

## 도료 및 마감재 중 6가 크로뮴 - 자외선/가시선 분광법

2024

(Hexavalent chromium of Paint and Finishing materials  
- UV/Visible Spectrometry)

### 1.0 개요

#### 1.1 목적

이 시험방법은 도료 및 종이, 섬유, 목재, 합성수지, 고무재질의 마감재 중에 함유된 6가 크로뮴을 분석하기 위해 시료를 알칼리 분해하여 시료용액에 함유된 6가 크로뮴과 디페닐카르바자드가 반응하여 생성된 적자색의 착화합물의 흡광도를 640 nm에서 정량하는 방법이다.

#### 1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 도료 및 마감재 중 6가 크로뮴의 함량 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험에 의한 도료 및 마감재 중 6가 크로뮴의 정량한계는 표 1과 같다.

#### 1.3 간섭 물질

1.3.1 시료 중에 잔류염소가 공존하면 발색을 방해한다. 이때는 시료에 수산화소듐용액(20 %)을 넣어 pH 12 정도로 조절한 다음 임상활성탄을 10 % 정도 되게 넣고 자석 교반기로 약 30분간 교반하여 여과한 액을 시료로 사용한다.

1.3.2 시료 중 철이 2.5 mg 이하로 공존할 경우에는 디페닐카바지드 용액을 넣기 전에 5 % 피로인산소듐-10수화물용액 2 mL를 넣어 주면 영향이 없다.

1.3.3 흡수셀이 오염되면 측정값에 오차가 발생하므로 다음과 같이 세척하여 사용한다.

또는 시판용 세척액을 사용하여 세척한다.

**1.3.3.1** 탄산소듐용액(2 %)에 소량의 음이온 계면활성제를 가한 용액에 흡수셀을 담가 놓고 필요하면 (40 ~ 50) °C로 약 10분간 가열한다.

**1.3.3.2** 흡수셀을 꺼내 정제수로 씻은 후 질산(1+5)에 소량의 과산화수소를 가한 용액에 약 30분간 담가 놓았다가 꺼내어 정제수로 잘 씻는다. 깨끗한 가제나 흡수지 위에 거꾸로 놓아 물기를 제거하고 실리카겔을 넣은 데시케이터 중에서 건조하여 보존한다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 마감재

“마감재”란 외부의 영향으로부터 건물을 보호하고 외향을 아름답게 하기 위해 사용하는 재료를 총칭하며 바닥재(비닐시트, 카펫, 장판, 원목, 후로링), 벽지, 주방 벽의 타일, 페인트, 흡음 보드 등이 있다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 흡광광도계

**3.1.1** 흡광광도 분석장치는 아래 그림과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

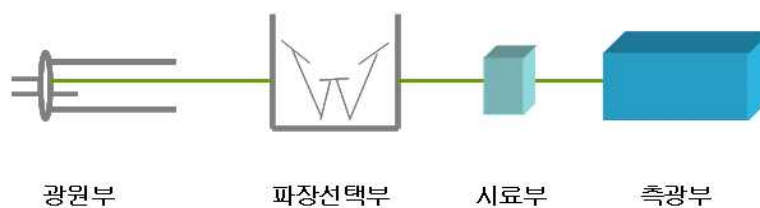


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

**3.1.2** 광원부의 가시부와 근적외부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

### 3.2 흡수셀

**3.2.1** 시료액의 흡수파장이 약 370 nm 이상 일 때는 석영 또는 경질유리 흡수셀을 사용하고 약 370 nm 이하일 때는 석영 흡수셀을 사용한다.

**3.2.2** 따로 흡수셀의 길이를 지정하지 않았을 때는 10 mm 셀을 사용한다.

**3.2.3** 시료셀에는 시험용액을, 대조셀에는 따로 규정이 없는 한 정제수를 넣는다. 넣고자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 셀의 약 80 %까지 넣고 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다. 필요하다면(휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

### 3.3 가열교반장치

분해용액이 (90 ~ 95) °C에서 유지될 수 있고 연속 자동 교반 능력이 있는 장치를 사용한다.

### 3.4 PH 측정기

pH 범위는 0 ~ 14, 정확도  $\pm 0.03$ 의 성능을 갖추고 있는 장비를 사용한다.

### 3.5 유리기구

250 mL, 500 mL, 1 000 mL 등을 용도에 맞게 사용하며, 'KS L ISO 1042 실험실용 유리 제품 - 원마크 용량 플라스크'의 규격에 맞는 내열 및 내산, 내알칼리성을 가진 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 제품을 용도에 맞게 사용한다.

### 3.6 코니칼 비커

### 3.7 거름종이

0.45  $\mu\text{m}$  직경의 셀룰로오즈 또는 폴리카보네이트 막 거름종이를 사용한다.

### 3.8 시계접시

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

#### 4.1.1 질산 (nitric acid, $\text{HNO}_3$ , 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

진한 질산을 사용한 바탕시험 결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

#### 4.1.2 질산(1+9)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 700 mL 넣은 다음 질산(4.1.1) 100 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로 정확히 1 L가 되도록 채운다.

#### 4.1.3 탄산소듐 (sodium carbonate, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 분자량 : 106)

분석 시약 등급 무수 탄산소듐을 사용한다.

#### 4.1.4 수산화소듐 (sodium hydroxide, $\text{NaOH}$ , 분자량 : 40)

분석 시약 등급 수산화소듐을 사용한다.

#### 4.1.5 염화마그네슘 (magnesium chloride, $\text{MgCl}_2$ )

분석 시약 등급의 무수 염화마그네슘을 사용한다. 400 mg의  $\text{MgCl}_2$ 는 약 100 mg의  $\text{Mg}^{2+}$ 에 상응한다.

#### 4.1.6 인산수소포타슘 (potassium monohydrogen phosphate, $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

분석 시약 등급의 무수 인산수소화 포타슘을 사용한다.

4.1.7 인산이수소화 포타슘 (potassium dihydrogen phosphate,  $K_2HPO_4$ , 분자량: 138.09)

4.1.8 인산염 완충용액 (pH7)

인산이수소화포타슘 ( $K_2HPO_4$ ) 87.09 g과 인산수소포타슘 ( $KH_2PO_4$ ) 68.04 g을 달아 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수 700 mL에 부어 용해한 후 정제수로 표선을 맞춘다.

4.1.9 황산 (sulfuric acid,  $H_2SO_4$ , 분자량 : 98.08, 함량 : 95 % 이상)

진한 황산을 사용한 바탕시험 결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.10 황산(10 %)

100 mL 부피플라스크에 황산(4.1.9) 10 mL를 넣고 정제수로 표선을 맞춘다.

4.1.11 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH)

4.1.12 탄산소듐 (sodium carbonate,  $Na_2CO_3$ )

4.1.13 알칼리 분해용액

1 L 부피플라스크에 수산화소듐 20 g과 탄산소듐 30g을 달아 넣고 정제수를 넣어 용해시킨 다음 정제수로 표선을 맞추어 조제한다. 이 용액은 밀봉가능한 폴리에틸렌 용기에 넣어 상온에서 보관하며 매달 새로 조제한다. 사용 전에 pH를 측정하여야 하며, pH는 11.5 이상이어야 한다. 그렇지 않을 경우 새로 조제한다.

4.1.14 디페닐카르바자드 (diphenylcarbazide,  $C_{13}H_{14}N_4O$ , 242.28)

4.1.15 디페닐카르바자드 용액(0.5%)

디페닐카르바자드(4.1.14) 0.25 g을 아세톤 50 mL에 녹여 조제 후 갈색병에 보관한다.

조제 후 색이 변하면 사용하지 않는다.

#### 4.1.16 크로뮴산 납 ( $\text{PbCrO}_4$ )

회수율 보정을 위한 매질 첨가제로 사용되며 분석시약 등급 이상의 순도를 사용한다.

### 4.2 표준용액

모든 표준원액은 표준용액을 조제하는 데에 사용한다. 표준원액은 최대 1년까지 사용할 수 있으나 10 mg/L 이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

#### 4.2.1 6가 크로뮴 표준원액(1 000 mg/L)

1 L 부피플라스크에 건조된 이크로뮴산 포타슘 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 분석시약급) 2.828 g을 정확히 달아 넣고 정제수로 녹인 후 표선을 맞추어 조제하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

#### 4.2.2 6가 크로뮴 표준용액(10 mg/L)

6가 크로뮴 표준원액(1 000 mg/L) 10 mL를 1 L 부피플라스크에 취한 후 정제수를 사용하여 표선을 맞추어 조제한다.

