

합성고무 바닥재 중 폼알데하이드 -
자외선/가시선 분광법
(Flooring of synthetic rubber - formaldehyde -
UV/Visible spectrometry)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 합성고무 바닥재 중에 함유된 폼알데하이드를 측정하는 방법으로, 증류수 추출법을 사용하여 추출된 폼알데하이드가 그림 1과 같이 암모늄이온 및 아세틸아세톤과 반응하여 생성된 DDL(diacetyldihydrolutidine)의 흡광도를 412 nm의 파장에서 측정하여 폼알데하이드를 정량하는 방법이다.

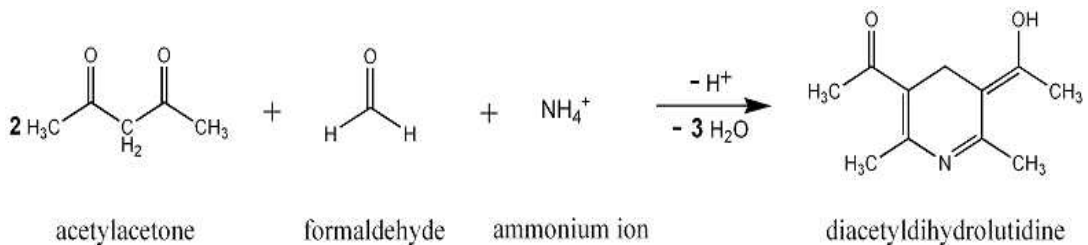


그림 1. DDL의 생성

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 “KS K ISO 14184-1 텍스타일 - 폼알데하이드 측정 - 제1부 : 유리 및 가수분해 폼알데하이드(증류수추출법), 2023”를 인용하였으며, 합성고무 재질의 바닥재와 관련된 제품 중에 함유된 폼알데하이드 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험에 의한 합성고무 바닥재의 폼알데하이드의 정량한계는 20 mg/kg이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 시료 중에 폼알데하이드는 습도와 휘산 등에 영향을 받을 수 있기 때문에 채취 즉시 시험하여야 한다. 그렇지 못할 경우 폴리에틸렌 봉지에 넣은 후 알루미늄 포일로 싸서 보관하여야 한다.

1.3.2 추출된 폼알데하이드가 아세틸아세톤과 반응하여 생성된 노란색의 착화합물은 일광에 의해 변색될 수 있으므로 발색 즉시 흡광도를 측정하거나, 폼알데하이드가 포함되지 않은 재료로 차폐하여야 한다.

1.3.3 합성고무 바닥재에 함유된 염료가 추출되어 측정시 양의 오차를 나타낼 수 있으므로 추출액의 흡광도가 폼알데하이드가 아니라고 판단되면, 디메톤 에탄올 용액을 사용하여 확인 시험을 하여야 한다.

1.3.3.1 다이메톤에탄올 용액 확인시험은 시료 추출액 5 mL를 시험관에 넣고 아세틸아세톤 아세트산암모늄용액 대신에 다이메톤에탄올 용액 5 mL를 가한 후 7.2.1 ~ 7.2.4의 과정을 거쳐 412 nm에서 흡광치를 측정하며 흡광치가 나타나지 않는 경우 불검출로 판정한다.

2.0 용어정의

2.1 합성고무 (synthetic rubber)

“합성고무”란 아세틸렌 (C_2H_2)을 고분자 중합한 비닐아세틸렌을 주원료로 사용하여 인공적으로 합성해서 얻어진 고분자 물질로 내열, 내유, 내마모성이 뛰어나며 대표적인 물질로는 클로로프렌계와 부타디엔계 합성고무가 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 측정 목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.



그림 2. 자외선/가시선 분광광도계

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

3.2 흡수셀

3.2.1 시료액의 흡수파장이 약 370 nm 이상일 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.

3.3 항온수조

온도조절이 가능하며 사용 온도 (40 ± 2) °C를 만족하는 장치를 사용한다.

3.4 뷰렛

10 mL, 50 mL 용량을 계량할 수 있는 것을 사용한다.

3.5 유리기구

100 mL, 500 mL, 1 000 mL 등을 용도에 맞게 사용하며, 'KS L ISO 1042 실험실용 유리제품 - 원마크 용량 플라스크'의 규격에 맞는 내열 및 내산, 내알칼리성을 가진 유리 제품을 용도에 맞게 사용한다.

