유해화학물질 함량 확인 방법에 관한 해설서(2026)

화학물질안전원

화학물질등록평가팀

목차

Ⅰ. 총설 ····· 1

Ⅱ. 관리 대상 화학물질 목록

1. 인체등유해성물질 ····· 5
2. 허가(후보)물질 ····· 12
3. 제한물질 ····· 12
4. 금지물질 ····· 13
5. 중점관리물질 ····· 13
6. 사고대비물질 ····· 14

Ⅲ. 관리 대상 화학물질 시험방법 ····· 16

Ⅳ. 찾아보기 ····· 1439

Ⅰ. 총설

1. 해설서 의미

‘유해화학물질[1] 함량 확인 방법에 관한 해설서(이하 ‘해설서’)는 관리 대상 화학물질이 함유된 혼합물을 제조, 수입 등 취급하는 자가 자신이 취급하는 물질이 「화학물질의 등록 및 평가 등에 관한 법률」(이하 ‘화평법’)에서 지정한 인체등유해성물질 등 관리 대상 화학물질에 해당하는지 확인하는 시험방법이 작성되었다.

혼합물의 함량 확인에 대한 기본 개념과 결과 해석 등에 대해서는 화학물질안전원에서 발간한 ‘유해화학물질 함량 확인 방법에 관한 안내서(이하 ‘안내서’)에 기술되어 있으므로 이것을 우선 참조하는 것이 좋다. 안내서에 소개한 바와 같이 직접 함량을 확인하는 시험하는 경우는 다른 방식으로는 함량 확인이 어렵거나, 규제기관이 필요하다고 판단하는 때다.

본 해설서에는 분석 물질에 대한 일반 현황을 비롯하여 분석 개요, 분석기기 및 기구, 시약 및 표준용액, 시료 채취 및 관리, 정도보증 및 정도관리, 분석 절차 및 결과 보고 등을 기술하고 있다. 이러한 함량 확인을 위한 시험방법은 실제 시료를 분석하는 데 부족할 수도 있고, 아직 법적인 근거도 마련되지 않아 활용이 제한적이라 할 수 있다. 향후 시험법 개발 과정에서 확보된 시험방법 원문 등도 활용하고, 안내서도 참조한다면 해설서의 활용 범위가 더 커질 것이다.

특히 2025.8월부터 시행되고 있는 인체등유해성물질에 대하여 유해 특성별로 혼합물 중 함량이 다르게 부여되고, 그 특성에 따라 화관법의 의무도 차별화됨에 따라 혼합물 중의 함량을 정확하게 확인하는 것이 산업체 입장에서도 매우 중요하게 되었다.

해설서는 유해화학물질이 함유된 제품[2]이 유해화학물질 지정 함량 기준을 초과하거나 미달하는가를 산업체가 정량적으로 분석하거나, 규제기관에서 확인하고자 하는 경우 활용할 수 있는 적절한 방법을 기술하고 있다. 따라서 이를 활용한 최종 분석 결과는 정부나 산업체가 성분 명세서, 화학물질안전정보 등 정보제공 서류 등 규제 준수 목적으로 활용될 수 있다.

해설서의 내용이 압축되어 제공되는 만큼 분석 대상 화학물질과 혼합물에 대한 정보, 예를 들어 정확한 화학물질 명칭, 물리적·화학적 특성, 분석 물질 이외의 성분에 대한 정보 등은 실제 분석에 많은 도움을 줄 것이다.

---

1) 유해화학물질 용어가 화평법에서 삭제되었으나 24년, 25년 해설서와 일관성을 위해 26년에도 그대로 사용함
2) 화평법 제2조 제15호에 따른 소비자 제품에 한정하지 않으며, 일반 사업장에서 취급하는 모든 혼합물과 화평법 적용 대상이 되는 제품을 말한다.

앞으로 해설서에 관리 대상 화학물질을 계속 추가하고, 내용을 보완함은 물론 법적 근거도 마련하여 분석법으로서의 활용성을 제고할 계획이다.

2. 해설서 발간

연차적 확인 시험방법 개발 계획에 따라 시험법을 마련, 검증·적용성 평가 등이 완료되면 해설서 또한 연차적으로 발간하고, 통합본도 발간 할 것이다.

본 해설서에는 화평법과 화관법의 관리 대상 물질을 함유하는 혼합물을 분석하는 방법을 기술하는 것으로, 인체등유해성물질, 허가물질, 제한물질, 금지물질, 중점관리물질 및 사고대비물질로 구분되어 제공될 것이며, 향후에는 권과 호로 구분하여 발간할 예정이다(*).

* 권과 호 : 예를 들어 인체등유해성물질을 1권, 나머지를 2권으로 구분하고, 1권은 고유번호에 따라서(예 고유번호 97-1-1부터 97-1-200은 1호, 97-1-201부터 97-1-400까지는 2호 등), 2권은 관리대상 물질에 따라서(허가(후보)물질은 1호, 제한물질은 2호 등) 구분

다만 본 해설서는 확인 시험방법의 개발, 검증 및 적용성 검토가 완료된 155종에 대한 것으로 전년도와 마찬가지로 권과 호를 구분하지 않았다. 155종에 대해 관리 대상 물질별로 구분하여 목차를 작성하고, 관리 대상이 중복되는 화학물질의 경우 목차에는 구분하되 실제 시험법은 중복하지 않았다. 참고로 155종에 대한 시험법 위치는 안내서에도 기술되어 있는 등 해설서와 안내서를 서로 연계하였다.

같은 고유번호에 분석할 대상 물질이 복수인 경우 해당 고유번호 맨 앞 페이지에 별도로 목차를 작성하였다. 예를 들어 납화합물(97-1-9), 무기아연 염류(97-1-91), 무기주석 염류(97-1-93) 등은 개별 물질 분석법에 앞서 해당 고유번호에 해당하는 목차를 제시하고, 이어서 목차 순으로 시험법을 기술하였다.

기타 해설서 이해에 필요하다고 판단되는 사항은 계속 추가할 예정이다.

3. 발간 자료 온라인 제공

현재 인체등유해성물질로 지정된 물질은 1,333종(고유번호 기준)이고, 우선 계획하고 있는 함량 확인 시험방법 개발 대상 물질도 800종(개별 물질 기준)을 초과한다. 1개 물질에 5~6페이지이므로 5,000여 페이지에 이르는 등 자료가 매우 방대하다. 화평법에 따른 기존 화학물질 등록이 진행됨에 따라 인체등유해성물질 지정도 빠르게 늘어나 계속하여 인쇄물로 해설서 제공은 불가능할 것이다. 또한 필요한 경우는 시험법 개발 과정에서 마련된 시험법 원문 제공도 고려해야 할 것이다.

또한 개발 일정과 관리 대상 화학물질의 특성상(예, 국내외 분석법 부재 등) 내용이 자주 변경될 수밖에 없고, 활용하면서 수정·개편도 불가피할 것이므로 인쇄물보다는 온라인 형태로 제공하는 것이 더 편리할 것이다.

따라서 우선 개발되는 4~500여종에 대한 해설서는 인쇄물로 발간하되, 검증·확인되는 물질이 증가하는 경우 온라인 방식으로 전환이 필요할 것이다. 물론 이를 위해서는 현재의 화학물질정보처리시스템의 활용 등을 연구하고, 새로운 설계도 계획하고 있다.

화학물질안전원은 향후 함량 확인 시험방법에 대한 정보제공 방법을 종합적으로 검토할 예정이다.

4. 약어

약어	원어	한글
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)	유도결합플라즈마 원자방출분광법 ※ spectrometer, chromatograph 등은 분석 기기를 의미함
CV-AAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry	냉증기-원자흡수분광광도법
IC	Ion Chromatography	이온 크로마토그래프법
GC	Gas Chromatography	가스 크로마토그래프법
FID	Flame Ionization Detector	불꽃 이온 검출기법
LC	Liquid Chromatography	액체 크로마토그래프법
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	고속 액체 크로마토그래프법
UVD	UV/VIS Detector	자외선/가시광선 검출기
DAD	Diode Array Detector	다이오드 어레이 검출기
MS	Mass spectrometry	질량분석기법
ODS	Octadecylsilane	옥타데실실란
RSD	Relative Standard Deviation	상대표준편차
CMR	Carcinogenic/Mutagenic/Reproductive toxicity	발암성·유전독성·생식독성
PFA	Perfluoroalkoxy alkane	불소중합체
TFM	Modified PTFE	변형 폴리테트라플루오르에틸렌
PTFE	Polytetrafluoroethylene	고밀도 폴리에틸렌
LDPE	Low density polyethylene	저밀도 폴리에틸렌

Ⅱ. 관리 대상 화학물질 목록

1. 인체등유해성물질

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	권(호)	페이지
97-1-1	과산화나트륨 (Sodium peroxide)	1313-60-6	ICP-OES	1(1)	15
97-1-2	과산화수소 (Hydrogen peroxide)	7722-84-1	Titration	1(1)	23
97-1-3	과산화 우레아(Urea peroxide)	124-43-6	Titration	1(1)	30
97-1-7	나트륨(Sodium)	7440-23-5	ICP-OES	1(1)	36
97-1-9 (1)	납 티오시아네이트 (Lead dithiocyanate)	592-87-0	ICP-OES	1(1)	45
	황화 납 (Lead sulfide)	1314-87-0	ICP-OES	1(1)	53
	염화 납 (Lead dichloride)	7758-95-4	IC/ICP-OES	1(1)	61
	플루오르화납(Lead difluoride)	7783-46-2	ICP-OES	1(1)	78
	요오드화납(Lead diiodide (PbI2))	10101-63-0	ICP-OES	1(1)	86
	납몰리브드산염(Lead molybdate (PbMoO4))	10190-55-3	ICP-OES	1(1)	94
	티탄산납(Lead titanium trioxide)	12060-00-3	ICP-OES	1(1)	102
	납티타늄지르코늄산화물(Lead titanium zirconium oxide)	12626-81-2	ICP-OES	1(1)	110
	메탄술폰산,납(II)염(Lead methane sulfonate)	17570-76-2	ICP-OES	1(1)	118
97-1-9 (3)	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	301-04-2	IC/ICP-OES	1(1)	126
	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	1335-32-6	IC/ICP-OES	1(1)	143
	초산납 3수화물 (Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate)	6080-56-4	IC/ICP-OES	1(1)	160
97-1-15	다이아펜티유론 (Diafenthiuron)	80060-09-9	HPLC	1(1)	177

97-1-21	디-n-부틸아민(Di-n-butylamine)	111-92-2	GC	1(1)	184
97-1-24	디노셉 (Dinoseb)	88-85-7	GC	1(1)	191
97-1-52	디티아논 (Dithianone)	3347-22-6	HPLC	1(1)	198
97-1-53	디티오피르 (Dithiopyr)	97886-45-8	GC	1(1)	204
97-1-56	디페노코나졸 (Difenoconazole)	119446-68-3	GC	1(1)	211
97-1-65	말로노니트릴(Malononitrile)	109-77-3	GC	1(1)	218
97-1-68	메르캅토아세트산(Mercaptoacetic acid)	68-11-1	HPLC	1(1)	225
97-1-73	메타아크릴로니트릴(Methacrylonitrile)	126-98-7	GC	1(1)	231
97-1-74	메타알데히드 (Metaldehyde)	108-62-3	GC	1(1)	238
97-1-80	메틸알코올 (Methyl alcohol)	67-56-1	GC	1(1)	245
97-1-82	클로로아세트산 메틸(Methyl chloroacetate)	96-34-4	GC	1(1)	252
97-1-89	몰리네이트 (Molinate)	2212-67-1	GC	1(1)	259
97-1-91 (1)	아연 황산염 1 수화물 (Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)	7446-19-7	IC/ICP-OES	1(1)	267
	브롬화아연 (Zinc bromide)	7699-45-8	IC/ICP-OES	1(1)	284
	황산아연 (Zinc sulfate)	7733-02-0	IC/ICP-OES	1(1)	301
	인산아연 (Trizinc bis(orthophosphate))	7779-90-0	IC/ICP-OES	1(1)	318
	플루오린화 아연 (Zinc fluoride)	7783-49-5	IC/ICP-OES	1(1)	335
	요오드화 아연 (Zinc iodide)	10139-47-6	ICP-OES	1(1)	352
	질산 아연 6 수화물 (Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)	10196-18-6	IC/ICP-OES	1(1)	360
97-1-91 (3)	염화아연 (Zinc chloride)	7646-85-7	IC/ICP-OES	1(1)	377
97-1-92 (1)	탄산은 (Silver carbonate)	534-16-7	ICP-OES	1(1)	395
	은 과클로르산 (silver	7783-93-9	IC/ICP-OES	1(1)	403

	perchlorate)				
	요오드화 은 (Silver iodide)	7783-96-2	ICP-OES	1(1)	420
	인산은 (Trisilver orthophosphate)	7784-09-0	IC/ICP-OES	1(1)	428
	은 헥사플루오로인산염 (Silver(I) hexafluorophosphate)	26042-63-7	ICP-OES	1(1)	445
97-1-92 (2)	질산은 (Silver nitrate)	7761-88-8	IC/ICP-OES	1(1)	453
	황산은(silver sulfate)	10294-26-5	IC/ICP-OES	1(1)	470
97-1-93	황산제일주석(Tin sulfate)	7488-55-3	IC/ICP-OES	1(1)	488
	염화제이주석(Tin tetrachloride)	7646-78-8	ICP-OES	1(1)	505
	염화제일주석(Tin dichloride)	7772-99-8	IC/ICP-OES	1(1)	513
	주석(II)플루오르화물(Tin difluoride)	7783-47-3	ICP-OES	1(1)	530
97-1-99	벤젠 (Benzene)	71-43-2	GC-FID	1(1)	538
97-1-104	벤플루랄린 (Benfluralin)	1861-40-1	GC-FID	1(1)	545
97-1-120	비스(2-에틸헥실)아민 (Bis(2-ethylhexyl)amine)	106-20-7	GC-FID	1(1)	551
97-1-125	사산화오스뮴 (Osmium tetroxide)	20816-12-0	ICP-OES	1(1)	558
97-1-132	삼염화인 (Phosphorus trichloride)	7719-12-2	IC/ICP-OES	1(1)	566
97-1-145	시안아미드 (Cyanamide)	420-04-2	GC-FID	1(1)	583
97-1-148	시클로헥실아민(Cyclohexylamine)	108-91-8	GC-FID	1(1)	589
97-1-150	싸이프로디닐(Cyprodinil)	121552-61-2	HPLC-UV	1(1)	595
97-1-154	싸이헥사틴(Cyhexatin)	13121-70-5	HPLC-UV	1(1)	601
97-1-156	아닐린(Aniline)	62-53-3	GC-FID	1(1)	607
97-1-163	아염소산나트륨(Sodium chlorite)	7758-19-2	IC/ICP-OES	1(1)	614

97-1-167 (1)	아질산나트륨 (Sodium nitrite)	7632-00-0	IC/ICP-OES	1(1)	632
	아질산칼륨 (Potassium nitrite)	7758-09-0	IC/ICP-OES	1(1)	649
97-1-167 (2)	아질산은(Silver nitrite)	7783-99-5	IC/ICP-OES	1(1)	666
	아질산칼슘 (Calcium nitrite)	13780-06-8	IC/ICP-OES	1(1)	683
97-1-169	아크린아트린 (Acrinathrin)	101007-06-1	HPLC-UV	1(1)	700
97-1-182	알릴 알코올(Allyl alcohol; Prop-2-en-1-ol)	107-18-6	GC-FID	1(1)	706
97-1-183	N,N-다이에틸아닐린 (N,N-Diethylbenzenamine)	91-66-7	GC-FID	1(1)	714
	N-에틸아닐린 (N-Ethylaniline)	103-69-5	GC-FID	1(1)	721
	N,N-다이메틸아닐린 (N,N-Dimethylaniline)	121-69-7	GC-FID	1(1)	728
97-1-184	암모니아(Ammonia)	7664-41-7	IC	1(1)	735
97-1-185	에디펜포스 (Edifenphos)	17109-49-8	GC-FID	1(1)	744
97-1-188	에이시티피(ACTP)	79456-26-1	GC-FID	1(1)	750
97-1-189	에토프로포스 (Ethoprophos)	13194-48-4	GC-FID	1(1)	757
97-1-205	염화에틸 (Ethyl chloride)	75-00-3	GC-FID	1(2)	763
97-1-210	오마딘 (Omadine)	1121-31-9	HPLC-UV/ DAD	1(2)	769
97-1-212	오산화인 (Phosphorus pentoxide)	1314-56-3	IC/ICP-OES	1(2)	776
97-1-213	오염화인 (Phosphorus pentachloride)	10026-13-8	IC/ICP-OES	1(2)	793
97-1-218	옥시염화 인(Phosphorus oxychloride)	10025-87-3	IC/ICP-OES	1(2)	810
97-1-223	이미벤코나졸 (Imibenconazole)	86598-92-7	LC-MS/MS	1(2)	827
97-1-227	이소부틸아민(Isobutylamine)	78-81-9	GC-FID	1(2)	833
97-1-231	이소플루오르페이트	55-91-4	GC-FID	1(2)	839

	(Isofluorphate)				
97-1-236	이프로벤포스 (Iprobenfos)	26087-47-8	GC-FID	1(2)	845
97-1-238	이피엔 (EPN)	2104-64-5	EPN, GC-FID	1(2)	851
97-1-243	제타 싸이퍼메트린 (Zeta cypermethrin)	52315-07-8	GC-FID	1(2)	857
97-1-244	지람 (Ziram)	137-30-4	HPLC	1(2)	863
97-1-247	치노메티오나트 (Chinomethionat)	2439-01-2	GC-FID	1(2)	869
97-1-252	카바릴 (Carbaryl)	63-25-2	LC-MS/MS	1(2)	875
97-1-255	카보푸란 (Carbofuran)	1563-66-2	GC-FID	1(2)	881
97-1-268	크레졸(Cresol)	95-48-7	GC-FID	1(2)	888
	크레졸(Cresol)	106-44-5	GC-FID	1(2)	895
	m-크레졸 (m-Cresol)	108-39-4	GC-FID	1(2)	902
	크레졸 (Cresol)	1319-77-3	GC-FID	1(2)	909
97-1-270	크로톤알데히드; 2-부텐알(Crotonaldehyde; 2-butenal)	123-73-9	HPLC	1(2)	916
97-1-293	테닐클로르 (Thenylchlor)	96491-05-3	LC-MS	1(2)	923
97-1-295	테브펜피라드 (Tebufenpyrad)	119168-77-3	GC-FID	1(2)	929
97-1-308	트리클로로아세트산(Trichloroacetic acid)	76-03-9	HPLC	1(2)	935
97-1-311	트라이페닐포스핀 (Triphenylphosphine)	603-35-0	GC-FID	1(2)	941
97-1-330	페노티오캅 (Fenothiocarb)	62850-32-2	GC-FID	1(2)	947
97-1-331	페녹사프롭-피(Fenoxaprop-p)	71283-80-2	LC-MS	1(2)	953
97-1-332	페놀 (Phenol)	108-95-2	GC-FID	1(2)	959
97-1-333	페니트로티온 (Fenitrothion)	122-14-5	GC-FID	1(2)	965
97-1-334 (1)	1,2-페닐렌디아민(1,2-Benzenediamine)	95-54-5	GC-FID	1(2)	972
	1,3-페닐렌디아민(1,3-Benzenediamine)	108-45-2	GC-FID	1(2)	978

97-1-334 (2)	1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine)	106-50-3	GC-FID	1(2)	984
97-1-341	펜티온 (Fenthion)	55-38-9	GC-FID	1(2)	990
97-1-352	포스티아제이트 (Fosthiazate)	98886-44-3	GC-FID	1(2)	996
97-1-364	프로파퀴자포프 (Propaquizafop)	111479-05-1	GC-FID	1(2)	1002
97-1-371	플루디옥소닐(Fludioxonil)	131341-86-1	LC-MS	1(2)	1008
97-1-374	플루싸이트린에이트 (Flucythrinate)	70124-77-5	GC-FID	1(2)	1014
97-1-375	플루아지남 (Fluazinam)	79622-59-6	LC-MS	1(2)	1020
97-1-384	플루오르화 칼륨; 불화칼륨(Potassium fluoride)	7789-23-3	IC/ICP-OES	1(2)	1026
97-1-389	피리다벤 (Pyridaben)	96489-71-3	LC-MS	1(2)	1043
97-1-396	피프로닐 (Fipronil)	120068-37-3	HPLC	1(2)	1049
97-1-400	할펜프록스(Halfenprox)	111872-58-3	GC-FID	1(2)	1055
97-1-413	2,4-디(2,4-D)	94-75-7	HPLC	1(3)	1061
97-1-415	2,4-다이나이트로페놀 (2,4-Dinitrophenol)	51-28-5	GC-FID	1(3)	1067
97-1-433	2-메틸프로판니트릴(2-Methylpropanenitrile)	78-82-0	GC-FID	1(3)	1074
97-1-435	2-부틴-1,4-디올 (2-Butyne-1,4-diol)	110-65-6	GC-FID	1(3)	1081
97-1-438	2-브로모에탄올 (2-Bromoethanol)	540-51-2	GC-FID	1(3)	1088
97-1-440	4-브로모-2-(4-클로로페닐)-1-(에톡시메틸)-5-(트리플루오로메틸)피롤-3-카보니트릴(4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)pyrrole-3-carbonitrile)	122453-73-0	HPLC	1(3)	1095
97-1-441	2-비닐피리딘(2-Vinylpyridine)	100-69-6	GC-FID	1(3)	1101
97-1-442	4-비닐피리딘(4-Vinylpyridine)	100-43-6	GC-FID	1(3)	1108
97-1-449	4-아미노피리딘 (4-Aminopyridine)	504-24-5	GC-FID	1(3)	1115
97-1-451	N,N,2-트라이메틸벤젠아민	609-72-3	GC-FID	1(3)	1123

(1)	(N,N,2-Trimethylbenzenamine)				
	N,N-다이에틸-P-톨루이딘 (N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine)	613-48-9	GC-FID	1(3)	1129
	N-메틸P-톨루이딘 (N-Methyl-p-toluidine)	623-08-5	GC-FID	1(3)	1135
97-1-451 (2)	N,N-디메틸-p-톨루이딘(N,N-Dimethyl-p-toluidine)	99-97-8	GC-FID	1(3)	1141
97-1-454	2-클로로아닐린 (2-Chlorobenzeneamine)	95-51-2	GC-FID	1(3)	1147
97-1-456	4-(2-클로로에틸)몰포린 염산염(4-(2-Chloroethyl)morpholine hydrochloride)	3647-69-6	GC-FID	1(3)	1153
97-1-457	2-클로로피리딘 (2-Chloropyridine)	109-09-1	GC-FID	1(3)	1159
97-1-458	(E)-N-[(6-클로로-3-피리딜)메틸]-N-시아노-N-메틸아세트아미딘((E)-N-[(6-Chloro-3-pyridyl)methyl]-N-cyano-N-methylacetamidine)	135410-20-7	LC-MS	1(3)	1165
97-1-465	N-2-프로펜일-2-프로펜-1-아민; 디알릴아민(N-2-Propenyl-2-propen-1-amine; Diallyamine)	124-02-7	GC-FID	1(3)	1171
97-1-466	2-프로핀-1-올; 프로파길 알코올(2-Propyn-1-ol; Propargyl alcohol)	107-19-7	GC-FID	1(3)	1177
98-1-483	염화 2-클로로에틸디에틸암모늄(2-Chloroethyldiethylammonium chloride)	869-24-9	GC-FID	1(3)	1183
98-1-486	인독사카브 (Indoxacarb)	173584-44-6	HPLC	1(3)	1189
98-1-487	팜옥사돈 (Famoxadone)	131807-57-3	LC-MS	1(3)	1195
99-1-491	1-클로로-2-니트로벤젠(1-Chloro-2-nitrobenzene)	88-73-3	GC-FID	1(3)	1201
99-1-496	에스펜발러레이트 (Esfenvalerate)	66230-04-4	GC-FID	1(3)	1207
2001-1-5	2-메틸-2-프로페노일 클로라이드;	920-46-7	HPLC	1(3)	1213

22	염화 2-메틸-2-프로페노일(2-Methyl-2-propenoylchloride)				
2004-1-545	메탄술포닐클로라이드; 염화메탄술포닐(Methanesulfonyl chloride)	124-63-0	GC-FID	1(3)	1220
2020-1-998	Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate	12179-04-3	ICP-OES	1(5)	1226
2024-1-1211 (섬유상에 한함)	실리콘 카바이드(Silicon carbide)	409-21-2	ICP-OES	1(7)	1234
2025-1-1245	옥타메틸사이클로테트라실록산(Octamethylcyclotetrasiloxane)	556-67-2	GC-FID	1(7)	1242
2025-1-1260	p-tert-부틸페놀(p-tert-Butylphenol)	98-54-4	GC-FID	1(7)	1249

2. 허가(후보)물질

고유번호	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	권(호)	페이지
97-1-99	벤젠 (Benzene)	71-43-2	GC-FID	2(1)	538

3. 제한물질

고유번호	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	권(호)	페이지
06-5-8	납 티오시아네이트 (Lead dithiocyanate)	592-87-0	ICP-OES	2(2)	45
	황화 납 (Lead sulfide)	1314-87-0	ICP-OES	2(2)	53
	염화 납 (Lead dichloride)	7758-95-4	IC/ICP-OES	2(2)	61
	플루오르화납(Lead difluoride)	7783-46-2	ICP-OES	2(2)	78
	요오드화납(Lead diiodide (PbI2))	10101-63-0	ICP-OES	2(2)	86
	납몰리브드산염(Lead molybdate (PbMoO4))	10190-55-3	ICP-OES	2(2)	94
	티탄산납(Lead titanium	12060-00-3	ICP-OES	2(2)	102

	trioxide)				
	납티타늄지르코늄산화물(Lead titanium zirconium oxide)	12626-81-2	ICP-OES	2(2)	110
	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	301-04-2	IC/ICP-OES	2(2)	126
	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	1335-32-6	IC/ICP-OES	2(2)	143

4. 금지물질

고유번호	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	권(호)	페이지
06-4-17	아크린아트린 (Acrinathrin)	101007-06-1	HPLC-UV	2(3)	700
06-4-41	플루아지남 (Fluazinam)	79622-59-6	LC-MS	2(3)	1020

5. 중점관리물질

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	권(호)	페이지
17	아닐린(Aniline)	62-53-3	GC-FID	2(4)	607
25	벤젠 (Benzene)	71-43-2	GC-FID	2(4)	538
27	염화에틸 (Ethyl chloride)	75-00-3	GC-FID	2(4)	763
42	N-메틸아세트아마이드 (N-methylacetamide)	79-16-3	GC-FID	2(4)	1256
54(1)	Hexahydro-1,3-isobenzofurandione	85-42-7	GC-FID	2(4)	1263
56	Hexachlorobutadiene, HCBD	87-68-3	GC-FID	2(4)	1270
58	디노셉 (Dinoseb)	88-85-7	GC	2(4)	191
124	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	301-04-2	IC/ICP-OES	2(4)	126
136	실리콘 카바이드(Silicon carbide)	409-21-2	ICP-OES	2(4)	1234
151	Trimellitic Anhydride	552-30-7	HPLC	2(4)	1277
157	납 티오시아네이트 (Lead dithiocyanate)	592-87-0	ICP-OES	2(4)	45
190	황화 납 (Lead sulfide)	1314-87-0	ICP-OES	2(4)	53

195(2)	Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate	12179-04-3	ICP-OES	2(4)	1226
197	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	1335-32-6	IC/ICP-OES	2(4)	143
250	Cobalt metal with Tungsten carbid	7440-48-4 (Cobalt metal) & 12070-12-1 (Tungsten Carbide)	ICP-OES	2(4)	1284
260	염화 납 (Lead dichloride)	7758-95-4	IC/ICP-OES	2(4)	61
269	플루오르화납(Lead difluoride)	7783-46-2	ICP-OES	2(4)	78
300	옥시염화 인(Phosphorus oxychloride)	10025-87-3	IC/ICP-OES	2(4)	810
308	요오드화납(Lead diiodide (PbI2))	10101-63-0	ICP-OES	2(4)	86
319	납몰리브드산염(Lead molybdate (PbMoO4))	10190-55-3	ICP-OES	2(4)	94
370	티탄산납(Lead titanium trioxide)	12060-00-3	ICP-OES	2(4)	102
406	납티타늄지르코늄산화물(Lead titanium zirconium oxide)	12626-81-2	ICP-OES	2(4)	110
450	석영 (Quartz(SiO2))	14808-60-7	ICP-OES	2(4)	1292
477	메탄술폰산,납(II)염(Lead methane sulfonate)	17570-76-2	ICP-OES	2(4)	118
651	p-tert-부틸페놀(p-tert-Butylphenol)	98-54-4	GC-FID	2(4)	1249
663	Dodecamethylcyclohexasiloxane	540-97-6	GC-FID	2(4)	1300
664	Decamethylcyclopentasiloxane	541-02-6	GC-FID	2(4)	1307
665	옥타메틸사이클로테트라실록산(Octamethylcyclotetrasiloxane)	556-67-2	GC-FID	2(4)	1242
677	2-(2H-Benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)phenol	25973-55-1	GC-FID	2(4)	1314

6. 사고대비물질

고유번호	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	권(호)	페이지
4	메틸알코올 (Methyl alcohol)	67-56-1	GC	2(5)	245
5	벤젠 (Benzene)	71-43-2	GC-FID	2(5)	538
15	메틸에틸케톤(Methyl ethyl ketone)	78-93-3	GC-FID	2(5)	1321

26	알릴 알코올(Allyl alcohol; Prop-2-en-1-ol)	107-18-6	GC-FID	2(5)	706
27	m-크레졸 (m-Cresol)	108-39-4	GC-FID	2(5)	902
28	톨루엔 (Toluene)	108-88-3	GC-FID	2(5)	1328
29	페놀 (Phenol)	108-95-2	GC-FID	2(5)	959
32	아세트산에틸 (Ethyl acetate)	141-78-6	GC-FID	2(5)	1335
41	나트륨(Sodium)	7440-23-5	ICP-OES	2(5)	36
44	암모니아(Ammonia)	7664-41-7	IC	2(5)	735
	Ammonium hydroxide(암모니아수)	1336-21-6	IC	2(5)	735
47	삼염화인 (Phosphorus trichloride)	7719-12-2	IC/ICP-OES	2(5)	566
54	옥시염화 인(Phosphorus oxychloride)	10025-87-3	IC/ICP-OES	2(5)	810
61	과산화수소 (Hydrogen peroxide)	7722-84-1	Titration	2(5)	23

Ⅲ. 관리 대상 화학물질 시험방법

Sodium peroxide(과산화나트륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sodium peroxide(CAS No : 1313-60-6)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 5 %(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00337 % / 0.01507 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 나트륨을 함유한 대상물질(Sodium peroxide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Sodium peroxide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Sodium peroxide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(나트륨)을 분석함으로서 산출된 금속이온(나트륨)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Sodium peroxide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로

시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법 바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법 바탕시료는 7.1항 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(나트륨)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ～ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Na	589.592	330.237

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(나트륨)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.70)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 과산화나트륨의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 과산화나트륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9993
방법검출한계(%)	0.00106	0.00473
정량한계(%)	0.00337	0.01507
정확도(%)	98.7	92.0
정밀도(% RSD)	1.6	1.2

Hydrogen peroxide(과산화수소)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Hydrogen peroxide (CAS No : 7722-84-1)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 6 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0007 % / 0.0022 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 대상물질 과산화수소(Hydrogen peroxide)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 과망간산칼륨 용액으로 적정하여 소비된 과망간산칼륨 용액으로부터 과산화수소의 양으로 환산하여 함량을 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 대상물질 과산화수소(Hydrogen peroxide)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 적정장치

일반의 적정장치를 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

바탕시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불술물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 0.1 N 과망간산칼륨 용액($KMnO_4$)

4.1.3 황산망간 1수화물($MnSO_4 \cdot H_20$)

4.1.4 옥살산칼륨 1수화물($C_2O_4K_2 \cdot H_2O$)

4.1.5 (1:4) 황산 용액(H_2SO_4)

400 mL의 정제수에 황산 100 mL를 천천히 가하여 혼합한다.

