안전기준 특례 대상 교구의 안전기준

칠판 및 게시판 부속서 1

1. 적용범위 이 기준은 「유아교육법」제2조제2호의 유치원과 「초·중등교육법」제2조에 따른 초등학교 등에서 13세 이하의 어린이가 사용하거나 13세 이하의 어린이를 위하여 사용되는 칠판, 게시판 등에 대하여 적용할 며, 일반적인 사용 중 어린이에게 닿을 수 없는 제품의 구성부분에는 적용하지 않는다.

다만, 다음 각 목의 어느 하나에 해당하는 물품 또는 그 부분품이나 부속품은 제외한다.

가. 「어린이제품 안전 특별법」제2조(정의)제13호의 '안전관리대상어린이제품'에 해당하는 제품

나. 「전기용품 및 생활용품 안전관리법」제2조(정의)제10호의 '안전인증대상제품' , 제11호의 '안전확인대상제품', 제12호의 '공급자적합성확인대상제품', 제13호의 '안전기준준수대상생활용품' 및 제15의2호의 '안전성검사대상전기용품'에 해당하는 전기용품 및 생활용품

2. 용어의 정의

2.1 어린이제품 13세 이하의 어린이가 사용하거나 13세 이하의 어린이를 위하여 사용되는 물품 또는 그 부분품이나 부속품

2.2 칠판 검정이나 초록색 등의 시트지 혹은 코팅을 하여 그 위에 마킹펜 혹은 분필로 글씨로 쓰거나 그림을 그리게 만든 판

2.2.1 칠판 종류

2.2.1.1 법랑칠판 금속(강철 등) 표면에 세라믹(도자기) 코팅을 적용한 칠판

2.2.1.2 보통칠판 금속 혹은 목재위에 시트지를 부착한 칠판

2.3 게시판 교실내에서 정보를 공유하고, 학습 결과를 게시하는 데 사용되는 교구

2.4 유해화학물질 3항의 안전요건에 제시된 물질

3. 안전요건

3.1 유해화학물질 안전요건

3.1.1 유해원소 함유량

항목	허용치
총 납(Pb)[1), 2)]	100 mg/kg 이하
총 카드뮴(Cd)[2)]	75 mg/kg 이하

비고 **1)** 페인트 및 표면코팅 경우, 90 mg/kg 이하로 적용. 다만, 전기·전자제품의 기능성 부품(전기연결용 소자 등)은 적용하지 않는다.

2) 섬유원단에는 적용하지 않는다.

3.1.2 프탈레이트계 가소제

항목	허용치	비고
DEHP	총 합 0.1% 이하	Di-(2-ethylhexyl) phthalate, CAS No. 117-81-7
DBP		Dibutyl phthalate, CAS No. 84-74-2
BBP		Benzyl butyl phthalate, CAS No. 85-68-7
DINP		Diisononyl phthalate, CAS No. 28553-12-0 또는 68515-48-0
DIDP		Diisodecyl phthalate, CAS No. 26761-40-0 또는 68515-49-1
DnOP		Di-n-octyl phthalate, CAS No. 117-84-0
DIBP		Diisobutyl phthalate, CAS No. 84-69-5

비고 합성수지제(섬유 또는 가죽 등에 코팅된 것을 포함)에 적용한다.

4. 시험방법

4.1 유해화학물질 안전요건의 시험방법

4.1.1 유해원소 함유량 부록 A에 따라 시험시료를 준비 후 부록 B에 따른다.

4.1.3 프탈레이트계 가소제 부록 C에 따른다.

제 정 : 국가기술표준원 고시 제2026 - 0000호(2026. 00. 00.)

시험 시료의 준비 부록 A

어린이제품은 다양한 형태로 존재하고 각기 다른 구성 요소 및 색상에서 얻어지는 납의 정도에 따라 중요한 차이가 있을 수 있기 때문에 어린이제품의 각 아이템은 그 자체로 개별적으로 취급한다. 즉, 한 제품이 여러 물질로 구성되어 있으면, 이를 서로 다른 성분을 분리하고 각 성분의 시료를 개별적으로 검사한다.

시료 채취에 있어 제품 구성 요소별 각기 다른 종류를 손상시키지 않는 범위 내에서 각각의 성질에 따라 간단한 수동 분리 또는 잘라내는 등의 분리 작업을 필요로 한다. 따라서 버클, 훅, 구슬, 펜던트 또는 다른 구성물을 차례로 분리하여 개별 검사하기 위하여 손으로 제거하거나 잘라냄 등의 분리 작업을 실시하고 시험시료[1)]로 이용할 수 있다.

어린이제품에 페인트나 유사 코팅으로 되어있다면 원래의 기질재료로부터 코팅 층을 분리한다. 이때, 가능한 기질재료가 최소한으로 함유되도록 염화 메틸렌과 같은 용매를 몇 방울 떨어뜨려 페인트 및 유사 코팅된 부분이 유화되어 쉽게 분리되도록 하며 이러한 용매를 사용 했을 경우, 분석전에 증발시킨다. 만약 시료량이 충분하지 못할 경우에는 동일한 제품 여러 개를 취하고 분리된 시료를 적당한 크기로 자르거나 미세하게 분쇄한다.

어린이제품 용해시험의 경우, 시험시료의 표면이 손상되지 않도록 주의해야 한다. 용해시험 동안 표면이 완전하게 그대로 유지 되도록 하기 위해 시험시료 분리 방법에 따라 다수의 시료를 필요로 할 수 있다. 시료를 잘랐을 경우, 개별 부품의 코팅이 손상되어 잘못된 추출 결과가 나올 수 있다. 만약 부품을 분리하는데 손상이 불가피하다면, 그것은 묶어서 같이 시험한다.

채취된 시료를 기질 종류에 따라 부록 B.1부터 B.4의 습식분석을 진행한다.

비고 1 시험시료는 10 mg 이상이어야 하며, 제품 내 10 mg 미만의 시료는 제외한다.

유해원소 함유량 부록 B

B.1 금속 기질 재료 중의 납, 카드뮴

B.1.1 원리

어린이제품의 기질재료가 금속인 경우의 납, 카드뮴 정량 방법에 대하여 규정한다. 시료는 염산 또는 질산과 같은 산을 이용하여 분해시킨 다음, 이 용액을 AAS, ICP-OES, ICP-MS 등을 이용하여 납, 카드뮴을 정량한다.

비고 이 방법에 따라 조작할 경우에는 유독하고 위험한 물질이 사용되므로 아래에 나타낸 자세한 주의사항을 따라야 한다.

B.1.2 시약

시약 및 물 등에는 분석원소나 방해원소의 농도가 최저측정농도와 비교하여 무시할 정도로 낮아야 한다.

a) 물 KS M ISO 3696에 규정된 1등급수를 모든 시료용액의 준비와 희석에 사용한다.
b) 질산 밀도(HNO_3) = 1.4 g/mL, 질량분율로서 65 %, "미량금속" 등급
c) 묽은 질산 (1:2) 물 [B.1.2 a)]과 진한 질산 [B.1.2 b)]을 2:1 (부피비) 비율로 묽힌다.
d) 플루오르화 붕소산 HBF_4, 질량분율로서 50 %, "미량금속" 등급, 또는 플루오르화 수소산 [B.1.2 j)] 질량분율로서 40 % 200 mL에 붕산[B.1.2 m)] 75 g을 용해시켜 조제한 것을 사용할 수도 있다.
e) 과산화 수소 밀도(H_2O_2)=1.10 g/mL, 질량분율로서 30 %, "미량금속" 등급
f) 과염소산 밀도($HClO_4$) = 1.67 g/mL, 질량분율로서 70 %, "미량금속" 등급
g) 인산 밀도(H_3PO_4) = 1.69 g/mL, 질량분율로서 85 % 이상, "미량금속" 등급
h) 황산 밀도(H_2SO_4) = 1.84 g/mL, 질량분율로서 95 %, "미량금속" 등급
i) 묽은 황산 (1:2) 물 [B.1.2 a)]과 진한 황산 [B.1.2 h)]을 2:1 (부피비) 비율로 희석한다.
j) 플루오르화 수소산 밀도(HF) = 1.18 g/mL, 질량분율로서 40 %, "미량금속" 등급
k) 염산 밀도(HCl)=1.16 g/mL, 질량분율로서 37 %, "미량금속" 등급
l) 브로민화 수소산 밀도(HBr) = 1.48 g/mL, 질량분율로서 (47 ~ 49) %, "미량금속" 등급
m) 붕산(H_3BO_3) 50 mg/mL, 질량분율로서 5 %, "미량금속" 등급
n) 혼합산 1 (염산 [B.1.2 k)] : 질산 [B.1.2 b)] : 물 [B.1.2 a)] = 2 : 1 : 2)
o) 혼합산 2 (질산 [B.1.2 b)] : 플루오르화 수소산 [B.1.2 j)] = 1 : 3)
p) 혼합산 3 (염산 [B.1.2 k)] : 질산 [B.1.2 b)] = 3 : 1)
q) 납 표준용액 (1 000 mg/L)
r) 카드뮴 표준용액 (1 000 mg/L)
s) 내부 표준 용액 내부 표준물질은 분석원소와 방해가 없는 것으로 사용한다. 또한 시료용액 안의 내부 표준원소의 존재는 무시할 정도로 낮아야 한다. Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi 및 Y 등이 내부 표준원소로 사용될 수 있다.

