

어린이 용품 함유 염화에틸렌류 - 헤드스페이스

2018

기체크로마토그래피/질량분석법(흡입노출)
(Determination of release of ethylene chloride in saliva
simulant from children's products by inhalation exposure -
head space gas chromatography/mass spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 염화에틸렌이 호흡을 통해 인체에 노출될 수 있는 최대량을 측정하는 방법으로 헤드스페이스 (HS, head space)를 이용하여 고체 시료로부터 염화에틸렌을 직접 추출한 후 가스크로마토그래피/질량분석법(GC/MS, gas chromatography/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 헤드스페이스 기체크로마토그래피/질량분석법 (HS-GC/MS)이다.

1.2.2 각 염화에틸렌류의 분석방법 검출한계는 0.003 µg/g ~ 0.004 µg/g의 값을 만족해야 한다.

1.2.3 이 시험 방법에 따라 시험할 경우 정량한계는 0.0100 µg/g ~ 0.0120 µg/g의 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 헤드스페이스 (HS, head space)

3.1.1 실린지 온도 : 90 °C

3.1.2 헤드스페이스 오븐 (교반기) 온도 : 90 °C

3.1.3 헤드스페이스 작동

45분간 250 rpm의 속도로 교반시키면서 염화에틸렌류를 고체시료로부터 기체 상태로 추출한다.

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

3.2.1 컬럼

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

3.2.2 운반기체 : 순도 99.999 % 이상의 헬륨 가스

3.2.3 운반기체유속 : 1.0 mL/min

3.2.4 온도

주입구 온도 : 200 °C

검출기 온도 : 250 °C

컬럼 온도 : 40 °C ~ 200 °C

3.2.5 주입량 : 1 mL 분할 (split mode, 10:1)

3.2.6 검출기 : 질량분석기

이온화부 : 전자이온화법 (EI), 선택이온검출방식 (SIM)

분석부 : 사중극자형 (quadrupole)

[주 2] 검출기, 컬럼 등의 조건은 기기 및 분석에 따라 일부 변경될 수 있다.

3.3 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 표준용액

4.1.1 염화에틸렌류 표준원액 (1,000 mg/L)

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

[주 3] 이와 동등한 농도로 제조되어 시판되는 표준원액을 사용할 수 있다.

4.1.2 염화에틸렌류 표준용액 (20 mg/L)

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

4.1.3 내부표준물질 용액

내부표준물질 톨루엔-d₈ 원액을 헥세인으로 희석하여 25 mg/L으로 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료의 준비

5.1.1 시료를 0.5×0.5 cm 정도로 가늘게 잘라 가위 등을 이용하여 입자 크기 1 mm 이하로 분쇄한다.

5.1.2 분쇄한 시료는 다른 시료와 섞이지 않도록 주의하고 헤드스페이스 분석용 바이알에 밀봉하여 보관한다.

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

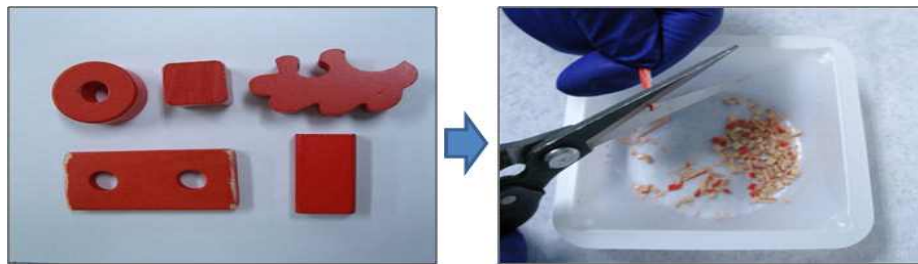


그림 1. 시료의 준비

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit)

본 분석의 방법검출한계는 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 0.98 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 상당하는 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 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 분쇄된 시험 시료를 잘 혼합한 후 약 1g을 소수넷째자리까지 정확히 무게를 재어 헤스페이스 바이알에 넣는다.

7.1.2 내부표준물질 (25 mg/L) 10 μ L을 주입하고 밀봉하여 분석용 시료로 한다.