4.2 표준용액

4.2.1 옥살산칼륨 1수화물을 이용하여 0.1 N 과망간산칼륨 용액을 표준화 한다.

4.2.2 과망간산칼륨 용액의 표준화

4.2.2.1 옥살산칼륨 1수화물 0.2 g을 0.1 mg 까지 무게를 측정하여 250 mL의 삼각 플라스크에 넣고 100 mL의 정제수를 가한다.

4.2.2.2 10 mL의 황산용액(1:4)을 가하고 황산망간 1수화물을 미량 (10 ~ 50 mg) 첨가한다. 시료가 완전히 녹을 때 까지 충분히 혼합한다.

4.2.3 과망간산칼륨 용액의 농도산출

과망간산칼륨의 농도 N = $\frac{W_t}{92.115 \times V}$

여기서, Wt : 옥살산칼륨 1수화물의 무게(mg)

V : 과망간산칼륨 용액의 부피(mL)

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취 하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사 한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 70 % ~ 130 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 30 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 1 g을 0.001 g 까지 정확히 달아 취하고, 250 mL의 삼각 플라스크에 넣고 100 mL의 정제수를 가한다. 시료의 양은 검출량에 따라 조절할 수 있다.

7.1.2 10 mL의 황산용액(1:4)을 가하고 황산망간 1수화물을 미량 (10 mg ~ 50 mg) 첨가한다. 시료가 완전히 녹을 때 까지 충분히 혼합한다.

7.2 적정

시료를 0.1 N 과망간산칼륨 용액으로 옅은 붉은색이 유지될 때까지 적정한다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 최종 농도를 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(V \times N \times 1.701^{*})}{W_t}$ (식 1)

여기서, V : 적정에 소비된 0.1 N 과망간산칼륨 용액의 양 (mL)

N : 과망간산칼륨 용액의 표준화농도(N)

W_t : 제품시료의 무게(g)

* : 0.1 N 과망간산칼륨 용액 1 mL = 1.701 mg H_2O_2

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 캐나다 보건부(2018), 제품 안전 실험실 참조 매뉴얼, Method 50 – 수용액 소비자 제품 중 과산화수소의 정량.

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0022 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 과산화수소의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	-	-
방법검출한계(%)	0.0007	0.00002
정량한계(%)	0.0022	0.00006
정확도(%)	117.7	100.8
정밀도(% RSD)	0.8	2.3

Urea peroxide(과산화요소)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Urea peroxide(CAS No : 124-43-6)
- 수용해도 : 500 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 17 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0018 % / 0.0059 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 대상물질 과산화요소(Urea peroxide)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 과망간산칼륨 용액으로 적정하여 소비된 과망간산칼륨 용액으로부터 과산화요소(Urea peroxide)의 양으로 환산하여 함량을 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 대상물질 과산화요소(Urea peroxide)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 적정장치

일반의 적정장치를 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

바탕시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불술물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 0.1 N 과망간산칼륨 용액($KMnO_4$)

4.1.3 황산망간 1수화물($MnSO_4 \cdot H_20$)

4.1.4 옥살산칼륨 1수화물($C_2O_4K_2 \cdot H_2O$)

4.1.5 (1:4) 황산 용액(H_2SO_4)

400 mL의 정제수에 황산 100 mL를 천천히 가하여 혼합한다.

4.2 표준용액

4.2.1 옥살산칼륨 1수화물을 이용하여 0.1 N 과망간산칼륨 용액을 표준화 한다.

4.2.2 과망간산칼륨 용액의 표준화

4.2.2.1 옥살산칼륨 1수화물 0.2 g을 0.1 mg 까지 무게를 측정하여 250 mL의 삼각 플라스크에 넣고 100 mL의 정제수를 가한다.

4.2.2.2 10 mL의 황산용액(1:4)을 가하고 황산망간 1수화물을 미량 (10 ~ 50 mg) 첨가한다. 시료가 완전히 녹을 때 까지 충분히 혼합한다.

4.2.3 과망간산칼륨 용액의 농도산출

과망간산칼륨의 농도 N = $\frac{W_t}{92.115 \times V}$

여기서, Wt : 옥살산칼륨 1수화물의 무게(mg)

V : 과망간산칼륨 용액의 부피(mL)

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사 한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 70 % ~ 130 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 30 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 1 g을 0.001 g 까지 정확히 달아 취하고, 250 mL의 삼각 플라스크에 넣고 100 mL의 정제수를 가한다. 시료의 양은 검출량에 따라 조절할 수 있다.

7.1.2 10 mL의 황산용액(1:4)을 가하고 황산망간 1수화물을 미량 (10 mg ~ 50 mg) 첨가한다. 시료가 완전히 녹을 때 까지 충분히 혼합한다.

7.2 적정

시료를 0.1 N 과망간산칼륨 용액으로 옅은 붉은색이 유지될 때까지 적정한다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 최종 농도를 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(V \times N \times 4.704^{*})}{W_t}$ (식 1)

여기서, V : 적정에 소비된 0.1 N 과망간산칼륨 용액의 양 (mL)

N : 과망간산칼륨 용액의 표준화농도(N)

W_t : 제품시료의 무게(g)

* : 0.1 N 과망간산칼륨 용액 1 mL = 4.704 mg $CH_6N_2O_3$

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 캐나다 보건부(2018), 제품 안전 실험실 참조 매뉴얼, Method 50 - 수용액 소비자 제품 중 과산화수소의 정량.

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0059 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 과산화요소의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	-	-
방법검출한계(%)	0.0018	0.00002
정량한계(%)	0.0059	0.00007
정확도(%)	95.4	100.8
정밀도(% RSD)	0.3	2.3

Sodium, Metal(나트륨, 금속)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sodium(CAS No : 7440-23-5)
- 수용해도 : 물과 격렬히 반응
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00152 % / 0.00443 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 나트륨을 함유한 대상물질(Sodium, Metal)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Sodium, Metal)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Sodium, Metal)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(나트륨)을 분석함으로서 산출된 금속이온(나트륨)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Sodium, Metal)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(나트륨)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Na	589.592	330.237

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(나트륨)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 나트륨의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 나트륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9998
방법검출한계(%)	0.00048	0.00139
정량한계(%)	0.00152	0.00443
정확도(%)	97.2	92.0
정밀도(% RSD)	1.2	1.2

97-1-9

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-9 (1)	납 티오시아네이트 (Lead dithiocyanate)	592-87-0	ICP-OES	45
	황화 납 (Lead sulfide)	1314-87-0	ICP-OES	53
	염화 납 (Lead dichloride)	7758-95-4	IC/ICP-OES	61
	플루오르화납(Lead difluoride)	7783-46-2	ICP-OES	78
	요오드화납(Lead diiodide (PbI2))	10101-63-0	ICP-OES	86
	납몰리브드산염(Lead molybdate (PbMoO4))	10190-55-3	ICP-OES	94
	티탄산납(Lead titanium trioxide)	12060-00-3	ICP-OES	102
	납티타늄지르코늄산화물(Lead titanium zirconium oxide)	12626-81-2	ICP-OES	110
	메탄술폰산,납(II)염(Lead methane sulfonate)	17570-76-2	ICP-OES	118
97-1-9 (3)	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	301-04-2	IC/ICP-OES	126
	아세트산 납; 초산납(Lead acetate)	1335-32-6	IC/ICP-OES	143
	초산납 3수화물 (Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate)	6080-56-4	IC/ICP-OES	160

Lead dithiocyanate(납 티오시아네이트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead dithiocyanate(CAS No : 592-87-0)
- 수용해도 : 0.0137 g/L at 18 ℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.0022 % / 0.00709 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead dithiocyanate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead dithiocyanate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead dithiocyanate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead dithiocyanate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가 가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

ƒ : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.56)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 납 티오시아네이트의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 납 티오시아네이트의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.00069	0.00223
정량한계(%)	0.00220	0.00709
정확도(%)	108.0	97.9
정밀도(% RSD)	1.6	0.7

Lead sulfide(황화 납)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead sulfide(CAS No : 1314-87-0)
- 수용해도 : 뮬에 용해됨 (0.00086 g/L)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성). 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.0012 % / 0.00532 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead sulfide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥 상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead sulfide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead sulfide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead sulfide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

ƒ : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.15)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 황화 납의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 황화 납의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	1.0000
방법검출한계(%)	0.00038	0.00167
정량한계(%)	0.0012	0.00532
정확도(%)	101.5	97.9
정밀도(% RSD)	1.1	0.7

Lead dichloride(염화 납)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead dichloride(CAS No : 7758-95-4)
- 수용해도 : 뜨거운 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00040 % / 0.0013 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 염화이온을 함유한 대상물질(Lead dichloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Lead dichloride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염 여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브

레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 3.92)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0013 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 염화 납의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

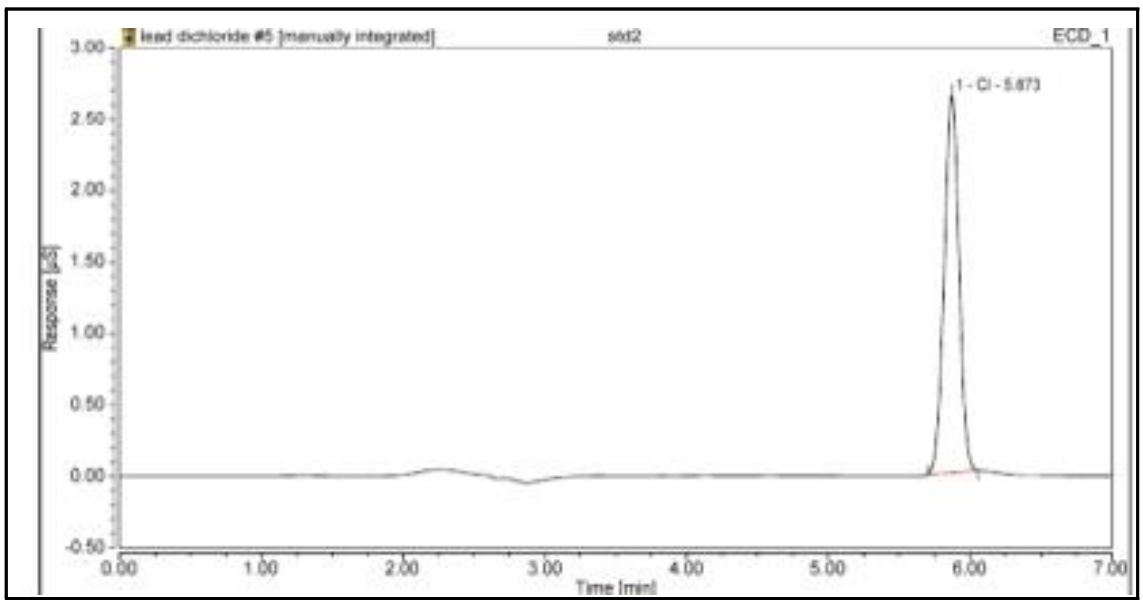


그림 1. 염화 납 크로마토그램(예시)

표 3. 염화 납의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9985
방법검출한계(%)	0.00040	0.00691
정량한계(%)	0.0013	0.02201
정확도(%)	98.1	103.7
정밀도(% RSD)	0.5	2.5

Lead dichloride(염화 납)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead dichloride(CAS No : 7758-95-4)
- 수용해도 : 뜨거운 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00236 % / 0.00576 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead dichloride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Lead dichloride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질Lead dichloride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead dichloride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가 가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.34)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 염화 납의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 염화 납의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.00074	0.00181
정량한계(%)	0.00236	0.00576
정확도(%)	93.2	97.9
정밀도(% RSD)	2.4	0.7

Lead difluoride(납(Ⅱ) 플루오린화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead difluoride(CAS No : 7783-46-2)
- 수용해도 : 0.065 g/100 mL (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3%(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00492 % / 0.00532 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead difluoride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Lead difluoride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead difluoride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead difluoride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(Pb)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.18)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 납(Ⅱ) 플루오린화물의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 납(Ⅱ) 플루오린화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	1.0000
방법검출한계(%)	0.00155	0.00167
정량한계(%)	0.00492	0.00532
정확도(%)	93.5	97.9
정밀도(% RSD)	1.5	0.7

Lead diiodide(납(Ⅱ) 요오드화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead diiodide(CAS No : 10101-63-0)
- 수용해도 : 물에 부분적으로 녹음
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00095 % / 0.00975 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead diiodide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead diiodide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead diiodide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead diiodide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기(concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기(cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.22)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 납(Ⅱ) 요오드화물의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 납(Ⅱ) 요오드화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9992	1.0000
방법검출한계(%)	0.00030	0.00306
정량한계(%)	0.00095	0.00975
정확도(%)	99.2	97.9
정밀도(% RSD)	2.5	0.7

Lead molybdate(납 몰리브데넘산염)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead molybdate(CAS No : 10190-55-3)
- 수용해도 : 물에 불용성
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00331 % / 0.00798 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead molybdate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead molybdate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead molybdate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead molybdate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용 한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.77)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 납 몰리브데넘산염의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 납 몰리브데넘산염의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	1.0000
방법검출한계(%)	0.00104	0.00251
정량한계(%)	0.00331	0.00798
정확도(%)	107.8	97.9
정밀도(% RSD)	1.7	0.7

Lead titanium trioxide(티탄산 납)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead titanium trioxide(CAS No : 12060-00-3)
- 수용해도 : 물에 불용성
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00077 % / 0.00665 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead titanium trioxide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead titanium trioxide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead titanium trioxide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead titanium trioxide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.46)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 티탄산 납의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 티탄산 납의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	1.0000
방법검출한계(%)	0.00024	0.00209
정량한계(%)	0.00077	0.00665
정확도(%)	102.5	97.9
정밀도(% RSD)	0.5	0.7

Lead titanium zirconium oxide (산화 티타늄 지르코늄 납)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead titanium zirconium oxide(CAS No : 12626-81-2)
- 수용해도 : 3.4 mg/L at 25℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00069 % / 0.00798 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead titanium zirconium oxide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead titanium zirconium oxide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead titanium zirconium oxide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead titanium zirconium oxide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.83)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 산화 티타늄 지르코늄 납의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 산화 티타늄 지르코늄 납의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9988	1.0000
방법검출한계(%)	0.00022	0.00251
정량한계(%)	0.00069	0.00798
정확도(%)	99.0	97.9
정밀도(% RSD)	1.3	0.7

Lead methane sulfonate(메탄설폰산, 납(2+)염)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sodium peroxide(CAS No : 17570-76-2)
- 수용해도 : 물에 소량 녹음
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00165 % / 0.00665 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead methane sulfonate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead methane sulfonate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead methane sulfonate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead methane sulfonate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7 항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.92)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 메탄설폰산, 납(2+)염의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 메탄설폰산, 납(2+)염의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.00106	0.00209
정량한계(%)	0.00337	0.00665
정확도(%)	98.7	97.9
정밀도(% RSD)	1.6	0.7

Lead acetate(아세트산 납)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead acetate(CAS No : 301-04-2)
- 수용해도 : -
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 2.5%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00088 % / 0.0028 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아세트산을 함유한 대상물질(Lead acetate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Lead acetate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용 한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사 한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{x} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화 되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.76)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0028 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아세트산 납의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

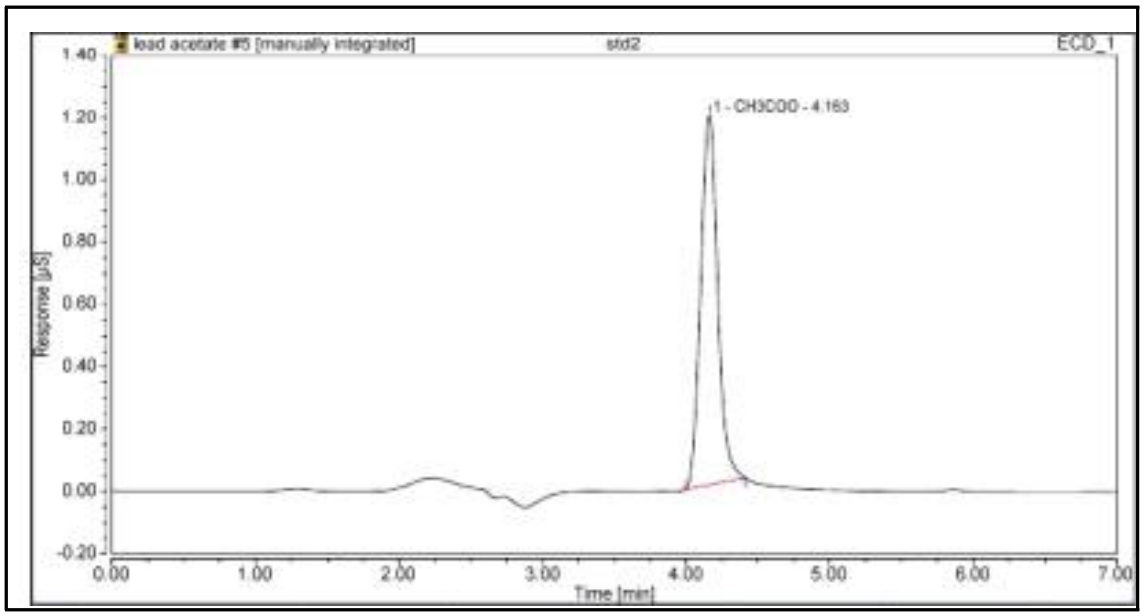


그림 1. 아세트산 납 크로마토그램(예시)

표 3. 아세트산 납의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9987	0.9986
방법검출한계(%)	0.00088	0.00356
정량한계(%)	0.0028	0.01134
정확도(%)	104.6	98.5
정밀도(% RSD)	1.1	1.2

Lead(Ⅱ) acetate(아세트산 납)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead acetate(CAS No : 301-04-2)
- 수용해도 : 443 g/L at 20° C
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 2.5 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00236 % / 0.00709 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead acetate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead acetate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead acetate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead acetate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.57)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 아세트산 납의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 아세트산 납의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	1.0000
방법검출한계(%)	0.00079	0.00223
정량한계(%)	0.00253	0.00709
정확도(%)	102.5	97.9
정밀도(% RSD)	1.7	0.7

Lead subacetate(납 서브아세트산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead subacetate(CAS No : 1335-32-6)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 2.5 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00090 % / 0.0029 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아세트산을 함유한 대상물질(Lead subacetate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Lead subacetate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 6.84)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0029 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 납 서브아세트산의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

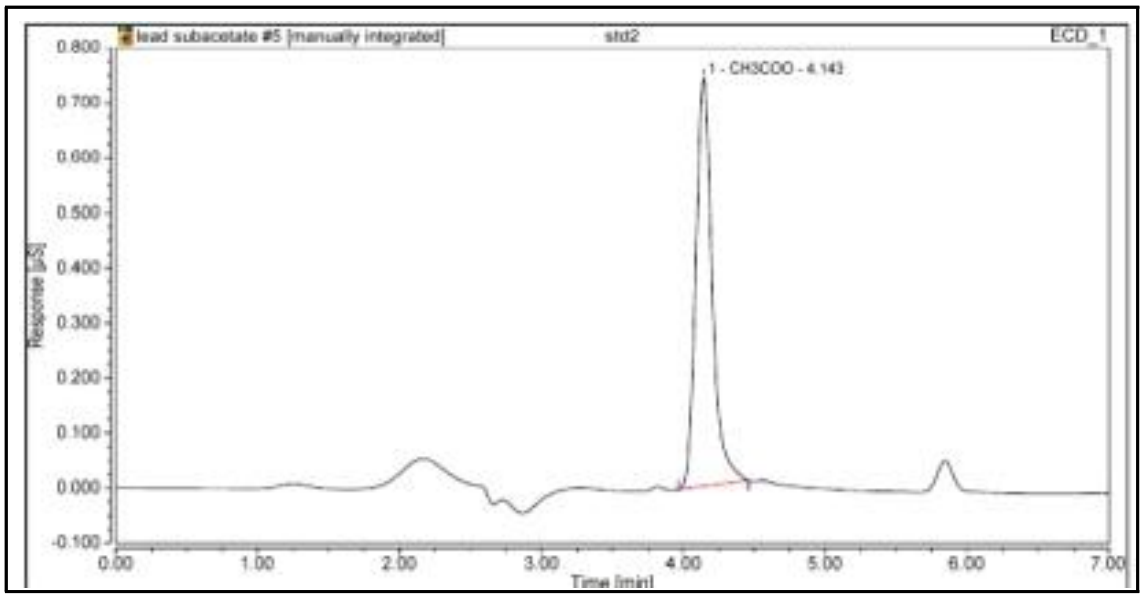


그림 1. 납 서브아세트산 크로마토그램(예시)

표 3. 납 서브아세트산의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9994	0.9986
방법검출한계(%)	0.00090	0.00882
정량한계(%)	0.0029	0.0281
정확도(%)	101.3	94.0
정밀도(% RSD)	0.5	1.2

Lead(IV) acetate(납 서브아세트산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead(IV) acetate(CAS No : 1335-32-6)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 2.5 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.001 % / 0.01729 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead(IV) acetate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead(IV) acetate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead(IV) acetate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead(IV) acetate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 유독물질 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.30)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 납 서브아세테이트의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 납 서브아세테이트의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	1.0000
방법검출한계(%)	0.00031	0.00543
정량한계(%)	0.00100	0.01729
정확도(%)	100.5	97.9
정밀도(% RSD)	0.7	0.7

Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate
(초산납 3수화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate (CAS No : 6080-56-4)
- 수용해도 : 625 g/L(25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 2.5 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00147 % / 0.0047 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 초산을 함유한 대상물질(Lead diacetate trihydrate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Lead diacetate trihydrate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브

레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 3.21)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0047 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 초산납 3수화물의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

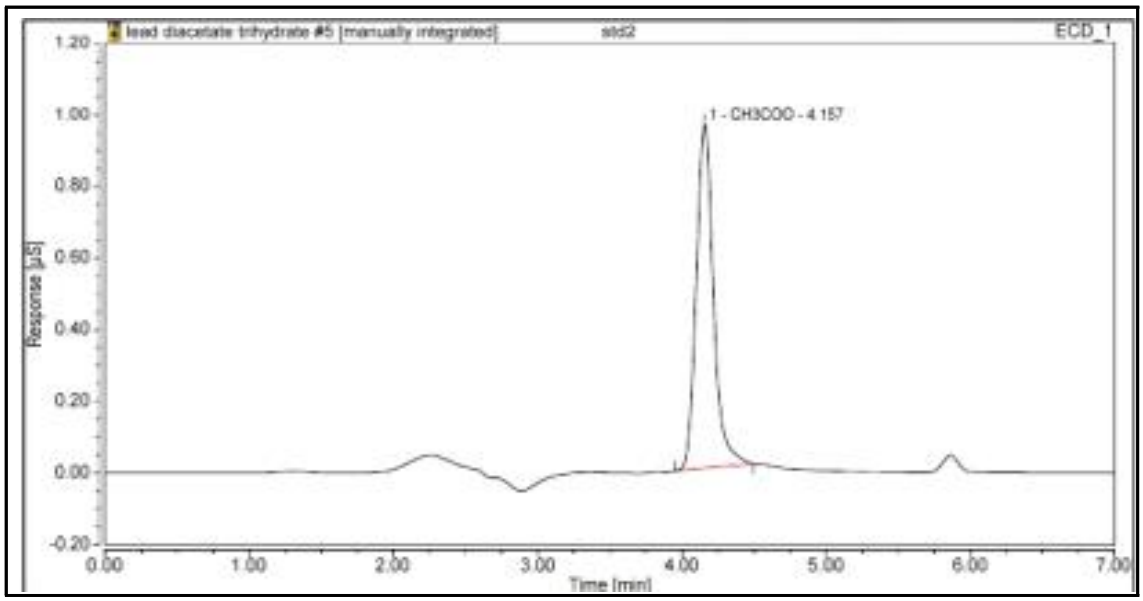


그림 1. 초산납 3수화물 크로마토그램(예시)

표 3. 초산납 3수화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9989	0.9986
방법검출한계(%)	0.00147	0.00414
정량한계(%)	0.0047	0.01319
정확도(%)	104.9	103.7
정밀도(% RSD)	1.0	1.2

Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate (초산납 3수화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate(CAS No : 6080-56-4)
- 수용해도 : 625 g/L at 25℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3 %(만성), 2.5 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00239 % / 0.00798 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 납을 함유한 대상물질(Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(납)을 분석함으로서 산출된 금속이온(납)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Lead diacetate trihydrate; Lead acetate trihydrate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용 한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(납)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Pb	220.353	217

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(납)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.83)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 초산납 3수화물의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 초산납 3수화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9985	1.0000
방법검출한계(%)	0.00075	0.00251
정량한계(%)	0.00239	0.00798
정확도(%)	100.9	97.9
정밀도(% RSD)	1.8	0.7

Diafenthiuron(다이아펜티유론)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Diafenthiuron(CAS No : 80060-09-9)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성), 1 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.435 % / 1.386 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 다이아펜티유론(Diafenthiuron)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 다이아펜티유론(Diafenthiuron)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야 한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

다이아펜티유론 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 다이아펜티유론(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.8 g을 무게를 측정하여 1000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

다이아펜티유론 표준용액(10000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 다이아펜티유론의 농도를 가로축(x 축)에, 다이아펜티유론의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Diafenthiuron)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Diafenthiuron)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품의 기준 및 규격 고시전문(제2023-72호) (3-4) 제8.일반시험법 7. 잔류농약 시험법_농약(농산물 및 축수산물)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1.386 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 다이아펜티유론의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : Water
B : Methanol
<table>
<tr><th>시간</th><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr>
<tr><td>0</td><td>80</td><td>20</td></tr>
<tr><td>3</td><td>70</td><td>30</td></tr>
<tr><td>5</td><td>10</td><td>90</td></tr>
<tr><td>17</td><td>10</td><td>90</td></tr>
<tr><td>17.5</td><td>80</td><td>20</td></tr>
<tr><td>20</td><td>80</td><td>20</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>1 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>10 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>40 ℃</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>250 nm</td></tr>
</table>

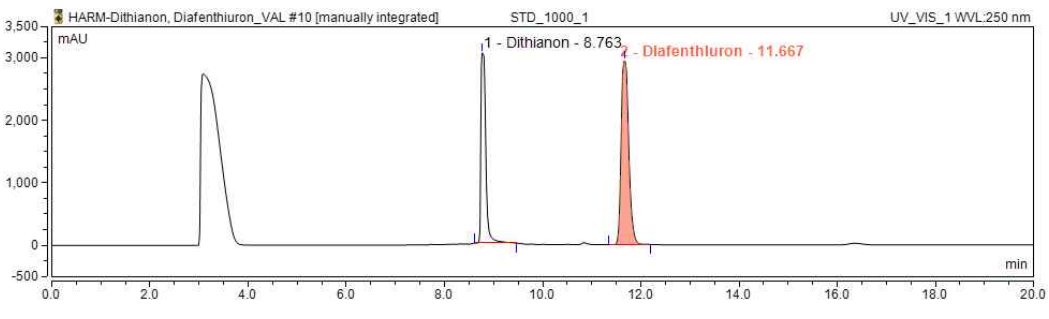


그림 1. 다이아펜티유론 크로마토그램(예시)

표 3. 다이아펜티유론 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9990	1.0000
방법검출한계(%)	0.435	0.224
정량한계(%)	1.386	0.712
정확도(%)	101.9	104.0
정밀도(% RSD)	2.3	1.1

Di-n-butylamine(다이뷰틸아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Di-n-butylamine(CAS No : 111-92-2)
- 수용해도 : 3.8 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0110 % / 0.0370 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 다이뷰틸아민(Di-n-butylamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 다이뷰틸아민(Di-n-butylamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

다이뷰틸아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 다이뷰틸아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

다이뷰틸아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 다이뷰틸아민의 농도를 가로축(x 축)에, 다이뷰틸아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Di-n-butylamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Di-n-butylamine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0370 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 다이뷰틸아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

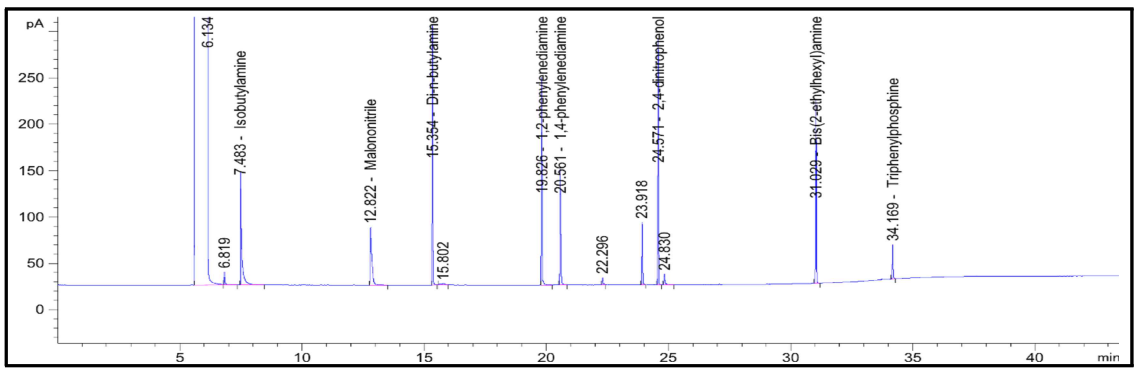


그림 1. 다이뷰틸아민 크로마토그램(예시)

표 3. 다이뷰틸아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9999	0.9999
방법검출한계(%)	0.0110	0.0112
정량한계(%)	0.0370	0.0373
정확도(%)	100.5	101.0
정밀도(% RSD)	1.9	1.9

Dinoseb(디노셉)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Dinoseb(CAS No : 88-85-7)
- 수용해도 : 50 mg/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성), 0.3 %(만성), 2.5 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.02 % / 0.06 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 디노셉(Dinoseb)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 디노셉(Dinoseb)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

디노셉 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 디노셉(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 15 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

디노셉 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 디노셉의 농도를 가로축(x 축)에, 디노셉의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Dinoseb)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Dinoseb)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Finding Answers Before You Even Know The Questions - Pesticide Analysis in Food and Beverages Application Compendium

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.06 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 디노셉의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25㎛)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	1.0	10.0	320	5.0