비고 플루오르화 수소산을 사용할 경우에는 특별한 주의하여 사용해야 한다. 예를 들면 플루오르화 수소산이

피부에 묻었을 때에는 물로 15분 이상 충분히 씻고, 해독제 연고(수용성 젤에 2.5 % 글루콘산 칼슘이 함유된 것)를 발라 응급처치하고 의사의 처방을 받는다. 장기간 치료를 요하는 때에는 칼슘이 많이 포함된 음식물을 섭취하는 것이 좋다.

B.1.3 장치 및 기구

a) 원자 흡수 분광기(AAS)

b) 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석기(ICP-OES)

c) 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)

d) 마이크로파 분해 시스템 시료용기와 고압 TFM(tetrafluoromethaxil)이나 PFA(perfluoro alkoxyfluorocarbon) 또는 다른 불화탄소물질로 이루어진 용기를 사용

B.1.4 시료 조제

B.1.4.1 시험 시료

시료 1 g을 0.1 mg까지 달아 비커에 옮겨 넣는다. (플루오르화 수소산 [B.1.2 j)]을 이용할 때는 PTFE 또는 PFA 비커에 넣는다.[1)]

비고 1 시료량이 (10 ~ 100) mg로 적을 경우 시료량 사용한 것으로부터 적절하게 검정곡선 작성 또는 측정하기 위해 시료용액를 계산하여 제조하여 시험한다.

B.1.4.2 시험용 시료 용액 조제

이 절에서 설명하는 시료 전처리는 모든 금속과 그 화합물에 적용되는 것은 아니다. 대체로 염산, 질산 또는 혼합산을 이용하여 용액을 조제한다. 이러한 산으로 용해가 어려운 시료는 과염소산, 황산 등을 필요시 넣어준다. 단, 황산 사용은 납 원소의 손실 위험성에 때문에 납의 정량에 심각한 영향을 미친다는 것을 염두에 두어야 한다. 시료를 고온에서 가열하여 잔류물 없이 완전히 용해시켜야 하며, 또한 인산을 사용해서 용해해도 된다.

금속이나 화합물을 강산으로 용해시킬 때는 침전의 위험이 있다. (황산에서는 Pb, Ba; 염산에서는 Ag, Au은 산화물 또는 수화산화물을 형성될 것이다). 만약 원소들을 확인하지 않는다면 공침으로 인해 분석원소 물질이 감소될 수 있는 위험성이 있다. 이 절의 목적을 위해서 반드시 분석원소 물질이 시험용액에서 손실이 있는지 확인해야 한다. 원소 및 관련된 화합물 등(산화알루미늄, 산화실리콘, 탄화크로뮴 및 탄화 나이오븀 등) 다수는 이 방법으로 완전히 시료를 녹일 수 없다. 이러한 물질이 존재하면, 산 분해 후 잔류물은 알칼리 용융이나 밀폐 가압용기를 이용해서 완전히 용해시킨 후, 시료 원액과 합친다.

a) 일반적인 시료 용해 방법

시료가 들어 있는 유리 비커에 시계접시를 덮는다. 혼합산 1 [B.1.2 n)] 20 mL를 넣고 용해될 때까지 가열한다. 실온까지 식힌 후 시계접시 안쪽과 비커 벽을 물로 씻어주고 시계접시를 제거한다. 용액을 100 mL 부피 플라스크에 옮겨 넣고 물로 눈금까지 묽힌다. 최종용액은 시료용액을 모은 것이며 시료 용액은 각 측정기기의 농도 수준에 적합하게 물로 희석한다. 필요하다면, 예를 들어 로듐을 포함하는 내부표준물질 [B.1.2 s)]를 첨가한 후 물로 플라스크의 눈금까지 묽힌다. 원소의 종류와 양은 선택된 분석방법에 의해 결정되며, 각각의 희석과정은 결과의 계산에 고려되어야 한다. 희석 및 내부표준물질 첨가는 시험보고서에 기록해야 한다.

b) 주석을 함유하는 경우

시료가 들어 있는 비커에 시계접시를 덮고 혼합산 3 [B.1.2 p)] 10 mL를 소량씩 넣어준다. 격렬한 반응이 끝나면 약하게 가열하여 완전히 용해시킨다. 실온으로 식힌 후, 시계접시 안쪽과 비커 벽을 물로 씻어주고 시계접시를 제거한다. 황산 [B.1.2 h)] 10 mL를 넣고 황산 백연이 발생될 때까지 가열한다. 몇 분 동안 식힌 후 브로민화 수소산 [B.1.2 l)] 20 mL를 넣고 다시 가열하여 백연이 발생될 때까지 가열한다. 이 과정을 3번 반복한 후, 실온으로 식힌 다음, 질산 [B.1.2 b)] 10 mL를 넣고 가용성 염류를 용해시킨다. 실온으로 식힌 후 용액을 100 mL 부피 플라스크로 옮겨 넣고 물로 눈금까지 묽힌다. 최종용액은 시료용액을 모두 모은 것이다. 시료용액은 각 측정기기의 농도 수준에 적합하도록 물로 희석한다. 필요하다면, 예를 들어 로듐을 포함하는 내부표준물질 [B.1.2 s)]를 첨가한 후 물로 눈금까지 묽힌다. 선택된 원소의 종류와 양은 선택된 분석방법에 의해 결정된다. 각각의 희석과정은 결과의 계산에 고려되어야 하며, 희석 및 첨가된 내부표준물 [B.1.2 s)] 모두 시험보고서에 기록해야 한다.

다른 방법으로는 시료 1 g에 물 40 mL, 질산 [B.1.2 b)] 12 mL와 플루오르화 붕소산 [B.1.2 d)], 또는 플루오르화 수소산 [B.1.2 j)] 질량분율로서 40 % 200 mL에 붕산 [B.1.2. m)] 75 g을 용해시킨 것 6 mL를 사용하여 용해시키는 방법이 있다. 이 경우에는 PTFE 또는 PFA 비커와 LDPE 또는 PFA 부피 플라스크를 사용한다.

c) 시료 용해 시 잔유물이 남아있을 경우 원심분리를 하거나 여과를 통해 분리한다. 잔류물에 납 원소가 없다는 것을 적절한 측정방법으로 확인한다.

비고 은이 존재하고 주석이 다량 함유되어 있을 경우 즉, 무연 땜납인 경우에는 플루오르화 수소산으로 용해시키고 분해가 완전히 진행될 때까지 과산화수소 10 mL을 소량씩 넣는다.

B.1.5 바탕 용액 조제

시료를 제외하고 사용된 모든 시약을 사용하여 시료 용액 조제 방법에 따라 동일한 방법으로 조작하여 바탕 용액을 조제한다.

B.1.6 시험 조작

만약 시료조성이 확실히 알려져 있으면, 검정곡선법(매질 보정법)을 이용하고, 미지시료일 경우에는 내부 표준법 (감도 비교법)을 사용한다. 만약 표준물 첨가 방법이 필요하다면 사용할 수도 있다.

비고 **1.** 내부 표준법의 경우, AAS에는 적절하지 않음
2. 높은 매질 농도 시료에서는 매질 보정법이 유리하다.
3. 만일 매질의 효과가 정확하지 않다면 용매 추출, 이온교환 등과 같은 방법을 이용해 매질 물질을 제거해야 한다.

B.1.6.1 검정 곡선용 표준 용액 조제

검정 곡선용 표준용액은 다음과 같이 두 가지 방법으로 검정 곡선용 표준 용액을 준비한다.

a) 검정 곡선법(매질 보정법)

납, 카드뮴 표준 용액을 (0 ~ 100) μg의 농도가 함유되도록 100 mL 부피 플라스크에 단계적으로 옮겨 넣어 묽힌다. 매질 보정법의 경우, 시료 용액의 매질과 표준용액의 매질이 근접되게 보정해주는 것이 필요하다. 시료 용액의 매질과 일치하는 혼합된 검정 곡선용 표준용액을 조제하기 위하여 각각의 시약 및 매질 원소를 넣는다.
만약 플루오르화 수소산을 이용할 경우에는 PTFE 비커 또는 PFA 비커 및 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 부피 플라스크 또는 PFA 부피 플라스크를 사용한다.

b) 내부 표준물 첨가법
시료 용액의 농도와 같은 농도를 얻기 위하여, 시약과 내부 표준물 원소를 넣어 검정 곡선용 표준 용액을 준비한다.

만약 플루오르화 수소산을 사용할 경우에는 PTFE 비커 또는 PFA 비커 및 LDPE 부피 플라스크 또는 PFA 부피 플라스크를 사용한다.

B.1.6.2 검정 곡선용 표준 용액
a) 원자 흡수 분광법(AAS)
납, 카드뮴 원소의 원자 파장의 흡수를 측정하기 위하여 최적화된 조건하에서 AAS의 공기 - 아세틸렌 불꽃 안으로 조제된 검정 곡선용 표준 용액의 일부를 도입시킨다. 검정 곡선법(매질 보정법)에서는 납, 카드뮴 원자 스펙트럼선의 세기와 농도의 관계를 보여주는 곡선을 검정 곡선으로 작성한다.
공존하는 물질로 인한 간섭의 경우, 선택된 검정 범위에서 간섭이 없는 파장을 선택하거나 적당한 방법을 이용하여 간섭 세기를 보정해야 한다. 0.998보다 큰 직선계수 (R^2)를 가진 직선회귀곡선은 초기검정에 사용될 수 있다. 점검 표준물결과 (즉, 표준물질, 표준용액 등)가 예상 값 보다 20 % 이상 차이가 나면, 관계있는 검정 물질과 모든 시료는 다시 측정해야 한다.
b) 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석법(ICP-OES)
납, 카드뮴 원소의 원자 스펙트럼선의 세기를 측정하기 위하여 최적화된 조건하에 ICP-OES 아르곤 플라즈마 안으로 준비된 검정 곡선용 표준 용액의 일부를 도입시킨다.
검정 곡선법(매질 보정법)에서는 납, 카드뮴 원자 스펙트럼선의 세기와 농도의 관계를 보여주는 곡선을 검정 곡선으로 작성한다.
내부 표준법에서는 내부 표준 원소에 대한 납, 카드뮴 원소의 감도비율과 농도의 관계를 보여주는 곡선을 검정 곡선으로 한다.
플루오르화 수소산을 함유하는 시료를 측정할 경우에는, 플루오르화 수소산에 견디는 시료용기 및 토치를 사용한다.
제시된 파장은 납, 카드뮴 원소의 스펙트럼선으로부터 선택된다. 공존하는 물질로 인한 간섭의 경우, 검정 범위에서 간섭이 없는 파장을 선택하거나 적당한 방법을 이용하여 간섭 정도를 보정해야 한다.
c) 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)
시료 용액은 시료 도입 용기를 통하여 아르곤 플라즈마 안으로 분무된다. 플루오르화 수소산을 함유하는 시료를 측정할 경우에는, 플루오르화 수소산에 견딜 수 있는 시료 도입 용기를

사용한다. 납, 카드뮴 원소의 질량 대 전하수를 읽고 내부 표준 원소를 측정한다. 내부 표준 원소의 측정값에 대한 측정원소 값의 비율을 계산된다.
B.1.7 시료 측정
검정 곡선 작성 후, 검정 바탕 용액과 시료 용액을 측정한다. 만약 검정곡선보다 시료 용액의 농도가 높으면, 시료 용액이 검정 곡선 범위에 들어오도록 묽혀서 다시 측정한다.
측정 정밀도는 일정한 간격을 두고 표준물질, 검정 곡선용 용액 등으로 확인한다. (시료 10개마다) 필요하면, 검정 곡선을 다시 작성한다.
비고. 만일 시료용액이 검정 곡선 범위 안으로 묽혀지면 묽힌 시료 용액중의 내부 표준 농도도 표준 용액의 농도로 맞춘다.
B.1.8 계산
B.1.7에서 얻어진 시료 용액의 납, 카드뮴 스펙트럼선의 세기와 검정 곡선에서 납, 카드뮴의 양을 구하고, 다음 식에 따라 시료중의 납, 카드뮴의 함유량 (mg/kg)을 계산한다.

$$c = \frac{A_1 - A_2}{m} \times V$$

여기에서 c : 시료 중의 납, 카드뮴 농도 (mg/kg)
A_1 : 시료용액 중의 측정된 납, 카드뮴 농도 (mg/L)
A_2 : 바탕 시험용액 중의 측정된 납, 카드뮴 농도 (mg/mL)
V : 시료 용액의 총 부피 (mL)
m : 시료량 (g)

B.2 고분자 기질 재료 중의 납, 카드뮴
B.2.1 원리
어린이제품의 납, 카드뮴 함유량이 10 mg/kg 이상인 고분자 기질재료의 납, 카드뮴정량방법에 대하여 규정하며, 원자 흡수 분광법(AAS), 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석법(ICP-OES), 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS) 중 가장 적절한 분석방법을 선택하여 정량한다.
시료 분해방법은 건식 회화법, 황산이나 질산을 이용하여 산분해법, 마이크로파 분해 장치를 이용한 산분해법을 이용 할 수 있으며, 분해조작에 황산을 사용하는 경우에는 납의 손실 위험성이 크므로 분석물의 측정오차를 줄이기 위해 마이크로파 분해 장치 사용을 권장한다. 만약 시료용액 중에 불용분이 존재하면 침전물을 X-선형광법 등으로 별도 확인하거나, 다른 방법으로 용해하여 원액과 합쳐 납을 정량한다.

비고 이 방법에 따라 조작할 경우에는 유독하고 위험한 물질이 사용되므로 아래에 나타낸 자세한 주의사항을 따라야 한다.

B.2.2 시약
시약 및 물에 있는 분석원소나 방해원소의 농도는 최저측정 농도와 비교하여 무시할 정도로 낮아야 한다.
a) 물 KS M ISO 3696에 규정된 1등급수를 모든 시료용액의 전처리와 희석에 사용한다.

b) 황산 밀도(H_2SO_4) = 1.84 g/mL, 질량분율로서 95 %, "미량금속" 등급
c) 질산 밀도(HNO_3) = 1.40 g/mL, 질량분율로서 65 %, "미량금속" 등급
d) 질산 질량분율로서 10 %, "미량금속" 등급
e) 과산화수소 밀도(H_2O_2) = 1.10 g/mL, 질량분율로서 30 %, "미량금속" 등급
f) 염산 밀도(HCl) = 1.19 g/mL, 질량분율로서 37 %, "미량금속" 등급
g) 플루오르화 수소산 밀도(HF) = 1.18 g/mL, 질량분율로서 40 %, "미량금속" 등급
h) 붕산(H_3BO_3) 질량분율로서 5 % (50 mg/mL), "미량금속" 등급
i) 납 표준 용액 (1 000 mg/L)
j) 카드뮴 표준용액 (1 000 mg/L)
k) 내부 표준용액 분석대상원소와 방해되지 않는 내부 표준물질을 사용하고, 적은 양의 내부 표준원소를 사용한다. 내부표준 원소로는 Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi, Y등이 대표적으로 사용된다. ICP-OES의 경우에는 Sc, Y가 추천되고, 농도는 반드시 1 000 mg/kg 이하이어야 한다.

B.2.3 장치 및 기구
B.1.3의 장치 및 기구를 사용한다.