3.6 필터

내열성 유리로 제조된 기공 크기가 40 μm 에서 100 μm 인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 아세트산암모늄 (ammonium acetate, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, 77.08)

4.1.2 아세틸아세톤 (2,4-pentanedione, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 100.12)

4.1.3 초산 (acetic acid, CH_3COOH , 60.05)

4.1.4 아세틸아세톤-아세트산암모늄용액^[1]

아세트산암모늄 (ammonium acetate, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$) 150 g을 정제수 800 mL에 녹이고, 이에 초산 (acetic acid, CH_3COOH , 60.05) 3 mL 및 아세틸아세톤 (2,4-pentanedione, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 100.12) 2 mL를 가하여 잘 흔들어 섞은 후 정제수를 가하여 1 L로 하고, 갈색 병에 넣어둔다. 조제에 사용하는 시약은 모두 특급으로 한다.

4.1.5 디메돈

dimethyl-dihydro resorcinol 또는 5,5-dimethyl-cyclohexananedione을 사용한다.

4.1.6 에탄올 (ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 46.07)

4.1.7 디메돈 에탄올 용액

100 mL 부피플라스크에 디메돈 (dimethyl-dihydro resorcinol 또는 5,5-dimethyl-

[1] 이 시약은 사용하기 12시간 전에 준비하며, 6주간 사용이 가능하다.

cyclohexananedione) 1 g을 정확히 취한 후 에탄올에 녹이고 에탄올로 표선을 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.8 지시약

티몰프탈레인 (thymolphalein) 0.5 g을 50 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올로 녹인 후 표선을 맞춘다.

4.1.9 아황산나트륨 (sodium sulfite, Na_2SO_3 , 126.04) 용액 (1 mol/L)

1 L 부피플라스크에 무수아황산나트륨 126 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선을 맞춘다.

4.1.10 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 98.08, 1.84) 용액 (0.01 mol/L)

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 (formaldehyde, HCHO , 30.03) 표준원액

폼알데하이드 표준원액(농도 약 37 % W/V 또는 W/W)을 사용한다.

4.2.2 폼알데하이드 표준용액 (1 500 mg/L)

정제수 100 mL가 담긴 1 L 부피플라스크에 폼알데하이드 표준원액 3.8 mL를 넣고 섞은 후 정제수로 표선을 맞춘다. 이 저장 용액의 폼알데하이드 농도는 아래와 같이 측정하여 그 농도를 기록한다. 이 용액은 4주간 보관이 가능하다.

4.2.2.1 150 mL 용량의 삼각플라스크에 아황산나트륨 (1 mol/L) 정확히 50 mL를 넣은 후 티몰프탈레인 지시약 2방울을 넣는다.

4.2.2.2 삼각플라스크에 푸른색이 없어질 때까지 황산 (0.01 mol/L)을 몇 방울 넣는다.

4.2.2.3 폼알데하이드 표준용액 (1 500 mg/L) 10 mL를 정확히 취해 삼각플라스크에 넣는다.

4.2.2.4 삼각플라스크에 푸른색이 없어질 때까지 황산용액을 가하여 적정한 후 사용한 황산의 양을 기록한다.

4.2.2.5 사용한 황산의 양으로부터 폼알데하이드 농도는 아래의 식에 의해 구한다. 이때 0.01 mol/L의 황산 1 mL는 폼알데하이드 0.6 mg에 상응한다.

$$\frac{\text{표준용액의 폼알데하이드 농도 (mg/L)}}{\text{농도 (mg/L)}} = \frac{\text{사용한 황산용액의 양 (mL)} \times 0.6 \times 1\,000}{\text{사용한 시료의 양 (mL)}} \quad (\text{식 } 1)$$

4.2.3 폼알데하이드 표준용액 (15 mg/L)

폼알데하이드 표준용액 (1 500 mg/L)을 약 1 mL를 취해 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선을 맞춘다. 이때 표준용액의 농도를 감안하여 취하는 양을 조절하여야 한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 대상시설 및 채취 지점의 선정

5.1.1 어린이활동공간의 각 시설에 시공된 바닥재는 재질별로 분류하여 합성고무 재질의 바닥재를 점검대상 시설로 선정한다.

5.1.2 각 점검 지점은 어린이가 접촉할 수 있는 범위 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 선정된 각 채취 지점으로부터 상층 부분을 칼 등 적당한 도구를 사용하여 약

10 g 정도 채취하되, 시료 채취 바닥재의 표면재료가 여러 색상을 갖고 있는 경우 각색상별로 채취하여 별개 시료로 하거나, 각 색상별로 채취한 시료를 균등한 양으로 혼합하여 1개 시료로 할 수 있다.