## 5.0 시료채취 및 관리

### 5.1 시료채취 대상시설 및 채취 지점의 선정

#### 5.1.1 도로

5.1.1.1 어린이활동공간의 각 시설에 시공된 도로를 용도<sup>[1]</sup> 및 색상에 따라 분류하여 점검대상 시설을 선정한다.

---

[1] 용도별 도로의 분류는 도로를 칠하게 되는 기재에 따라 콘크리트·시멘트·모르타르용, 철재용, 목재용, 목재 보호용 등으로, 재질에 따라서는 유성 또는 수성으로 구분할 수 있다.

**5.1.1.2** 점검 대상 시설 내 도포된 도료의 색상 및 재질<sup>[2]</sup>을 고려하여 점검지점을 선정하되 어린이가 접촉할 수 있는 범위(높이 160 cm 이내)를 고려하여 시험분석 결과의 신뢰도에 영향을 미치지 않은 적절한 시료 채취 지점을 선정한다.

**5.1.1.3** 재질 특성상 1개의 시료 채취 지점이 시험분석 결과 신뢰도에 영향을 미칠 것으로 판단 될 경우에는 2곳 이상의 지점에서 시료를 채취하여도 좋다.

## **5.1.2 마감재 및 합성고무 바닥재**

**5.1.2.1** 어린이활동공간의 각 시설에 시공된 마감재 및 바닥재는 용도별 및 재질별로 분류하여 점검대상 시설을 선정한다.

**5.1.2.2** 점검 대상시설에 설치된 마감재<sup>[3]</sup> 및 바닥재<sup>[4]</sup>는 용도와 재질을 고려하여 점검지점을 선정하되 어린이가 접촉할 수 있는 범위(높이 160 cm 이내)를 고려하여 시험분석 결과의 신뢰도에 영향을 미치지 않은 적절한 시료 채취 지점을 선정한다.

**5.1.3** 재질 특성상 1개의 시료 채취 지점이 시험분석 결과 신뢰도에 영향을 미칠 것으로 판단 될 경우에는 2곳 이상의 지점에서 시료를 채취하여도 좋다.

## **5.2 시료채취 및 관리**

### **5.2.1 도료**

**5.2.1.1** 칼 등을 사용하여 선정된 시료 채취 지점의 점검대상 표면을 기재 부분의 재료가 혼입되지 않도록 조심스럽게 긁어내어 약 2 g 정도 채취한 후 유리 용기 또는

[2] 도료 중 중금속은 주로 안료 성분에 기인하기 때문에 적색, 노란색, 빨간색, 청색의 색상을, 재질별로는 유성 페인트 제품을 우선 선정한다.

[3] 마감재의 품목분류는 인테리어 시트, 금속판, 원목·합판 직물 카펫, 부직포, 벽지 등으로 구분할 수 있으며, 동일 품목이라도 환경안전관리기준에 대한 측정결과에 영향을 미칠 수 있다고 판단되는 경우 별도의 품목으로 구분하여 시료를 채취한다.

[4] 바닥재는 재질별로 볼 때 합성수지, 합성고무, 목재 등으로 구분할 수 있으며, 표면 색상이 다른 경우 색상별로 구분하여 점검 대상을 선정한다.

폴리에틸렌 용기에 담아 시험분석용 시료로 사용한다.

**5.2.2.2** 어린이활동공간 관리자 또는 소유자가 점검대상 재료에 대한 제조 업체명, 품목명 등 세부 증빙자료를 제시하는 경우에는 동일한 품목을 시험분석용 시료로 사용할 수 있다.

## 6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

### 6.1 방법검출한계 및 정량한계

**6.1.1** 방법검출한계 (method detection limit) 및 정량한계 (limit of quantification)를 산정하기 위해 해당 금속류가 없는 것으로 확인된 동일 매질의 시료에 표 2의 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당 금속류의 표준용액을 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 항의 시험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

**6.1.2** 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정된 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 값의 이하 이어야 한다.