B.2.4 시료 조제
B.2.4.1 시험 시료
시료 분해방법 선택에 따라 적당한 시료량의 범위는 가장 많은 양으로 시작하는 것이 좋다. 시료채취에 있어 산분해법은 절단, 분쇄된 시료 400 mg을 0.1 mg까지 정확하게 달아 취하고, 건식 회화법 또는 밀폐된 용기에 의한 산분해법은 시료를 분쇄하거나, 깎거나, 잘라서 200 mg을 0.1 mg까지 정확히 달아 취한다.
B.2.4.2 시험 용액의 준비
a) 건식 회화법
할로젠 원소를 포함하지 않는 시료일 경우 다음 방법에 따른다.
1) 시료를 달아 도가니에 넣어 가열판 위에 놓고 가열한다.
2) 환기가 잘 되는 후드 내에서 시료에 불이 붙지 않도록 하면서 도가니를 버너로 가열한다.
3) 시료가 숯 덩어리로 탄화되면서 발생된 휘발성 물질을 완전히 배출시키고 재만 남을 때까지 서서히 가열한다.
4) (550 ± 25) ℃로 조절된 전기로에 시료가 든 도가니를 넣고 전기로의 문을 살짝 열어두어 산화되도록 충분한 공기를 제공해준다.
5) 탄소가 완전히 산화되고 재만 남을 때까지 계속 가열한 후,
6) 도가니를 전기로에서 꺼내어 실온으로 식힌다.
7) 질산 [B.2.2 c)] 5 mL를 넣고 서서히 가열하여 찌꺼기를 용해시킨 후, 이 용액을 50 mL 부피 플라스크로 옮겨 넣고 물로 눈금까지 묽힌다. 시료용액은 측정기기의 적당한 농도가 되게 물로 희석한다. 내부 표준물질 [B.2.2 k)]을 사용할 경우, 플라스크를 눈금까지 묽히기 전에 ICP-OES경우 500 μL를 넣어주고, ICP-MS를 사용 할 경우는 1 : 1 000으로 묽혀 내부표준용액 [B.2.2 k)]을 넣는다.

할로젠 원소를 포함하는 시료일 경우 다음과 같은 단계가 진행된다.
1) 시료를 도가니에 넣고 무게를 단다.
2) 황산 [B.2.2 b)] (5 ~ 15) mL를 넣고 가열판 또는 모래 중탕에 도가니를 올려놓고 시료가 검게 탄화될 때까지 서서히 가열한다.
3) 식힌 후, 질산 [B.2.2 c)] 5 mL를 넣고 시료가 완전히 분해되어 황산 백연이 발생될 때까지 계속 가열한다.
4) 가열한 도가니를 식힌 후, (550 ± 25) ℃로 조절된 전기로에 옮겨 넣고 탄소가 완전히 연소될 때까지 가열하고 수분을 증발시키고 태운다.
5) 전기로에서 도가니를 꺼내 실온으로 식힌 후, 질산 [B.2.2 c)] 5 mL를 넣고 서서히 가열하여 찌끼를 용해시킨다. 이 용액을 50 mL 부피 플라스크로 옮겨 넣고 물로 눈금까지 묽힌다. 시료 용액은 측정기기의 적당한 농도가 되게 물로 희석한다. 내부표준물질 [B.2.2 k)]을 사용할 경우, 플라스크를 눈금까지 묽히기 전에 ICP-OES경우 500 μL를 넣어주고, ICP-MS를 사용 할 경우는 1 : 1 000으로 묽혀 내부표준용액 [B.2.2 k)]을 각각 넣는다.
6) 시료가 완전히 용해되지 않고 잔류물이 남아 있을 경우에는 원심분리를 하거나 걸러서 분리한다. 그리고 잔류물에 납의 함유 존재를 확인하기 위하여 적절한 측정방법을 이용한다.

b) 산분해법
1) 일반적인 분해 방법
시료 약 (1 ~ 2) g을 0.1 mg까지 무게를 달아 코니컬 비커에 넣는다. 시료에 황산 약 10 mL를 가하고 시계접시를 덮은 다음 가열판에서 서서히 가열하여 시료를 분해시킨 후, 조심스럽게 질산을 소량씩 추가하면서 가열하여 액의 색이 갈색을 나타낼 때 가열을 중단하고 식힌 뒤에 과염소산 2 mL와 질산 5 mL를 주의하면서 가하고 가열한다. 반응의 정도에 따라 가열의 세기를 조절하여 액의 색이 무색이 될 때까지 질산 소량을 가하고, 황산의 흰 연기가 발생하면 가열을 중지하고 냉각시킨다. 비커 안벽을 물로 세척하고 서서히 가열하여 황산을 증발 건고시킨다. 냉각시킨 후에 염산 10 mL를 가하고 시계접시를 덮은 후에 증발 건고시킨다. 다시 염산 10 mL를 가하고 가열시킨 후에 아이오딘화 수소산 2 mL를 첨가한 후 서서히 가열하여 용액이 10 mL가 되도록 농축한다. 냉각시키고 물 50 mL와 질산 (2 ~ 3) mL를 가하고 서서히 가열하여 과잉의 아이오딘화 수소산을 휘발시킨다. 이 투명 용액을 50 mL 부피 플라스크에 옮기고 물로 눈금까지 희석한 후 흔들어 섞고 시험 용액으로 한다.

비고 과염소산을 넣고 가열할 경우에는 가열 온도가 200 ℃ 이상 되거나 또는 다량의 유기물이 분해되기 전에 증발 건고되면 폭발을 일으킬 수 있으므로 각별히 주의하여야 한다.

2) 실리카를 함유한 고무는 다음과 같이 한다
시료 약 1 g을 달아 테프론 비커에 넣고 황산 약 5 mL를 가해서 가열하여 분해시키고 황산의 흰 연기가 약간 나올 정도의 온도로 서서히 가열, 탄화시킨다. 질산 5 mL, 플루오르화 수소산 3 mL를 조심스럽게 가하기 시작하여 시료의 1차 분해를 마무리하고 증발 건고시키다. 이 조작을 2 ~ 3회 반복해서 행한 뒤, 질산 5 mL, 과염소산 3 mL를 주의하면서 가하고 반응 정도에 따라 가열 온도를 조절하여 가열 용해시킨 후 질산을 소량씩 가하여 액이 거의 무색이 될 때까지 반복한다. 이 용액을 증발 건고시키고 염산 10 mL를 가한 다음 시계접시를 덮은 후에 증발 건고시킨다. 다시 염산 10 mL를 가하고 가열시킨 후에 물 50 mL와 질산 (2 ~ 3)

mL를 가하고 서서히 가열하여 과잉의 아이오딘화 수소산을 휘발시킨 후, 이 투명 용액을 50 mL 부피 플라스크에 옮기고 물로 눈금까지 희석한 후 흔들어 섞고 시험 용액으로 한다.

c) 마이크로파 분해방법

1) 일반적인 분해 방법

시료를 달아 마이크로파 분해 용기에 옮겨 넣고, 질산 [B.2.2 c)] 5 mL와 과산화수소 [B.2.2 e)] (0.1 ~ 1.0) mL를 넣는다. 시료와 산류의 반응이 끝나고 안정되었을 때 용기를 마개로 막고, 마이크로파 분해 장치 [B.1.3 d)]를 조립한 후, 미리 제시된 분해 프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하여 시료를 용해시킨다. 용기를 식힌 후 용액을 50 mL 부피 플라스크에 옮겨 넣고 눈금까지 물로 묽힌다. 시료 용액은 각 측정기기의 농도 수준에 적합하게 물로 희석한다. 내부표준물질 [B.2.2 k)]을 사용할 경우, 플라스크의 눈금까지 묽히기 전에 ICP-OES경우 500 µL를 넣어주고, ICP-MS를 사용 할 경우는 1:1 000으로 묽혀 내부표준물질 [B.2.2 k)]을 각각 넣는다.

2) 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 다음과 같이 한다

시료를 달아 마이크로파 분해 용기로 옮겨 넣고, 질산 [B.2.2 c)] 5 mL, 플루오르화 수소산 [B.2.2 g)] 1 mL 및 과산화수소 [B.2.2 e)] (0.1 ~ 1.0) mL를 넣는다. 용기를 마개로 막고, 마이크로파 분해 장치 [B.1.3 d)]를 조립한 후, 미리 제시된 분해 프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하여 시료를 용해시킨다. 용기를 식힌 후 용액을 50 mL 저밀도 폴리에틸렌 (low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 부피 플라스크로 옮겨 넣고 눈금까지 물로 묽힌다. 석영 플라즈마토치(만일 산에 견디는 시료도입장치가 없다면)를 보호하기 위하여 플루오르화 착물을 형성하도록 붕산 [B.2.2 h)]을 넣는다.