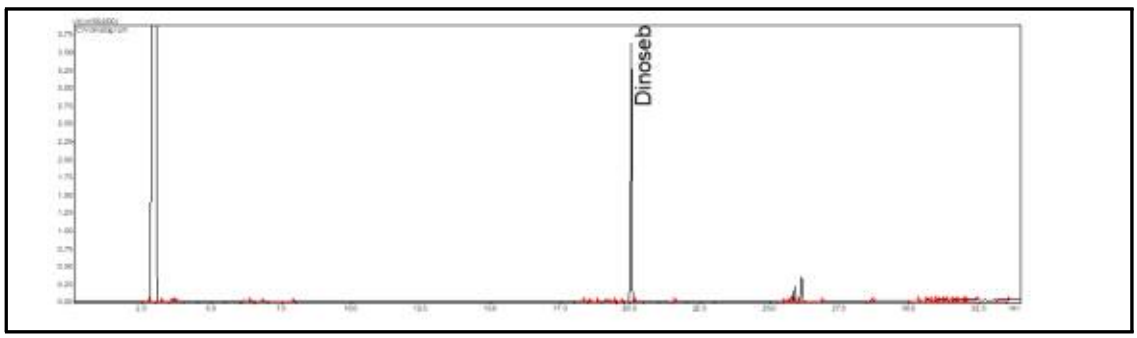


그림 1. 디노셉 크로마토그램(예시)

표 3. 디노셉의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9995	0.9993
방법검출한계(%)	0.02	0.005
정량한계(%)	0.06	0.02
정확도(%)	100.6	92.0
정밀도(% RSD)	4.2	1.2

Dithianone(디티아논)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Dithianone(CAS No : 3347-22-6)
- 수용해도 : 0.5 mg/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성), 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.385 % / 1.225 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 디티아논(Dithianone)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 디티아논(Dithianone)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL～100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

디티아논 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 디티아논(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사 한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.8 g을 무게를 측정하여 1000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

디티아논 표준용액(10,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 디티아논의 농도를 가로축(x 축)에, 디티아논의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Dithianone)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Dithianone)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품의 기준 및 규격 고시전문(제2023-72호) (3-4) 제8.일반시험법 7. 잔류농약 시험법_농약(농산물 및 축수산물)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1.225 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 디티아논의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : Water
B : Methanol
<table>
<tr><th>시간</th><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr>
<tr><td>0</td><td>80</td><td>20</td></tr>
<tr><td>3</td><td>70</td><td>30</td></tr>
<tr><td>5</td><td>10</td><td>90</td></tr>
<tr><td>17</td><td>10</td><td>90</td></tr>
<tr><td>17.5</td><td>80</td><td>20</td></tr>
<tr><td>20</td><td>80</td><td>20</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>1 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>10 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>40 ℃</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>330 nm</td></tr>
</table>

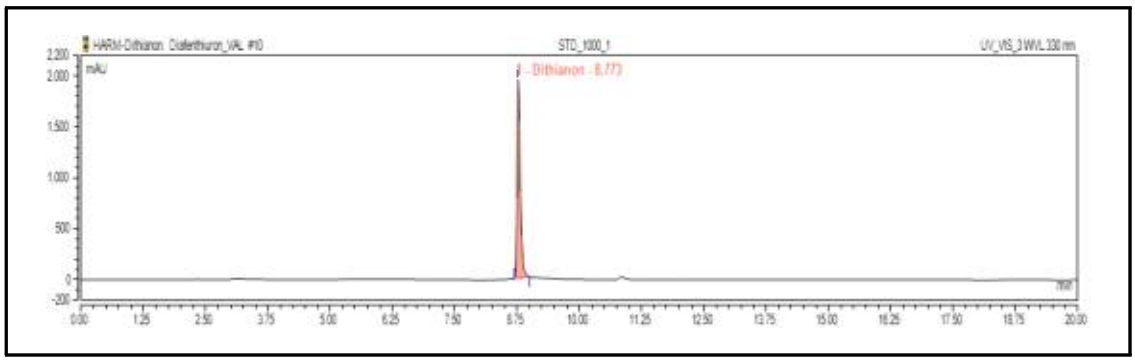


그림 1. 디티아논 크로마토그램(예시)

표 3. 디티아논 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9999
방법검출한계(%)	0.385	0.266
정량한계(%)	1.225	0.847
정확도(%)	99.5	103.1
정밀도(% RSD)	2.7	1.0

Dithiopyr(디티오피르)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Dithiopyr(CAS No : 97886-45-8)
- 수용해도 : 1.4 mg/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.57 % / 5.01 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 디티오피르(Dithiopyr)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 디티오피르(Dithiopyr)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

디티오피르 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 디티오피르(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

디티오피르 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 디티오피르의 농도를 가로축(x 축)에, 디티오피르의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Dithiopyr)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Dithiopyr)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	5.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 디티오피르의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

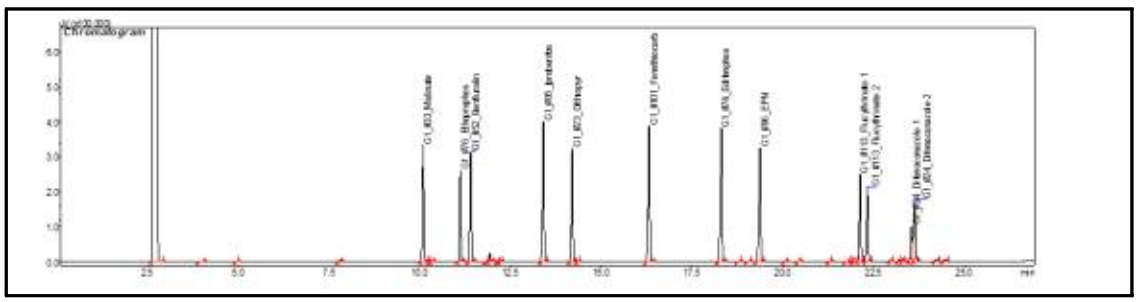


그림 1. 디티오피르의 크로마토그램(예시)

표 3. 디티오피르의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9998	0.9997
방법검출한계(%)	1.57	0.58
정량한계(%)	5.01	1.85
정확도(%)	102.0	105.0
정밀도(% RSD)	2.9	2.3

Difenoconazole(디페노코나졸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Difenoconazole(CAS No : 119446-68-3)
- 수용해도 : 5 mg/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.63 % / 5.20 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 디페노코나졸(Difenoconazole)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 디페노코나졸(Difenoconazole)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

디페노코나졸 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 디페노코나졸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

디페노코나졸 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 디페노코나졸의 농도를 가로축(x 축)에, 디페노코나졸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Difenoconazole)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Difenoconazole)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제4판

9.2. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	5.20 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 디페노코나졸의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

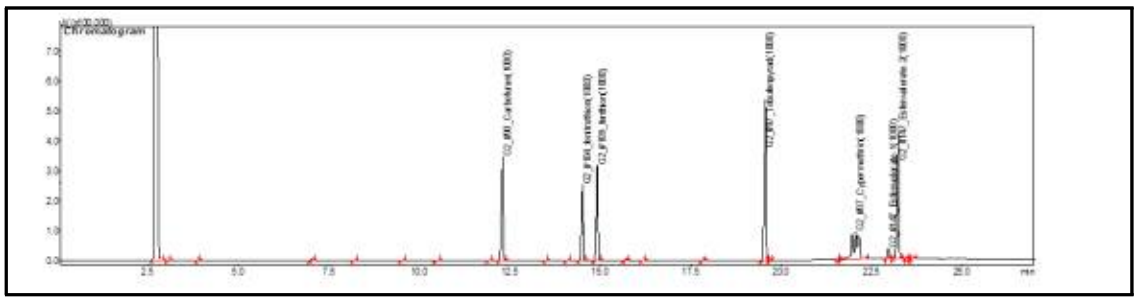


그림 1. 디페노코나졸의 크로마토그램(예시)

표 3. 디페노코나졸의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9988	0.9999
방법검출한계(%)	1.63	0.90
정량한계(%)	5.20	2.85
정확도(%)	95.5	100.3
정밀도(% RSD)	2.7	0.4

Malononitrile(말로노나이트릴)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Malononitrile(CAS No : 109-77-3)
- 수용해도 : 133 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성). 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0130 % / 0.0430 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 말로노나이트릴(Malononitrile)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 말로노나이트릴(Malononitrile)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

말로노나이트릴 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 말로노나이트릴(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

말로노나이트릴 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 말로노나이트릴의 농도를 가로축(x 축)에, 말로노나이트릴의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Malononitrile)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Malononitrile)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0430 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 말로노나이트릴의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

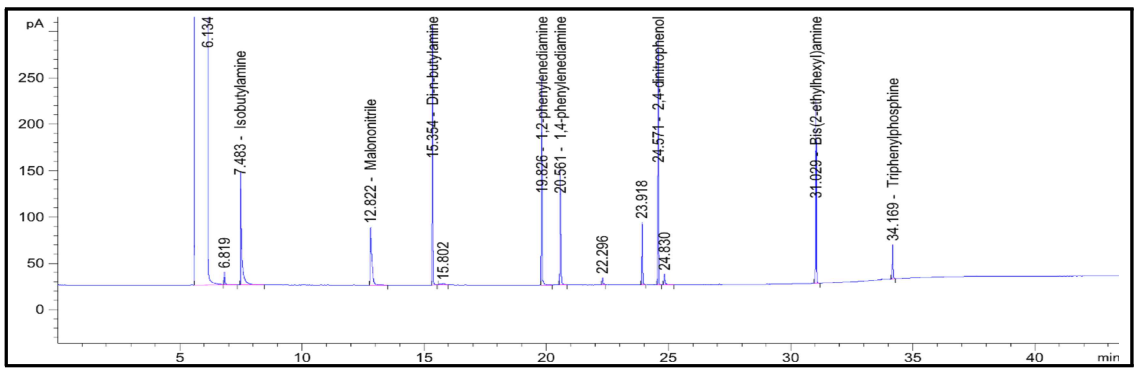


그림 1. 말로노나이트릴의 크로마토그램(예시)

표 3. 말로노나이트릴의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9994	0.9992
방법검출한계(%)	0.0130	0.0022
정량한계(%)	0.0430	0.0069
정확도(%)	100.8	92.3
정밀도(% RSD)	1.7	0.8

Mercaptoacetic acid(머캅토아세트산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Mercaptoacetic acid(CAS No : 68-11-1)
- 수용해도 : > 1000 g/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00019 % / 0.00063 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 머캅토아세트산(Mercaptoacetic acid)의 시험방법에 대하여 규정하, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 머캅토아세트산(Mercaptoacetic acid)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

액체고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

머캅토아세트산 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 머캅토아세트산(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사 한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를

분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

머캅토아세트산 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 머캅토아세트산의 농도를 가로축(x 축)에, 머캅토아세트산의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Mercaptoacetic acid)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Mercaptoacetic acid)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 화장품 사용한도성분 분석법 가이드라인민원인 안내서

9.2 HPLC determination of thioglycolicacid and other aliphatic thiols in cosmetic formulations using ethacrynic acid as precolumnderivatizationreagent

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00063 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 머캅토아세트산의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : 0.1 % Phosphoric acid in 5 % acetonitrile 시간 | A(%) 7 | 100
유속	1.5 mL/min
주입량	5 μL
컬럼 온도	Not controlled
파장	215 nm

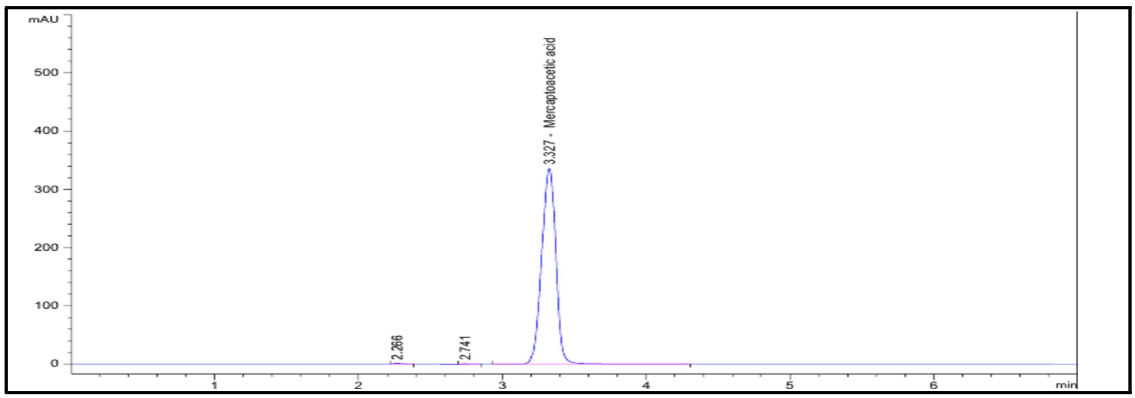


그림 1. 머캅토아세트산 크로마토그램(예시)

표 3. 머캅토아세트산 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	0.9994
방법검출한계(%)	0.00019	0.00007
정량한계(%)	0.00063	0.00022
정확도(%)	102.0	95.8
정밀도(% RSD)	0.6	1.0

Methacrylonitrile(메타크릴로나이트릴)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Methacrylonitrile(CAS No : 126-98-7)
- 수용해도 : 25.7 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0031 % / 0.0100 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 메타크릴로나이트릴(Methacrylonitrile)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 메타크릴로나이트릴(Methacrylonitrile)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

메타크릴로나이트릴 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 메타크릴로나이트릴(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

메타크릴로나이트릴 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 메타크릴로나이트릴의 농도를 가로축(x 축)에, 메타크릴로나이트릴의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Methacrylonitrile)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Methacrylonitrile)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.2. 대기오염공정시험기준 ES 01520a 배출가스 중 아닐린열탈착 - 기체크로마토그래피

9.3. Sensory, difactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography analyses as appropriate tools to chracterize the effects of vine management on wine aroma

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0100 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 메타크릴로나이트릴의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

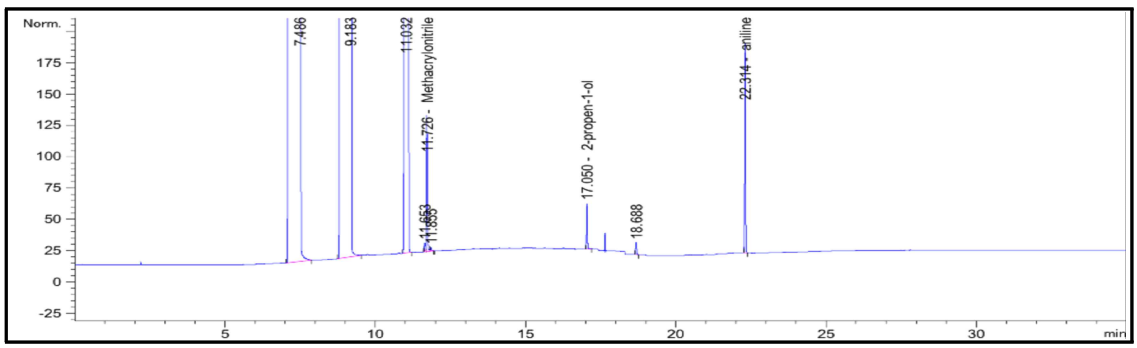


그림 1. 메타크릴로나이트릴의 크로마토그램(예시)

표 3. 메타크릴로나이트릴의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9995
방법검출한계(%)	0.0031	0.0004
정량한계(%)	0.0100	0.0012
정확도(%)	104.5	96.9
정밀도(% RSD)	1.4	1.9

Metaldehyde(메타알데히드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Metaldehyde(CAS No : 108-62-3)
- 수용해도 : 200 mg/L (20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.56 % / 1.77 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 메타알데히드(Metaldehyde)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 메타알데히드(Metaldehyde)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

메탄올(Methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

메타알데히드 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 메탄올 15 mL를 넣고 메타알데히드(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 메탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

메타알데히드 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 메타알데히드의 농도를 가로축(x 축)에, 메타알데히드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Diazinon)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Diazinon)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. P ł onka, M., Miszczyk, M., Marczewska, P., & Sajewicz, M. (2019). Determination of metaldehyde in different commercial pesticide formulations using green analytical procedure and gas chromatography flame ionization detection. Acta Chromatographica, 31(4), 286-290.

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1.77 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 메타알데히드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-WAX (30 m × 0.25mm × 0.25㎛)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	250 ℃				
검출기 온도	180 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	1.0	20.0	250	1.0

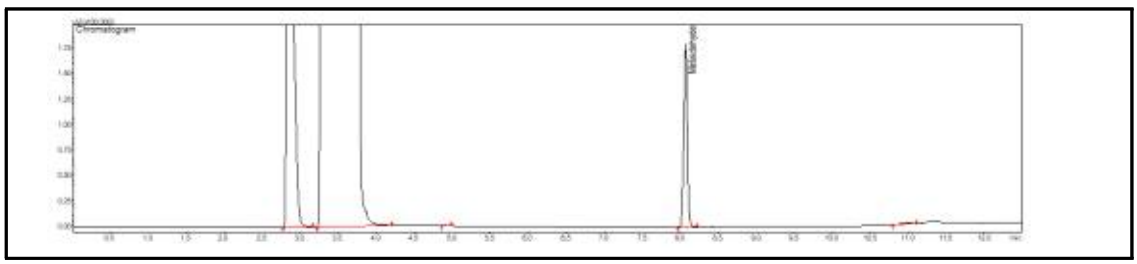


그림 1. 메타알데히드의 크로마토그램(예시)

표 3. 메타알데히드의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9997	0.9989
방법검출한계(%)	0.56	0.44
정량한계(%)	1.77	1.41
정확도(%)	118.0	100.5
정밀도(% RSD)	4.8	2.1

Methyl alcohol(메틸알코올)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Methyl alcohol(CAS No : 67-56-1)
- 수용해도 : > 1000 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0025 % / 0.0085 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 메틸알코올(Methyl alcohol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 메틸알코올(Methyl alcohol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

메틸알코올 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 메틸알코올(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

메틸알코올 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 메틸알코올의 농도를 가로축(x 축)에, 메틸알코올의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Methyl alcohol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Methyl alcohol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Analysis of Some Alcohols, Aldehydes, and Esters in Distilled Spirits with the Agilent 8860 Gas Chromatograph

9.2. Analysis of Some Alcohols, Aldehydes, and Esters in Distilled Spirits with the Agilent 8860 Gas Chromatograph(GC-FID)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0085 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 메틸알코올의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

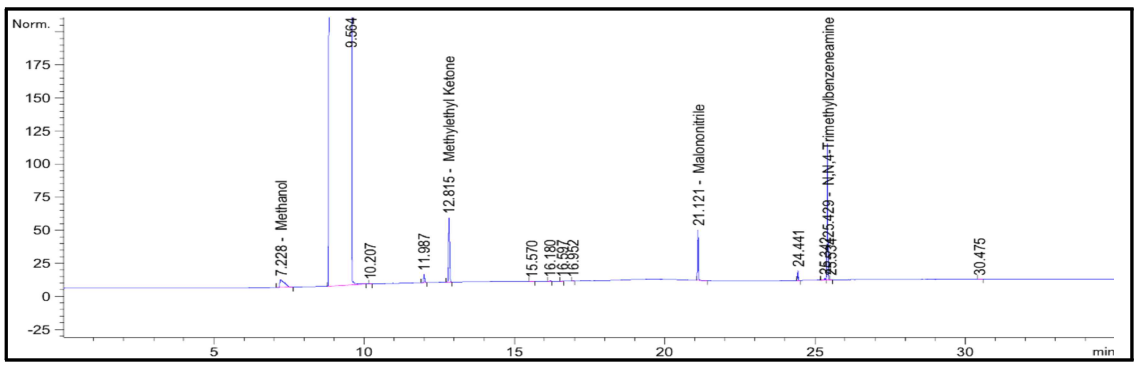


그림 1. 메틸알코올의 크로마토그램(예시)

표 3. 메틸알코올의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9987	0.9999
방법검출한계(%)	0.0025	0.0005
정량한계(%)	0.0085	0.0017
정확도(%)	108.8	92.6
정밀도(% RSD)	1.6	2.5

Methyl chloroacetate(메틸 클로로아세테이트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Methyl chloroacetate(CAS No : 96-34-4)
- 수용해도 : 28 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성), 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0042 % / 0.0140 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 메틸 클로로아세테이트(Methyl chloroacetate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 메틸 클로로아세테이트(Methyl chloroacetate)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

메틸 클로로아세테이트 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 메틸 클로로아세테이트(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

메틸 클로로아세테이트 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 메틸 클로로아세테이트의 농도를 가로축(x 축)에, 메틸 클로로아세테이트의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Methyl chloroacetate)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Methyl chloroacetate)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 할로아세트산, 할로아세토니트릴계소독부산물의 분석법 단일화를 통한 동시분석

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0140 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 메틸 클로로아세테이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	3.0

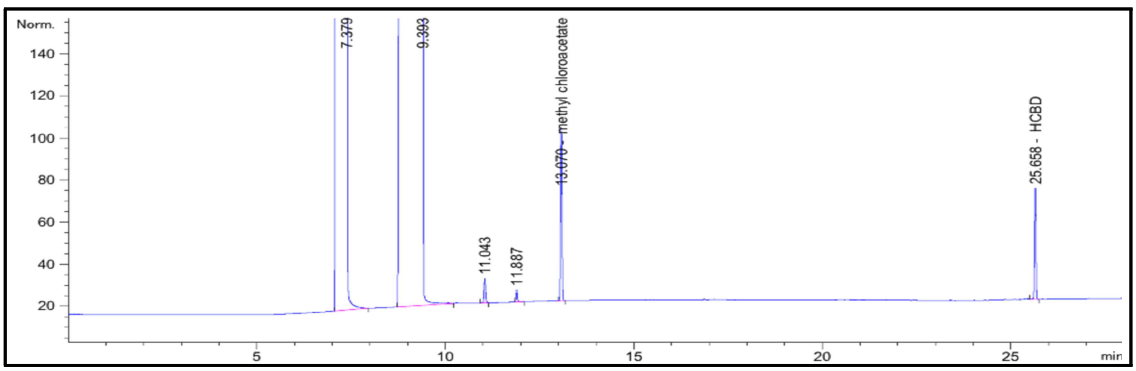


그림 1. 메틸 클로로아세테이트의 크로마토그램(예시)

표 3. 메틸 클로로아세테이트의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9999	0.9913
방법검출한계(%)	0.0042	0.0004
정량한계(%)	0.0140	0.0014
정확도(%)	86.0	98.9
정밀도(% RSD)	2.2	4.1

Molinate(몰리네이트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Molinate(CAS No : 2212-67-1)
- 수용해도 : 880 mg/L(25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.87 % / 2.78 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 몰리네이트(Molinate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 몰리네이트(Molinate)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

몰리네이트 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 몰리네이트(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

몰리네이트 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 몰리네이트의 농도를 가로축(x 축)에, 몰리네이트의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Molinate)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Molinate)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	2.78 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 몰리네이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

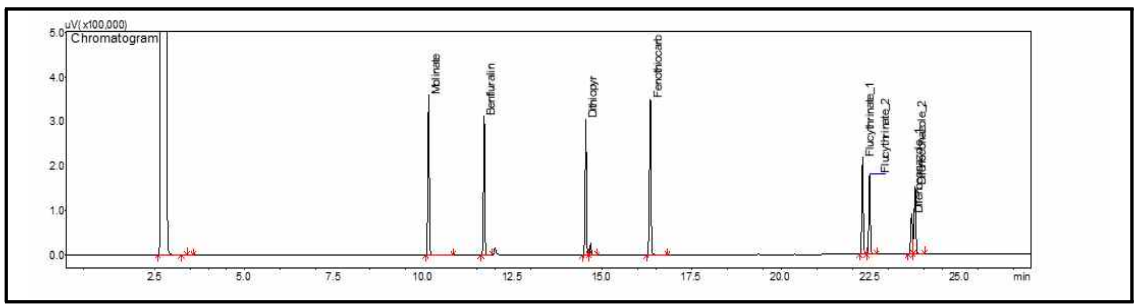


그림 1. 몰리네이트의 크로마토그램(예시)

표 3. 몰리네이트의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9997	0.9997
방법검출한계(%)	0.87	0.58
정량한계(%)	2.78	1.85
정확도(%)	99.9	104.6
정밀도(% RSD)	2.7	2.3

97-1-911

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-91 (1)	아연 황산염 1 수화물 (Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)	7446-19-7	IC/ICP-OES	267
	브롬화아연 (Zinc bromide)	7699-45-8	IC/ICP-OES	284
	황산아연 (Zinc sulfate)	7733-02-0	IC/ICP-OES	301
	인산아연 (Trizinc bis(orthophosphate))	7779-90-0	IC/ICP-OES	318
	플루오린화 아연 (Zinc fluoride)	7783-49-5	IC/ICP-OES	335
	요오드화 아연 (Zinc iodide)	10139-47-6	ICP-OES	352
	질산 아연 6 수화물 (Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)	10196-18-6	IC/ICP-OES	360
97-1-91 (3)	염화아연 (Zinc chloride)	7646-85-7	IC/ICP-OES	377

Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate
(아연 황산염 모노수화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate(CAS No : 7446-19-7)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00083 % / 0.0026 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 황산염을 함유한 대상물질(Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석 감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.87)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0026 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아연 황산염 모노수화물의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

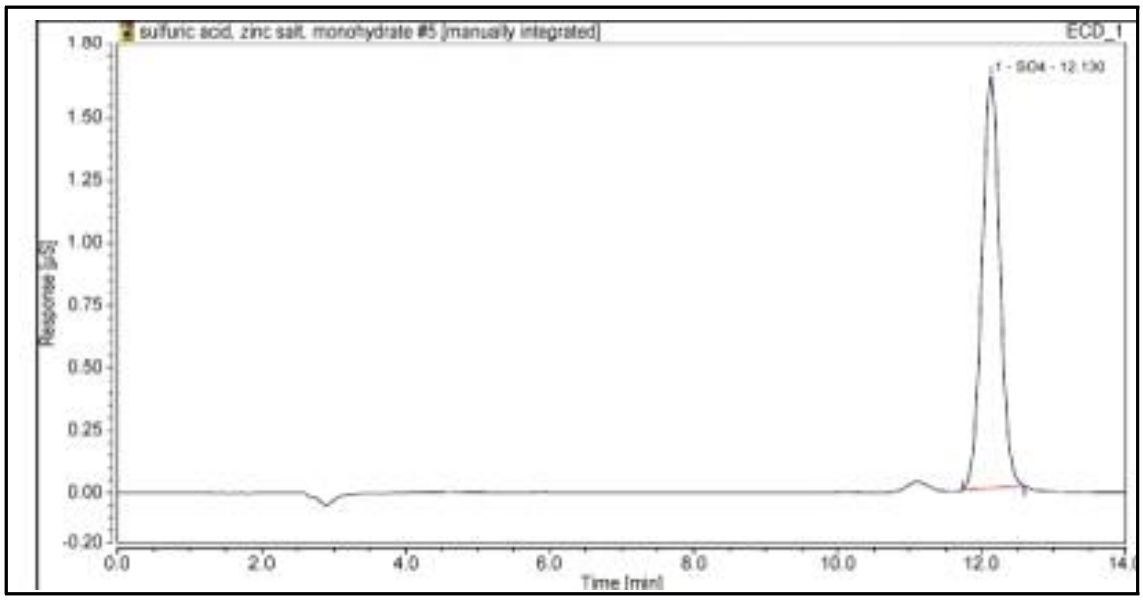


그림 1. 아연 황산염 모노수화물 크로마토그램(예시)

표 3. 아연 황산염 모노수화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9986
방법검출한계(%)	0.00083	0.00189
정량한계(%)	0.0026	0.00602
정확도(%)	97.2	99.4
정밀도(% RSD)	1.2	1.1

아연 황산염 모노수화물
(Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate(CAS No : 7446-19-7)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00702 % / 0.01197 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Sulfuric acid, zinc salt (1:1), monohydrate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취

하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

제품 중 분석물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.77)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 아연 황산염 모노수화물의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 아연 황산염 모노수화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	1.0000
방법검출한계(%)	0.00221	0.00376
정량한계(%)	0.00702	0.01197
정확도(%)	107.3	97.6
정밀도(% RSD)	9.6	0.7

Zinc bromide(브롬화아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc bromide(CAS No : 7699-45-8)
- 수용해도 : 447 g/100 mL(25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00070 % / 0.0022 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 브롬화물을 함유한 대상물질(Zinc bromide)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Zinc bromide)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사 한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.41)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0022 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 브롬화아연의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

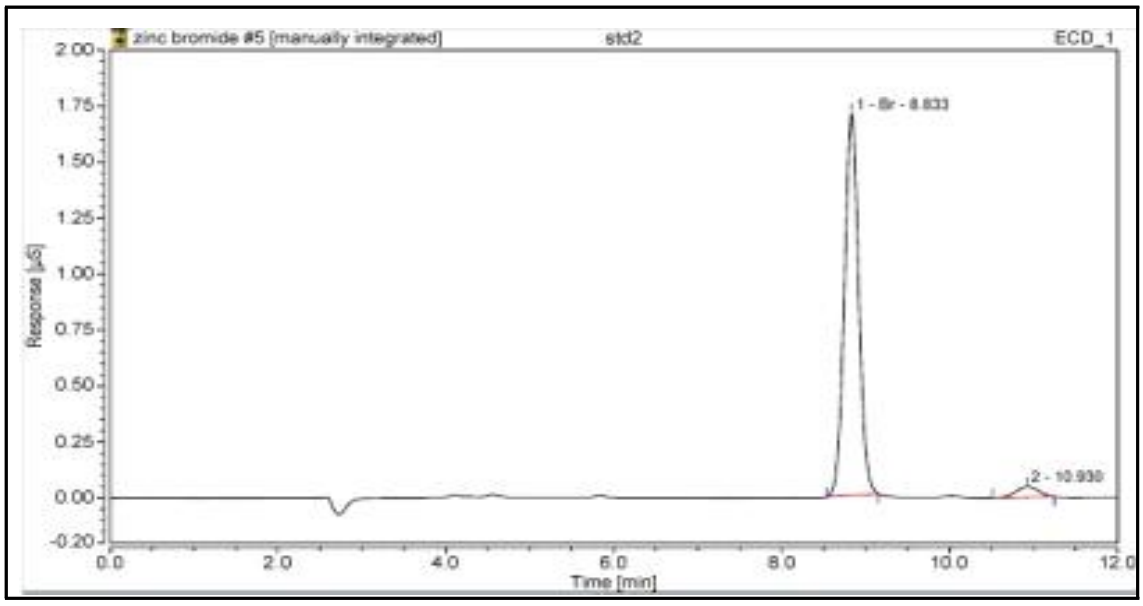


그림 1. 브롬화아연 크로마토그램(예시)

표 3. 브롬화아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9984
방법검출한계(%)	0.00070	0.00216
정량한계(%)	0.0022	0.00689
정확도(%)	97.4	98.5
정밀도(% RSD)	0.6	1.2

Zinc bromide(브롬화아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc bromide(CAS No : 7699-45-8)
- 수용해도 : 447 g/100 mL at 20℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00316 % / 0.01453 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Zinc bromide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Zinc bromide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Zinc bromide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Zinc bromide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(3.44)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 브롬화아연의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 브롬화아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.00099	0.00456
정량한계(%)	0.00316	0.01453
정확도(%)	102.7	97.6
정밀도(% RSD)	1.4	0.7

zinc sulfate(황산아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : zinc sulfate(CAS No : 7733-02-0)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00059 % / 0.0019 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 황산염을 함유한 대상물질(zinc sulfate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(zinc sulfate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{x} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ～ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.68)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0019 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 황산아연의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