### 6.2 시약바탕시료의 분석

시료 군마다 1개의 시약바탕시료 (reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0 항의 시험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

### 6.3 검정곡선의 작성 및 검증

**6.3.1** 7.2 항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 ( $R^2$ )가 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

### 6.4 정밀도 및 정확도

**6.4.1** 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)는 'ES 07001 정도보증/정도관리'에 따

라 산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 2 정량한계의 (1 ~ 10) 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

**6.4.2** 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (% RSD)로, 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 구하며 그 값은 표 1의 정도관리 목표 값 이내여야 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.

**6.5.2** 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료 군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

**6.5.3** 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표값은 표 1과 같다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

#### 7.1.1 알칼리 분해(수산화소듐)

**7.1.1.1** 5.2 항에 따라 각 대상 재료에서 채취한 시험분석용 시료로부터 6가 크로뮴 함량분석에 필요한 양 (0.2 ~ 1) g을 정확히 달아 250 mL 용량의 비커 또는 코니컬 비커에 담는다.

**7.1.1.2** 따로 매질에 대한 회수율 분석을 위해 7.1.1.1에서 취한 동량의 시료를 250 mL 용량의 코니컬 비커에 담고, 고체 매질 첨가제(크로뮴산 납,  $\text{PbCrO}_4$ )를 최소 1 mg 이상 넣어 준다. 이때 크로뮴산납 중 크로뮴의 농도는 0.161 mg에 상응한다.

7.1.1.3 각각의 시료에 알칼리 분해용액 50 mL를 넣어준 후 염화마그네슘 ( $\text{MgCl}_2$ )<sup>[5]</sup> 400 mg과 인산염 완충액 0.5 mL를 첨가한다.

7.1.1.4 만약 시료가 알칼리 분해 용액 수면에 떠다니면 습윤제(트립톤 X-100, Tripton X-100) (1 ~ 2) 방울을 첨가하여 시료가 수면에 잠기도록 한다.

7.1.1.5 시료가 담긴 모든 분해 용기는 시계접시 또는 플라스틱 덮개를 덮고 가열 교반기로 옮긴다.

7.1.1.6 가열교반기의 온도를 올려 (90 ~ 95) °C를 유지하면서 3시간 동안 계속 교반한다. 교반 상태를 유지하며 상온에서 방냉한다.

7.1.1.7 250 mL 부피 유리용기에 분해한 시료를 0.45  $\mu\text{m}$  거름종이를 사용하여 여과한 후 비커와 거름종이를 정제수로 3회 이상 씻어 그 여액을 모은다. 시료는 분석 시까지 냉장 보관한다.

7.1.1.8 여과한 시료는 질산 용액을 사용하여 pH를  $7.5 \pm 0.5$ 로 맞춘 후 100 mL의 부피플라스크로 옮기고 정제수로 표선의 눈금을 맞춘 후 잘 혼합한다.

7.1.1.9 따로 알칼리분해 용액 50 mL를 취하여 7.1.1.2 ~ 7.1.1.8의 과정을 따라 시험하여 바탕시험 용액으로 한다.

## 7.1.2 발색 및 측정

7.1.2.1 전처리한 용액 30 mL를 50 mL 부피플라스크로 옮긴다.

7.1.2.2 10 % 황산 용액을 사용하여 pH를 ( $2 \pm 0.5$ )로 맞춘다. 이때 용액이 탁하거나 침전물이 있는 경우, 거름종이 또는 멤브레인필터(0.45  $\mu\text{m}$ )를, 색이 있는 경우는  $\text{C}_{18}$  주사기 카트리지를 사용하여 여과한다.<sup>[6]</sup>

[5] 분해 시 염화마그네슘의 첨가는 분석과정에서 크로뮴이 산화/환원을 일으키지 않으면 생략할 수 있다.

[6] 만약 여과 후에도 계속해서 탁하거나 색이 있는 경우, 여과액을 100 mL 부피플라스크로 옮기고 정제수로 표선을 맞춘 다음 흔들어 섞고 540 nm에서 흡광도를 측정하여 바탕시험

7.1.2.3 디페닐카바지드 용액 2 mL를 넣고 정제수로 표선을 맞춘 다음 몇 번 뒤집어 섞은 후 (5 ~ 10)분간 방치하여 발색시킨다.

7.1.2.4 발색시킨 용액 적당량을 흡수셀로 취한 후 540 nm에서 흡광도를 측정한다.