7.2 측정방법

시료가 담긴 헤드스페이스 바이알을 기기에 장착하고, 90 $^{\circ}$ C, 45분간 가열, 교반해준다. 헤드스페이스의 작동이 끝나면 전용 실린지를 이용하여 기화된 시료 (가스) 500 μ L를 취하여 기체크로마토그래피에 주입하여 분석한다. 염화에틸렌류 표준 용액에 대하여 동일 조건에서 수행하여 검정 곡선을 작성하고, 결과값은 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 내부표준법 의하여 구한 분석물질의 농도에 공시험결과를 제하고 아래 (식 3)에 따라 환산하여 시료 중 분석물질의 농도를 결과로 한다.

$$C_T(vg/g) = \frac{C_s(vg)}{\text{시료량}(g)} \quad (\text{식 3})$$

C_s : 내부표준법에 의한 분석물질의 농도

C_T : 시료 중의 분석물질의 농도 ($\mu\text{g/g}$)

7.3.2.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 초과할 경우, 시료량을 최소로 하여 정량 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 시료량이 줄어들어 따라 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 $\mu\text{g/g}$ 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 국립환경과학원, 어린이 용품의 유해물질 노출실태와 위해성평가 연구(Ⅲ), 2009

9.2 환경부, 어린이놀이터 바닥재 환경유해인자 조사 및 개선방안 마련, 2008

9.3 국가기술표준원, 자율안전확인기준 부속서 36 완구, 2007

9.4 식품의약품안전처, 식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격, 2008

9.5 Danish EPA, Survey, migration and health evaluation of chemical substances in toys and childcare products produced from foam plastic, 2006

9.6 European Committee For Standardization, EN 71 "Safety of toys" part 11 : Organic chemical compounds - Methods of analysis, 2005

9.7 European Committee For Standardization(CEN), EN14350-2 "Child use and care articles - Drinking equipment - Part 2 : Chemical requirements and test", 2004

9.8 Danish Teknological Institute(DTI), Test of Toys for Presence of Chemical Compounds, 2004

10.0 부록

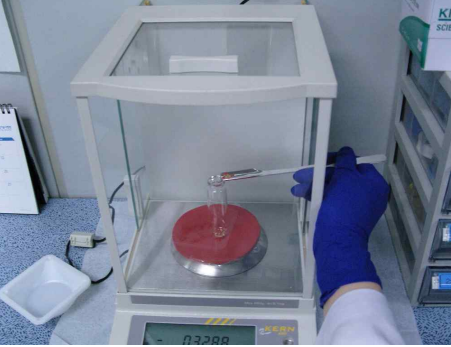
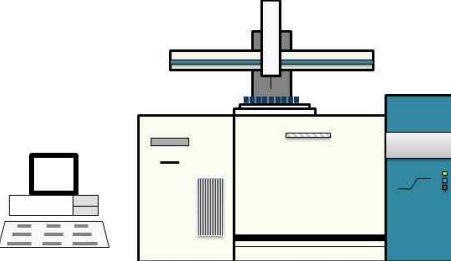
1. 시료 파쇄	2. 무게 측정
	
3. 분석 전 시료 밀봉	4. HS-GC/MS 분석
	

그림 2. 어린이 용품 염화에틸렌류 전이량 절차

표 2. 정도관리

정도관리 항목	정도관리 목표 (µg/g)	
검출한계	트리클로로에틸렌 테트라클로로에틸렌	0.003 0.004
정량한계	트리클로로에틸렌 테트라클로로에틸렌	0.0100 0.0120
검정곡선의 직선성 방법바탕시료 정밀도	결정계수 0.98 이상 방법검출한계 미만 15 %	

표 3. 대상 표준물질 품명

표준물질 종류	항목
염화에틸렌류	트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌
내부표준물질	톨루엔-d ₈

표 4. 분석대상물질의 선택 질량이온과 머무름 시간 (예시)

분석대상물질	대상이온	
	정량이온	확인이온
트리클로로에틸렌	95	130
테트라클로로에틸렌	166	164

표 5. 헤드스페이스 기체크로마토그래피/질량분석기 조건 (예시)

구분	기기분석조건	
헤드스페이스	실린지 온도	90 °C
	교반기 온도	90 °C
	시료 방치시간	45 분
	교반기 속도	250 rpm
기체크로마토그래피	컬럼	DB-624 (30 m × 0.320 mm × 1.80 μm)
	운반기체	헬륨 1.0 mL/min
	주입부 온도	200 °C
	주입방식	분할 (split mode, 10:1)
	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 6. 시료 분석결과보고 양식 (예시)

어린이 용품 중 염화에틸렌류 분석결과 - 흡입 노출

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