

어린이 용품 함유
폴리클로리네이티드바이페닐류 -
기체크로마토그래피/질량분석법(함량)
 (Determination of PCBs contents in children' s products -
 gas chromatography/mass spectrometry)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 어린이 용품에 함유되어 있는 폴리클로리네이티드바이페닐 (PCBs, polychlorinated biphenyls) 8종의 함량을 측정하기 위한 방법으로, 속슬렛 추출기를 이용하여 헥세인으로 추출한 후 기체크로마토그래피-질량분석법 (GC/MS, gas chromatography/mass spectrometry)으로 정성 및 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 폴리클로리네이티드바이페닐의 방법검출한계는 0.01 mg/kg ~ 0.02 mg/kg의 값을 만족해야 한다.

1.2.2 이 시험 방법에 따라 시험할 경우 정량한계는 0.02 mg/kg ~ 0.08 mg/kg의 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 폴리클로리네이티드바이페닐

분석대상 폴리클로리네이티드바이페닐은 표 1과 같다.

표 1. 분석대상 폴리클로리네이티드바이페닐 8종

물질	영문명	PCB No.	CAS number
테트라클로로바이페닐	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl	52	35693-99-3
펜타클로로바이페닐	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl	101	37680-73-2
펜타클로로바이페닐	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	118	31508-00-6
헥사클로로바이페닐	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl	138	35065-28-2
헥사클로로바이페닐	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	153	8020-83-5
헵타클로로바이페닐	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	180	35065-29-3
헵타클로로바이페닐	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl	170	35065-30-6
데카클로로바이페닐	decachlorobiphenyl	209	2051-24-3

2.2 내부표준물질

내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매트릭스 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 분석방법의 재현성 및 정확성을 알아보기 위해 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

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

3.1.1 컬럼

길이 30 m, 안지름 0.25 mm, 두께 0.25 μm 의 DB-5ms 모세관 컬럼 또는 이와 동등 이상의 분리능을 가진 것이어야 한다.

3.1.2 운반기체 : 순도 99.999 % 이상의 헬륨 가스

3.1.3 운반기체유속 : 1.0 mL/min

3.1.4 온도

주입구 온도 : 250 $^{\circ}\text{C}$

검출기 온도 : 280 $^{\circ}\text{C}$

컬럼 온도 : 100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 300 $^{\circ}\text{C}$

3.1.5 주입량 : 1 μL , 분할 (split mode, 3:1)

3.1.6 검출기 : 질량분석기

이온화부 : 전자이온화법 (EI), 선택이온검출방식 (SIM)

분석부 : 사중극자형 (quadrupole)

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

3.2 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.3 기체크로마토그래피용 바이알

기체크로마토그래피용 바이알 마개는 테프론 (polytetrafluoroethylene) 재질을 사용한다.

3.4 속슬렛 추출장치

속슬레 추출장치는 속슬렛용 필터, 냉각장치, 추출 플라스크 및 가열장치 등으로 구성되어야 한다.

[주 2] 속슬렛 추출장치와 동등 이상의 성능을 가진 추출장치를 이용할 수 있다.

3.5 속슬렛용 필터

셀룰로오스 재질의 0.1 % 이하의 유지분을 함유하는 28 mm × 100 mm 크기의 것을 사용한다.

3.6 주사기

유리 재질의 주사기를 사용한다.

3.7 주사기 필터

0.45 μm 이하, 테프론 (polytetrafluoroethylene) 재질의 유기용매 전용필터를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 헥세인 (hexane, C_6H_{14} , 86.18)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.1.2 아세톤 (acetone, C₃H₆O 58.08)

잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폴리클로리네이티드바이페닐 표준원액 (1 000 mg/L)

각 폴리클로리네이티드바이페닐을 헥세인으로 희석하여 1 000 mg/L의 표준원액으로 만들어 사용한다.

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

4.2.2 폴리클로리네이티드바이페닐 표준용액 (10 mg/L)

표준원액을 헥세인으로 희석하여 10 mg/L의 희석 표준용액을 조제한다. 표준용액을 단계별로 취하여 5개 ~ 6개의 표준물질을 준비한다.

4.2.3 내부표준물질 용액

표 2의 내부표준물질 원액을 헥세인으로 희석하여 1 µg/mL으로 조제한다.

표 2. 분석대상 폴리클로리네이티드바이페닐 내부표준물질

구분	영문명
IS 1	2,3',4',5-tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#70L)
IS 2	2,3,3',5,5'-pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#111L)

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.