시료 용액은 각 측정기기의 농도 수준에 적합하게 물로 희석한다. 내부 표준물질 [B.2.2 k)]을 사용할 경우, 플라스크의 눈금까지 묽히기 전에 ICP-OES경우 500 µL를 넣어주고, ICP-MS를 사용 할 경우는 1:1 000으로 묽혀 내부표준용액 [B.2.2 k)]을 각각 넣는다.

비고 과산화수소는 시료의 반응물질을 알 때 첨가한다. 쉽게 산화되는 물질과는 빠르고 격렬하게 반응하므로 쉽게 산화되는 물질이 많이 존재할 경우, 첨가하지 말아야 한다.

3) 시료 용액에 잔류물이 남아 있을 경우에는 원심분리하거나 걸러서 분리한다. 그리고 잔류물에 납의 함유 존재를 확인하기 위하여 적절한 측정방법을 이용하여 확인해야 한다.

B.2.5 바탕 용액 준비

시료를 제외하고 사용된 모든 시약을 사용하여 시료 용액 조제 방법에 따라 동일한 방법으로 조작하여 바탕 용액을 조제한다.

B.2.6 시험 절차

일반적으로 시료는 미지조성물로 되어 있다고 가정하며, 이와 같은 경우 내부표준물법(감도비교법)을 추천한다. 필요하다면 표준물 첨가법을 사용할 수도 있다. 간섭원소가 없거나 시료의 조성이 알려져 있으면 검정 곡선법(매질 보정법)을 사용할 수 있다.

비고 모든 상황에서 산은 시료의 농도에 따라 조정되어야 한다.

B.2.6.1 검정 곡선용 용액 조제

납, 카드뮴 표준 용액을 (0 ~ 100) µg을 단계적으로 취해 100 mL 부피 플라스크에 옮겨 넣는다. 내부 표준물 첨가방법으로 측정 할 경우에는 시료용액의 산농도와 내부 표준물 [B.2.2 k)] 검정 곡선 용액의 산 농도를 동일한 조건으로 만들어 준다.

B.2.6.2 검정 곡선 작성

분광기는 정량을 위해 준비한다. 조제된 검정 곡선 용액의 일부를 각각 아르곤 플라즈마 또는 공기 - 아세틸렌 불꽃 안으로 분무한다. 플루오르화 수소산이 함유된 시료를 측정할 경우에는 플루오르화 수소산에 견디는 시료 도입 장치를 사용한다.

a) 원자 흡수 분광법(AAS)

납, 카드뮴 원소의 흡광도를 측정하여 정량한다. 검정 곡선법(매질 보정법)에서는 납 원소의 흡광도와 농도의 관계를 나타낸 곡선을 검정곡선으로 작성한다. 표준물 첨가법에서 표준물을 시료용액에 넣어주고, 미지농도는 영의 흡광도로 첨가 곡선을 외삽하여 결정한다. 0.998보다 큰 직선계수 (R^2)를 가진 직선 회귀곡선은 초기검정에 사용될 수 있다. 검정 표준물질 측정 결과(즉, 표준물질, 표준용액 등)가 예상치보다 20 % 이상 차이가 나면 관계있는 검정 표준물질과 모든 시료는 다시 측정한다.

b) 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석법(ICP-OES)

납, 카드뮴 원소의 방출세기를 측정하여 정량한다. 검정 곡선법으로 납, 카드뮴 원소를 정량할 경우 납, 카드뮴 원소의 방출세기와 납, 카드뮴 농도의 관계를 검정 곡선으로 작성한다. 내부 표준물 첨가법에서는 내부 표준 원소의 곡선에 대한 납, 카드뮴 원소의 세기비와 농도의 관계를 검정 곡선으로 작성한다.

c) 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)

납, 카드뮴 원소의 질량대전하수의 비율을 측정하여 정량한다. 검정 곡선법에서는 납, 카드뮴 원소의 질량/전하수의 비율의 세기와 납, 카드뮴 농도의 관계를 검정 곡선으로 작성한다. 내부 표준물 첨가법에서는 내부 표준 원소의 곡선에 대한 납, 카드뮴 원소의 세기비와 농도의 관계를 검정곡선으로 작성한다.

B.2.7 시료 측정

검정 곡선을 작성한 후, 바탕 용액과 시료 용액을 측정한다. 만약 시료의 농도가 검정 곡선보다 높으면 시료 용액을 검정 곡선범위 내로 묽혀 다시 측정한다. 측정 정밀도는 일정한 간격을 두고 표준물질, 검정 곡선 용액 등으로 확인한다. (10개 시료마다 1회) 만약 필요할 경우 검정 곡선을 다시 작성한다.

비고 만약 시료 용액이 검정 곡선 범위로 희석되면 희석된 시료 용액 안의 내부 표준 농도는 표준 용액으로 맞춘다.

B.2.8 계산

다음 식에 따라 시료중의 납, 카드뮴 함유량 (mg/kg)을 계산한다.

$$c = \frac{A_1 - A_2}{m} \times V$$

여기에서 c : 시료 중의 납, 카드뮴 농도 (mg/kg)
A_1 : 시료 용액 중의 납, 카드뮴 농도 (mg/L)
A_2 : 바탕 시험 용액 중의 납, 카드뮴 농도 (mg/L)
V : 시료 용액의 총 부피 (mL)
m : 시료량 (g)

B.3 페인트나 유사 코팅 중의 납, 카드뮴

B.3.1 원리

이 방법은 페인트 및 유사 코팅된 표면을 부록 A에 따라 분리하여 총 납, 카드뮴을 정량한다.

B.3.2 장치 및 기구

a) **일회용 플라스틱 분해용기, 또는 유리제 시험관** 50 mL
b) **가열판** 시험관이 들어갈 수 있는 구멍이 있는 것

B.3.3 시약

a) 탈이온수
b) 질산
c) 염화 메틸렌

B.3.4 조 작

a) 부록 A에서 준비된 시료(페인트 및 유사코팅 부분) 약 (30 ~ 50) mg을 달아 50 mL 비커에 옮겨 넣는다.
b) 페인트 표준물질(NIST SRM 2581-분말 페인트, 납 0.5 %, 카드뮴 0.5 % 등)을 준비하여 시료와 동일한 방법으로 조작한다.
c) AOAC 974.02 또는 ASTM E 1645에 따라 적절히 시료를 용해한다.
d) 시료 용액 중 납의 농도가 기기의 검정 곡선 범위에 오도록 시료를 묽힌다.
e) CPSC-CH-E1003-09.1에 따라 시료 용액 중의 납을 정량한다.

이때, ICP 분석은 CPSC 공표문과 납, 카드뮴 정량을 위한 운영절차 지침, 그리고 금속 어린이제품 내 납, 카드뮴 농도의 유효성지침 CPSC-CH-E-1001-08내에서 유효해야 한다.

B.4 기타 재료 중의 납, 카드뮴

B.4.1 원리

고분자 및 금속을 제외한 어린이제품 중 납, 카드뮴 정량방법에 대하여 규정하며, 원자 흡수 분광법 (AAS), 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석법 (ICP-OES), 유도 결합 플라즈마 질량 분석법 (ICP-MS) 중 가장 적절한 분석방법을 선택하여 정량한다. 시험시료를 왕수로 분해하거나, 또는 질산, 플루오린화 붕소산, 과산화수소 및 염산 등을 이용하여 마이크로파 분해를 이용한다. 납, 카드뮴 함유량이 10 mg/kg 이상 함유된 시료는 AAS 또는 ICP-OES를 이용하고, 0.1 mg/kg 이상 함유된 시료는 ICP-MS를 이용한다.

비고 만일 HBF_4의 순도가 낮다면, 대신 HF를 사용한다.

