

어린이 용품 함유 염화에틸렌류 -

2018

기체크로마토그래피/질량분석법(경구노출) (Determination of release of ethylene chloride in saliva simulant from children' s products - gas chromatography/mass spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 염화에틸렌이 노출경로 중 경구노출에 의해 인체로 전이되는 양을 측정하기 위한 방법이다. 경구노출에 의한 전이는 와류진탕추출기 (head over heel rotator)를 이용하여 시료를 인공침으로 교반한 후 헥세인으로 추출한 액을 기체크로마토그래피/질량분석법 (GC/MS, gas chromatograph/mass spectrometry)으로 정성 및 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험 방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 표 1에 나타나있는 염화에틸렌류 2종을 측정하는 기체크로마토그래피/질량분석법 (GC/MS)이다.

1.2.2 각 염화에틸렌류의 분석방법 검출한계는 $0.002 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min} \sim 0.003 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 값을 만족해야 한다.

1.2.3 이 시험 방법에 따라 시험할 경우 정량한계는 $0.007 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min} \sim 0.008 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 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 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 염화에틸렌류

분석대상 염화에틸렌류는 표 1과 같다.

표 1. 분석대상 염화에틸렌류

물질	영문명	CAS number
트리클로로에틸렌	trichloroethylene	79-01-6
테트라클로로에틸렌	tetrachloroethylene	127-18-4

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 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 질소농축기

액-액 질소 농축기는 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.

3.4 가스크로마토그래피용 바이알

가스크로마토그래피용 바이알 마개는 테프론(PTFE) 재질을 사용한다.

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

3.5.1 컬럼

길이 30 m, 안지름 0.32 mm, 두께 1.8 μm 의 DB-624 모세관 컬럼 또는 이와 동등 이상의 분리능을 가진 것이어야 한다.

3.5.2 운반기체 : 순도 99.999 % 이상의 헬륨 가스

3.5.3 운반기체유속 : 1.0 mL/min

3.5.4 온도

주입구 온도 : 200 $^{\circ}\text{C}$

검출기 온도 : 250 $^{\circ}\text{C}$

컬럼 온도 : 40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$

3.5.5 주입량 : 1 μL , 비분할 (splitless)

3.5.6 검출기 : 질량분석기

이온화부 : 전자이온화법 (EI), 선택이온검출방식 (SIM)

분석부 : 사중극자형 (quadrupole)

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

3.6 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 헥세인 (n-hexane, C_6H_{14} , 86.18)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 무수황산소듐 (Sodium sulfate, Na_2SO_4 , 142.04)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 염화에틸렌류 표준원액(1,000 mg/L)

각 염화에틸렌류를 헥세인으로 희석하여 1,000 mg/L의 표준용액으로 만들어 사용한다.

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

4.2.2 염화에틸렌류 표준용액(20 mg/L)

표준 원액을 헥세인으로 희석하여 20 mg/L의 희석 표준용액을 제조한다. 이 표준용액을 단계별로 취하여 5개 ~ 6개의 표준물질을 준비한다.

4.2.3 내부표준물질 용액

내부표준물질 톨루엔- d_8 원액을 헥세인으로 희석하여 25 mg/L으로 제조한다.

4.3 인공침 용액

약 900 mL의 증류수에 인산 수소 이포타슘, 탄산 포타슘, 염화 포타슘 과 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 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_2HPO_4	3.3	753.1
탄산 포타슘	K_2CO_3	3.8	525.2
염화 소듐	$NaCl$	5.6	327.3
염화 포타슘	KCl	10.0	745.5

4.3.1 염화칼슘 이수화물 (calcium chloride, dihydrate, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 147.02)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.2 염화마그네슘 육수화물 (magnesium chloride, hexahydrate, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 203.3)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.3 탄산포타슘 (potassium carbonate, K_2CO_3 , 138.2)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.4 염화포타슘 (potassium chloride, KCl , 74.55)

특급 이상의 것을 사용한다.

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

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.6 염화소듐 (sodium chloride, NaCl, 58.44)

특급 이상의 것을 사용한다.

4.3.7 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.

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

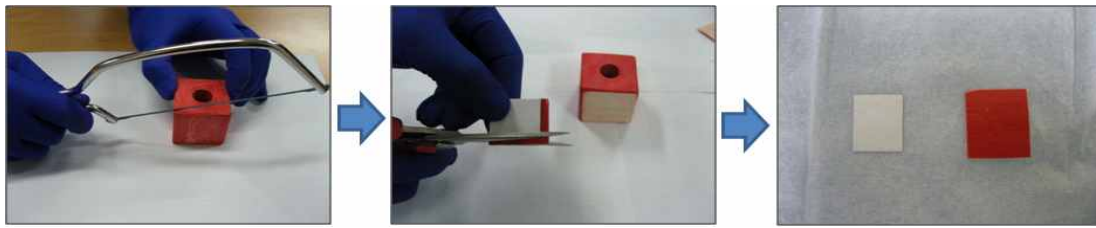


그림 2. 시료의 준비

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit)

본 분석의 방법검출한계는 염화에틸렌류가 함유되어 있지 않은 매질에 염화에틸렌류 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 염화에틸렌류가 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 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 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 분석 중에 시료 20 개 당 1 개 이상의 표준용액을 검정곡선에 적용 하여 분석하고, 분석농도가 표준용액 농도의 15 % 이내에서 일치하여야 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 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 변동사항이 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 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 시편을 잘 혼합한 후 금속 핀셋을 사용하여 100 mL 인공침 용액이 담긴 250 mL 유리병에 넣고 뚜껑을 닫는다.

[주 4] 인공침 용액 100 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 20 °C 에서 60 ± 5 rpm 속도로 60 ± 1 분 동안 추출한다. 추출이 끝나면 핀셋을 사용하여 즉시 유리병에서 시편을 제거하고 인공침 추출액을 250 mL 분별깔대기에 옮긴다.

7.1.3 인공침 추출액을 비운 유리병에 20 mL 헥세인을 첨가하여 마개를 닫고 강하게 흔들어 내벽을 씻어 낸 후 인공침 모아둔 250 mL 분별깔대기에 넣어준다. 내벽을 다시 동일한 과정을 시행한 후 250 mL 분별깔대기에 넣어준다.

7.1.4 인공침 추출액을 모은 분별깔대기에 시린지를 사용하여 내부표준물질 (25 mg/L) 을 10 μ L 첨가하여 압력을 방출하면서 강하게 약 2분 동안 진동 교반하고 헥세인 층이 충분히 분리될 때까지 정치시켜둔다.

7.1.5 층 분리 후 하층의 인공침 추출액은 앞의 유리병에 받고, 상층 헥세인을 무수황 산소돔을 300 mL 둥근 플라스크에 넣은 다음 1 g ~ 2 g을 첨가하여 수분을 제거한다.

7.1.6 회전증발 농축기로 약 5 mL까지 농축한 후 남은 액을 10 mL 눈금있는 튜브로 옮기고 상온에서 질소가스를 불어 주어 1 mL로 농축한다. 농축액을 2.0 mL 바이알에 옮긴 후 분석용 시료로 한다.

7.2 측정방법

시험 용액 1 μ L를 가스크로마토그래피에 주입한다. 따로 염화에틸렌류 표준용액에 대하여 동일 조건에서 가스크로마토그래피로 측정한다. 표준물질의 피크 면적으로부터 검정곡선을 작성하여 내부표준법으로 정량한다.

7.3 시료분석결과

7.3.1 정성분석

7.3.1.1 두 선택이온의 비가 표준물질의 비와 일치해야하며, 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 커야한다.

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.