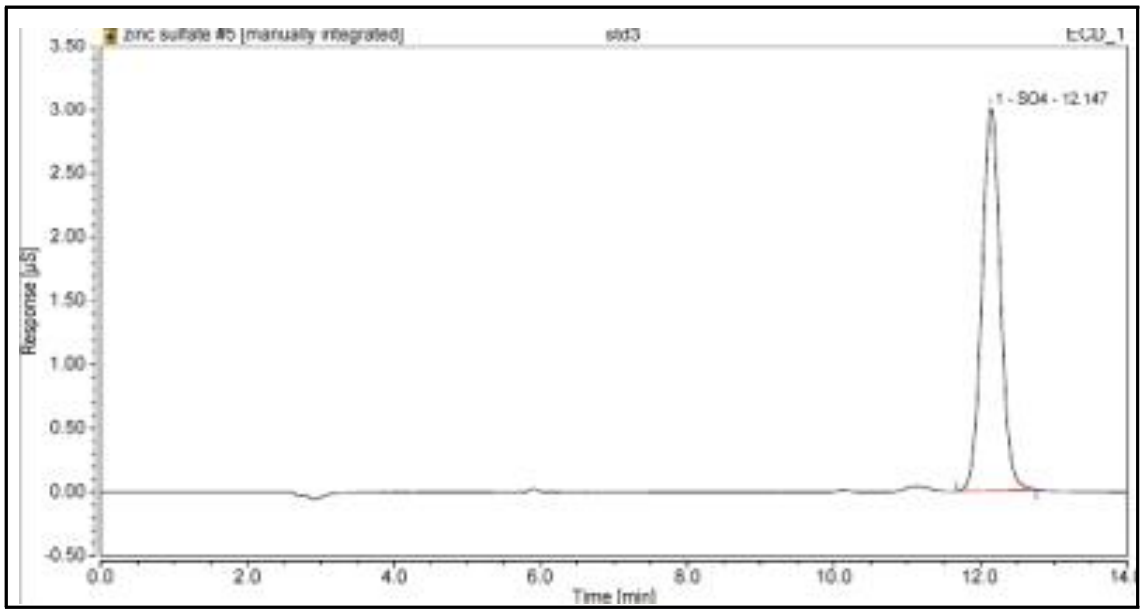


그림 1. 황산아연 크로마토그램(예시)

표 3. 황산아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9986
방법검출한계(%)	0.00059	0.00109
정량한계(%)	0.0019	0.00348
정확도(%)	97.3	98.1
정밀도(% RSD)	0.5	1.1

Zinc sulfate(황산아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc sulfate(CAS No : 7733-02-0)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00453 % / 0.01069 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Zinc sulfate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Zinc sulfate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Zinc sulfate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Zinc sulfate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ～ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

ƒ : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.47)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 황산아연의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 황산아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9993	1.0000
방법검출한계(%)	0.00142	0.00336
정량한계(%)	0.00453	0.01069
정확도(%)	107.0	97.6
정밀도(% RSD)	0.7	0.7

Trizinc bis(orthophosphate)(인산아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Trizinc bis(orthophosphate)(CAS No : 7779-90-0)
- 수용해도 : -
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00238 % / 0.0076 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인산염을 함유한 대상물질(Trizinc bis(orthophosphate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Trizinc bis(orthophosphate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7 항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.03)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0076 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 인산아연의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

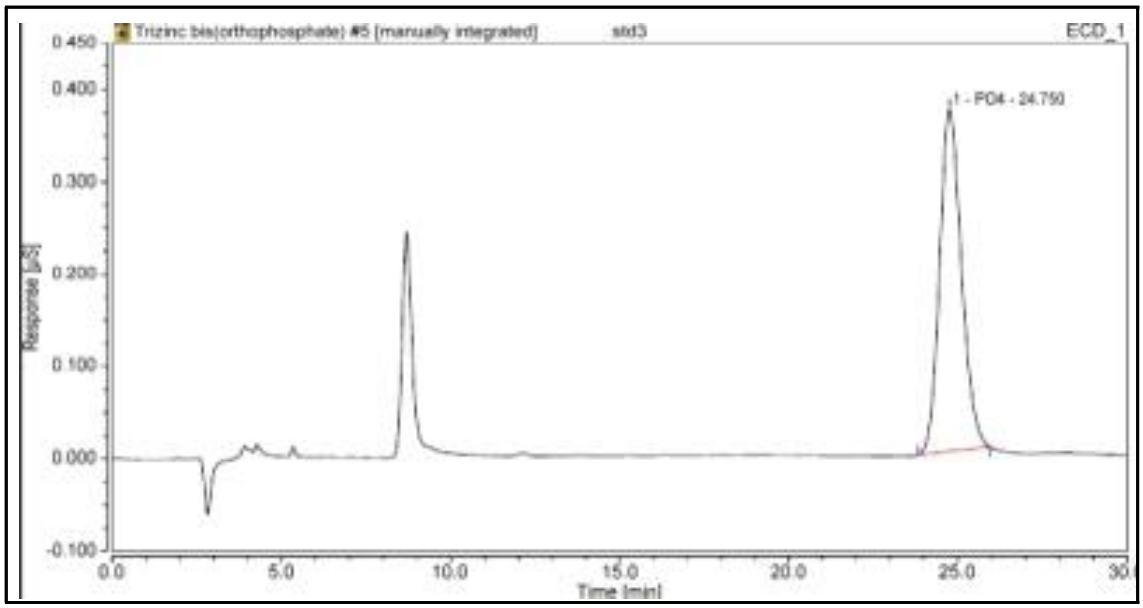


그림 1. 인산아연 크로마토그램(예시)

표 3. 인산아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9993	0.9984
방법검출한계(%)	0.00238	0.00485
정량한계(%)	0.0076	0.0155
정확도(%)	92.5	99.6
정밀도(% RSD)	1.6	1.7

Trizinc bis(orthophosphate)(인산아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Trizinc bis(orthophosphate)(CAS No : 7779-90-0)
- 수용해도 : 물에 불용성
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00098 % / 0.02522 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Trizinc bis(orthophosphate))을 산분해한 후 고주파 유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Trizinc bis(orthophosphate))의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Trizinc bis(orthophosphate))을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Trizinc bis(orthophosphate))의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로

시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7 항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.97)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 인산 아연의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 인산 아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	1.0000
방법검출한계(%)	0.00031	0.00792
정량한계(%)	0.00098	0.02522
정확도(%)	94.1	97.6
정밀도(% RSD)	2.1	0.7

Zinc fluoride(플루오린화 아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc fluoride(CAS No : 7783-49-5)
- 수용해도 : 물에 약간 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00061 % / 0.0019 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 플루오린을 함유한 대상물질(Zinc fluoride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Zinc fluoride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.72)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0019 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 플루오린화 아연의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

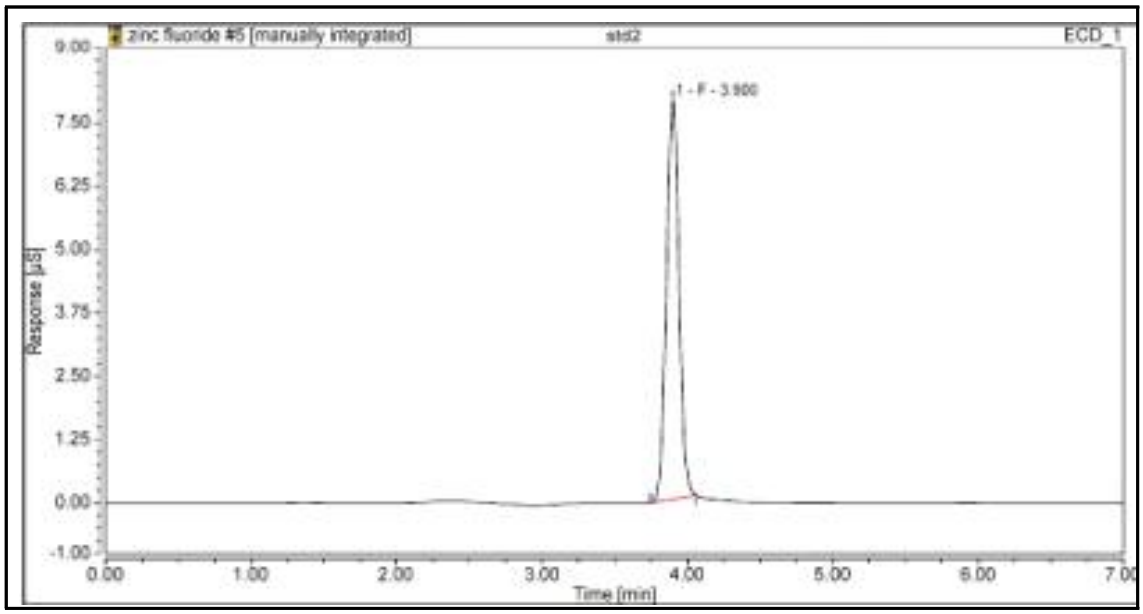


그림 1. 플루오린화 아연 크로마토그램(예시)

표 3. 플루오린화 아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9960
방법검출한계(%)	0.00061	0.00368
정량한계(%)	0.0019	0.0117
정확도(%)	102.2	98.1
정밀도(% RSD)	0.7	2.2

Zinc fluoride(플루오린화 아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc fluoride(CAS No : 7783-49-5)
- 수용해도 : -
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00337 % / 0.00684 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Zinc fluoride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Zinc fluoride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Zinc fluoride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Zinc fluoride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된

사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가 가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.58)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 플루오린화 아연의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 플루오린화 아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	1.0000
방법검출한계(%)	0.00054	0.00215
정량한계(%)	0.00171	0.00684
정확도(%)	108.5	97.6
정밀도(% RSD)	2.3	0.7

Zinc iodide(요오드화 아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc iodide(CAS No : 10139-47-6)
- 수용해도 : 4500 g/L
- 유해화학물질 지정 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00098 % / 0.02095 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Zinc iodide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥

상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Zinc iodide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Zinc iodide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Zinc iodide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가 가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(4.88)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 요오드화 아연의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 요오드화 아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	1.0000
방법검출한계(%)	0.00031	0.00658
정량한계(%)	0.00098	0.02095
정확도(%)	94.1	97.6
정밀도(% RSD)	2.1	0.7

Nitric acid, zinc salt, hexahydrate (질산 아연 헥사수화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Nitric acid, zinc salt, hexahydrate(CAS No : 10196-18-6)
- 수용해도 : 1800 g/L(20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00093 % / 0.0029 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 질산염을 함유한 대상물질(Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취

하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \quad \bar{x}\text{=평균})$$

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.40)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0029 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 질산 아연 헥사수화물의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

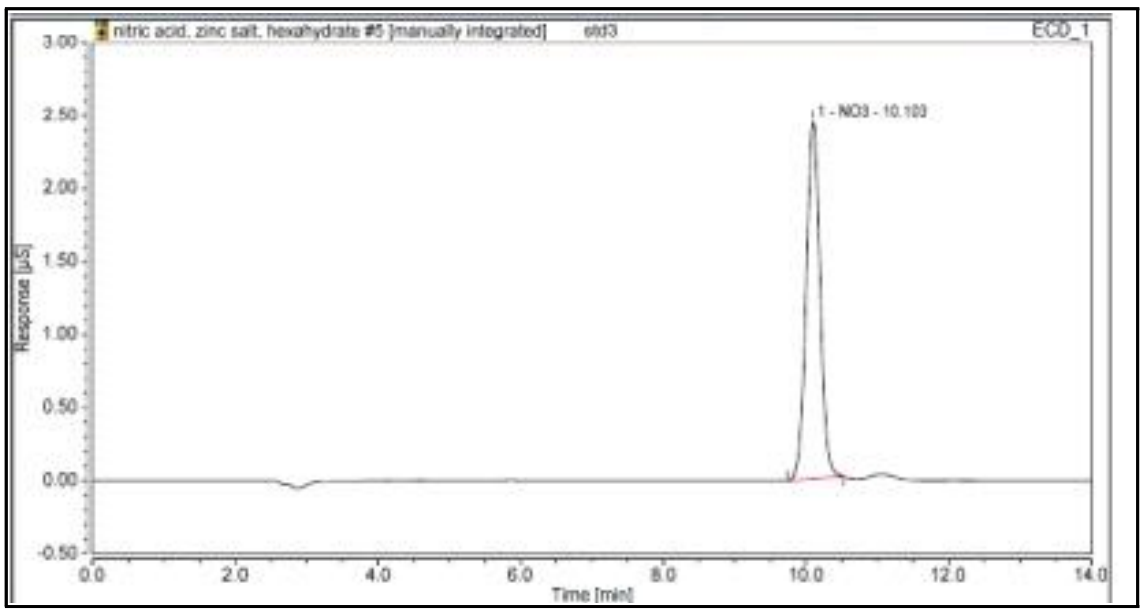


그림 1. 질산 아연 헥사수화물 크로마토그램(예시)

표 3. 질산 아연 헥사수화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9993	0.9986
방법검출한계(%)	0.00093	0.00189
정량한계(%)	0.0029	0.006
정확도(%)	95.6	99.4
정밀도(% RSD)	1.0	1.1

Nitric acid, zinc salt, hexahydrate(질산 아연 헥사수화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Nitric acid, zinc salt, hexahydrate(CAS No : 10196-18-6)
- 수용해도 : 1800 g/L at 20 ℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00186 % / 0.01966 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Nitric acid, zinc salt, hexahydrate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가 가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(4.55)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 질산 아연 헥사수화물의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 질산 아연 헥사수화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	1.0000
방법검출한계(%)	0.00059	0.00617
정량한계(%)	0.00186	0.01966
정확도(%)	101.6	97.6
정밀도(% RSD)	1.1	0.7

Zinc chloride(염화아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc chloride(CAS No : 7646-85-7)
- 수용해도 : 432 g/100 mL(25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00055 % / 0.0017 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 염화물을 함유한 대상물질(Zinc chloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Zinc chloride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.92)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0017 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 염화아연의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

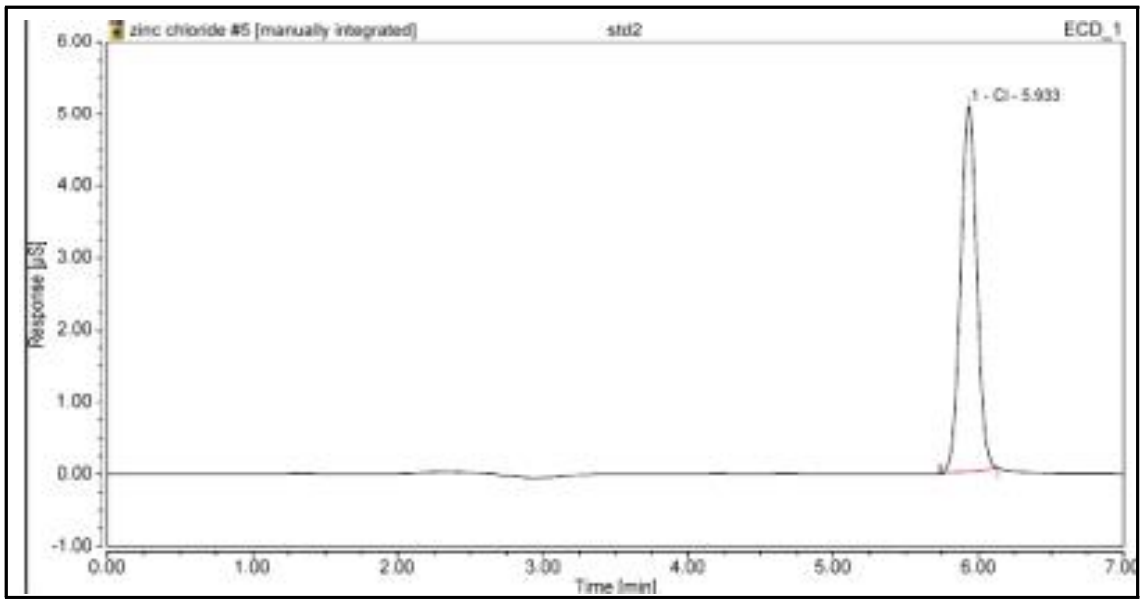


그림 1. 염화아연 크로마토그램(예시)

표 3. 염화아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9985
방법검출한계(%)	0.00055	0.00338
정량한계(%)	0.0017	0.01078
정확도(%)	99.1	105.4
정밀도(% RSD)	0.2	2.5

Zinc chloride(염화아연)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zinc chloride(CAS No : 7646-85-7)
- 수용해도 : 432 g/100 mL at 25 ℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00081 % / 0.00898 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아연을 함유한 대상물질(Zinc chloride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Zinc chloride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Zinc chloride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(아연)을 분석함으로서 산출된 금속이온(아연)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Zinc chloride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가 가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(아연) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Zn	206.201	213.861

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(아연)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.08)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 염화아연의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 염화아연의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	1.0000
방법검출한계(%)	0.00025	0.00282
정량한계(%)	0.00081	0.00898
정확도(%)	97.4	97.6
정밀도(% RSD)	0.5	0.7

97-1-92

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-92 (1)	탄산은 (Silver carbonate)	534-16-7	ICP-OES	395
	은 과클로르산 (silver perchlorate)	7783-93-9	IC/ICP-OES	403
	요오드화 은 (Silver iodide)	7783-96-2	ICP-OES	420
	인산은 (Trisilver orthophosphate)	7784-09-0	IC/ICP-OES	428
	은 헥사플루오로인산염 (Silver(I) hexafluorophosphate)	26042-63-7	ICP-OES	445
97-1-92 (2)	질산은 (Silver nitrate)	7761-88-8	IC/ICP-OES	453
	황산은(silver sulfate)	10294-26-5	IC/ICP-OES	470

Silver carbonate(탄산은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver carbonate(CAS No : 534-16-7)
- 수용해도 : 물에 불용성
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00438 % / 0.01068 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Silver carbonate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Silver carbonate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Silver carbonate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Silver carbonate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 해당물질의 함량을 계산한다.

해당물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.28)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 탄산은의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 탄산은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9993	0.9999
방법검출한계(%)	0.00138	0.00335
정량한계(%)	0.00438	0.01068
정확도(%)	102.0	98.0
정밀도(% RSD)	3.1	0.9

silver perchlorate(은 과클로르산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver perchlorate (CAS No : 7783-93-9)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00132 % / 0.0042 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 과염소산염을 함유한 대상물질(Silver perchlorate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Silver perchlorate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는

150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ～ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브

레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.06)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0042 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 은 과클로르산의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

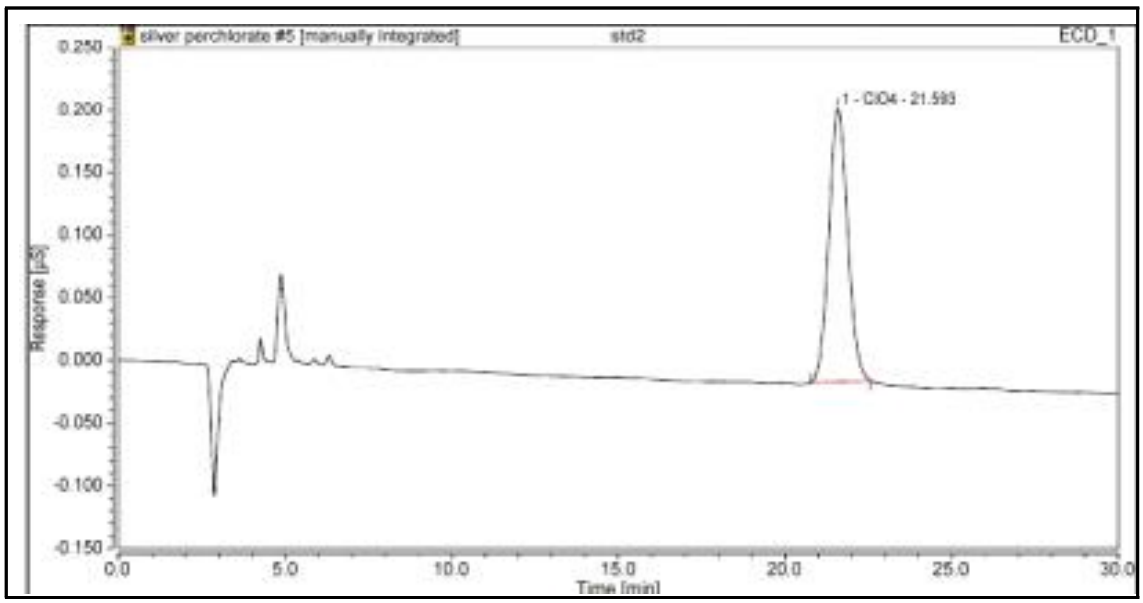


그림 1. 은 과클로르산 크로마토그램(예시)

표 3. 은 과클로르산의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9994	0.9942
방법검출한계(%)	0.00132	0.00706
정량한계(%)	0.0042	0.02248
정확도(%)	98.1	98.5
정밀도(% RSD)	0.6	1.0

Silver perchlorate(은 과클로르산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver perchlorate(CAS No : 7783-93-9)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00556 % / 0.00781 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Silver perchlorate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Silver perchlorate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Silver perchlorate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Silver perchlorate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.92)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

=

10. 부록

표 1. 은 과클로르산의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 은 과클로르산의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9999
방법검출한계(%)	0.00175	0.00245
정량한계(%)	0.00556	0.00781
정확도(%)	97.2	98.0
정밀도(% RSD)	1.5	0.9

Silver iodide(요오드화 은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver iodide(CAS No : 7783-96-2)
- 수용해도 : 0.03 mg/L
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00087 % / 0.00904 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Silver iodide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥 상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Silver iodide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Silver iodide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Silver iodide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.에 따른다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.18)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 요오드화 은의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 요오드화 은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9999
방법검출한계(%)	0.00028	0.00284
정량한계(%)	0.00087	0.00904
정확도(%)	96.7	98.0
정밀도(% RSD)	0.4	0.9

Trisilver orthophosphate(인산은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Trisilver orthophosphate(CAS No : 7784-09-0)
- 수용해도 : -
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00193 % / 0.0061 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인산염을 함유한 대상물질(Trisilver orthophosphate)의 시험방법에 대해 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Trisilver orthophosphate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 4.41)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0061 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 인산은의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

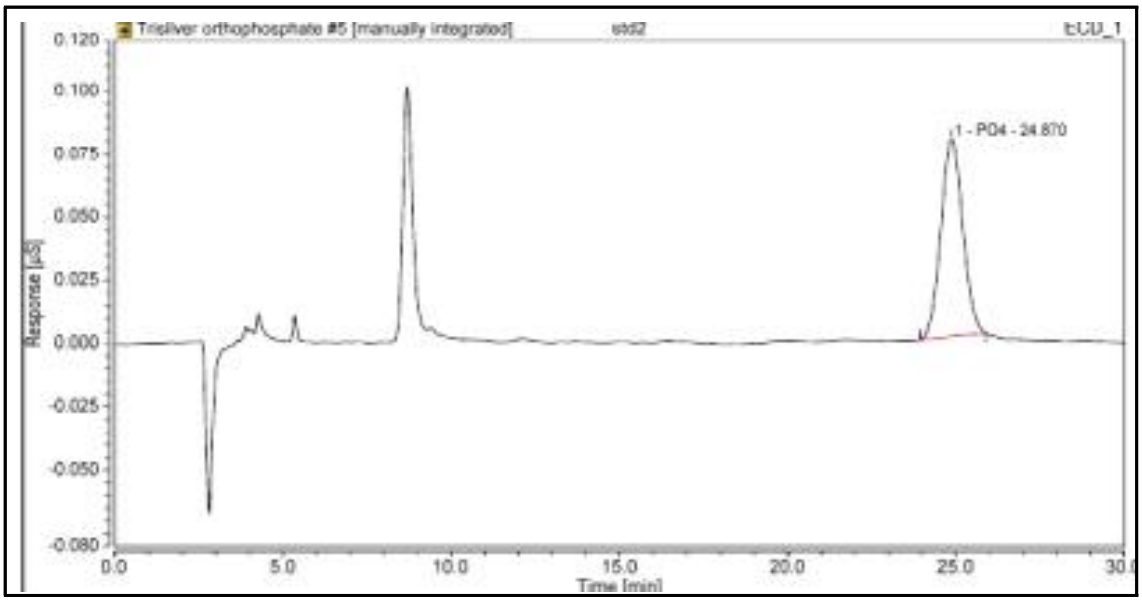


그림 1. 인산은 크로마토그램(예시)

표 3. 인산은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9984
방법검출한계(%)	0.00193	0.01054
정량한계(%)	0.0061	0.03356
정확도(%)	96.6	98.5
정밀도(% RSD)	1.4	1.7

Trisilver orthophosphate(인산은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Trisilver orthophosphate(CAS No : 7784-09-0)
- 수용해도 : 물에 용해되지 않음
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00053 % / 0.01602 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Trisilver orthophosphate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Trisilver orthophosphate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Trisilver orthophosphate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Trisilver orthophosphate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된

사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.29)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 인산은의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 인산은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9999
방법검출한계(%)	0.00017	0.00503
정량한계(%)	0.00053	0.01602
정확도(%)	101.6	98.0
정밀도(% RSD)	1.4	0.9

Silver(I) hexafluorophosphate(은 헥사플루오로인산염)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver(I) hexafluorophosphate(CAS No : 26042-63-7)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00182 % / 0.00945 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Silver(I) hexafluorophosphate)을 산분해한 후 고주파 유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를

정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Silver(I) hexafluorophosphate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Silver(I) hexafluorophosphate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Silver(I) hexafluorophosphate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다

.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속

의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.34)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 은 헥사플루오로인산염의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 은 헥사플루오로인산염의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9999
방법검출한계(%)	0.00057	0.00297
정량한계(%)	0.00182	0.00945
정확도(%)	99.9	98.0
정밀도(% RSD)	1.7	0.9

Silver nitrate(질산은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver nitrate(CAS No : 7761-88-8)
- 수용해도 : 219 g/100 mL(20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성). 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00054 % / 0.0017 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 질산염을 함유한 대상물질(Silver nitrate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Silver nitrate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터

각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.74)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0017 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 질산은의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

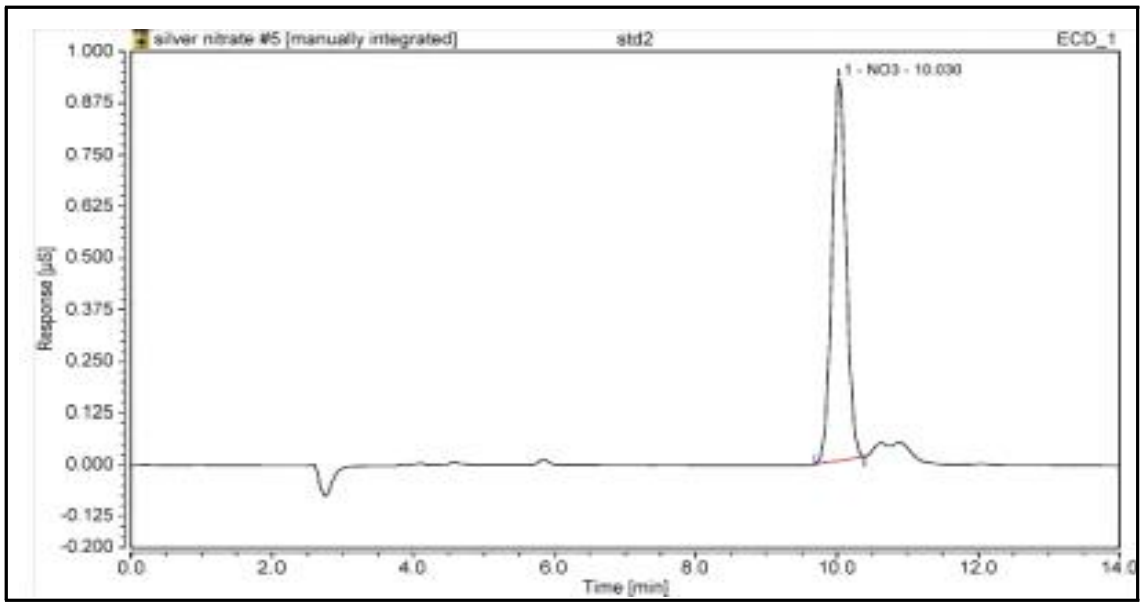


그림 1. 질산은 크로마토그램(예시)

표 3. 질산은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	0.9984
방법검출한계(%)	0.00054	0.00489
정량한계(%)	0.0017	0.01558
정확도(%)	95.3	97.2
정밀도(% RSD)	0.4	2.1

Silver nitrate(질산은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver nitrate(CAS No : 7761-88-8)
- 수용해도 : 219 g / 100 mL at 20 ㅇC
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 1%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00201 % / 0.00657 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Silver nitrate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Silver nitrate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Silver nitrate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Silver nitrate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.57)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 질산은의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 질산은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9999
방법검출한계(%)	0.00063	0.00206
정량한계(%)	0.00201	0.00657
정확도(%)	93.7	98.0
정밀도(% RSD)	2.6	0.9

Disilver(1+) sulfate(황산은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Disilver(1+) sulfate(CAS No : 10294-26-5)
- 수용해도 : 7.4 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00082 % / 0.0026 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 황산염을 함유한 대상물질(Disilver(1+) sulfate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Disilver(1+) sulfate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 3.25)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0026 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 황산은의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

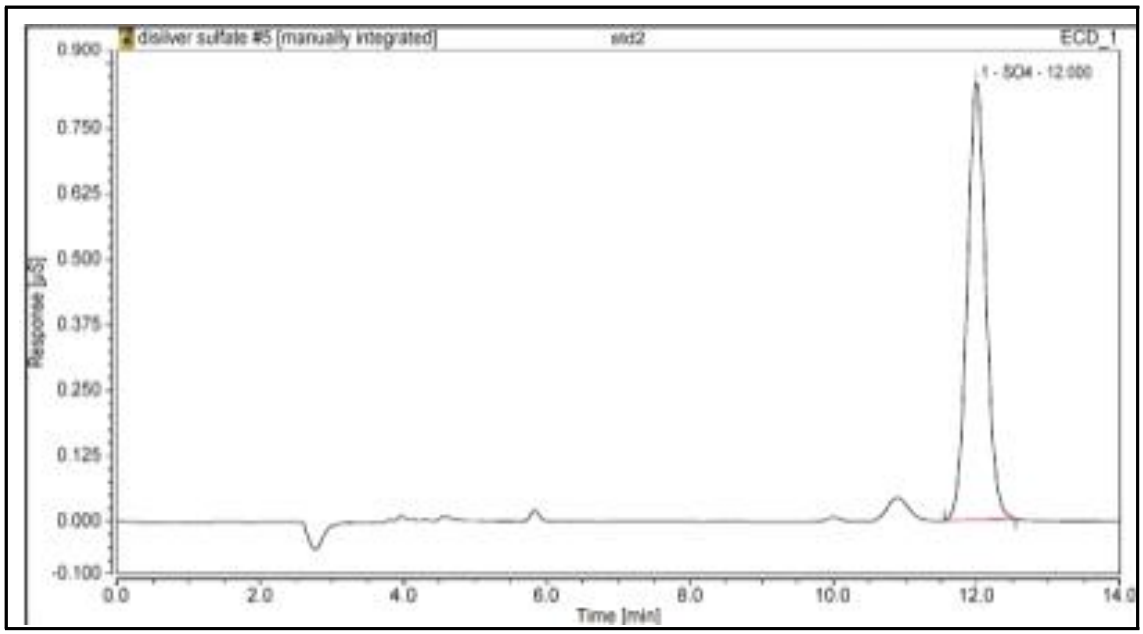


그림 1. 황산은 크로마토그램(예시)