B.4.2 시약

시약 및 물에 함유되어 있는 납, 카드뮴 원소나 방해원소의 농도는 최저 측정농도와 비교하여 무시할 정도로 낮아야 한다. 또한, ICP-MS 분석용 시약들은 순도가 높고 미량금속의 총량이 질량분율로서 1 × 10^{-6} % 이하인 산이나 화합물이 함유된 것을 사용해야 한다.

a) 물 KS M ISO 3696에 규정된 1등급수를 사용한다. 미량 금속 등급-총량 10 μg/kg 미만
b) 염산 밀도(HCl) = 1.16 g/mL, 질량분율로서 37 %, "미량금속" 등급
c) 묽은 염산 (1:2) 물 [B.4.2 a)]에 진한 염산 [B.4.2 b)]을 2:1의 비율로 묽힌 것. "미량금속" 등급
d) 질량분율로서 5 % 염산 용액 "미량금속" 등급
e) 질량분율로서 10 % 염산 용액 "미량금속" 등급
f) 질산 밀도(HNO_3) = 1.40 g/mL, 질량분율로서 65 %, "미량금속" 등급
g) 0.5 mol/L 질산 용액 "미량금속" 등급
h) 질량분율로서 10 % 질산 용액 "미량금속" 등급
i) 혼산 HCl [B.4.2 b)] : HNO_3 [B.4.2 f)] =3 : 1
j) 질량분율로서 50 % 플루오르화 붕소산 (HBF_4) "미량금속" 등급
k) 과산화수소 밀도(H_2O_2) = 1.10 g/mL, 질량분율로서 30 %, "미량금속" 등급
l) 납 표준 용액 (1 000 mg/L)
m) 카드뮴 표준 용액 (1 000 mg/L)
n) 내부 표준 용액 내부 표준물질는 분석원소 방해가 없는 것을 사용해야 하며, 또한 시료용액 중의 내부 표준 원소의 존재는 무시될 수 있을 정도로 낮아야 한다. Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi, Y 등은 이 특정한 분광법을 위해 내부표준원소로 사용될 수 있다.

비고
1. 이 방법에 사용된 각 시약의 유독성을 정확히 정의할 수는 없다. 그러나 각 화합물은 잠재적인 건강위험 요소로 간주해야 한다. 이러한 관점에서, 이용 가능한 방법에 의한 이러한 화학물질에 대한 노출을 가능한 줄일 것을 권고한다.
2. 강산을 사용하는 전처리 방법은 부식 및 화상을 일으킨다. 산을 다룰 때는 실험복, 장갑 및 보안경을 착용해야 한다.
3. 질산은 유독가스가 발생할 가능성이 있으므로 시료에 산을 넣을 때는 항상 배기장치(후드) 안에서 시험한다.
4. 플라즈마에서 나오는 배출 가스는 효과적인 배기장치(후드)에 의해서 배출되어야 한다.
5. 플루오르화 수소산을 사용할 경우에는 특별한 방법을 사용해야 한다. 예를 들면 플루오르화 수소산이 피부에 묻었을 때에는 물로 15분 이상 충분히 씻고, 해독제 연고(수용성 젤에 2.5 % 글루콘산 칼슘이 함유된 것)를 발라 응급처치하고 의사의 처방을 받는다. 장기간 치료를 요하는 때에는 칼슘이 많이 포함된 음식물을 섭취하는 것이 좋다.

B.4.3 장치 및 기구

B.1.3의 장치 및 기구를 사용한다.

B.4.4 시료 조제

이 절에서 설명된 시험 용액의 전처리는 어린이제품 중 금속 및 고분자를 제외한 모든 어린이제품 부품에 적용될 수 있는 것은 아니다. 대체로 염산, 질산 또는 혼합산을 이용하며 이러한 산으로 용해가 어려운 시료는 과염소산, 황산 등을 필요시 넣어준다. 단, 황산 사용은 납 원소의 손실 위험성 때문에 납 정량에 심각한 영향을 미친다는 것을 염두에 두어야 한다. 시료를 고온에서 가열하여 잔류물 없이 완전히 용해시켜야 한다.
만약 잔류물이 존재한다면, 납, 카드뮴 원소가 함유되어 있는지 다른 분석방법(예, XRF)들을 이용하여 납, 카드뮴 함유 여부를 확인하거나, 다른 분해법(알칼리 용융 또는 밀폐가압 용기의 사용)으로 조작하여 잔류물을 완전히 용해시킨다. 이 방법에 의하여 처리된 용액은 시료 원액과 합쳐서 납, 카드뮴 분석을 진행한다.

B.4.5 시험 시료

a) 왕수를 이용한 용해

분쇄한 시료 (최대입자크기 : 250 μm) 약 2 g을 달아 반응용기에 넣고, 염산 [B.4.2 b)] 22.5 mL와 질산 [B.4.2 f)] 7.5 mL를 넣는다. 반응용기에 환류 냉각기와 0.5 mol/L 질산 [B.4.2 g)] 10 mL가 들어있는 흡수용기를 설치한다. 실온에서 12시간, 120 ℃에서 2시간 동안 용해한다.
실온으로 식힌 후, 흡수 용기의 내용물을 반응용기에 넣고, 만약 불용분이 존재하면 시료 용액을 0.45 μm 유리 섬유 거르개로 거른다. 5 % 염산 용액 [B.4.2 d)] 15 mL를 사용하여 불용분을 4회 씻어준다. 얻어진 용액을 100 mL 부피 플라스크로 옮겨 넣고 5 % 염산 용액 [B.4.2 d)]으로 눈금까지 묽힌다.
시료 용액은 각 측정기기의 검정 곡선 농도에 적합하도록 묽힌다. 내부 표준물질을 사용할 경우에는, 플라스크 눈금까지 묽히기 전에 넣는다. 최종부피 100 mL로 채우기 전에, ICP-OES의 경우 1 000 μL, ICP-MS는 1:1 000으로 묽힌 내부 표준물을 넣어준다.
시료 잔류물이 남아 있을 경우 원심분리나 여과를 통해 분리하고, 잔류물은 납의 존재 여부를 적절한 측정방법(예, XRF)을 이용하여 확인해야 한다.
만일 이 절에서 설명된 시험 장비를 사용할 수 없다면, 실험자가 적합성을 확신할 수 있는 다른 간단한 방법을 사용해도 된다. 제시된 시험 조작에서 오는 오차는 검증되어야 하며 시험보고서에 명시해야 한다.
간단한 방법은 다음의 절차에 따른다. 시료가 들어 있는 유리 비커에 시계접시를 덮고, 혼산[B.4.2 i)]을 비커에 넣고 120 ℃에서 2시간 동안 가열하고 실온에서 12시간 동안 방치한다. 시계접시의 아랫부분과 비커의 내벽을 물로 씻어주고 시계접시를 제거한다. 만약 불용분이 존재하면 시료 용액을 0.45 μm 유리 마이크로섬유 거르개를 이용하여 거른다. 질량분율로서 5 % 염산 용액 [B.4.2 d)]으로 불용분을 씻어준다. 얻어진 용액을 100 mL 부피 플라스크로 옮겨 넣고 물로 눈금까지 묽힌다. 최종용액은 다음 측정에 이용된다.

b) 마이크로파 분해

분쇄한 시료 (최대입자크기 : 250 μm) 약 200 mg을 달아 PTFE, TFM, PFA, 또는 다른 불화탄소물질로 만들어진 용기로 옮겨 넣는다. 질산[B.4.2 f)] 4 mL, 플루오르화 붕소산 [B.4.2 j)] 2 mL, 과염소산 [B.4.2 k)] 1 mL 및 물 1 mL를 넣는다. 발생되는 가스를 제거하기 위해 분해용기를 조심스럽게 약 10초 동안 흔들어준 후, 반응이 정지되면 용기를 마개로 막고, 마이크로파 분해 장치 [B.1.3 d)]를 조립한 후, 미리 제시된 분해 프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하여 시료를 용해시킨다.

비고 만일 HBF_4의 순도가 낮다면, 대신 HF를 사용한다.

실온까지 식힌 후(약 1시간 방치) 분해용기를 열고 염산 용액 [B.4.2 b)] 4 mL를 넣고, 마개를 막은 후 다시 마이크로파 분해 장치 [B.1.3 d)]를 조립한 후, 제시된 분해 프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하여 시료를 용해시킨다.
실온으로 식힌 후(약 1시간 방치) 분해용기를 열고 25 mL 부피 플라스크에 유리 마이크로섬유 거르개를 이용하여 거르고 5 % 염산 용액 [B.4.2 d)]으로 씻어준 후 눈금까지 묽힌다. 만약 잔류물이 존재하면 납, 카드뮴 존재여부를 적절한 측정방법으로 확인한다.
위에서 설명된 조작과정은 마이크로파 분해 장치를 위한 최소한의 요구사항이며, 각 시료에 대해서 2 ~ 3번 시험을 실시하여야 한다.