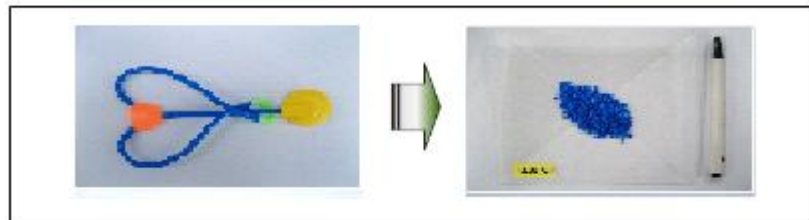


그림 1. 시료의 준비

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit)

본 분석의 방법검출한계는 폴리클로리네이티드바이페닐이 함유되어 있지 않은 매질에 폴리클로리네이티드바이페닐 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 폴리클로리네이티드바이페닐이 없는 것으로 확인된 매질을 사용하여 시료와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량범위 내 0점을 제외하고 최소 5개 이상의 농도로 작성하여야 하며, 검정곡선의 직선성은 결정계수 (R^2) 값이 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 $\pm 20\%$ 이내 이어야 하며, 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 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 분석대상 시료 20개당 1개 이상의 표준용액(중간농도)을 검정곡선에 적용하여 분석하고, 분석농도가 당초 표준용액 농도의 15 % 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 분석값이 인증값 범위 또는 인증값의 70 % ~ 130 % 내에 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, 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 목표값은 표 3과 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 미리 잘라둔 시료를 잘 혼합한 후 약 1 g을 0.0001 g까지 정확히 무게를 잰다.

7.1.2 무게를 잰 시료를 속슬렛용 필터로 옮기고 100 mL의 헥세인을 가한다. 수조의 온도를 올리고 헥세인 비점에 도달하여 용액이 환류되기 시작한 후 6시간 동안 추출한다.

7.1.3 추출용액을 실온까지 냉각한 후 수분을 무수황산나트륨으로 제거한 다음 회전증발농축기로 약 1mL가 되도록 농축하고 잔류물들은 초음파 추출기를 이용하여 녹인다. 기체크로마토그래피용 바이알에 옮기고 추출용액의 양이 1.0 mL가 되도록 질소로 농축한 후 내부표준물질을 주입하여 분석용 시료로 한다.

[주 4] 정제가 필요할 경우에는 카트리지가나 컬럼 등을 이용하여 정제한 후 분석한다.

7.2 측정방법

시험 용액 1 μ L를 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입한다. 따로 폴리클로리네이티드바이페닐 표준용액에 대하여 동일 조건에서 기체크로마토그래프로 측정한다. 표준물질의 피크 면적으로부터 검정곡선을 작성하여 내부표준법으로 정량한다.

7.3 시료분석결과

7.3.1 정성분석

7.3.1.1 두 선택이온의 비가 표준물질의 비와 일치해야 하며, 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 커야 한다.

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.

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

여기서, C_s : 내부표준법에 의한 분석물질의 농도 (mg/L)

A_s : 분석물질의 피크 면적 또는 높이

A_{is} : 내부표준물질의 피크 면적 또는 높이

C_{is} : 내부표준물질의 농도 (mg/L)

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.

$$C_T(mg/kg) = \frac{C_s(mg/L)}{\text{시료량}(g)} \times V(mL) \times F \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, C_T : 시료 중의 분석물질의 농도 (mg/kg)

C_s : 내부표준법에 의한 분석물질의 농도 (mg/L)

V : 시험용액의 부피 (mL)

F : 회석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

7.3.2.1.3 만약 시료 중 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽혀서 검정곡선 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 희석에 의한 대상물질의 농도와 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 폴리클로리네이티드바이페닐 농도 측정 결과는 mg/kg으로 표기하며 소수점 이하 셋째 자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 둘째 자리로 표기한다.

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

9.0 참고문헌

9.1 국립환경과학원, 유해물질 함유 어린이제품의 위해성 평가기법 정립과 관리방안 수립 (I), 2007

9.2 펄프, 종이 및 판지 7종의 폴리염화비페닐(PCBs)의 측정, KS M ISO 15318, 2007

9.3 산업통상자원부, 국제환경규제 유해물질의 시험방법 개발 및 표준화(II), 2009

9.4 국립환경과학원, 폴리염화페닐류(PCBs) 함유 고상폐기물의 분석방법 개선연구, 2008

9.5 EPA method 1668b, Chlorinated bisphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids tissue by HRGC/HRGCMS, 2008

10.0 부록

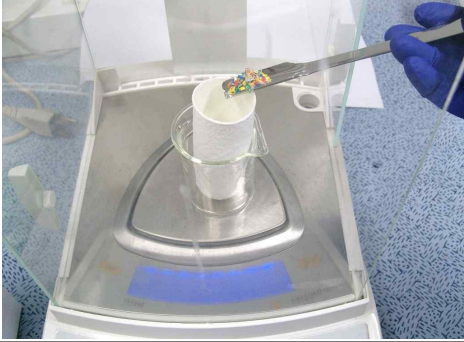
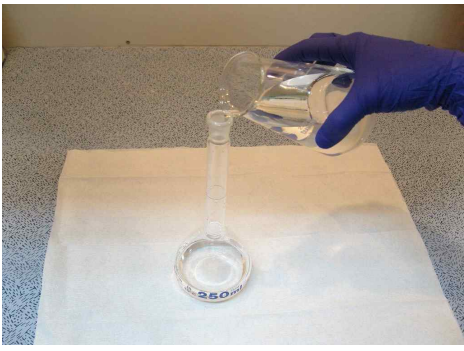
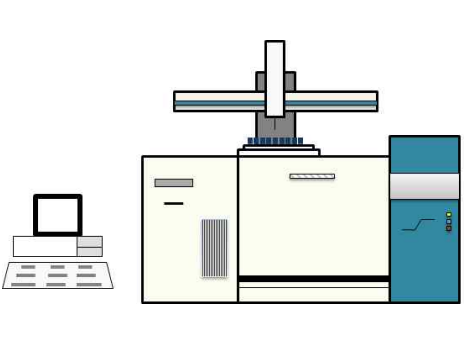
1. 시료준비	2. 시료무게 측정
	
3. 속슬렛 추출	4. 추출용액
	
5. 여과	6. GC/MS 분석
	

그림 2. 어린이 용품 폴리클로리네이티드바이페닐 함량 절차

표 3. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표 (mg/kg)	
방법검출한계	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl (#52)	0.01
	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl (#101)	0.02
	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (#118)	0.01
	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl (#138)	0.01
	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (#153)	0.01
	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (#180)	0.02
	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl (#170)	0.02
	decachlorobiphenyl (#209)	0.02
정량한계	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl (#52)	0.04
	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl (#101)	0.05
	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (#118)	0.02
	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl (#138)	0.04
	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (#153)	0.04
	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (#180)	0.05
	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl (#170)	0.08
	decachlorobiphenyl (#209)	0.05
검정곡선	결정계수 (R^2) 값이 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내	
방법바탕시료	방법검출한계 이하	
정밀도	상대표준편차가 15 % 이내	
정확도	70 % ~ 130 %	

표 4. 대상 표준물질 품명

표준물질 종류	항목
폴리클로리네이티드바이페닐	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl (#52)
	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl (#101)
	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (#118)
	2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl (#138)
	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (#153)
	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (#180)
	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl (#170)
	decachlorobiphenyl (#209)
내부표준물질	2,3',4',5-tetrachloro[$^{13}\text{C}_{12}$]biphenyl (#70L)
	2,3,3',5,5'-pentachloro[$^{13}\text{C}_{12}$]biphenyl (#111L)

표 5. 분석대상물질의 선택 질량이온(예시)

분석대상물질	대상이온	
	정량이온	확인이온
2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl (#52)	292	220
2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl (#101)	326	256
2,3',4,4',5'-pentachlorobiphenyl (#118)	326	328
2,2',3,4,4',5-hexachlorobiphenyl (#138)	360	362
2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (#153)	360	362
2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (#180)	394	396
2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl (#170)	394	396
decachlorobiphenyl (#209)	498	214

표 6. 기체크로마토그래피/질량분석기 조건 (예시)

구분	기기분석조건	
기체크로마토그래피	컬럼	DB-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
	운반기체	He (99.999 %) at 1.0 mL/min
	주입부 온도	250 °C
	주입방식	분할 (split mode 3:1)
	승온조건	100 °C → 15 °C/min → 160 °C (1.5 min) → 5 °C/min → 300 °C (10 min)
질량분석기	이온원 온도	250 °C
	연결부 온도	280 °C
	이온화 방식	전자이온화법 (EI) 선택이온방식 (SIM mode)
	검출기 형식	사중극자형 (quadrupole)

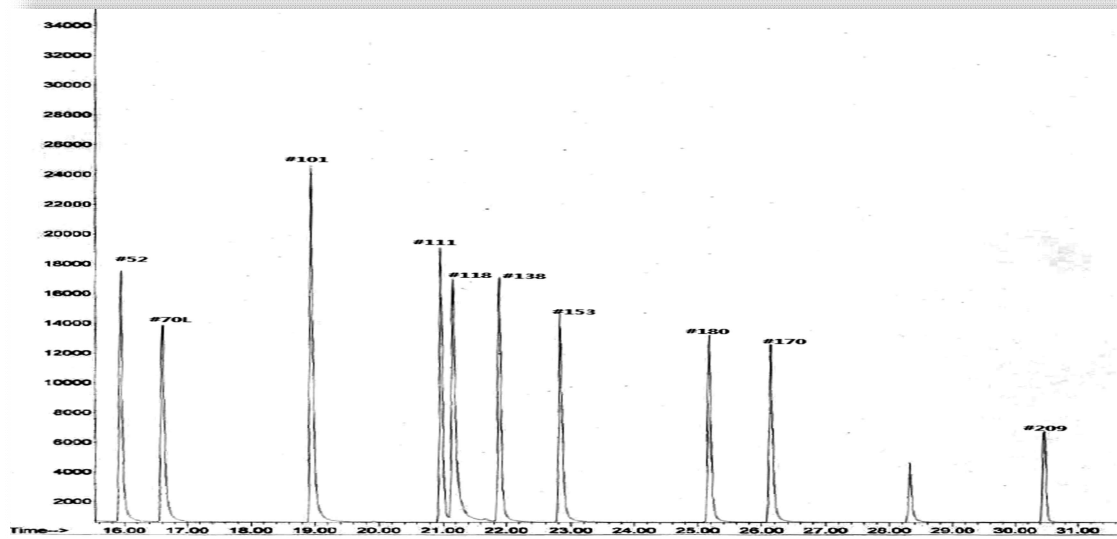


그림 3. PCBs 표준물질 크로마토그램 (예시)