표 3. 황산은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	0.9986
방법검출한계(%)	0.00082	0.00328
정량한계(%)	0.0026	0.01046
정확도(%)	96.4	99.4
정밀도(% RSD)	0.6	1.1

Disilver(1+) sulfate(황산은)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Disilver(1+) sulfate(CAS No : 10294-26-5)
- 수용해도 : 7.4 g/L at 20 ℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 1%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00044 % / 0.01191 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Disilver(1+) sulfate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Disilver(1+) sulfate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Disilver(1+) sulfate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Disilver(1+) sulfate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된

사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.
고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가 가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.45)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 황산은의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 황산은의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9999
방법검출한계(%)	0.00014	0.00374
정량한계(%)	0.00044	0.01191
정확도(%)	99.1	98.0
정밀도(% RSD)	1.4	0.9

97-1-93

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-93	황산제일주석(Tin sulfate)	7488-55-3	IC/ICP-OES	488
	염화제이주석(Tin tetrachloride)	7646-78-8	ICP-OES	505
	염화제일주석(Tin dichloride)	7772-99-8	IC/ICP-OES	513
	주석(II)플루오르화물(Tin difluoride)	7783-47-3	ICP-OES	530

황산제일주석(Tin sulfate); Tin sulfate(주석 황산염)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Tin sulfate(CAS No : 7488-55-3)
- 수용해도 : 330 g/L(20 %)
- 유독물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0005 % / 0.0016 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 황산염을 함유한 대상물질(Tin sulfate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Tin sulfate)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M $C_6H_{12}O_7$ ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{x} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \quad \overline{x}\text{=평균})$$

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.24)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0016 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 주석 황산염의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

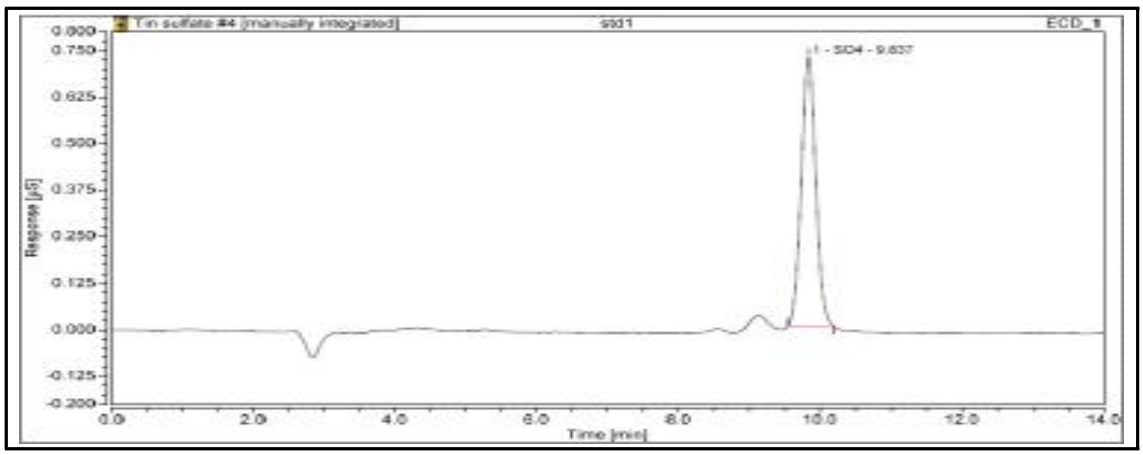


그림 1. 주석 황산염 크로마토그램(예시)

표 3. 주석 황산염의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9995	0.9993
정확도(%)	93.7	94.5
정밀도(% RSD)	0.7	2.5

황산제일주석(Tin sulfate); Tin sulfate(주석 황산염)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Tin sulfate(CAS No : 7488-55-3)
- 수용해도 : 330 g/L(25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법 및 정량한계 : 0.0002 % / 0.0008 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 주식을 함유한 대상물질(Tin sulfate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Tin sulfate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Tin sulfate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(주석)을 분석함으로서 산출된 금속이온(주석)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Tin sulfate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(주석)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
주석(Sn)	189.928	235.485

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(주석)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.81)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0008 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 주석 황산염의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	
정확도(%)	100.1	
정밀도(% RSD)	2.3	

염화제이주석(Tin tetrachloride); Tin tetrachloride(주석염화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Tin tetrachloride(CAS No : 7646-78-8)
- 수용해도 : -
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법 및 정량한계 : 0.0010 % / 0.0031 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 주석을 함유한 대상물질(Tin tetrachloride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Tin tetrachloride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Tin tetrachloride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(주석)을 분석함으로서 산출된 금속이온(주석)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Tin tetrachloride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) = $\frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%) = $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(주석)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리

할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
주석(Sn)	189.928	235.485

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(주석)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.19)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0031 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 주석염화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과*	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9999
정확도(%)	98.3	93.6
정밀도(% RSD)	0.4	2.5

***화학적 성질에 따라 용해가 적절히 이루어지지 않아서 이온표준물로 정도관리 진행**

염화제일주석(Tin dichloride); Tin dichloride(주석(II) 염화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Tin dichloride(CAS No : 7772-99-8)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0007 % / 0.0024 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 염화물을 함유한 대상물질(Tin dichloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Tin dichloride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150

kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M $C_6H_{12}O_7$ ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, $Na_2B_4O_7$, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대

표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 5.35)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0024 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 주석(Ⅱ) 염화물의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

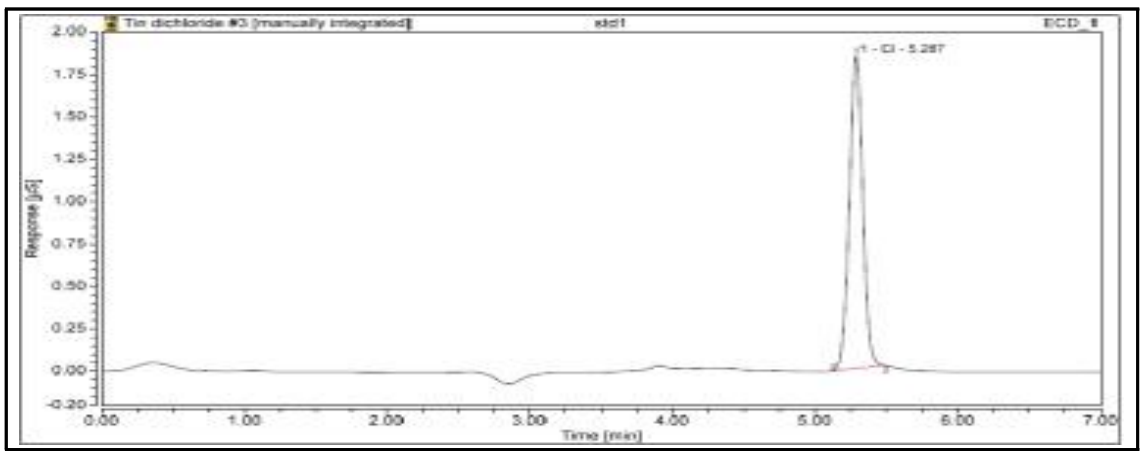


그림 1. 주석(Ⅱ) 염화물 크로마토그램(예시)

표 3. 주석(Ⅱ) 염화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	1.0000
정확도(%)	97.0	100.5
정밀도(% RSD)	0.4	1.8

염화제일주석(Tin dichloride); Tin dichloride(주석(Ⅱ)염화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Tin dichloride(CAS No : 7772-99-8)
- 수용해도 : 900 g/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법 및 정량한계 : 0.0004 % / 0.0011 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 주석을 함유한 대상물질(Tin dichloride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Tin dichloride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Tin dichloride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(주석)을 분석함으로서 산출된 금속이온(주석)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Tin dichloride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로

시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(R

F)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \quad \bar{x} \text{=평균})$$

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(주석)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
주석(Sn)	189.928	235.485

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(주석)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.60)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0011 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 주석(Ⅱ)염화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	
정확도(%)	101.2	
정밀도(% RSD)	1.6	

Tin difluoride(주석(Ⅱ)플루오르화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Tin difluoride(CAS No : 7783-47-3)
- 수용해도 : 물에 용해되지 않음
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(급성)
- 방법 및 정량한계 : 0.0006 % / 0.0019 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 주석을 함유한 대상물질(Tin difluoride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량 분석하는 방법으로 대상물질(Tin difluoride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Tin difluoride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(주석)을 분석함으로서 산출된 금속이온(주석)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Tin difluoride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7 항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) = $\frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%) = $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(주석)의 유독물질 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리

할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
주석(Sn)	189.928	235.485

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(주석)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.32)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0019 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 주석(II)플루오르화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	1.0000
정확도(%)	98.27	93.6
정밀도(% RSD)	0.41	0.6

***표준물 미확보로 이온표준물로 정도관리 진행하였음.**

Benzene(벤젠)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Benzene(CAS No : 71-43-2)
- 수용해도 : 1.8 g/L (25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.1%(만성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0012 % / 0.0041 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 벤젠(Benzene)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 벤젠(Benzene)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

벤젠 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 벤젠(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

벤젠 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 벤젠의 농도를 가로축(x 축)에, 벤젠의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Benzene)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Benzene)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

ƒ : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0041 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 벤젠의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

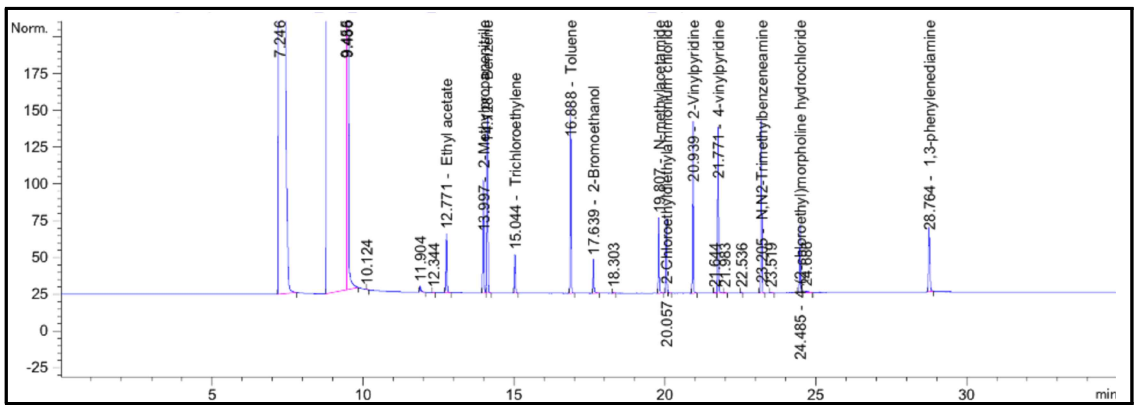


그림 1. 벤젠의 크로마토그램(예시)

표 3. 벤젠의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9991	0.9975
방법검출한계(%)	0.0012	0.0030
정량한계(%)	0.0041	0.0096
정확도(%)	101.1	95.1
정밀도(% RSD)	2.8	2.1

Benfluralin(벤플루랄린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Benfluralin(CAS No : 1861-40-1)
- 수용해도 : 0.1 mg/L(25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.07 % / 3.40 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 벤플루랄린(Benfluralin)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 벤플루랄린(Benfluralin)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ～ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

벤플루랄린 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 벤플루랄린(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는

적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

벤플루랄린 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 벤플루랄린의 농도를 가로축(x 축)에, 벤플루랄린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Benfluralin)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Benfluralin)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	3.40 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 벤플루랄린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

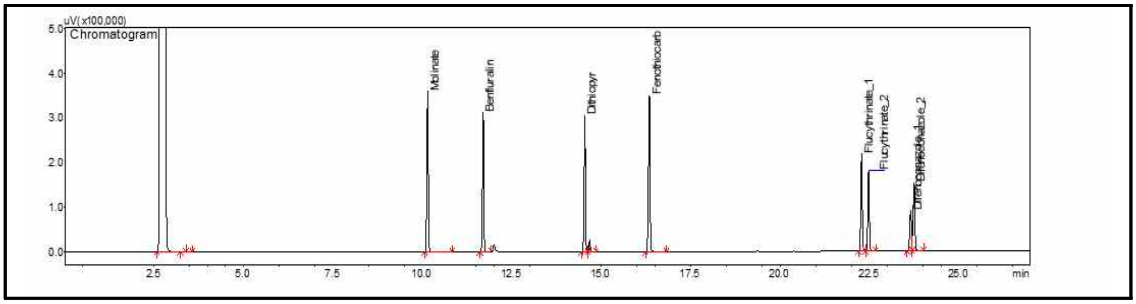


그림 1. 벤플루랄린의 크로마토그램(예시)

표 3. 벤플루랄린의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9996
방법검출한계(%)	1.07	0.43
정량한계(%)	3.40	1.38
정확도(%)	99.5	105.3
정밀도(% RSD)	2.9	2.0

Bis(2-ethylhexyl)amine(비스(2-에틸헥실)아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Bis(2-ethylhexyl)amine(CAS No : 106-20-7)
- 수용해도 : 4.5 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0130 % / 0.0430 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 비스(2-에틸헥실)아민(Bis(2-ethylhexyl)amine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 비스(2-에틸헥실)아민(Bis(2-ethylhexyl)amine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

비스(2-에틸헥실)아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 비스(2-에틸헥실)아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

비스(2-에틸헥실)아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 비스(2-에틸헥실)아민의 농도를 가로축(x 축)에, 비스(2-에틸헥실)아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Bis(2-ethylhexyl)amine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Bis(2-ethylhexyl)amine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0430 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 비스(2-에틸헥실)아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

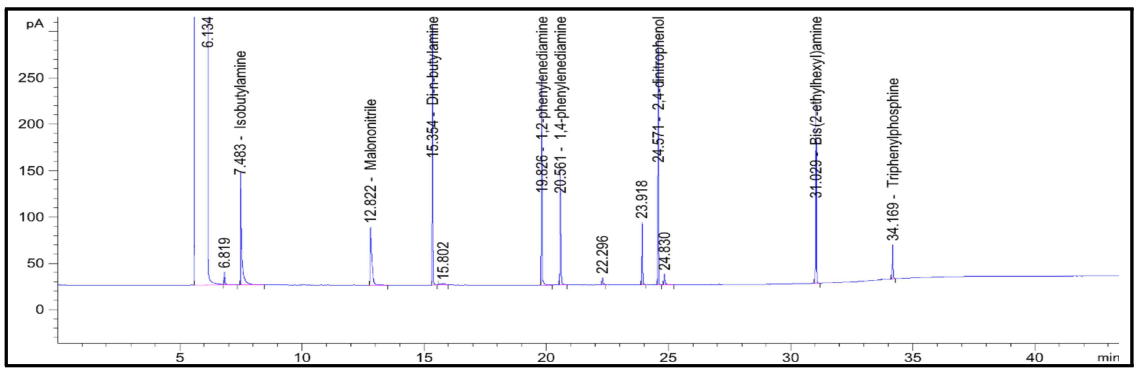


그림 1. 비스(2-에틸헥실)아민의 크로마토그램(예시)

표 3. 비스(2-에틸헥실)아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9998	0.9997
방법검출한계(%)	0.0130	0.00031
정량한계(%)	0.0430	0.00099
정확도(%)	101.9	100.2
정밀도(% RSD)	1.8	0.7

Osmium tetroxide(사산화오스뮴)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Osmium tetroxide(CAS No : 20816-12-0)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00505 % / 0.00462 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 오스뮴을 함유한 대상물질(Osmium tetroxide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Osmium tetroxide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Osmium tetroxide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(오스뮴)을 분석함으로서 산출된 금속이온(오스뮴)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Osmium tetroxide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(Os) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	선택파장(nm)
Os	228.226

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(Os)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.34)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 사산화오스뮴의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 사산화오스뮴의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9983	0.9997
방법검출한계(%)	0.00159	0.00145
정량한계(%)	0.00505	0.00462
정확도(%)	91.1	96.0
정밀도(% RSD)	3.2	5.4

Phosphorus trichloride(삼염화인)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus trichloride (CAS No : 7719-12-2)
- 수용해도 : -
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1 %(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00116 % / 0.0037 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 염화물을 함유한 대상물질(Phosphorus trichloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Phosphorus trichloride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.29)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0037 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 삼염화인의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

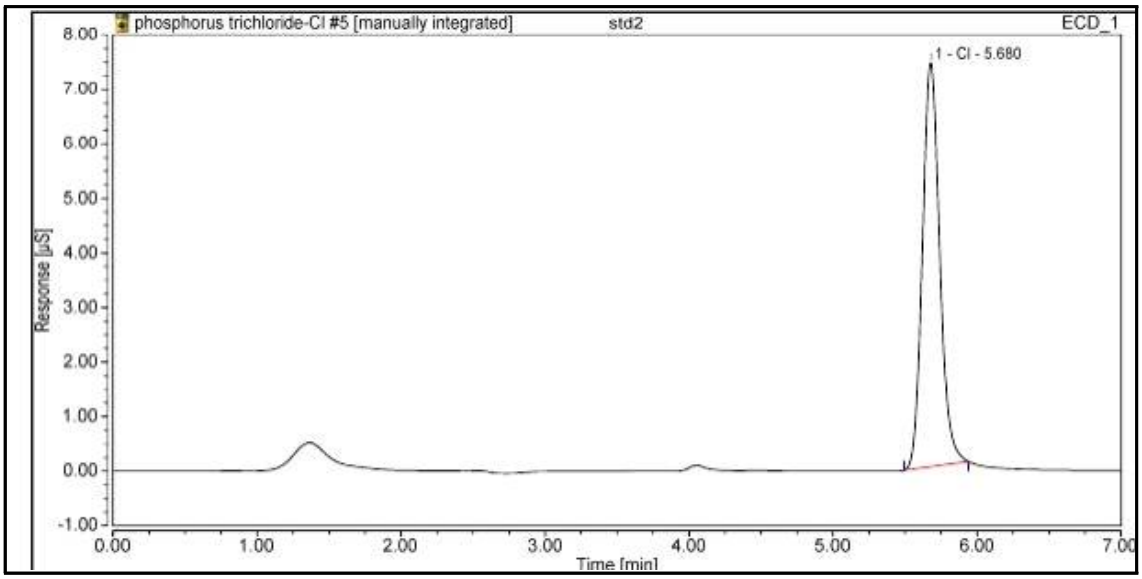


그림 1. 삼염화인 크로마토그램(예시)

표 3. 삼염화인의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9985
방법검출한계(%)	0.00116	0.00227
정량한계(%)	0.0037	0.00724
정확도(%)	99.0	98.1
정밀도(% RSD)	0.9	2.5

Phosphorus trichloride(삼염화인)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus trichloride(CAS No : 7719-12-2)
- 수용해도 : 물에 불용성, 유기 용매에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00174 % / 0.00922 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인을 함유한 대상물질(Phosphorus trichloride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원

자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Phosphorus trichloride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Phosphorus trichloride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(인)을 분석함으로서 산출된 금속이온(인)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Phosphorus trichloride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7.1항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(인) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금

속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
P	213.617	214.914

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(인)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(4.43)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 삼염화인의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 삼염화인의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9989	0.9998
방법검출한계(%)	0.00055	0.00289
정량한계(%)	0.00174	0.00922
정확도(%)	102.7	93.4
정밀도(% RSD)	1.1	2.1

Cyanamide(시안아미드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Cyanamide(CAS No : 420-04-2)
- 수용해도 : 850 g/L (25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.27 % / 0.87 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 시안아미드(Cyanamide)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 시료 중 시안아미드를 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 시안아미드(Cyanamide)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ～ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

시안아미드 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 시안아미드(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

시안아미드 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL

를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 시안아미드의 농도를 가로축(x 축)에, 시안아미드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Cyanamide)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Cyanamide)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.87 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 시안아미드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	180 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	1.0	20.0	320	5.0

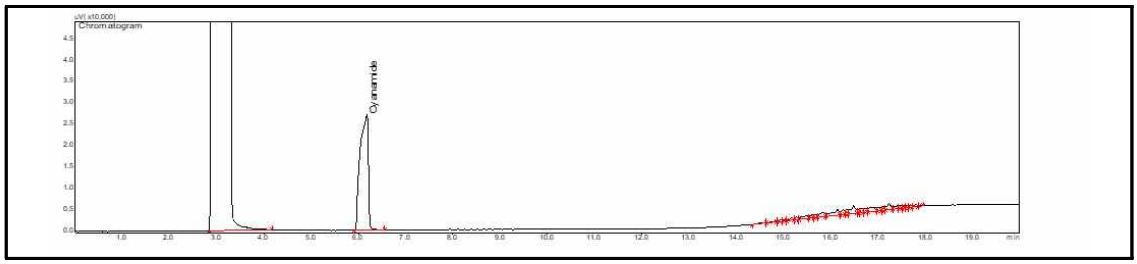


그림 1. 시안아미드의 크로마토그램(예시)

표 3. 시안아미드의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9998	0.9982
방법검출한계(%)	0.27	0.12
정량한계(%)	0.87	0.38
정확도(%)	96.5	98.9
정밀도(% RSD)	2.3	4.2

Cyclohexylamine(사이클로헥실아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Cyclohexylamine(CAS No : 108-91-8)
- 수용해도 : Miscible
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0011 % / 0.0036 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 사이클로헥실아민(Cyclohexylamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 사이클로헥실아민(Cyclohexylamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

사이클로헥실아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 사이클로헥실아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

사이클로헥실아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 사이클로헥실아민의 농도를 가로축(x 축)에, 사이클로헥실아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Cyclohexylamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Cyclohexylamine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Ultra-trace level analysis of morpholine, cyclohexylamine, and diethylaminoethanolin steam condensate by gas chromatography with multi-mode inlet

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0036 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 사이클로헥실아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	160 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	35.0	10.0	20.0	240	3.0

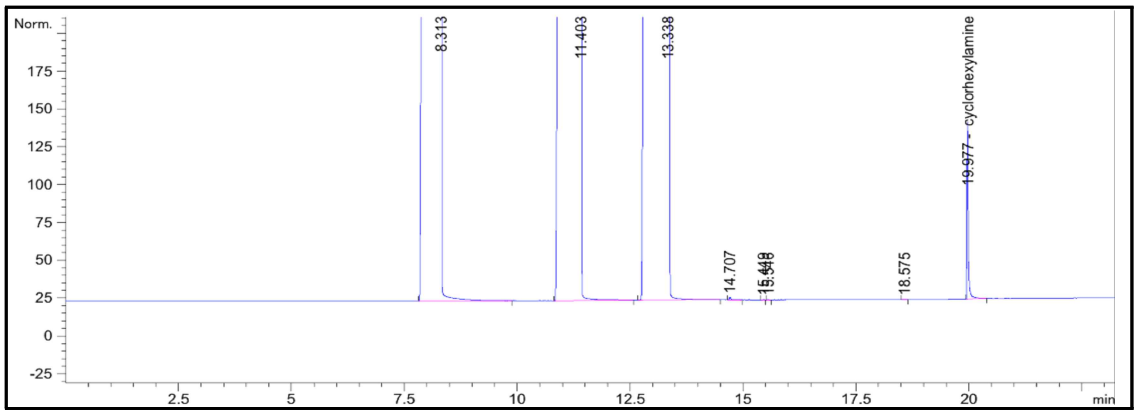


그림 1. 사이클로헥실아민의 크로마토그램(예시)

표 3. 사이클로헥실아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9999	0.9995
방법검출한계(%)	0.0011	0.0004
정량한계(%)	0.0036	0.0012
정확도(%)	104.1	100.4
정밀도(% RSD)	2.2	1.3

Cyprodinil(사이프로다이닐)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Cyprodinil(CAS No : 121552-61-2)
- 수용해도 : 16 mg/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00004 % / 0.00014 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 사이프로다이닐(Cyprodinil)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 사이프로다이닐(Cyprodinil)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

사이프로다이닐 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 사이프로다이닐(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \ \bar{x}\text{=평균})$$

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

사이프로다이닐 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 사이프로다이닐의 농도를 가로축(x 축)에, 사이프로다이닐의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Cyprodinil)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Cyprodinil)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.2 다성분시험법

9.2 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.17 아크리나트린(Acrinathrin), 할펜프록스(Halfenprox)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00014 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 사이프로다이닐의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : Water
B : Acetonitrile
<table>
<tr><th>시간</th><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr>
<tr><td>2</td><td>50</td><td>50</td></tr>
<tr><td>5</td><td>0</td><td>100</td></tr>
<tr><td>15</td><td>0</td><td>100</td></tr>
<tr><td>17</td><td>50</td><td>50</td></tr>
<tr><td>22</td><td>50</td><td>50</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>0.6 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>10 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>30 ℃</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>230 nm</td></tr>
</table>

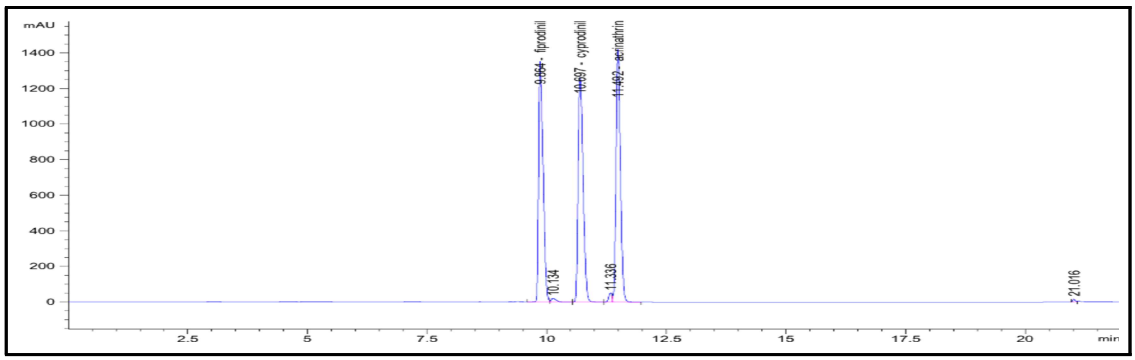


그림 1. 사이프로다이닐 크로마토그램(예시)

표 3. 사이프로다이닐 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9981
방법검출한계(%)	0.00004	0.00019
정량한계(%)	0.00014	0.00060
정확도(%)	98.8	96.8
정밀도(% RSD)	0.2	2.4

Cyhexatin(사이헥사틴)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Cyhexatin(CAS No : 13121-70-5)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00025 % / 0.00083 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 사이헥사틴(Cyhexatin)의 시험방법에 대하여 규정하, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 사이헥사틴(Cyhexatin)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

사이헥사틴 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 사이헥사틴(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를

분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴

또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

사이헥사틴 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 사이헥사틴의 농도를 가로축(x 축)에, 사이헥사틴의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Cyhexatin)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Cyhexatin)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.7 아조사이크로틴및 사이헥사틴

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00083 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 사이헥사틴의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : 0.001M HCl containing 0.005M NaCl B : Acetonitrile A(%) / B(%) = 7 / 93
유속	1 mL/min
주입량	10 μL
컬럼 온도	35 ℃
파장	214 nm

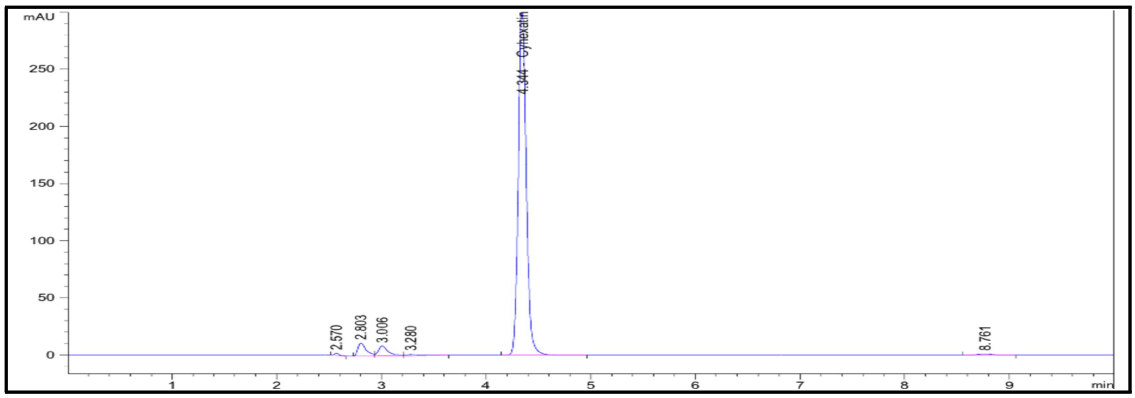


그림 1. 사이헥사틴 크로마토그램(예시)

표 3. 사이헥사틴 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9995
방법검출한계(%)	0.00025	0.00012
정량한계(%)	0.00083	0.00039
정확도(%)	101.1	102.0
정밀도(% RSD)	0.4	0.6

Aniline(아닐린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Aniline(CAS No : 62-53-3)
- 수용해도 : 34 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 10%(만성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0022 % / 0.0072 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아닐린(Aniline)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 아닐린(Aniline)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

아닐린 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 아닐린(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

아닐린 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체

크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 아닐린의 농도를 가로축(x 축)에, 아닐린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Aniline)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Aniline)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.2. 대기오염공정시험기준 ES 01520a 배출가스 중 아닐린열탈착 - 기체크로마토그래피

9.3. Sensory, difactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography analyses as appropriate tools to chracterize the effects of vine management on wine aroma

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0072 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아닐린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

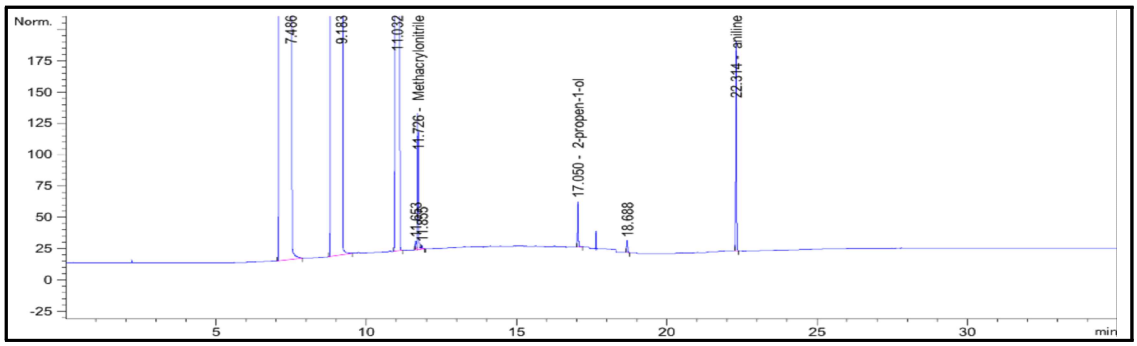


그림 1. 아닐린의 크로마토그램(예시)

표 3. 아닐린의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9988	0.9993
방법검출한계(%)	0.0022	0.0001
정량한계(%)	0.0072	0.0004
정확도(%)	82.8	102.7
정밀도(% RSD)	2.7	0.7

Sodium chlorite(아염소산나트륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sodium chlorite (CAS No : 7758-19-2)
- 수용해도 : 39 g/100 mL (17 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 2.5%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00097 % / 0.0031 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아염소산염을 함유한 대상물질(Sodium chlorite)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Sodium chlorite)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7. 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라 질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.34)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0031 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아염소산나트륨의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