## 7.2 검정곡선의 작성

### 7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 50 mL 부피 플라스크를 사용하여 (0 ~ 5) mg/L가 되도록 6가 크로뮴 표준용액 (10.0 mg/L)을 단계적으로 취한 후 정제수로 50 mL를 채운다. 검정곡선용 표준용액은 정량한계 이상 농도를 3개 이상 포함하여야 한다.

7.2.1.2 이하 7.1.2 항의 과정을 거쳐 검정곡선용 표준용액의 흡광도를 측정하여 6가 크로뮴의 양과 흡광도와와의 관계를 구한다.

7.2.1.3 6가 크로뮴의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 6가 크로뮴의 흡광도를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

## 7.3 측정법

7.3.1 전처리 및 발색과정을 거친 시험용액은 자외선 분광광도계를 이용하여 540 nm의 파장에서 측정한다.

7.3.2 시료에서 측정한 6가 크로뮴의 측정값을 검정곡선의 y값에 대입하여 농도 (mg/L)를 계산한다. 시료가 검정 범위를 벗어날 경우 바탕용액으로 적절히 희석한다.

## 8.0 결과보고

### 8.1 분석결과의 계산

---

용액의 흡광도로 한다.

$$\frac{\text{마감재 및 도료 중 6가 크로뮴의 농도 (mg/kg)}}{6\text{가 크로뮴의 농도 (mg/kg)}} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times V \times f \quad (\text{식 1})$$

여기서,  $C_1$  : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 6가 크로뮴 농도 (mg/L)

$C_0$  : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 6가 크로뮴 농도 (mg/L)

$V$  : 시험용액의 부피(여기서는 0.1 L)

$W_d$  : 시료의 건조중량 (kg)

$f$  : 희석배수

## 8.2 첨가회수율의 계산

$$\text{매질 첨가 회수율 (\%)} = \frac{(SS - US)}{SA} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서,  $SS$  : 첨가 시료에 함유된 6가 크로뮴 농도 (mg/L)

$US$  : 미 첨가 시료에 함유된 6가 크로뮴 농도 (mg/L)

$SA$  : 첨가시료에 함유된 6가 크로뮴의 농도 (mg/L)

## 9.0 참고문헌

9.1 포장재의 중금속 함량 권장기준 및 시험방법 등에 관한 고시, 환경부, 2015.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표값 (mg/kg)

| 항목     | 정도관리 목표 |      |                                                         |          |         |
|--------|---------|------|---------------------------------------------------------|----------|---------|
|        | 검출한계    | 정량한계 | 검정곡선                                                    | 정확도 (%)  | 정밀도 (%) |
| 도료     | 15      | 45   | 결정계수 ( $R^2$ ) > 0.99<br>또는 감응계수 (RF)의<br>상대표준편차 < 20 % | 70 ~ 130 | ± 30    |
| 합성고무   | 5       | 15   |                                                         | 70 ~ 130 | ± 30    |
| 목재(종이) | 20      | 60   |                                                         | 70 ~ 130 | ± 30    |

표 2. 도료 및 마감재 중 6가 크로뮴의 QA/QC 항목 시험소간 교차분석 결과 (mg/kg)

| 구분<br>항목         |         | 알칼리 분해       | QA/QC 목표값 |
|------------------|---------|--------------|-----------|
| 도료               | 검출한계    | 3.3 ~ 12.0   | 15        |
|                  | 정량한계    | 9.9 ~ 35.9   | 45        |
|                  | 정확도 (%) | 78.6 ~ 130.8 | 70 ~ 130  |
|                  | 정밀도 (%) | 8.8 ~ 23.3   | ± 30      |
| 합성고무,<br>합성수지    | 검출한계    | 0.9 ~ 2.6    | 5         |
|                  | 정량한계    | 2.7 ~ 7.8    | 15        |
|                  | 정확도 (%) | 84.3 ~ 90.3  | 70 ~ 130  |
|                  | 정밀도 (%) | 7.8 ~ 8.0    | ± 30      |
| 목재,<br>종이,<br>섬유 | 검출한계    | 0.3 ~ 16.4   | 20        |
|                  | 정량한계    | 0.8 ~ 52.1   | 60        |
|                  | 정확도 (%) | 56.6 ~ 101.4 | 70 ~ 130  |
|                  | 정밀도 (%) | 0.7 ~ 14.7   | ± 30      |