

[주 5] 인공침 용액은 사용하기 전 37 °C 온도로 유지되어야 한다.

[주 6] 인공침 용액 50 mL에 대한 시료면적 비율은 10 cm²이며 시료량이 많아 질 경우 인공침 용액량도 비율에 맞추어 더 첨가하여야 하며 용량이 큰 유리병을 사용하여 추출해야 한다.

7.1.2 와류진탕추출기 (head over heels rotator) 안에 유리병을 넣고 고정한 뒤 37 °C, 60 ± 5 rpm, 60분의 조건으로 추출한다. 추출이 끝나면 핀셋을 사용하여 즉시 시편을 유리병에서 제거하고 인공침 추출액을 얻는다. 이 인공침 추출액을 분석용 시료로 한다.

[주 7] 필요에 따라 0.45 µm의 여과지를 이용하여 여과하여 인공침 추출액을 얻거나, 원심분리를 하여 상등액을 취한다.

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 표준 용액에 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.

$$y = ax + b \quad (\text{식 1})$$

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.

$$C_M(\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}) = \frac{C_s(\mu\text{g}/\text{mL}) \times \text{최종액량}(\text{mL})}{A(\text{cm}^2) \times T(\text{min})} \quad (\text{식 2})$$

C_M : 시편의 단위 면적에 대한 용출시간 당 금속류 전이 농도 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)

C_s : 검정곡선에 의한 금속류 농도 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

A : 시편 면적 (cm^2)

T : 인공침 용출시간 (min)

7.3.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽혀서 검정곡선 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 희석에 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 금속류 농도 측정 결과는 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 으로 표기하며 소수점이하 다섯째자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 넷째자리로 표기한다.

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

9.0 참고문헌

9.1 RIVM (National Institute for Public Health and the Environment), Chemical in Toys_ A general methodology for assessment of chemical safety of toys with focus on elements (RIVM report 320003001), 2008

9.2 EU Joint Research Centre (JRC), Standard Operation Procedure for the Determination of Release of Di-Isononylphthalate (DINP) in Saliva Simulant from Toys and Childcare Articles using a Head Over Heels Dynamic Agitation Device (EUR 19899 EN), 2001

9.3 국립환경과학원, 유해물질 함유 어린이용품의 위해성평가기법 정립과 관리방안 수립(I), 2007

9.4 국립환경과학원 예규 512호, 어린이용품 함유 프탈레이트류 노출평가 시험방법,

2010

9.5 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

10.0 부록

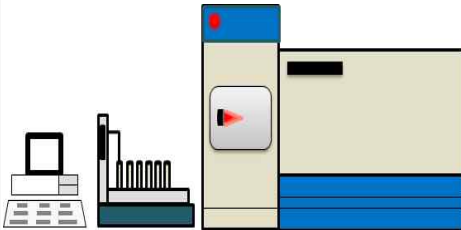
1. 시료준비	2. 와류진탕추출
	
3. 여과	4. ICP/OES 분석
	

그림 3. 어린이 용품 금속류 전이량 절차

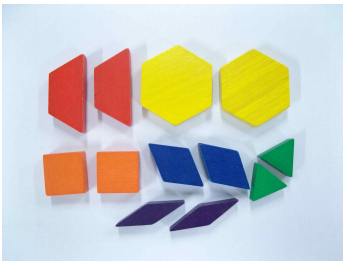
표 3. 정도관리

정도관리 항목	정도관리 목표 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)	
검출한계	구리	0.0010
	납	0.0008
	니켈	0.0003
	바륨	0.0002
	베릴륨	0.0003
	비소	0.0002
	셀레늄	0.0004
	수은	0.0086 ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{min}$)
	아연	0.0005
	안티몬	0.0004
	주석	0.0004
	카드뮴	0.0002
	코발트	0.0003
	크로뮴	0.0008
정량한계	구리	0.0030
	납	0.0025
	니켈	0.0008
	바륨	0.0005
	베릴륨	0.0008
	비소	0.0005
	셀레늄	0.0013
	수은	0.0258 ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{min}$)
	아연	0.0015
	안티몬	0.0013
	주석	0.0013
	카드뮴	0.0005
	코발트	0.0008
	크로뮴	0.0025
검정곡선의 직선성	결정계수 0.995 이상	
방법바탕시료	방법검출한계 미만	
정밀도	20 %	

[주 7] 수은은 냉증기 원자흡수 분광광도법 (CVAAS)을 이용하여 분석함

표 4. 시료 분석결과보고 양식 (예시)

어린이 용품 중 금속류 분석결과

시료번호		18-I-12-Y
제품명		○○○
원산지		한국
제조사 / 판매사		○○○ / ○○○
제조년월		2017. 10.
제품 바코드		0 000000 000000
KC 마크	표시여부	○
	확인기관	○○○
	신고필증번호	00000000-00000-00
제품 재질		목재완구 중 페인트
시료조제사진		
본체	부분시료	분쇄 후
		

<붙임>

1. 분석파장 (intensity, spectrum)
2. 각 분석물질별 농도 결과 표