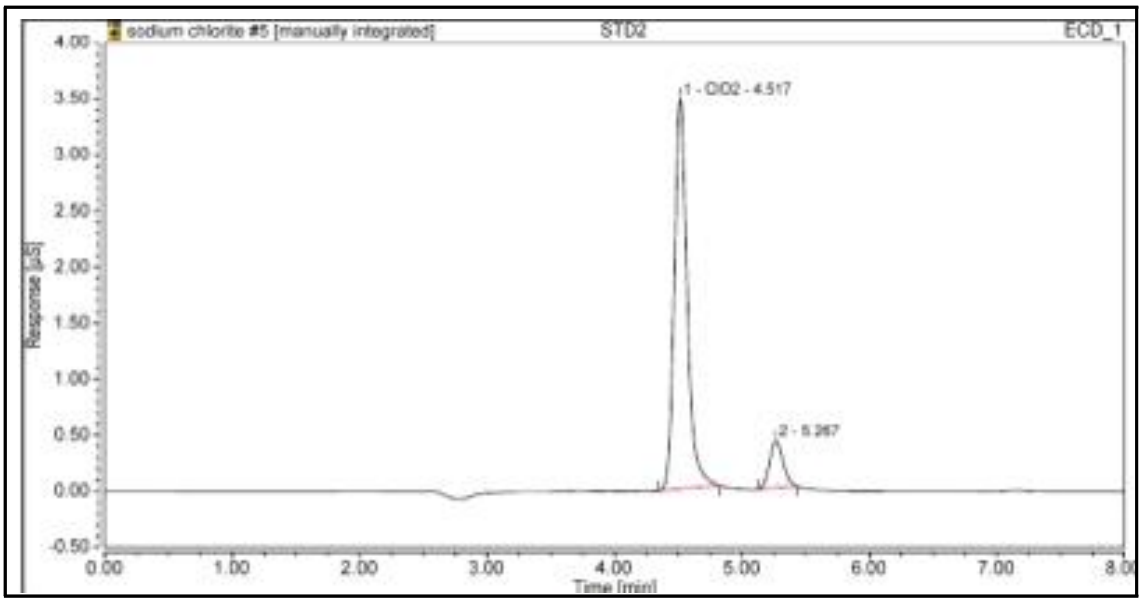


그림 1. 아염소산나트륨 크로마토그램(예시)

표 3. 아염소산나트륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9999
방법검출한계(%)	0.00097	0.00164
정량한계(%)	0.0031	0.00522
정확도(%)	98.6	98.5
정밀도(% RSD)	0.5	3.5

Sodium chlorite(아염소산나트륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sodium chlorite(CAS No : 7758-19-2)
- 수용해도 : 39g / 100mL at 17℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 2.5%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00468 % / 0.01729 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 나트륨을 함유한 대상물질(Sodium chlorite)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Sodium chlorite)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Sodium chlorite)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(나트륨)을 분석함으로서 산출된 금속이온(나트륨)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Sodium chlorite)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(나트륨) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Na	589.592	330.237

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(Na)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(3.93)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 아염소산나트륨의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 아염소산나트륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9993
방법검출한계(%)	0.00147	0.00543
정량한계(%)	0.00468	0.01729
정확도(%)	104.6	92.0
정밀도(% RSD)	0.7	1.2

97-1-167

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-167 (1)	아질산나트륨 (Sodium nitrite)	7632-00-0	IC/ICP-OES	632
	아질산칼륨 (Potassium nitrite)	7758-09-0	IC/ICP-OES	649
	아질산은(Silver nitrite)	7783-99-5	IC/ICP-OES	666
97-1-167 (2)	아질산칼슘 (Calcium nitrite)	13780-06-8	IC/ICP-OES	683

Sodium nitrite(아질산나트륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sodium nitrite(CAS No : 7632-00-0)
- 수용해도 : 820 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00062 % / 0.002 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아염소산염을 함유한 대상물질(Sodium nitrite)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Sodium nitrite)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7. 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.50)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아질산나트륨의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

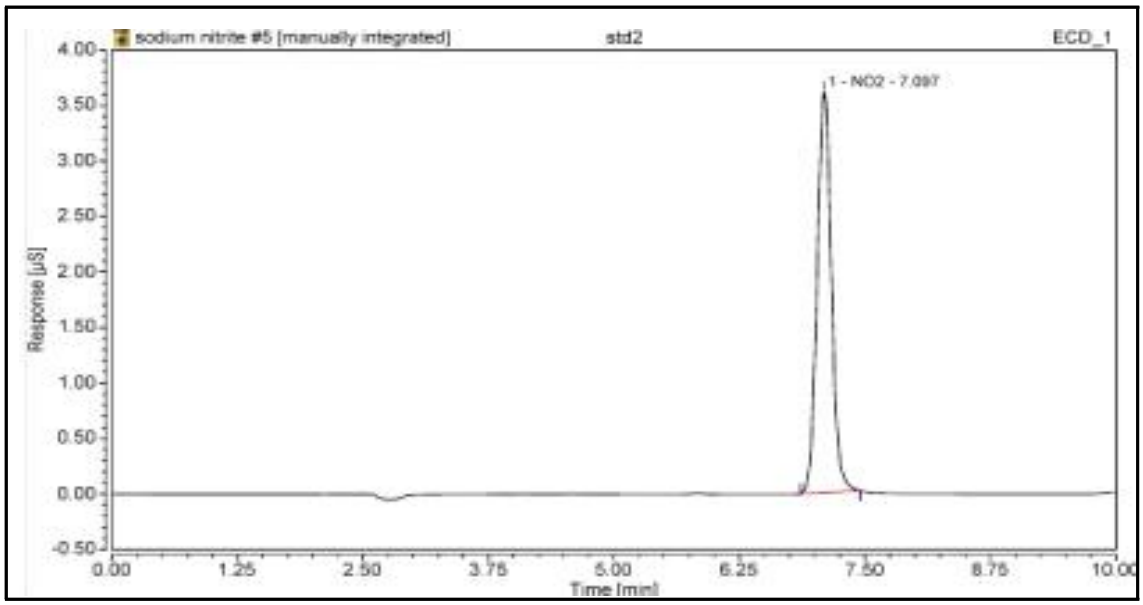


그림 1. 아질산나트륨 크로마토그램(예시)

표 3. 아질산나트륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9975
방법검출한계(%)	0.00062	0.01198
정량한계(%)	0.002	0.03816
정확도(%)	100.1	94.0
정밀도(% RSD)	0.4	2.6

Sodium nitrite(아질산나트륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Sodium nitrite(CAS No : 7632-00-0)
- 수용해도 : 820 g/L at 20 ℃
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00201 % / 0.0133 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 나트륨을 함유한 대상물질(Sodium nitrite)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Sodium nitrite)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Sodium nitrite)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(나트륨)을 분석함으로서 산출된 금속이온(나트륨)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Sodium nitrite)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된

사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(나트륨) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Na	589.592	330.237

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(나트륨)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(3.00)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 아질산나트륨의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 아질산나트륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9993
방법검출한계(%)	0.00063	0.00418
정량한계(%)	0.00201	0.0133
정확도(%)	102.7	92.0
정밀도(% RSD)	0.6	1.2

Potassium nitrite(아질산칼륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Potassium nitrite(CAS No : 7758-09-0)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00040 % / 0.0013 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아질산염을 함유한 대상물질(Potassium nitrite)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Potassium nitrite)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7. 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 아질산칼륨의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$

(식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 아질산칼륨 = 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 아질산칼륨 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.85)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0013 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아질산칼륨의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

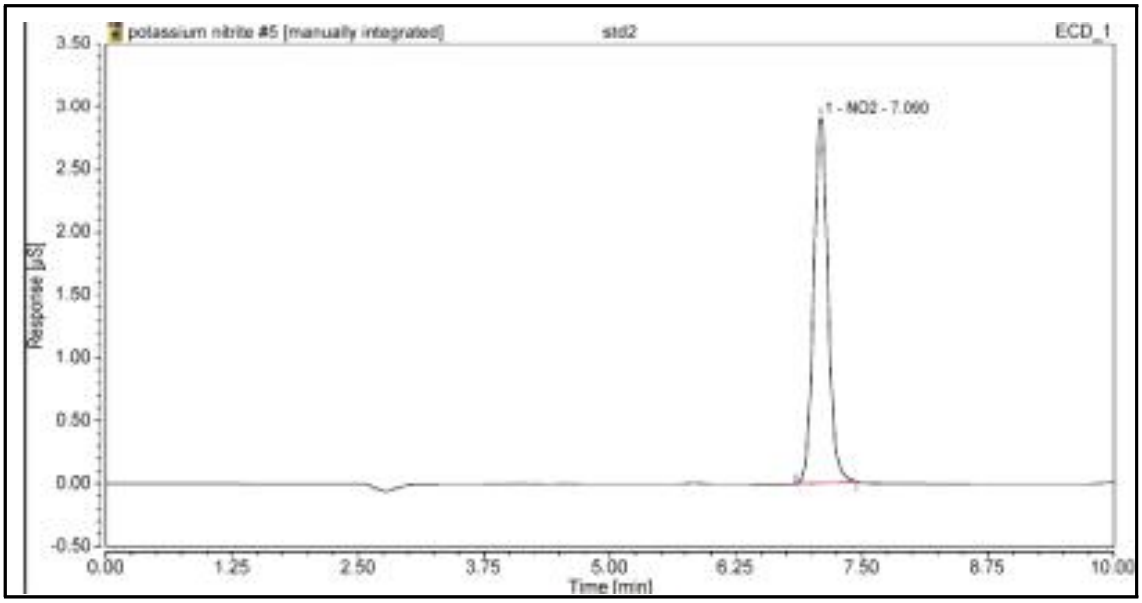


그림 1. 아질산칼륨 크로마토그램(예시)

표 3. 아질산칼륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9975
방법검출한계(%)	0.00040	0.01478
정량한계(%)	0.0013	0.04706
정확도(%)	100.1	102.3
정밀도(% RSD)	0.4	2.6

Potassium nitrite(아질산칼륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Potassium nitrite(CAS No : 7758-09-0)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00402 % / 0.01121 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 칼륨을 함유한 대상물질(Potassium nitrite)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Potassium nitrite)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Potassium nitrite)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(칼륨)을 분석함으로서 산출된 금속이온(칼륨)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Potassium nitrite)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(칼륨) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
K	766.49	404.721

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(칼륨)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 농도를 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.18)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 아질산칼륨의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 아질산칼륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	0.9999
방법검출한계(%)	0.00126	0.00352
정량한계(%)	0.00402	0.01121
정확도(%)	100.0	90.3
정밀도(% RSD)	1.4	0.9

Silver nitrite(은 아질산염)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver nitrite(CAS No : 7783-99-5)
- 수용해도 : 뜨거운 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00055 % / 0.0017 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아질산염을 함유한 대상물질(Silver nitrite)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Silver nitrite)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ～ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터

각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.85)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0017 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 은 아질산염의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

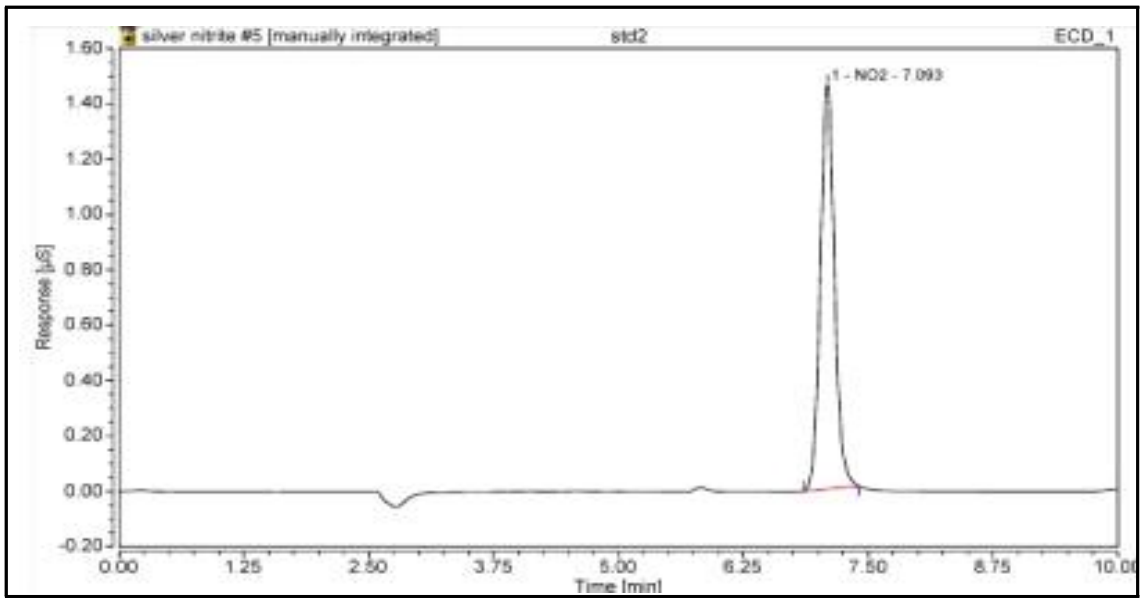


그림 1. 은 아질산염 크로마토그램(예시)

표 3. 은 아질산염의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9975
방법검출한계(%)	0.00055	0.02668
정량한계(%)	0.0017	0.08497
정확도(%)	98.2	102.3
정밀도(% RSD)	0.6	2.6

Silver nitrite(은 아질산염)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silver nitrite(CAS No : 7783-99-5)
- 수용해도 : 뜨거운 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00201 % / 0.0133 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 은을 함유한 대상물질(Silver nitrite)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Silver nitrite)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Silver nitrite)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(은)을 분석함으로서 산출된 금속이온(은)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Silver nitrite)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(은) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ag	328.065	338.288

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(은)을 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량를 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.43)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 은 아질산염의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 은 아질산염의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9993
방법검출한계(%)	0.00063	0.00418
정량한계(%)	0.00201	0.0133
정확도(%)	93.7	92.0
정밀도(% RSD)	2.6	1.2

Calcium nitrite(아질산칼슘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Calcium nitrite(CAS No : 13780-06-8)
- 수용해도 : 43.0 g/ 100 g (18.5 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00072 % / 0.0023 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아염소산염을 함유한 대상물질(Calcium nitrite)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Calcium nitrite)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는

150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브

레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.44)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0023 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아질산칼슘의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

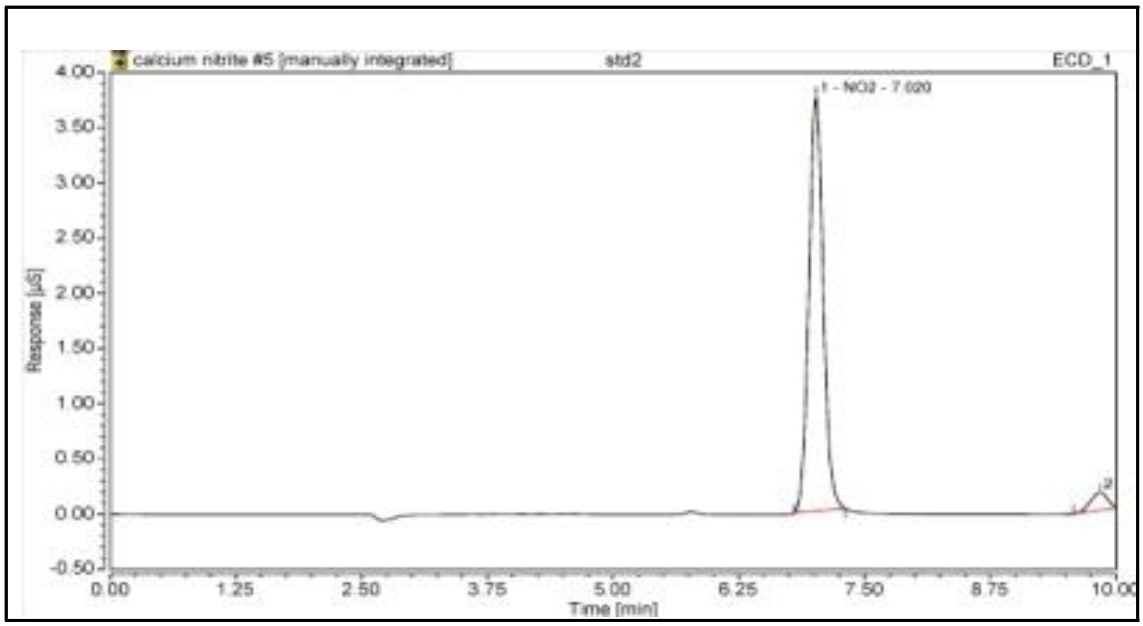


그림 1. 아질산칼슘 크로마토그램(예시)

표 3. 아질산칼슘의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	0.9975
방법검출한계(%)	0.00072	0.0115
정량한계(%)	0.0023	0.03663
정확도(%)	100.3	102.3
정밀도(% RSD)	0.6	2.6

Calcium nitrite(아질산칼슘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Calcium nitrite(CAS No : 13780-06-8)
- 수용해도 : 43.0 g / 100 mL at 18.5 ㅇC
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00143 % / 0.0143 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 칼슘을 함유한 대상물질(Calcium nitrite)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Calcium nitrite)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Calcium nitrite)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(칼슘)을 분석함으로서 산출된 금속이온(칼슘)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Calcium nitrite)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질 생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(칼슘) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Ca	317.933	315.891

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(칼슘)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(3.30)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 아질산칼슘의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 아질산칼슘의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9999
방법검출한계(%)	0.00106	0.00449
정량한계(%)	0.00337	0.0143
정확도(%)	98.7	95.3
정밀도(% RSD)	1.6	1.8

Acrinathrin(아크린아트린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Acrinathrin(CAS No : 101007-06-1)
- 수용해도 : 0.0022 mg/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00004 % / 0.00014 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아크린아트린(Acrinathrin)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 아크린아트린(Acrinathrin)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

아크린아트린 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 아크린아트린(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를

분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

아크린아트린 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 아크린아트린의 농도를 가로축(x 축)에, 아크린아트린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Acrinathrin)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Acrinathrin)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.2 다성분시험법

9.2 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.17 아크리나트린(Acrinathrin), 할펜프록스(Halfenprox)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00014 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아크린아트린의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : Water
B : Acetonitrile
<table>
<tr><th>시간</th><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr>
<tr><td>2</td><td>50</td><td>50</td></tr>
<tr><td>5</td><td>0</td><td>100</td></tr>
<tr><td>15</td><td>0</td><td>100</td></tr>
<tr><td>17</td><td>50</td><td>50</td></tr>
<tr><td>22</td><td>50</td><td>50</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>0.6 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>10 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>30 ℃</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>230 nm</td></tr>
</table>

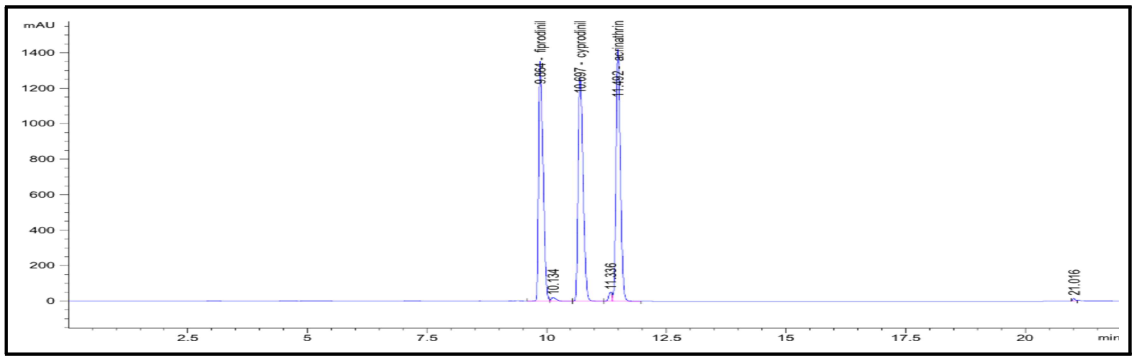


그림 1. 아크린아트린 크로마토그램(예시)

표 3. 아크린아트린 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9999
방법검출한계(%)	0.00004	0.00004
정량한계(%)	0.00014	0.00013
정확도(%)	98.0	97.4
정밀도(% RSD)	0.3	0.2

2-Propen-1-ol(알릴알코올)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Propen-1-ol(CAS No : 107-18-6)
- 수용해도 : Completely miscible
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0100 % / 0.0340 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 알릴알코올(2-Propen-1-ol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 알릴알코올(2-Propen-1-ol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

알릴알코올 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 알릴알코올(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

알릴알코올 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 알릴알코올의 농도를 가로축(x 축)에, 알릴알코올의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Propen-1-ol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Propen-1-ol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.2. 대기오염공정시험기준 ES 01520a 배출가스 중 아닐린열탈착 - 기체크로마토그래피

9.3. Sensory, difactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography analyses as appropriate tools to chracterize the effects of vine management on wine aroma

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0340 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 알릴알코올의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

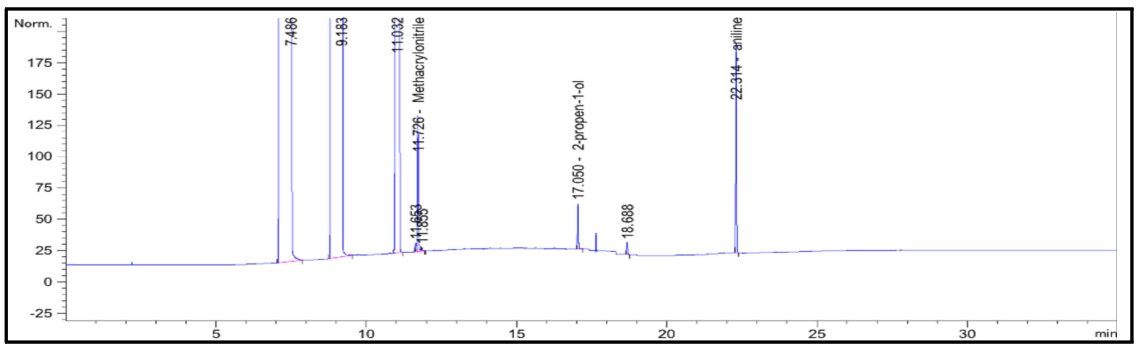


그림 1. 알릴알코올의 크로마토그램 (예시)

표 3. 알릴알코올의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9987	0.9996
방법검출한계(%)	0.0100	0.0003
정량한계(%)	0.0340	0.0008
정확도(%)	81.5	102.2
정밀도(% RSD)	1.5	1.0

97-1-183

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-183	N,N-다이에틸아닐린 (N,N-Diethylbenzenamine)	91-66-7	GC-FID	714
	N-에틸아닐린 (N-Ethylaniline)	103-69-5	GC-FID	721

	N,N-다이메틸아닐린 (N,N-Dimethylaniline)	121-69-7	GC-FID	728

N,N-Diethylbenzenamine(N,N-다이에틸아닐린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N,N-Diethylbenzenamine(CAS No : 91-66-7)
- 수용해도 : 14 g/L (12 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0005 % / 0.0017 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N,N-다이에틸아닐린(N,N-Diethylbenzenamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N,N-다이에틸아닐린(N,N-Diethylbenzenamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N,N-다이에틸아닐린 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N,N-다이에틸아닐린(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N,N-다이에틸아닐린 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N,N-다이에틸아닐린의 농도를 가로축(x 축)에, N,N-다이에틸아닐린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N,N-Diethylbenzenamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N,N-Diethylbenzenamine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0017 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N,N-다이에틸아닐린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

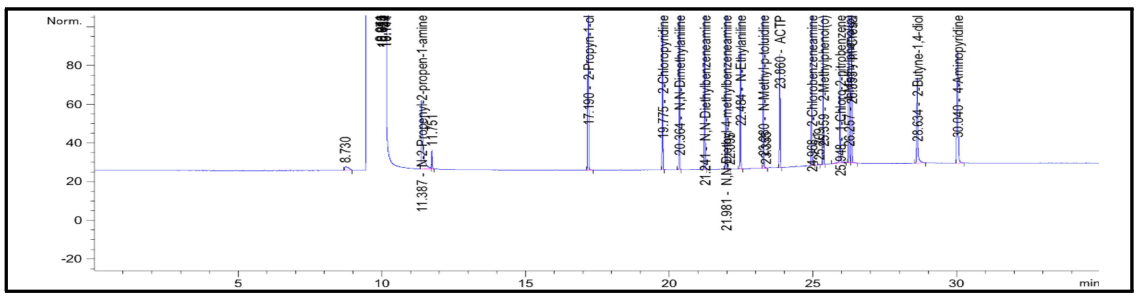


그림 1. N,N-다이에틸아닐린의 크로마토그램(예시)

표 3. N,N-다이에틸아닐린의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9999
방법검출한계(%)	0.0005	0.0002
정량한계(%)	0.0017	0.0007
정확도(%)	95.1	95.1
정밀도(% RSD)	1.0	1.4

N-Ethylaniline(N-에틸아닐린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N-Ethylaniline(CAS No : 103-69-5)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0004 % / 0.0014 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N-에틸아닐린(N-Ethylaniline)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N-에틸아닐린(N-Ethylaniline)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ～ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N-에틸아닐린 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N-에틸아닐린(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N-에틸아닐린 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL

를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N-에틸아닐린의 농도를 가로축(x 축)에, N-에틸아닐린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N-Ethylaniline)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N-Ethylaniline)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0014 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N-에틸아닐린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

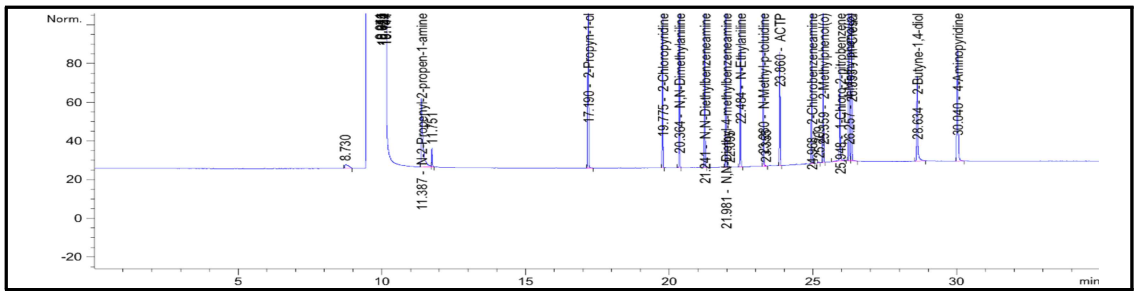


그림 1. N-에틸아닐린의 크로마토그램(예시)

표 3. N-에틸아닐린의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9998
방법검출한계(%)	0.0004	0.0003
정량한계(%)	0.0014	0.0010
정확도(%)	95.2	95.6
정밀도(% RSD)	1.0	1.1

N,N-Dimethylaniline(N,N-다이메틸아닐린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N,N-Dimethylaniline(CAS No : 121-69-7)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0006 % / 0.0020 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N,N-다이메틸아닐린(N,N-Dimethylaniline)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N,N-다이메틸아닐린(N,N-Dimethylaniline)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로

서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N,N-다이메틸아닐린 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N,N-다이메틸아닐린(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N,N-다이메틸아닐린 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N,N-다이메틸아닐린의 농도를 가로축(x 축)에, N,N-다이메틸아닐린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N,N-Dimethylaniline)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N,N-Dimethylaniline)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0020 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N,N-다이메틸아닐린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

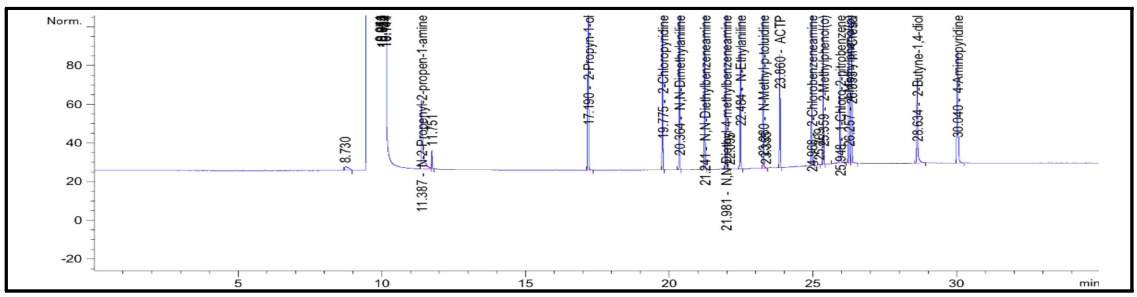


그림 1. N,N-다이메틸아닐린의 크로마토그램(예시)

표 3. N,N-다이메틸아닐린의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9999
방법검출한계(%)	0.0006	0.0001
정량한계(%)	0.0020	0.0005
정확도(%)	95.1	94.8
정밀도(% RSD)	1.0	1.1

Ammonium hydroxide(암모니아수)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Ammonium hydroxide (CAS No : 1336-21-6)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00130 % / 0.0041 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 암모늄염을 함유한 대상물질(Ammonium bifluoride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Ammonium bifluoride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7. 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \ \bar{x}\text{=평균})$$

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

다음의 식으로부터 제품 중 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

8.1 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0041 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 암모니아수의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : CS17 4 × 250 mm 가드컬럼 : GG17 4× 50 mm
Suppressor	CDRS 600, 4 mm
Supressor current	59 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

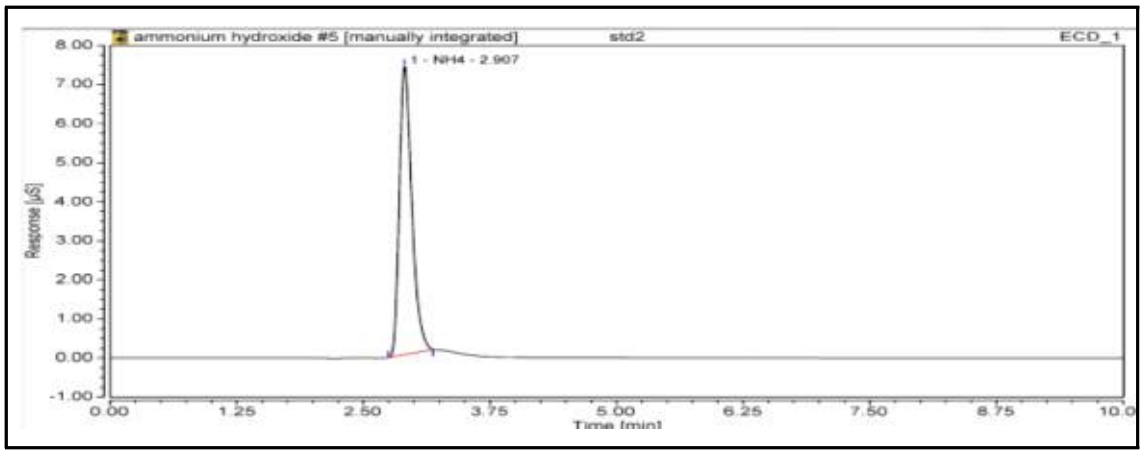


그림 1. 암모니아수 크로마토그램(예시)

표 3. 암모니아수의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9956	0.9977
방법검출한계(%)	0.00130	0.0086
정량한계(%)	0.0041	0.0274
정확도(%)	106.9	98.9
정밀도(% RSD)	0.6	2.2

Edifenphos(에디펜포스)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Edifenphos(CAS No : 17109-49-8)
- 수용해도 : 56 mg/L (20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.15 % / 0.48 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 에디펜포스(Edifenphos)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 에디펜포스(Edifenphos)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로

서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ～ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

에디펜포스 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 에디펜포스(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

에디펜포스 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 에디펜포스의 농도를 가로축(x 축)에, 에디펜포스의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Edifenphos)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Edifenphos)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.48 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 에디펜포스의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

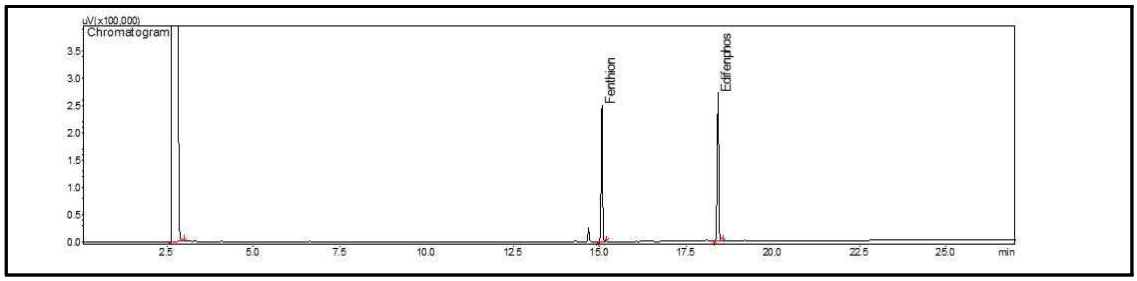


그림 1. 에디펜포스의 크로마토그램(예시)

표 3. 에디펜포스의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9985
방법검출한계(%)	0.15	0.06
정량한계(%)	0.48	0.18
정확도(%)	103.5	95.5
정밀도(% RSD)	2.5	1.6

ACTP (2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : ACTP(CAS No : 79456-26-1)
- 수용해도 : 622 mg/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0006 % / 0.0018 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘(ACTP)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘(ACTP)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ～ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘의 농도를 가로축(x 축)에, 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)피리딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(ACTP)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(ACTP)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0018 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

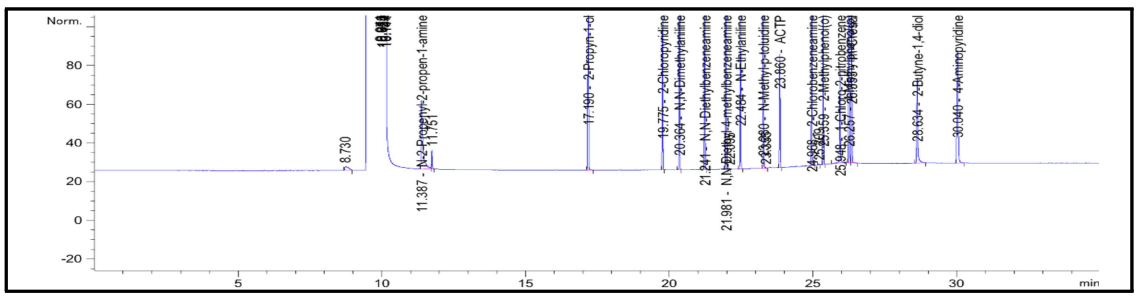


그림 1. 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)의 크로마토그램(예시)

표 3. 2-아미노-3-클로로-5-(트라이플루오로메틸)의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9989	0.9998
방법검출한계(%)	0.0006	0.0001
정량한계(%)	0.0018	0.0003
정확도(%)	94.9	103.2
정밀도(% RSD)	1.0	2.0

Ethoprophos(에토프로포스)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Ethoprophos(CAS No : 13194-48-4)
- 수용해도 : 0.7 mg/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.046 % / 0.15 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 유해화학물질 중 에토프로포스(Ethoprophos)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 에토프로포스(Ethoprophos)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

에토프로포스 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 에토프로포스(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

에토프로포스 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~

2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 에토프로포스의 농도를 가로축(x 축)에, 에토프로포스의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Ethoprophos)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Ethoprophos)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.15 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 에토프로포스의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

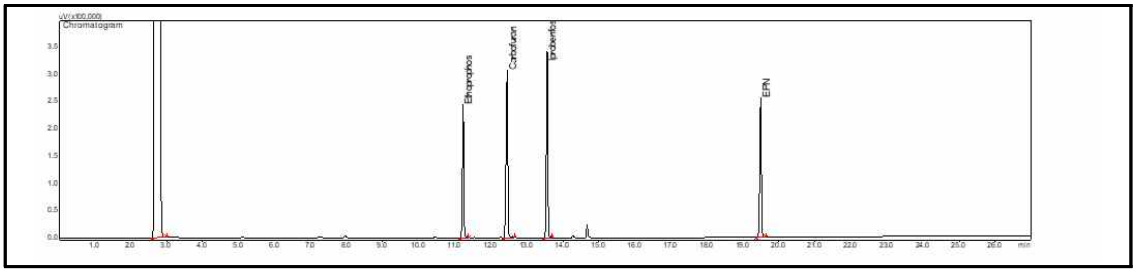


그림 1. 에토프로포스의 크로마토그램(예시)

표 3. 에토프로포스의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9988	0.9997
방법검출한계(%)	0.046	0.021
정량한계(%)	0.15	0.068
정확도(%)	97.1	99.5
정밀도(% RSD)	2.2	1.3

Ethyl chloride(염화에틸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Ethyl chloride(CAS No : 75-00-3)
- 수용해도 : 5.74 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3%(만성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0038 % / 0.0130 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 유해화학물질 중 염화에틸(Ethyl chloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 염화에틸(Ethyl chloride)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

염화에틸 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 염화에틸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

염화에틸 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 염화에틸의 농도를 가로축(x 축)에, 염화에틸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Ethyl chloride)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Ethyl chloride)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0130 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 염화에틸의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	80.0	5.0	10.0	240	10.0

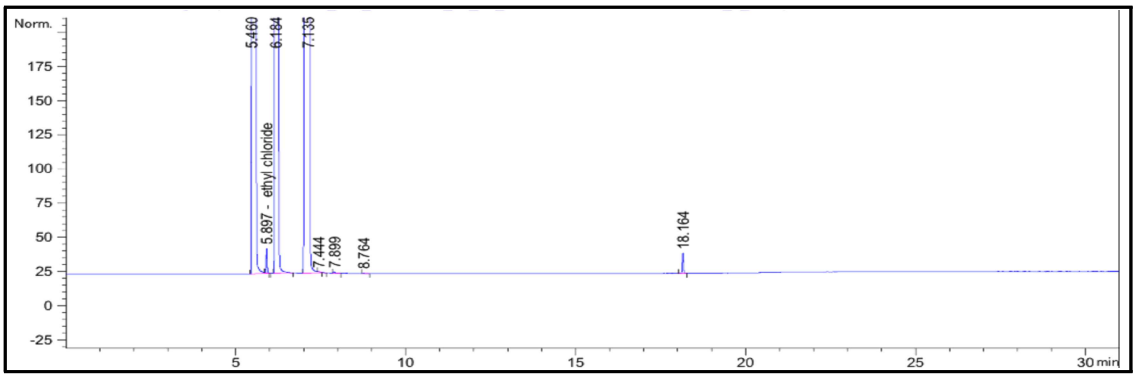


그림 1. 염화에틸의 크로마토그램(예시)

표 3. 염화에틸의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9990	0.9995
방법검출한계(%)	0.0038	0.00004
정량한계(%)	0.0130	0.0001
정확도(%)	81.9	98.6
정밀도(% RSD)	8.7	1.5

Omadine(오마딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Omadine(CAS No : 1121-31-9)
- 수용해도 : Very soluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0056 % / 0.0117 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 오마딘(Omadine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 오마딘(Omadine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드 어레이 검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

메탄올(Methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

오마딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 메탄올 15 mL를 넣고 오마딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 메탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

오마딘 표준용액(10,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (20 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 오마딘의 농도를 가로축(x 축)에, 오마딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Omadine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Omadine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 화장품 사용한도 성분분석법 가이드라인

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0117 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 오마딘의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : 0.3 % phosphoric acid in Water
B : Acetonitrile
<table>
<tr><th>시간</th><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr>
<tr><td>0</td><td>90</td><td>10</td></tr>
<tr><td>2</td><td>90</td><td>10</td></tr>
<tr><td>7</td><td>10</td><td>90</td></tr>
<tr><td>10</td><td>10</td><td>90</td></tr>
<tr><td>12</td><td>90</td><td>10</td></tr>
<tr><td>15</td><td>90</td><td>10</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>1 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>2 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>25℃</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>217 nm</td></tr>
</table>

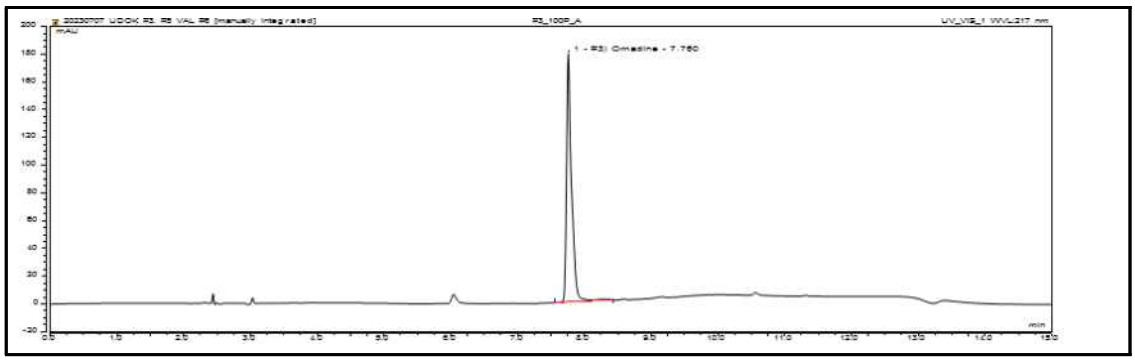


그림 1. 오마딘 크로마토그램(예시)

표 3. 오마딘 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9999
방법검출한계(%)	0.0056	0.0014
정량한계(%)	0.0117	0.0045
정확도(%)	99.8	107.2
정밀도(% RSD)	1.8	2.6

Phosphorus pentoxide(오산화인)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus pentoxide (CAS No : 1314-56-3)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계: 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.01408 % / 0.0448 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인산염을 함유한 대상물질(Phosphorus pentoxide)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Phosphorus pentoxide)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7. 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 2.99)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0448 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 오산화인의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

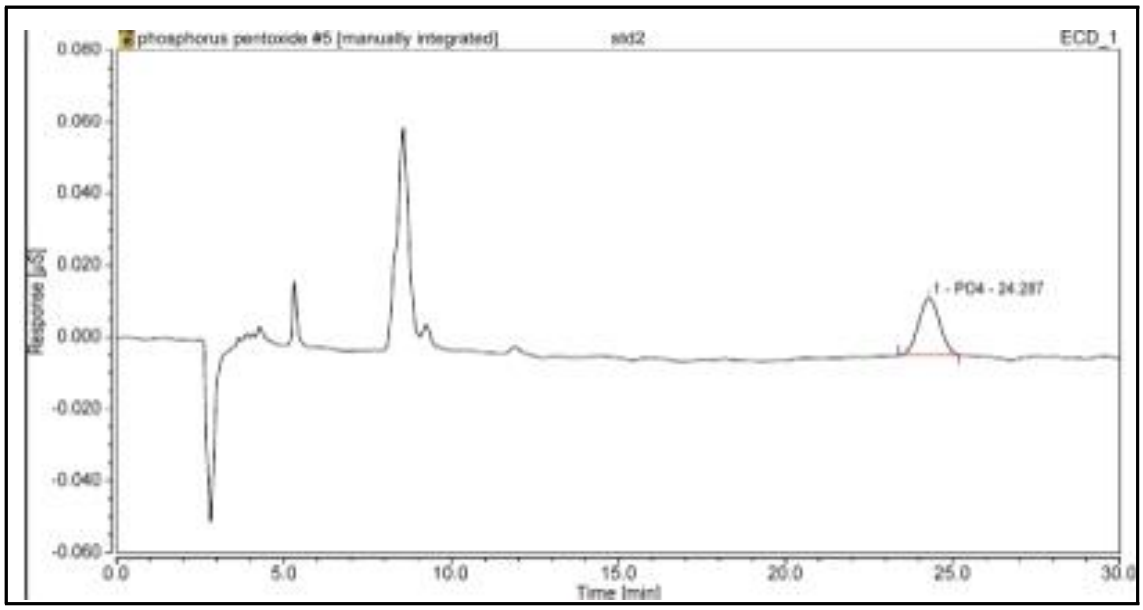


그림 1. 오산화인 크로마토그램(예시)

표 3. 오산화인의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9984
방법검출한계(%)	0.01408	0.00715
정량한계(%)	0.0448	0.02276
정확도(%)	104.8	98.5
정밀도(% RSD)	3.8	1.7

Phosphorus pentoxide(오산화인)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus pentoxide(CAS No : 1314-56-3)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00289 % / 0.00964 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인을 함유한 대상물질(Phosphorus pentoxide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Phosphorus pentoxide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Phosphorus pentoxide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(인)을 분석함으로서 산출된 금속이온(인)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Phosphorus pentoxide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(인)의 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다.

금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
P	213.617	214.914

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(인)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(2.29)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 오산화인의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 오산화인의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9998
방법검출한계(%)	0.00091	0.00303
정량한계(%)	0.00289	0.00964
정확도(%)	95.0	93.4
정밀도(% RSD)	0.9	2.1

Phosphorus pentachloride(오염화인)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus pentachloride (CAS No : 10026-13-8)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00051 % / 0.0016 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인산염을 함유한 대상물질(Phosphorus pentachloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Phosphorus pentachloride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.17)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0039 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 오염화인의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

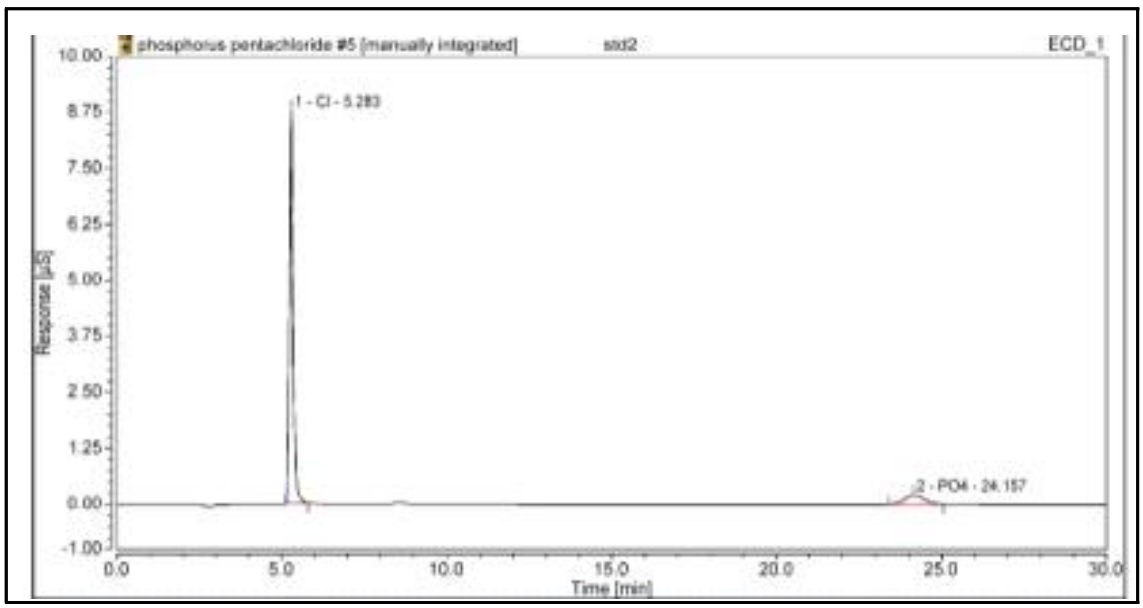


그림 1. 오염화인 크로마토그램(예시)

표 3. 오염화인의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9985
방법검출한계(%)	0.00051	0.00206
정량한계(%)	0.0016	0.00657
정확도(%)	99.5	98.5
정밀도(% RSD)	0.7	2.5

Phosphorus pentachloride(오염화인)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus pentachloride(CAS No : 10026-13-8)
- 수용해도 : 물에 용해됨
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00432 % / 0.01401 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인을 함유한 대상물질(Phosphorus pentachloride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Phosphorus pentachloride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Phosphorus pentachloride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(인)을 분석함으로서 산출된 금속이온(인)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Phosphorus pentachloride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.에 따른다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취

하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(인) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
P	213.617	214.914

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(인)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(6.72)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 5염화인의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 5염화인의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9998
방법검출한계(%)	0.00136	0.00441
정량한계(%)	0.00432	0.01401
정확도(%)	96.2	93.4
정밀도(% RSD)	1.5	2.1

Phosphorus oxychloride(인산염화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus oxychloride (CAS No : 10025-87-3)
- 수용해도 : -
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 10%(만성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00057 % / 0.0018 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 염화물을 함유한 대상물질(Phosphorus oxychloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Phosphorus oxychloride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 μm 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 1.44)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0018 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 인산염화물의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

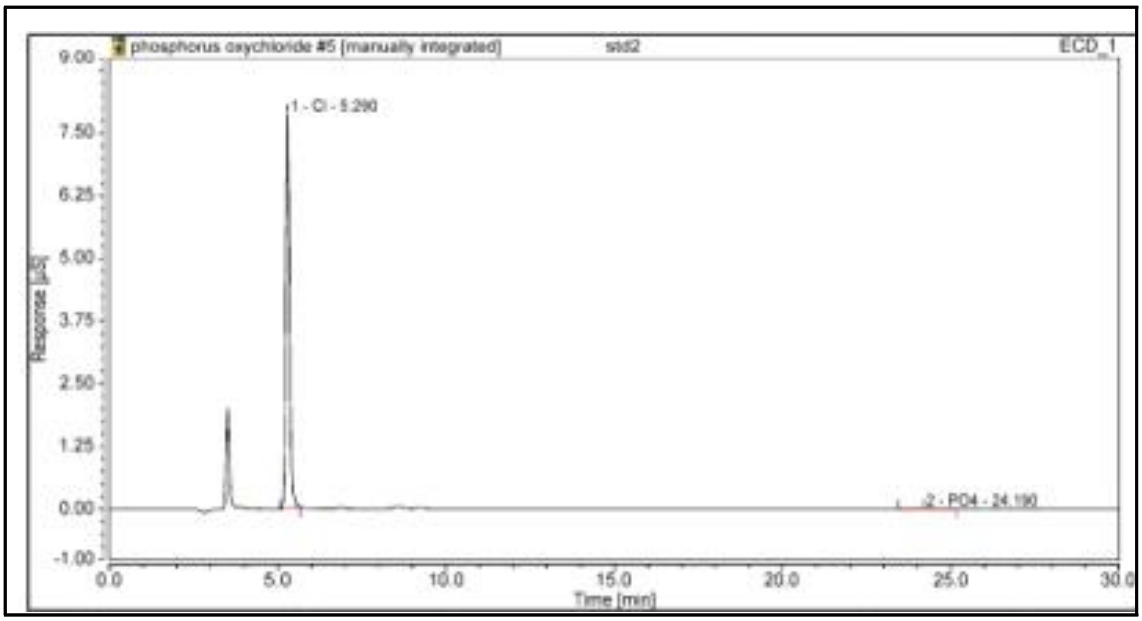


그림 1. 인산염화물 크로마토그램(예시)

표 3. 인산염화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9985
방법검출한계(%)	0.00057	0.00254
정량한계(%)	0.0018	0.00808
정확도(%)	99.0	98.5
정밀도(% RSD)	0.3	2.5

Phosphorus oxychloride(인산염화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phosphorus oxychloride(CAS No : 10025-87-3)
- 수용해도 : 물과 발열 반응
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 10%(만성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00396 % / 0.01404 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인을 함유한 대상물질(Phosphorus oxychloride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Phosphorus oxychloride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Phosphorus oxychloride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(인)을 분석함으로서 산출된 금속이온(인)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Phosphorus oxychloride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(인) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
P	213.617	214.914

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(인)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

$$\text{대상물질의 함량(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times \text{환산계수} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(4.95)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 인산염화물의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 인산염화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9958	0.9998
방법검출한계(%)	0.00125	0.00441
정량한계(%)	0.00396	0.01404
정확도(%)	104.9	93.4
정밀도(% RSD)	1.7	2.1

Imibenconazole(이미벤코나졸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Imibenconazole(CAS No : 86598-92-7)
- 수용해도 : 1.7 mg/L (20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 이미벤코나졸(Imibenconazole)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 이미벤코나졸(Imibenconazole)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분

리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

이미벤코나졸 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 이미벤코나졸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

이미벤코나졸 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 이미벤코나졸의 농도를 가로축(x 축)에, 이미벤코나졸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Imibenconazole)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Imibenconazole)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00001 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 이미벤코나졸의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 μm)		
	A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE)		
	B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 μL		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

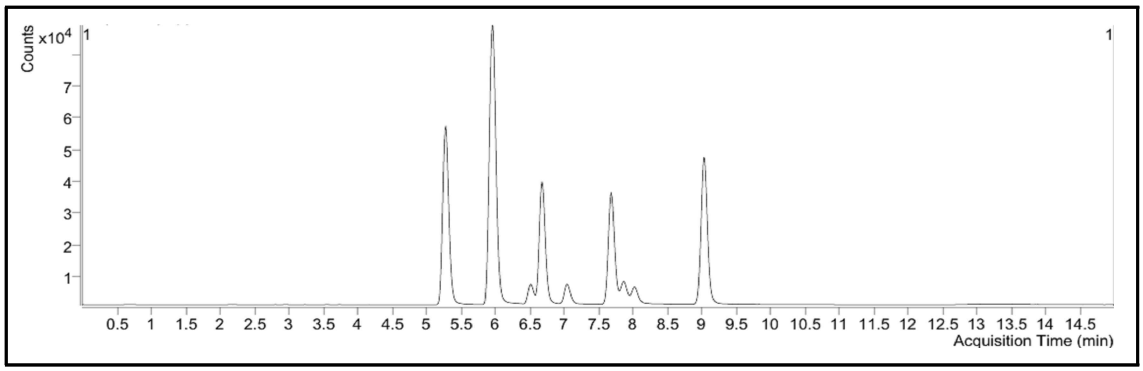


그림 1. 이미벤코나졸 크로마토그램(예시)

표 4. 이미벤코나졸의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9980
방법검출한계(%)	0.00000	0.00001
정량한계(%)	0.00001	0.00002
정확도(%)	98.0	104.3
정밀도(% RSD)	1.5	2.5

Isobutylamine(아이소뷰틸아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Isobutylamine(CAS No : 78-81-9)
- 수용해도 : 1000 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0110 % / 0.0360 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아이소뷰틸아민(Isobutylamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 아이소뷰틸아민(Isobutylamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

아이소뷰틸아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 아이소뷰틸아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

아이소뷰틸아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 아이소뷰틸아민의 농도를 가로축(x 축)에, 아이소뷰틸아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Isobutylamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Isobutylamine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0360 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아이소뷰틸아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

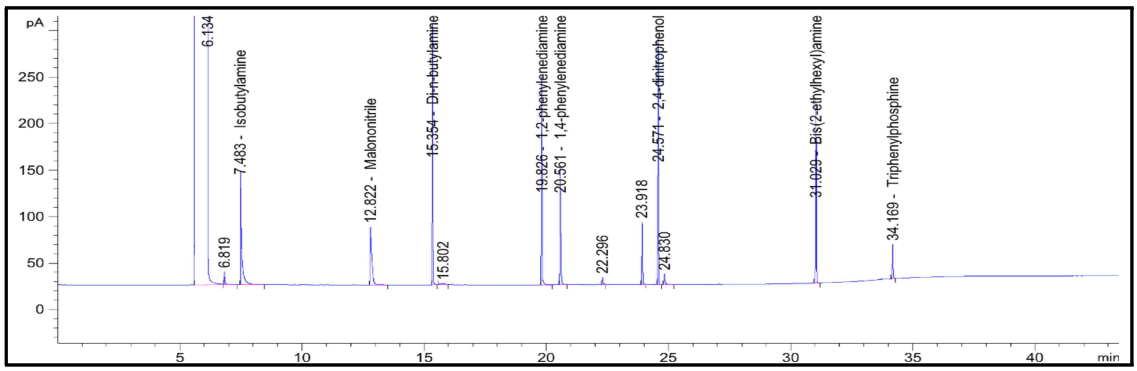


그림 1. 아이소뷰틸아민의 크로마토그램(예시)

표 3. 아이소뷰틸아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9995
방법검출한계(%)	0.0110	0.0016
정량한계(%)	0.0360	0.0051
정확도(%)	99.4	95.8
정밀도(% RSD)	2.6	1.7

Isofluorphate(이소플루오르페이트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Isofluorphate(CAS No : 55-91-4)
- 수용해도 : 15 g/L (25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.04 % / 0.13 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 이소플루오르페이트(Isofluorphate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 이소플루오르페이트(Isofluorphate)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로

서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

메탄올(Methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

이소플루오르페이트 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 메탄올 15 mL를 넣고 이소플루오르페이트(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 메탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

이소플루오르페이트 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 이소플루오르페이트의 농도를 가로축(x 축)에, 이소플루오르페이트의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Isofluorphate)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Isofluorphate)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Optimal selection of gas chromatographic columns for the analytical control of chemical warfare agents by application of information theory

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.13 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 이소플루오르페이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건						
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)						
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)						
분할비	1/10						
주입구 온도	270 ℃						
검출기 온도	270 ℃						
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	중간온도 (℃)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	1.0	10.0	130.0	25.0	320.0	1.0

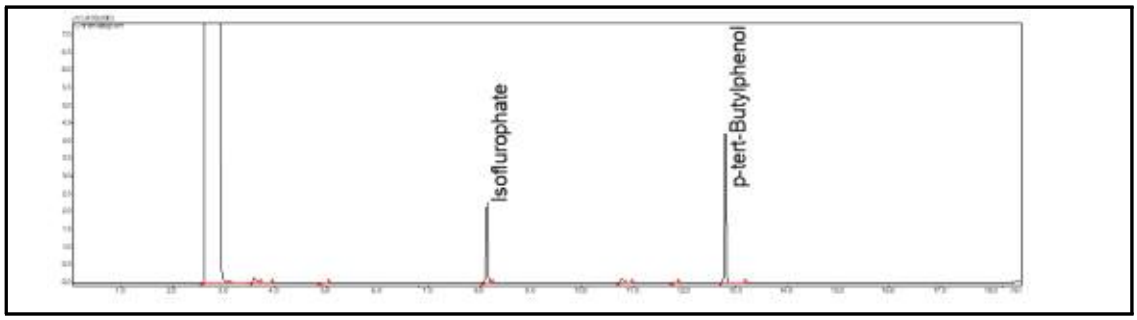


그림 1. 이소플루오르페이트의 크로마토그램(예시)

표 3. 이소플루오르페이트의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9999
방법검출한계(%)	0.04	0.01
정량한계(%)	0.13	0.03
정확도(%)	87.0	103.0
정밀도(% RSD)	1.6	0.9

Iprobenfos(이프로벤포스)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Iprobenfos(CAS No : 26087-47-8)
- 수용해도 : 430 mg/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.058 % / 0.19 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 이프로벤포스(Iprobenfos)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 이프로벤포스(Iprobenfos)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ～ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

이프로벤포스 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 이프로벤포스(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

이프로벤포스 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 이프로벤포스의 농도를 가로축(x 축)에, 이프로벤포스의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Iprobenfos)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Iprobenfos)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.19 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 이프로벤포스의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 110.0	초기시간 (min.) 1.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 320	최종시간 (min.) 5.0

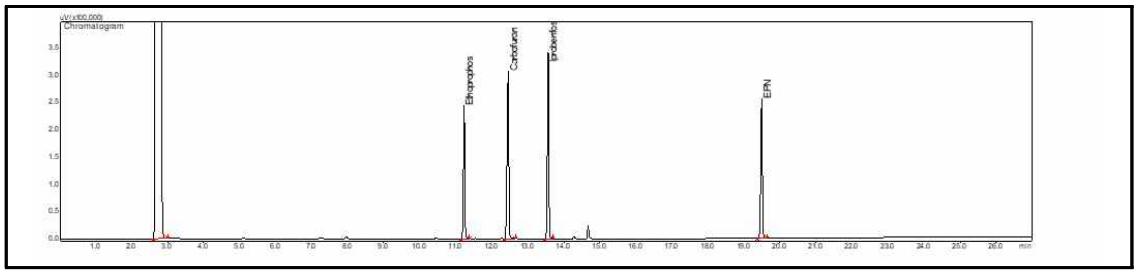


그림 1. 이프로벤포스의 크로마토그램(예시)

표 3. 이프로벤포스의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9998	0.9997
방법검출한계(%)	0.058	0.017
정량한계(%)	0.19	0.054
정확도(%)	95.7	99.6
정밀도(% RSD)	3.2	1.3

EPN(이피엔)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : EPN(CAS No : 2104-64-5)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.069 % / 0.22 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 이피엔(EPN)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 이피엔(EPN)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

이피엔 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 이피엔(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

이피엔 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 이피엔의 농도를 가로축(x 축)에, 이피엔의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(EPN)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(EPN)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.22 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 이피엔의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

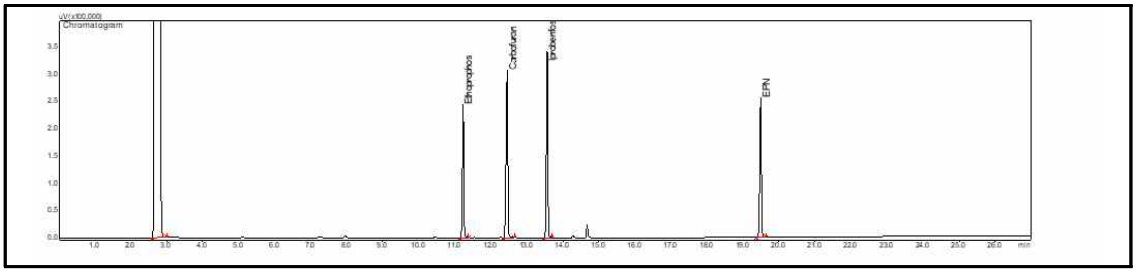


그림 1. 이피엔의 크로마토그램(예시)

표 3. 이피엔의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9996
방법검출한계(%)	0.069	0.017
정량한계(%)	0.22	0.054
정확도(%)	97.3	99.6
정밀도(% RSD)	3.2	1.3

Zeta cypermethrin(제타 싸이퍼메트린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Zeta cypermethrin(CAS No : 52315-07-8)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.69 % / 5.39 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 제타 싸이퍼메트린(Zeta cypermethrin)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 제타 싸이퍼메트린(Zeta cypermethrin)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

제타 싸이퍼메트린 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 제타 싸이퍼메트린(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

제타 싸이퍼메트린 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 제타 싸이퍼메트린의 농도를 가로축(x 축)에, 제타 싸이퍼메트린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Zeta cypermethrin)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Zeta cypermethrin)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	5.39 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 제타 싸이퍼메트린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