비고 1 분해용기에 분말 시료 200 mg 이상을 넘지 않도록 하는 것을 권한다. 분말로 된 시험시료가 질산, HBF_4, 과산화수소, 염산 등과 혼합물이 빠르고 격렬하게 반응해 이산화탄소, 질소산화물을 생성한다. 이것은 봉합된 용기 안의 압력을 높이는 원인이 된다. 갑자기 발생된 압력으로 인해 마이크로 오븐의 안전장치는 반응할 수 있고 용기가 열릴 수 있다. 분석원소물질이 손실될 수 있고 최악의 경우 폭발이 일어날 수도 있다. 그러므로 시료에 시약을 가한 후 반응이 정지될 때까지 놓아둔 후 장치를 조립한다.
2 한 개의 시료를 2~3번씩 분석할 때에는 같은 양, 같은 종류의 산을 사용해야 한다.

B.4.6 시험 절차

시료 측정을 위해 검정 곡선법을 사용한다. 내부 표준법(감도비교법)은 ICP-MS에 적용된다.

비고 1 시험방법의 신뢰성을 높이기 위해서는 표준물 첨가법이 사용될 수도 있다.
2 매질효과를 보정할 수 없다면 매질원소들을 용매 추출법, 이온 - 교환법 등과 같은 분리방법에 의하여 제거해야 한다.

B.4.7 검정 곡선용 용액 조제

검정표준용액을 준비하기 위해 2가지 방법이 사용된다.

a) 검정 곡선법(매질 보정법)

검정 곡성용 바탕용액과 세 개의 검정 곡선용 표준 용액을 준비한다. 납, 카드뮴 원소를 (0 ~ 100) μg 이 함유되도록 단계별로 채취하여 100 mL 부피 플라스크에 옮겨 넣는다. 매질 보정법으로 표준용액을 조제할 경우에는 시료용액과 동일한 양의 시약과 매질원소들을 넣어 검정 곡선용 표준용액으로 조제한다. 플루오린화 붕소산을 사용한 경우에는, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 부피 플라스크 또는 PFA 부피 플라스크를 이용한다.

b) 내부 표준법

검정 곡선용 표준용액에 시료 용액 조제 시 사용된 같은 양의 시약을 넣어주고, 시료용액 및 검정 곡선용 표준 용액 각각에 내부 표준 원소를 넣는다. 플루오르화 붕소산을 사용한 경우에는, 저밀도 폴리에틸렌 부피 플라스크 또는 PFA 부피 플라스크를 이용한다.

c) 원자 흡수 분광법 및 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석법(AAS, ICP-OES)
매질 보정법으로 납, 카드뮴을 측정할 경우에는 적절한 스펙트럼선을 선택해야 하고, 검정도 매질이 보정된 검정 곡선용 표준용액으로 사용해야 한다.

d) 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)
이 방법은 적절한 내부 표준법으로 사용한다.

B.4.8 표준 용액 조제
표준 용액의 준비는 사용하는 기기에 따라 다르다.
a) 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석법 및 원자 흡수 분광법(ICP-OES, AAS)
왕수 분해로 얻어진 시료용액은 마이크로파 분해로 얻어진 용액과 다른 매질 조성을 가진다. ICP/OES를 위해 준비된 표준용액은 분석대상원소인 납, 카드뮴 직선성이 나오는 농도범위에서 AAS 측정에도 사용할 수 있다. 검정 곡선용 바탕 용액과 네 개의 검정 곡선용 표준용액을 준비한다.

비고 만일 HBF_4 순도가 낮다면, 대신 HF를 사용한다.

b) 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP/MS)
검정 곡선용 바탕 용액과 세 개의 검정 곡선용 표준용액을 준비한다.
납, 카드뮴 원소를 (0 ~ 5) μg이 함유되도록 단계적으로 채취하여 100 mL 부피 플라스크에 옮겨 넣는다. 검정 곡선용 표준용액에 시료 용액 조제 시 사용된 같은 양의 시약을 넣어주고, 시료용액 및 검정 곡선용 표준 용액 각각에 내부 표준 원소로 로듐 1 μg을 넣는다.

B.4.9 검정 곡선 작성
검정 곡선의 작성은 사용하는 기기에 따라 다르다.
a) 원자 흡수 분광법(AAS)
납, 카드뮴 원소의 원자 파장의 흡수를 측정하기 위하여 최적화된 조건하에 공기 - 아세틸렌 불꽃 안으로 준비된 검정 곡선용 표준용액의 일부를 도입시킨다. 검정 곡선법(매질보정법)은 원자 스펙트럼선의 세기와 농도의 관계를 보여주는 곡선을 검정 곡선으로 작성한다.
납, 카드뮴 원소의 파장은 대표적인 측정파장을 고려하여 선택하여야 한다. 공존하는 물질로 인한 간섭의 경우, 선택된 검정범위에서 간섭이 없는 파장이거나 적당한 방법을 이용하여 간섭 세기를 보정해야 한다.
b) 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석법(ICP-OES)
납, 카드뮴 원소의 원자 스펙트럼선의 세기를 측정하기 위하여 최적화된 조건하에 ICP-OES 아르곤 플라즈마 안으로 준비된 검정 곡선용 용액의 일부를 도입시킨다. 검정 곡선법(매질 보정법)은 원자 스펙트럼선의 세기와 농도의 관계를 보여주는 곡선을 검정 곡선으로 작성하고, 내부 표준법은 내부 표준물질에 대한 분석원소의 감도비율과 농도의 관계를 보여주는 곡선을 검정 곡선으로 작성한다.

플루오르화 수소산을 함유하는 시료를 측정할 경우에는, 플루오르화 수소산에 견디는 시료용기를 사용한다.
납, 카드뮴 원소의 파장은 스펙트럼선으로부터 선택된다. 납 원소의 파장은 대표적인 측정파장을 고려하여 선택하여야 한다. 검출한계 및 측정 정밀도 등에 대한 철저한 연구가 수행되어야 한다. 공존하는 물질로 인한 간섭의 경우, 선택된 검정범위에서 간섭이 없는 파장이거나 적당한 방법을 이용하여 간섭 정도를 보정해야 한다.
c) 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)
시험 용액을 아르곤 플라즈마 안으로 분무한다. 플루오르화 수소산을 함유하는 시료를 측정할 경우에는, 플루오르화 수소산에 견디는 시료용기를 사용한다. 납, 카드뮴 원소의 질량 대전하수를 읽고 내부 표준물질를 측정한다. 납, 카드뮴 원소의 측정값과 내부표준물질의 측정값의 비율을 계산한다.

B.4.10 시료 측정
검정 곡선 작성 후, 검정 바탕 용액과 시료용액을 측정한다. 만약 검정곡선보다 시료농도가 높으면, 용액을 검정곡선 범위에 들어오도록 묽혀 다시 측정한다.
측정 정밀도는 일정한 간격을 두고 표준물질, 검정 곡선용액 등으로 확인한다. (10개 시료마다 1회) 필요하면, 검정 곡선을 다시 작성한다.
0.998보다 큰 직선계수 (R^2)를 가진 직선회귀곡선은 초기검정에 사용될 수 있다. 점검 표준물결과 (즉, 표준물질, 표준용액 등)가 예상 값보다 20 %이상 차이가 나면, 관계있는 검정물질과 모든 시료는 다시 측정한다.

B.4.11 계산
B.4.9에서 작성된 검정 곡선에서 납, 카드뮴 원소의 분광세기를 구하고, 다음 식에 따라 시료에 함유되어 있는 납, 카드뮴 원소의 농도 (mg/kg)를 계산한다.

$$c = \frac{A_1 - A_2}{m} \times V$$

여기에서 c : 시료 중의 납, 카드뮴 농도 (mg/kg)
A_1 : 시료용액 중의 측정된 납, 카드뮴 농도 (mg/L)
A_2 : 바탕 시험용액 중의 측정된 납, 카드뮴 농도 (mg/L)
V : 시료 용액의 총 부피 (mL)
m : 시료량 (g)

비고 이 절에서 분석방법의 잠재적 다양함으로 인해 처음 시험용액의 희석이 적용되므로 위 식은 일반화된 것이다. 모든 희석과정은 계산 결과에 포함되어야 한다는 것을 반드시 명심해야한다.