5.2.2 채취한 시료는 가위나 커터 등을 이용하여 약 2 mm 이하의 크기로 자르고 이를 시험분석용 시료로 한다.

5.2.3 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) 산정을 위해 폼알데하이드가 함유되어 있지 않은 합성고무에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 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 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 분석

시료군 마다 1개의 시약바탕시료 (reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0 항의 시험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 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) 값이 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계

수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)는 산정을 위해 합성고무에 표 1에서 제시된 정량한계의 1배 ~ 10배의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 4개 이상을 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 값이 표 1의 정도관리 목표값 이내이어야 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 시료군 마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염 여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리(증류수 추출법)

7.1.1 5.2 항에 따라 각 대상 재료에서 채취한 시험분석용 시료로부터 분석에 필요한 적당량 1 g ~ 2.5 g을 정확히 달아 마개 달린 250 mL 플라스크에 넣은 후 정제수 100 mL를 넣어준다.

7.1.2 마개를 막고 (40 ± 2) °C가 유지되는 항온수조에서 (60 ± 5) 분간 유지시키며 매 5분마다 흔들어 주며 폼알데하이드를 추출하고 필터를 사용하여 여과한다.

7.2 측정법

7.2.1 여과한 추출액 5 mL를 시험관(비색관)에 넣은 후 아세틸아세톤 아세트산암모늄용액 5 mL를 가한 후 잘 흔들어 섞어준다.

7.2.2 이 시험관을 (40 ± 2) °C를 유지하는 항온수조에 넣고 (30 ± 2) 분간 유지시킨 후 실온에서 30분간 냉각한다.

7.2.3 바탕시험을 위해 다른 비색관에 정제수 5 mL를 넣고 아세틸아세톤 아세트산암모늄용액 5 mL를 가한 후 잘 흔들어 섞은 후, 7.1.2 항의 과정에 따라 실험을 수행한다.

7.2.4 발색이 완료된 시료와 바탕시험액은 10 mm 흡광셀을 사용하여 자외선흡광광도계로 412 nm의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.2.5 시험 추출액(여과액)의 색상이 바뀌거나, 불순물이 포함된 경우 간섭효과를 보정하기 위해서 추출액 5 mL를 시험관에 넣고 아세틸아세톤 아세트산암모늄 용액 대신 정제수 5 mL를 넣은 후 7.2.1 ~ 7.2.4 항의 과정을 거쳐 흡광도를 측정한다.

7.2.6 보정된 흡광도 값을 검정곡선의 y값에 대입하여 농도 (mg/L)를 계산한다. 시료가 검정 범위를 벗어날 경우 바탕용액으로 적절히 희석한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 폼알데하이드 표준용액 (15 mg/L)을 0 mL ~ 40 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 각각 넣은 후 정제수로 표선을 맞춘다. 단, 정량한계 이상 농도를 3개 이상 포함하여야 한다.

7.3.2 이하 7.2 항과 같은 방법으로 시험하여 폼알데하이드의 양과 흡광도와의 관계를 구한다.

7.3.3 폼알데하이드 농도 (mg/L)를 가로축 (x축)에, 흡광도를 세로축 (y축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선에서 얻어진 폼알데하이드 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 폼알데하이드 농도를 계산한다.

$$\text{폼알데하이드 (mg/kg)} = \frac{(C_s - C_b - C_d)}{W_d} \times V \times f \quad (\text{식 2})$$

여기서, C_s : 분석시료의 폼알데하이드 농도 (mg/L)

C_b : 바탕시약의 폼알데하이드 농도 (mg/L)

C_d : 바탕시험편의 폼알데하이드 농도 (mg/L)

※ 색상의 변화나 오염이 있는 경우만 적용

V : 시험용액의 부피 (여기서는 0.1 L)

W_d : 시험에 사용한 시료의 중량 (kg)

f : 희석배수

9.0 참고문헌

9.1 KS K ISO 14184-1 텍스타일 - 폼알데하이드 측정 - 제1부 : 유리 및 가수분해 폼알데하이드(증류수추출법), 2023

9.2 데시케이터법에 의한 목질판상 제품의 폼알데하이드 방출량 측정방법, 국립산림과학원 고시, 2010

9.3 KS 자율안전 확인기준, 부속서 27, 2011, 벽지 및 종이장판지

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표값

항 목	정도관리 목표
방법검출한계	5 mg/kg
정량한계	20 mg/kg
검정곡선	결정계수 (R^2) 값이 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 20 % 이내
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %