

어린이 용품 함유 금속류 -

2018

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

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 금속류가 피부 (dermal)로 전이되는 양을 측정하기 위한 방법으로써, 피부로의 전이량 시험방법은 인공땀을 사용하여 일정 온도에서 추출하고, 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 시험 방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 금속류의 피부 전이량을 인공땀을 사용하여 시험할 제품을 40 °C에서 4시간 동안 추출한 후 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 $0.000001 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min} \sim 0.00013 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 검출 한계 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

물질	원소 기호	과장	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	007440-47-3
		5	

[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 온도조절이 가능한 항온조 또는 건조기

40 ℃의 온도 유지가 가능해야 한다.

3.2 뚜껑이 있는 용기

용기는 뚜껑이 있고 금속류를 함유하지 않은 비금속이어야 한다. 예를 들어 유리, 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene) 또는 폴리스틸렌(PS, polystyren)과 같은 재질의 용기를 사용해야 한다.

3.3 시린지 (syringe)

금속류를 함유하지 않은 유리 재질 또는 플라스틱 재질을 사용한다.

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

3.5 시린지 필터 (syringe filter)

0.45 μm 이하, 셀룰로오스아세테이트 (cellulose acetate) 재질의 친수성 필터를 사용한다.

3.6 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 (HNO₃, 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 인공땀 용액 (artificial sweat solution)

약 900 mL의 증류수에 요소 (urea) 1 ± 0.01 g, 염화소듐 (sodium chloride) 5 ± 0.01 g, 젖산(lactic acid) 940 ± 20 μ L를 녹인다. 희석된 암모니아 용액 (1 %)으로 pH 6.5 ± 0.10 이 되도록 조정한다. 용액을 1 L 부피플라스크에 옮기고, 증류수로 전체량을 1 L로 하여 최종 인공땀 용액의 조성이 표 2와 같이 되도록 조제한다.

표 2. 인공땀 용액의 조성

물 질	조 성
요소 (urea)	0.1%
염화 소듐 (NaCl)	0.5%
젖산 (lactic acid)	0.1%

4.3.1 정제수

탈이온수 (3차 증류수)를 사용한다.

4.3.2 DL-젖산 (lactic acid)

밀도 1.21 g/mL, 88 %의 젖산을 사용한다.

4.3.3 요소 (urea)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.4 염화소듐 (sodium chloride, NaCl, 58.44)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.5 암모니아 용액 (ammonia solution)

밀도 0.91 mg/L, 25 %의 암모니아 용액을 1 % 암모니아용액으로 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 인공땀을 넣은 비커에 수초 동안 행귀서 사용한다.

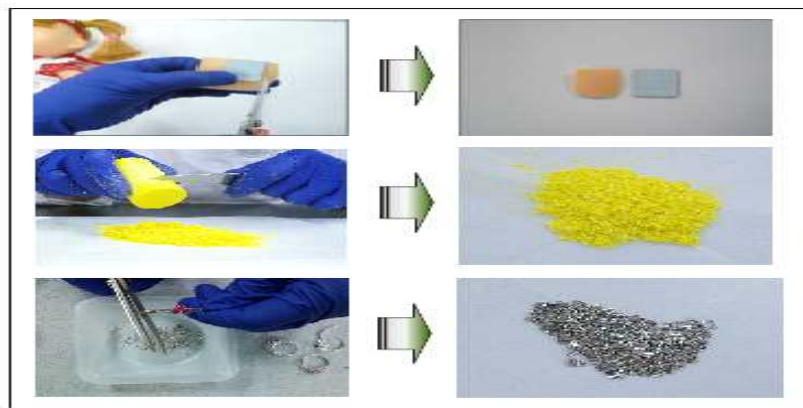


그림 1. 금속류 전이량 시료의 준비

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 상응하는 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 25 mL 인공땀 용액이 담긴 용기에 넣고 마개를 막는다.

7.1.2 온도 조절이 가능한 항온조 또는 건조기 안에 시료용기를 넣고 40 °C에서 4시간 동안 두어 추출한다. 추출이 끝나면 핀셋을 사용하여 즉시 시편을 시료용기에서 제거하거나 여과를 하여 인공땀 추출액을 얻는다.

[주 5] 시료 크기에 따라 시린지 필터 또는 종이 여과지로 여과한다.

7.2 측정방법

시험 용액을 ICP/OES에 주입하고, 표 1의 과장에서 시료 용액의 발광도를 측정하고, 미리 작성한 검정곡선으로부터 분석대상 금속류의 양을 구하고, 농도를 산출한다. 공존하는 물질로 인한 간섭의 경우, 검정곡선 범위에서 간섭이 없는 과장을 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 : 인공땀 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 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 금속류 농도 측정 결과는 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 으로 표기하며 소수점이하 여섯째자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 다섯째자리로 표기한다.