프탈레이트계 가소제 부록 C

C.1 원리

합성수지제에 한하여 프탈레이트계 가소제의 함량을 가스크로마토그래프 질량분석 (GC-MS) 방법으로 측정한다.

C.1.1 정의

a) 시료 (Sample) 시험할 배치(Batch)의 개별 소비자 제품 또는 동일한 소비자 제품군을 말한다.

b) 구성 요소 부품 (Component part) 제품 내 개별 하위 장치를 말한다.

c) 바탕 용액 시료를 제외하고 사용된 모든 시약을 사용하여 시료 용액 조제 방법에 따라 동일한 방법으로 조작하여 바탕 용액을 조제한다.

d) 표준저장용액 (Stock standard) 검정표준용액에 준비에 사용되는 가장 높은 순도로 평판 있는 상업적 공급원에서 구입한 프탈레이트계 가소제를 말한다. 유통기한 전에 교체되어야 한다.

e) 검정표준용액 (Calibration standard) 분석하는 프탈레이트계 가소제를 포함한 용액. 각 검정표준용액은 1 mg/L의 내부표준용액을 포함해야 하며 최소 4개의 검정표준용액이 사용되어야 한다.

검정표준용액은 표준저장용액에서 제조되어야 하며 상온에서 보관 될 수 있다.

C.1.2 시약 및 재료

a) Tetrahydrofuran (THF), GC 등급 이상

b) Hexane, GC 등급 이상

c) Acetonitrile (ACN), GC 등급 이상

d) PTFE 또는 실리콘 라이너로 밀봉 가능한 20 mL 이상의 유리 바이알

e) 전자 저울, 분해능 ±0.000 1 g

f) 냉동 분쇄기 (또는 시료를 분말로 분쇄 가능한 장비)

g) 초음파 추출기

h) PTFE 실린지 필터, 0.45 μm

i) 가스 크로마토그래프–질량분석기 (GC-MS)

j) 일반적인 실험실 기구

k) Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), CAS No. 117-81-7

l) Dibutyl Phthalate (DBP), CAS No. 84-74-2

m) Benzyl Butyl Phthalate (BBP), CAS No. 85-68-7

n) Diisononyl phthalate (DINP), CAS No. 28553-12-0 또는 68515-48-0

비고 제조회사가 다른 경우 DINP의 피크 패턴이 다를 수 있다.

o) Diisodecyl phthalate (DIDP), CAS No. 26761-40-0 또는 68515-49-1

p) Di-n-octyl phthalate (DnOP), CAS No. 117-84-0

q) Diisobutyl phthalate, CAS No. 84-69-5

r) Anthracene-d10

비고 Anthracene-d10 내부 표준물로 적당하다.

C.1.3 주의 사항

이 규격은 유해화학물질 사용을 필요로 한다. 적절한 개인 보호 장비와 함께 후드에서 모든 위험 물질을 안전하게 취급하는 것이 가장 중요하다.

프탈레이트계 가소제는 흔한 오염물질이며 소량의 오염도 정량 결과에 영향을 미칠 수 있다.

따라서 플라스틱 재료를 피하고 세척된 유리제품 및 초자 기구를 사용해야 한다. 모든 용매는 프탈레이트계 가소제가 있는지 시험해야 하며, 잠재적인 오염 여부를 모니터링하기 위해 Solvent blank를 GC-MS 통해 주기적으로 확인해야 한다.

사용 가능한 경우 일회용 유리 제품을 권장한다.

C.1.4 시료 준비

분석 전, 합성수지제를 작은 조각(2 mm × 2 mm 이하의 치수)으로 자르거나 분쇄하여 가루 형태로 만들어야 한다. 자르거나 분쇄된 각각의 합성수지제는 C.1.5의 시험 시료로 간주된다. 최소한 시험 시료를 구성하는데 요구되는 양을 준비한다.

C.1.5 시료 추출

시험소는 결과 값의 요구 사항을 충족시키는데 필요한 반복시험 시료 수를 결정해야 한다. 시료와 함께 바탕용액을 처리하여야 하며 침전 용매(ACN 또는 Hexane 중 선택)에 내부 표준물

질을 첨가하여 1 mg/L의 농도가 되도록 한다.

a) (0.150 ± 0.005) g의 시료를 유리 바이알에 넣는다. 시료가 균질하지 않으면 더 많이 채취하여 시료 편차를 줄인다.

b) THF 5 mL을 시료에 첨가한다. 무게가 0.150 g 보다 큰 시료의 경우, 0.150 g 시료 (또는 시료를 녹이기 적당한 양) 무게 마다 5 mL의 THF를 첨가한다. 시료를 약 30분간 흔들거나, 저어주거나, 다른 방법*으로 용해시킨다.

* 시료는 초음파 추출을 통해 용해를 촉진 시킬 수 있다.

비고 **1.** 일부 시료는 완전히 용해되지 않을 수 있으며, 이 경우에는 용해시간을 2시간 더 추가 한다.

2. 최소 시료량은 0.01 g (10 mg) 이며, 0.3 mL THF와 0.7 mL ACN이나 Hexane을 사용한다.

c) b)에서 사용된 THF 5 mL 마다 10 mL의 ACN 또는 Hexane을 넣어 PVC 고분자를 침전 시킨다. 혼합액을 강하게 흔들어 준 뒤 고분자 물질이 가라앉을 때까지 최소 5분간 방치한다.

e) 분석을 위해 상층액을 GC바이알로 옮긴다. c)에서 Hexane이 사용된 경우 0.45 μm 필터를 사용하여 상층액을 분석 전에 여과 한다.

C.1.6 기기 분석

시료 분석에는 Auto-sampler가 장착된 GC-MS 사용을 제안한다. 향상된 MS 옵션 (예: 이온트랩 또는 이중 질량 분석법)이 장착된 GC 또는 LC를 정성평가에 사용할 수 있다.

아래와 같은 GC 조건이 사용 될 수 있다.

비고 검출기 칼럼 등의 조건은 기기 및 분석에 따라 일부 변경될 수 있다.

C.1.6.1 GC-MS 분석조건

GC 조건	
주입량:	1.0 μL
주입속도:	빠름
주입구 온도:	300 ℃
주입구 모드:	Splitless
라이너:	Split / splitless liner (ID: 4 ㎜, single tap, with glass wool)
컬럼	DB-5MS, (30 m × 0.25 ㎜ × 0.25 μm), capillary column
이동상 가스:	헬륨
이동상 가스 유속:	1.5 mL/min (constant flow)
오븐 온도:	초기 : 110 ℃ for 0.5 min 승온 1 : 20 ℃/min to 280 ℃ for 1 min 승온 2 : 20 ℃/min to 320 ℃ for 5 min
MSD 트랜스퍼 라인 온도:	320 ℃
MSD 조건	
용매지연:	4.5 min
EM 오프셋(relative voltage):	400 V
MS Quad:	150 ℃ (최대: 200 ℃)
MS Source:	230 ℃ (최대: 250 ℃)
어케지션 모드:	SCAN / SIM 모드
스캔 범위:	50 amu ~ 500 amu
샘플링 레이트:	2
문턱 (threshold):	150

C.1.6.2 GC-MS 정량분석

물 질	머무름 시간 (min)	GC-MS		
		타겟 이온 (m/z)	참고 이온 (m/z)	
Anthracene-d10	~ 6.720	188	94	160
DIBP	~ 6.946	223	149	205
DBP	~ 7.416	223	149	205
BBP	~ 9.246	206	91	149
DEHP	~ 10.134	279	149	167
DnOP	~ 11.126	279	149	167
DINP	~ 11.082	293	149	307
DIDP	~ 11.986	307	149	293

C.1.7 계산

시료 내 개별 프탈레이트계 가소제 (%) = $\frac{C \times V}{W} \times \frac{1}{10\,000} \times D.F$

여기에서 C : GC-MS에서 얻은 개별 프탈레이트계 가소제의 농도값, mg/L

V : 최종부피, mL

W : 시료무게, g

D.F. : 희석배율