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

C_s : 내부표준법에 의한 분석물질의 농도

A_s : 분석물질의 피크 면적 또는 높이

A_{is} : 내부표준물질의 피크 면적 또는 높이

C_{is} : 내부표준물질의 농도

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.

$$C_M (\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}) = \frac{C_s (\mu\text{g}/\text{mL}) \times \text{최종액량} (\text{mL})}{A (\text{cm}^2) \times T (\text{min})} \quad (\text{식 3})$$

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

C_M : 시편의 단위 면적에 대한 추출시간 당 염화에틸렌류의 전이농도 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)

A : 시편 면적 (cm^2)

T : 용출시간 (min)

7.3.2.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽혀서 정량 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 내부표준물질은 희석하여 농도를 조절한 시료에 첨가하여야 하며, 희석에 의한 대상물질의 농도와 검출한계 등은 조정하여야 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 염화에틸렌류 농도 측정 결과는 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 으로 표기하며 소수점이하 넷째자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 셋째자리로 표기한다.

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

9.0 참고문헌

9.1 EN 71-10 Safety toys- Part 10: Organic chemical compounds - Sample

preparation and extraction

9.2 EN 71-11 Methods of analysis for volatile solvent 2005

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

9.4 국립환경과학원, 유해물질 함유 어린이용품의 위해성평가기법 정립과 관리방안 수립(II), 2008

10.0 부록

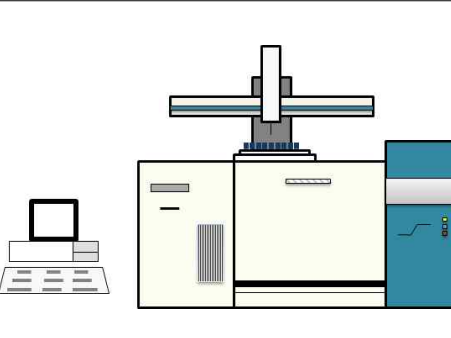
1. 시료준비 	2. 와류진탕추출 
3. 여과 	4. 분취 
5. NaCl 첨가 	6. GC/MSD 분석 

그림 3. 어린이 용품 염화에틸렌류 전이량 절차

표 3. 정도관리

정도관리 항목	정도관리 목표 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)	
검출한계	트리클로로에틸렌	0.002
	테트라클로로에틸렌	0.003
정량한계	트리클로로에틸렌	0.007
	테트라클로로에틸렌	0.008
검정곡선의 직선성 방법바탕시료 정밀도	결정계수 0.99 이상 방법검출한계 미만 15 %	

표 4. 대상 표준물질 품명

표준물질 종류	항목
염화에틸렌류	트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌
내부표준물질	톨루엔- d_8

표 5. 분석대상물질의 선택 질량이온과 머무름 시간 (예시)

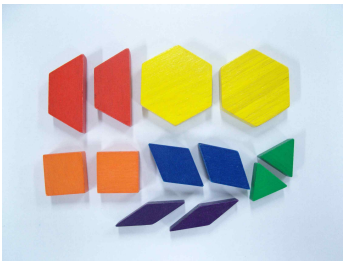
분석대상물질	대상이온	
	정량이온	확인이온
트리클로로에틸렌	95	130
테트라클로로에틸렌	166	164

표 6. 기체크로마토그래피/질량분석기 조건 (예시)

구분	기기분석조건	
기체크로마토그래피	컬럼	DB-624 (30 m × 0.320 mm × 1.80 μm)
	운반기체	헬륨 1.0 mL/min
	주입부 온도	200 °C
	주입방식	비분할 (splitless)
	승온조건	40 °C(2 min hold, 2 °C/min) → 65 °C (10 °C/min) → 200 °C(5 min hold)
질량분석기	이온원 온도	200 °C
	연결부 온도	250 °C
	이온화 방식	전자이온화법 (EI) 선택이온방식 (SIM mode)
	검출기 형식	사중극자형 (quadrupole)

표 7. 시료 분석결과보고 양식 (예시)

어린이 용품 중 염화에틸렌류 분석결과 - 경구노출

시료번호		18-K-12-Y
제품명		○○○
원산지		한국
제조사 / 판매사		○○○ / ○○○
제조년월		2015. 10.
제품 바코드		0 000000 000000
KC 마크	표시여부	○
	확인기관	○○○
	신고필증번호	00000000-00000-00
제품 재질		목재완구
시료조제사진		
본체	부분시료	분쇄 후
		

<붙임>

1. 분석크로마토그램
2. 각 분석물질별 농도 결과 표