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

9.0 참고문헌

9.1 Danish EPA (Danish Ministry of the Environment), Survey and health assessment of chemical substances in jewellerys, 2008

9.2 BS (British Standards), Reference test method for release of nickel from

products intended to come into direct and prolonged contact with the skin (BS EN 1811:1998), 2008

9.3 국립환경과학원, 어린이용품의 유해물질 노출실태와 위해성평가 연구(Ⅲ)_경피 노출제품을 중심으로, 2009

9.4 국가기술표준원, 피부에 접촉되는 제품에서 방출되는 니켈 측정 시험 방법 : 교체 노출법(KS K 0853), 2006

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

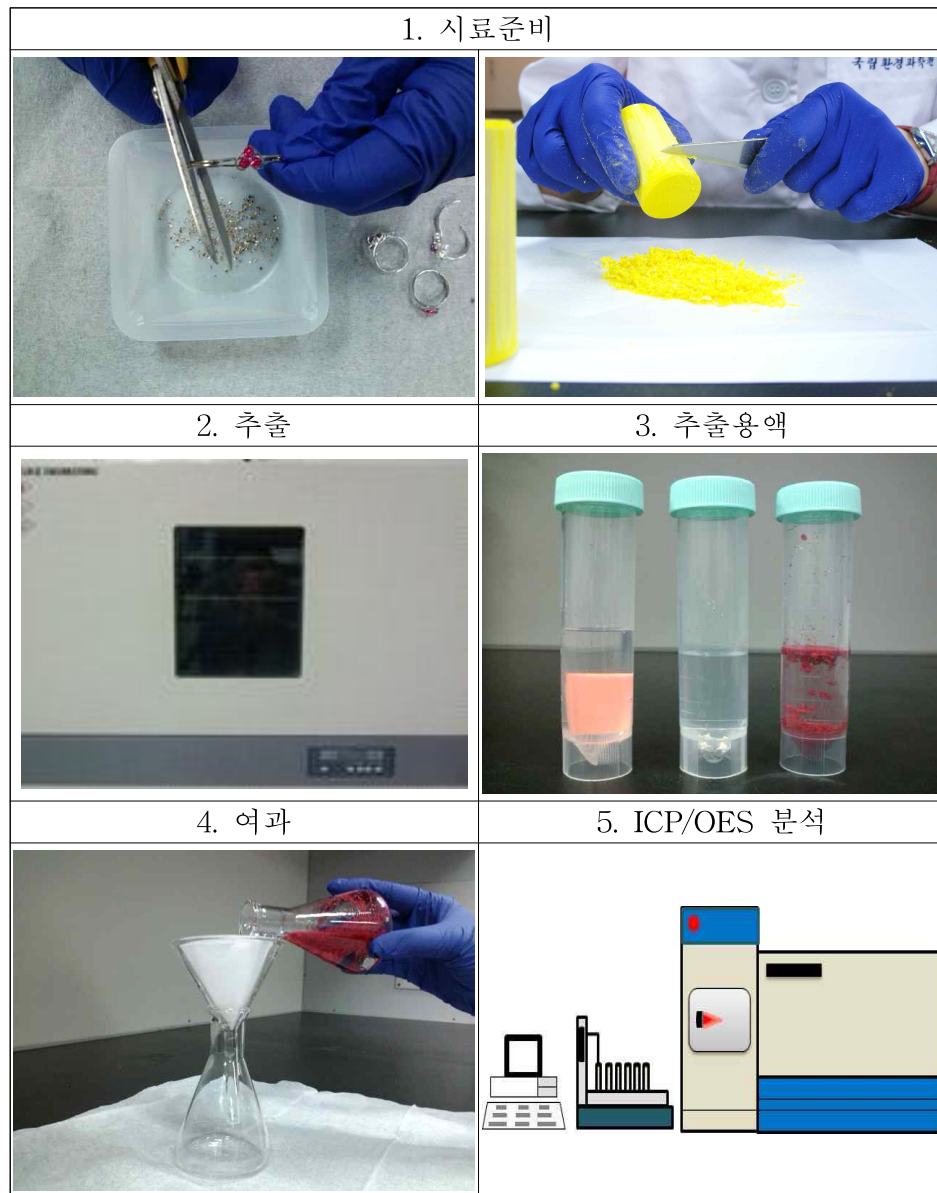


그림 2. 어린이 용품 금속류 전이량 절차

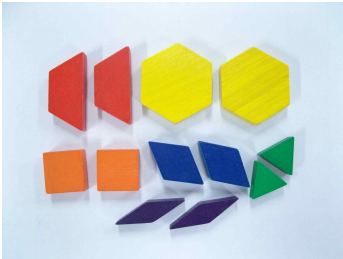
표 3. 정도관리

정도관리 항목	정도관리 목표 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)	
검출한계	구리	0.00013
	납	0.00010
	니켈	0.00003
	바륨	0.00002
	베릴륨	0.00003
	비소	0.00002
	셀레늄	0.00005
	수은	0.00107 ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{min}$)
	아연	0.00006
	안티몬	0.00005
	주석	0.00005
	카드뮴	0.00002
	코발트	0.00003
	크로뮴	0.00010
정량한계	구리	0.00038
	납	0.00031
	니켈	0.00009
	바륨	0.00006
	베릴륨	0.00009
	비소	0.00006
	셀레늄	0.00016
	수은	0.00322 ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{min}$)
	아연	0.00019
	안티몬	0.00016
	주석	0.00016
	카드뮴	0.00006
	코발트	0.00009
	크로뮴	0.00031
검정곡선의 직선성	결정계수 0.995 이상	
방법바탕시료	방법검출한계 미만	
정밀도	20 %	

[주 6] 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