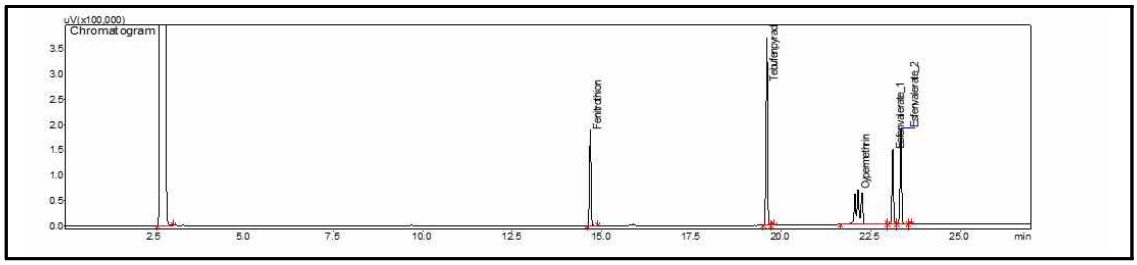


그림 1. 제타 싸이퍼메트린의 크로마토그램(예시)

표 3. 제타 싸이퍼메트린의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9994	0.9998
방법검출한계(%)	1.69	1.30
정량한계(%)	5.39	4.14
정확도(%)	99.8	97.3
정밀도(% RSD)	2.9	1.5

Ziram(지람)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Ziram(CAS No : 137-30-4)
- 수용해도 : 65 mg/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0142 % / 0.0453 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 지람(Ziram)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 지람(Ziram)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL ~ 100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

지람 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 지람(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

지람 표준용액(10,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (20 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 지람의 농도를 가로축(x 축)에, 지람의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Ziram)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Ziram)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 지람 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 지람 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 사용량기반 의약외품 위해평가(탐색적 모니터링) (2022)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0453 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 지람의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : 0.3 % phosphoric acid in Water
B : Acetonitrile
<table>
<tr><th>시간</th><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr>
<tr><td>0</td><td>30</td><td>70</td></tr>
<tr><td>2</td><td>30</td><td>70</td></tr>
<tr><td>10</td><td>5</td><td>95</td></tr>
<tr><td>12</td><td>5</td><td>95</td></tr>
<tr><td>13</td><td>30</td><td>70</td></tr>
<tr><td>15</td><td>30</td><td>70</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>1 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>1 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>30 ℃</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>209 nm</td></tr>
</table>

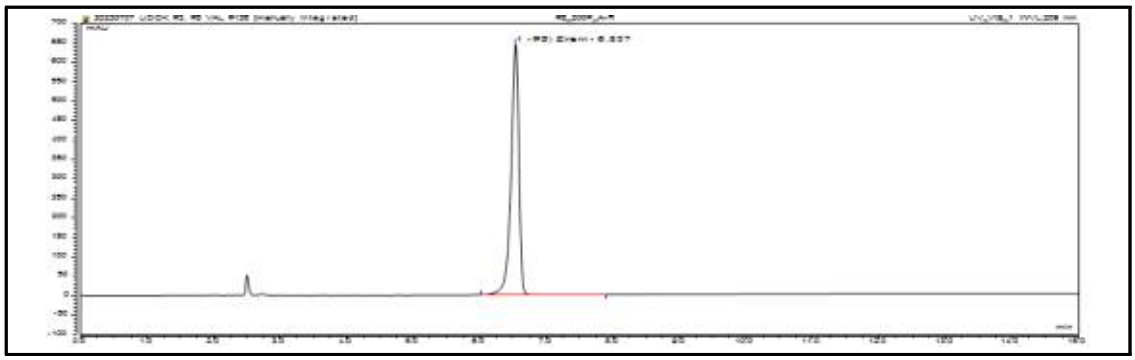


그림 1. 지람 크로마토그램(예시)

표 3. 지람 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9998
방법검출한계(%)	0.0142	0.0044
정량한계(%)	0.0453	0.0140
정확도(%)	109.9	98.4
정밀도(% RSD)	3.6	0.8

Chinomethionat(치노메티오나트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Chinomethionat(CAS No : 2439-01-2)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.61 % / 1.93 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 치노메티오나트(Chinomethionat)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 치노메티오나트(Chinomethionat)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

치노메티오나트 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 치노메티오나트(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

치노메티오나트 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 치노메티오나트의 농도를 가로축(x 축)에, 치노메티오나트의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Chinomethionat)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Chinomethionat)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1.93 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 치노메티오나트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

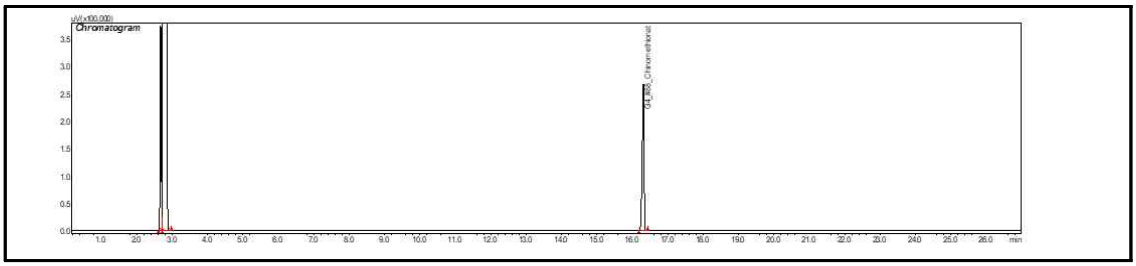


그림 1. 치노메티오나트 크로마토그램(예시)

표 3. 치노메티오나트의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9993	0.9984
방법검출한계(%)	0.61	0.31
정량한계(%)	1.93	0.97
정확도(%)	100.5	109.6
정밀도(% RSD)	2.5	0.6

Carbaryl(카바릴)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Carbaryl(CAS No : 63-25-2)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 카바릴(Carbaryl)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 카바릴(Carbaryl)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분

리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

카바릴 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 카바릴(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

카바릴 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 카바릴의 농도를 가로축(x 축)에, 카바릴의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Carbaryl)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Carbaryl)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00001 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 카바릴의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 ㎛) A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE) B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 ㎕		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

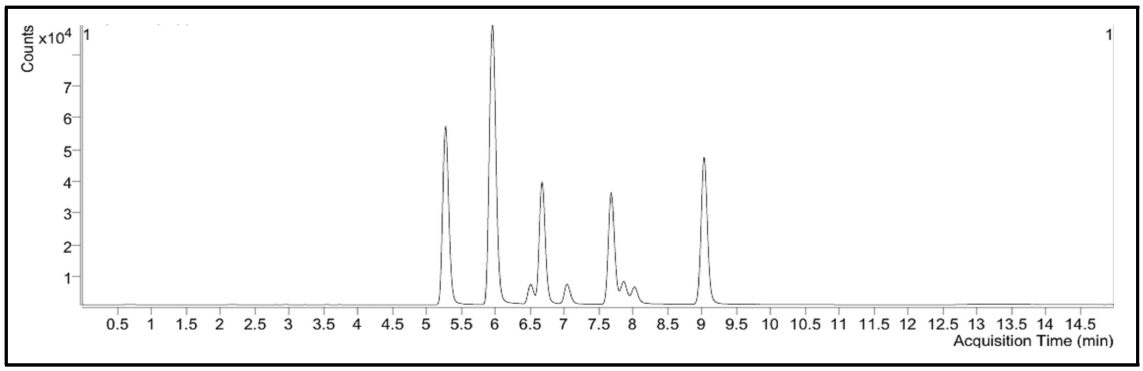


그림 1. 카바릴 크로마토그램(예시)

표 3. 카바릴의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9989	0.9985
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00001	0.00001
정확도(%)	99.0	96.8
정밀도(% RSD)	1.2	2.2

Carbofuran(카보푸란)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Carbofuran(CAS No : 1563-66-2)
- 수용해도 : 320 mg/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성) 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.080 % / 0.26 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 카보푸란(Carbofuran)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 카보푸란(Carbofuran)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

카보푸란 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 카보푸란(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

카보푸란 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 카보푸란의 농도를 가로축(x 축)에, 카보푸란의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Carbofuran)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Carbofuran)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.26 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 카보푸란의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

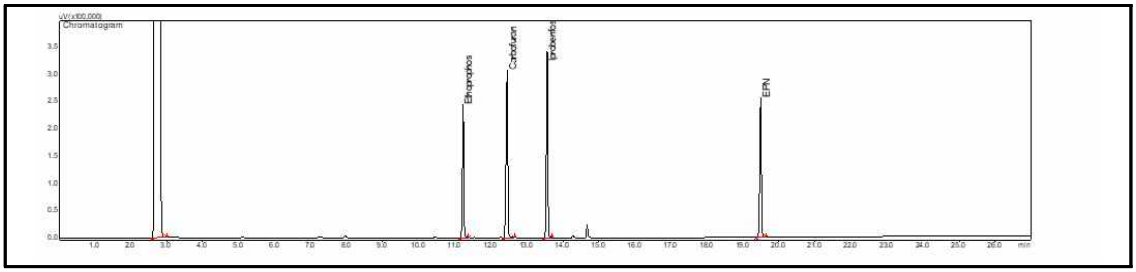


그림 1. 카보푸란 크로마토그램(예시)

표 3. 카보푸란의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9996	0.9995
방법검출한계(%)	0.080	0.024
정량한계(%)	0.26	0.08
정확도(%)	99.3	99.9
정밀도(% RSD)	2.4	1.4

97-1-268

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-268	크레졸(Cresol)	95-48-7	GC-FID	888
	크레졸(Cresol)	106-44-5	GC-FID	895
	m-크레졸 (m-Cresol)	108-39-4	GC-FID	902
	크레졸 (Cresol)	1319-77-3	GC-FID	909

2-Methylphenol(o-크레졸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Methylphenol(CAS No : 95-48-7)
- 수용해도 : 25 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 5%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0013 % / 0.0045 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 o-크레졸(2-Methylphenol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 o-크레졸(2-Methylphenol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

o-크레졸 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 o-크레졸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

o-크레졸 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. o-크레졸의 농도를 가로축(x 축)에, o-크레졸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Methylphenol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Methylphenol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0045 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. o-크레졸의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 40.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

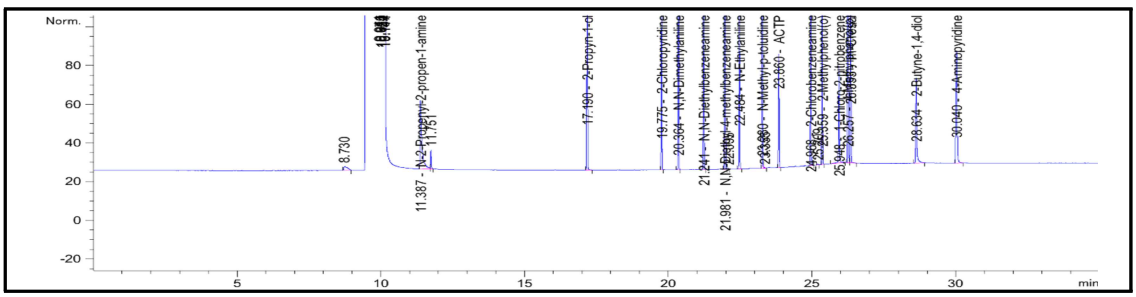


그림 1. o-크레졸 크로마토그램(예시)

표 3. o-크레졸의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9989	0.9999
방법검출한계(%)	0.0013	0.0004
정량한계(%)	0.0045	0.0014
정확도(%)	94.8	95.0
정밀도(% RSD)	1.0	0.9

4-Methylphenol(p-크레졸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 4-Methylphenol(CAS No : 106-44-5)
- 수용해도 : 19 g/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 5%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0004 % / 0.0014 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 p-크레졸(4-Methylphenol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 p-크레졸(4-Methylphenol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

p-크레졸 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 p-크레졸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

p-크레졸 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. p-크레졸의 농도를 가로축(x 축)에, p-크레졸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(4-Methylphenol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(4-Methylphenol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0014 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. p-크레졸의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

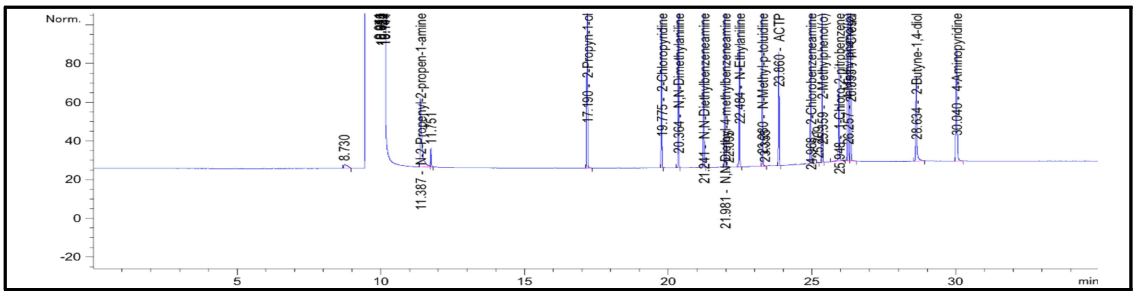


그림 1. p-크레졸 크로마토그램(예시)

표 3. p-크레졸의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9999
방법검출한계(%)	0.0004	0.0003
정량한계(%)	0.0014	0.0009
정확도(%)	95.2	95.5
정밀도(% RSD)	1.0	1.1

m-Cresol(m-크레졸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : m-Cresol(CAS No : 108-39-4)
- 수용해도 : 24 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 5%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0005 % / 0.0017 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 m-크레졸(m-Cresol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 m-크레졸(m-Cresol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의

분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

m-크레졸 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 m-크레졸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

m-크레졸 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. m-크레졸의 농도를 가로축(x 축)에, m-크레졸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(m-Cresol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(m-Cresol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0017 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. m-크레졸의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

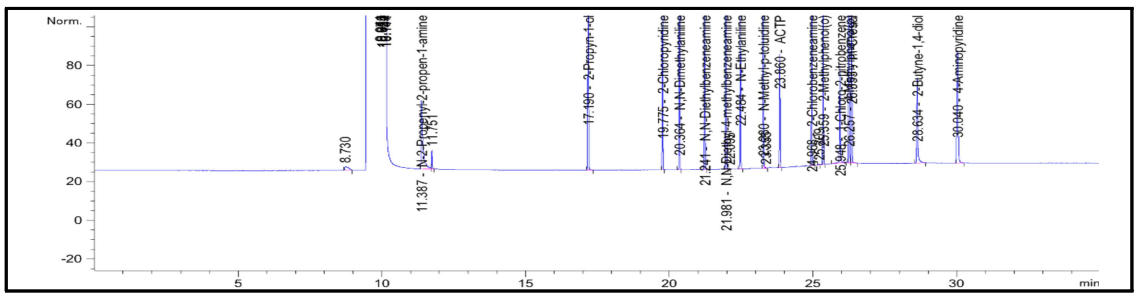


그림 1. m-크레졸 크로마토그램(예시)

표 3. m-크레졸의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9997
방법검출한계(%)	0.0005	0.0002
정량한계(%)	0.0017	0.0006
정확도(%)	95.2	97.2
정밀도(% RSD)	1.1	3.5

Cresol(크레졸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Cresol(CAS No : 1319-77-3)
- 수용해도 : 25 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 5%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0019 % / 0.0062 % (Cresol(o))

  0.0020 % / 0.0066 % (Cresol(p))

  0.0023 % / 0.0077 % (Cresol(m))

2. 분석 개요

이 시험기준은 크레졸(Cresol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 크레졸(Cresol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

크레졸 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 크레졸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를

분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\overline{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

크레졸 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 크레졸의 농도를 가로축(x 축)에, 크레졸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Cresol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Cresol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0062 %(Cresol(o)), 0.0066 %(Cresol(p)), 0.0077 %(Cresol(m))
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 크레졸의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 80.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

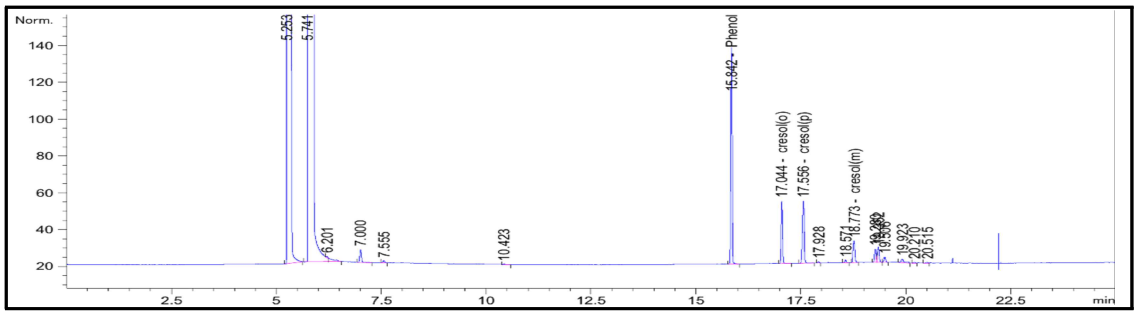


그림 1. 크레졸의 크로마토그램(예시)

표 3. 크레졸(o)의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9997	0.9992
방법검출한계(%)	0.0019	0.0005
정량한계(%)	0.0062	0.0015
정확도(%)	114.2	100.9
정밀도(% RSD)	7.2	2.3

표 4. 크레졸(p)의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9997	0.9999
방법검출한계(%)	0.0020	0.0003
정량한계(%)	0.0066	0.0009
정확도(%)	112.6	95.5
정밀도(% RSD)	9.2	1.1

표 5. 크레졸(m)의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9997	0.9997
방법검출한계(%)	0.0023	0.0002
정량한계(%)	0.0077	0.0006
정확도(%)	116.0	97.2
정밀도(% RSD)	9.7	3.5

Crotonaldehyde(크로톤알데하이드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Crotonaldehyde(CAS No : 123-73-9)
- 수용해도 : 425.4 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0242 % / 0.0771 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 크로톤알데하이드(Crotonaldehyde)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 크로톤알데하이드(Crotonaldehyde)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL ~ 100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

정제수(Water, H_2O, 분자량 : 18.02)는 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

초산(Acetic acid, CH_3COOH)

염산(Hydrochloric acid, HCl, 36.5 ~ 38 %)

초산염암모늄(Ammonium acetate, CH_3COONH_4)

초산염 완충용액(Acetate buffer, pH 5.0 ± 0.1) : 초산 용액(5 M) 40 mL와 초산염암모늄 용액(5 M) 60 mL를 섞은 후 pH를 측정한다. pH가 (5.0 ± 0.1)를 벗어나는 경우, 0.1 N 염산 용액으로 pH를 맞춘다.

0.3 % 2,4-디니트로페닐하이드라진용액(2,4-dinitrophenylhydrazine, $C_6H_6N_4O_4$, 분자량 : 198.1, 70 V/V%)은 2,4-디니트로페닐하이드라진 428.7 mg을 취하여 아세토니트릴에 녹여 100 mL로 한다. 완전히 녹지 않은 경우에는 여과한다.

크로톤알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 크로톤알데하이드 15 mL를 넣고 정제수(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 정제수로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 채운 뒤 볼텍스 믹서로 1분 이상 균질하게 교반한다. 시료용액 1 mL에 초산염 완충용액 4 mL, 0.3 % 2,4-디니트로페닐하이드라진용액 6 mL를 넣고 1분 이상 교반한다. 초음파를 이용하여 1시간 반응시킨 후 실온으로 방냉한다. 시료용액의 상층액(아세토니트릴층)을 분취하여 10 mL가 되도록 아세토니트릴을 가하고 멤브레인 필터로 여과한 액을 시험액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

크로톤알데하이드 표준용액(1000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (20 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 각 표준용액을 7.1항과 동일하게 전처리한 후 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 크로톤알데하이드의 농도를 가로축(x 축)에, 크로톤알데하이드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Crotonaldehyde)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Crotonaldehyde)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 안전확인대상생활화학제품 시험・검사 기준 및 방법 등에 관한 규정
[시행 2022. 6. 15.] [국립환경과학원고시 제2022-26호, 2022. 6. 15., 일부개정]

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0771 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 크로톤알데하이드의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : Water B : Acetonitrile
유속	1.1 mL/min
주입량	20 μL
컬럼 온도	35 ℃
파장	380 nm

이동상 세부 조건:

시간	A(%)	B(%)
0	35	65
3	35	65
7	5	95
8.5	5	95
9	35	65
12	35	65

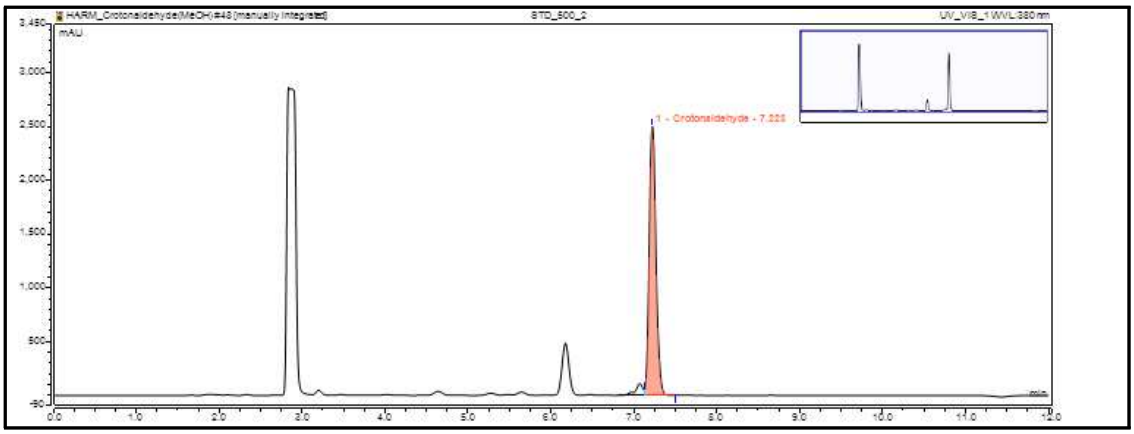


그림 1. 크로톤알데하이드 크로마토그램(예시)

표 3. 크로톤알데하이드 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9995	1.0000
방법검출한계(%)	0.0242	0.0227
정량한계(%)	0.0771	0.0723
정확도(%)	102.1	96.6
정밀도(% RSD)	1.3	0.8

Thenylchlor(테닐클로르)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Thenylchlor(CAS No : 96491-05-3)
- 수용해도 : 11 mg/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 테닐클로르(Thenylchlor)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 테닐클로르(Thenylchlor)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분

리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

테닐클로르 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 테닐클로르(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

테닐클로르 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 테닐클로르의 농도를 가로축(x 축)에, 테닐클로르의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Thenylchlor)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Thenylchlor)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00001 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 테닐클로르의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 μm)		
	A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE)		
	B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 μL		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

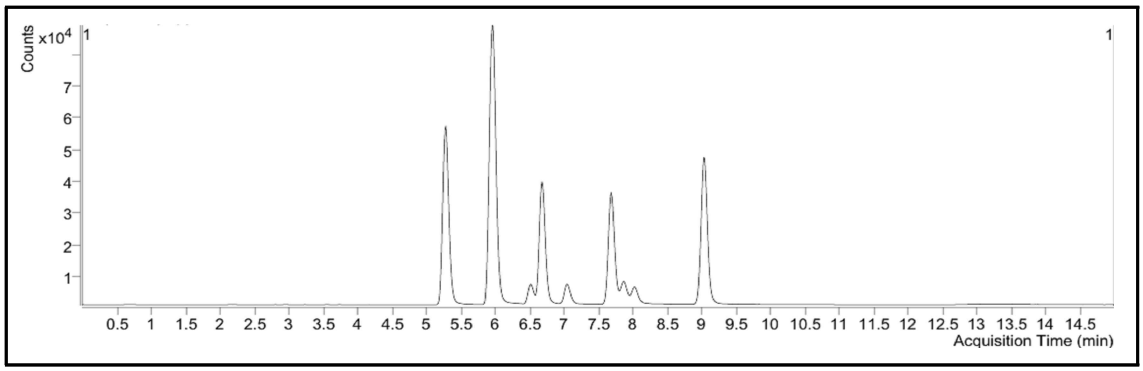


그림 1. 테닐클로르 크로마토그램(예시)

표 3. 테닐클로르의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9983
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00001	0.00001
정확도(%)	96.0	95.8
정밀도(% RSD)	1.1	1.4

Tebufenpyrad(테브펜피라드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Tebufenpyrad(CAS No : 119168-77-3)
- 수용해도 : 2.6 mg/L(25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.37 % / 4.38 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 테브펜피라드(Tebufenpyrad)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 테브펜피라드(Tebufenpyrad)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

테브펜피라드 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 테브펜피라드(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

테브펜피라드 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 테브펜피라드의 농도를 가로축(x 축)에, 테브펜피라드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Tebufenpyrad)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Tebufenpyrad)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	4.38 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 테브펜피라드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

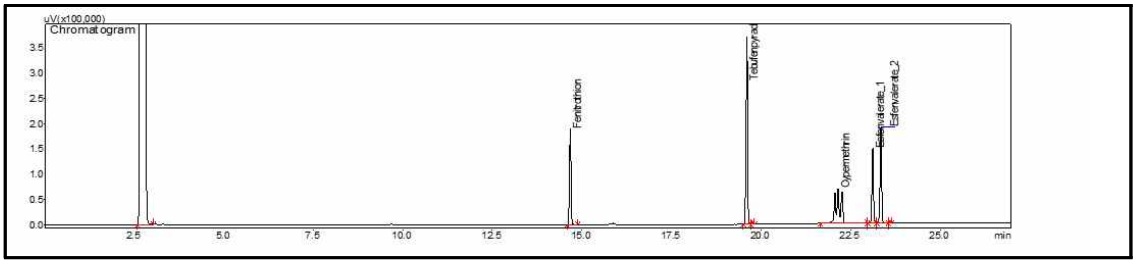


그림 1. 테브펜피라드 크로마토그램(예)

표 3. 테브펜피라드의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9995	0.9999
방법검출한계(%)	1.37	1.26
정량한계(%)	4.38	4.01
정확도(%)	101.8	100.5
정밀도(% RSD)	2.0	3.2

Trichloroacetic acid(트라이클로로아세트산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Trichloroacetic acid(CAS No : 76-03-9)
- 수용해도 : > 1000 g/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 5%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0013 % / 0.0043 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 트라이클로로아세트산(Trichloroacetic acid)의 시험방법에 대하여 규정하, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 트라이클로로아세트산(Trichloroacetic acid)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

메탄올(Methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

트라이클로로아세트산 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 메탄올 15 mL를 넣고 트라이클로로아세트산(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 메탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

트라이클로로아세트산 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 트라이클로로아세트산의 농도를 가로축(x 축)에, 트라이클로로아세트산의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Trichloroacetic acid)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Trichloroacetic acid)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 STANDARD METHOD 6251

9.2 할로아세트산, 할로아세토니트릴계소독부산물의 분석법 단일화를 통한 동시분석

9.3 트리클로로아세트산에대한 작업환경측정・분석 기술지침

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0043 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 트라이클로로아세트산의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : 0.1 % Phosphoric acid in 5 % Methanol $\frac{A(\%)}{100}$
유속	1 mL/min
주입량	10 μL
컬럼 온도	30 ℃
파장	229 nm

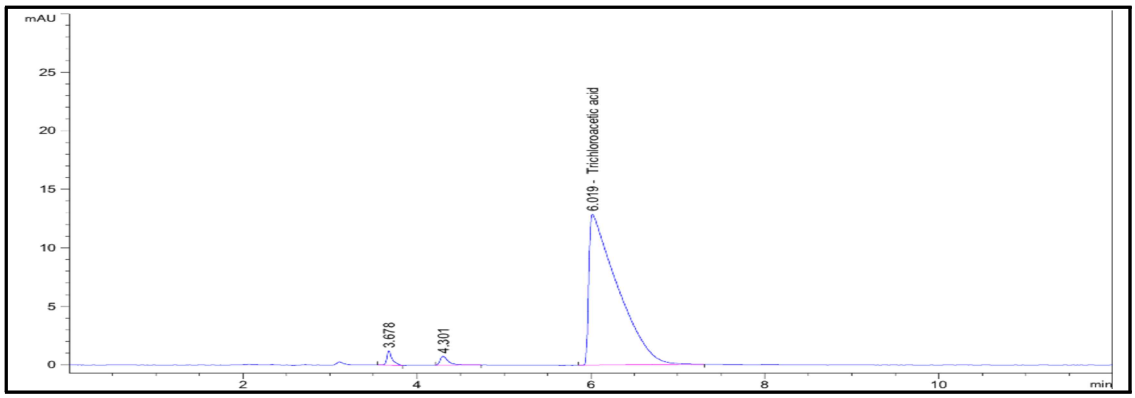


그림 1. 트라이클로로아세트산 크로마토그램(예시)

표 3. 트라이클로로아세트산 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.0013	0.0002
정량한계(%)	0.0043	0.0005
정확도(%)	98.4	97.5
정밀도(% RSD)	0.5	1.2

Triphenylphosphine(트라이페닐포스핀)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Triphenylphosphine(CAS No : 603-35-0)
- 수용해도 : 0.3 mg/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(만성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0110 % / 0.0370 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 트라이페닐포스핀(Triphenylphosphine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 트라이페닐포스핀(Triphenylphosphine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

트라이페닐포스핀 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 트라이페닐포스핀(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

트라이페닐포스핀 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL

~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 트라이페닐포스핀의 농도를 가로축(x 축)에, 트라이페닐포스핀의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Triphenylphosphine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Triphenylphosphine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0370 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 트라이페닐포스핀의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

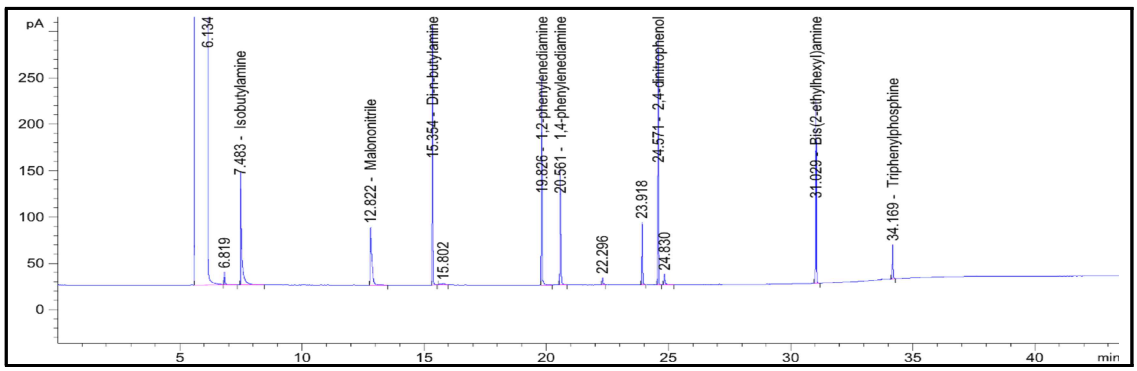


그림 1. 트라이페닐포스핀의 크로마토그램(예시)

표 3. 트라이페닐포스핀의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9977	0.9996
방법검출한계(%)	0.0110	0.0003
정량한계(%)	0.0370	0.0010
정확도(%)	96.0	97.6
정밀도(% RSD)	3.0	1.0

Fenothiocarb(페노티오캅)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fenothiocarb(CAS No : 62850-32-2)
- 수용해도 : 30 mg/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.51 % / 4.80 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 페노티오캅(Fenothiocarb)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 페노티오캅(Fenothiocarb)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

페노티오캅 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 페노티오캅(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

페노티오캅 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 페노티오캅의 농도를 가로축(x 축)에, 페노티오캅의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fenothiocarb)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fenothiocarb)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	4.80 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 페노티오캅의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

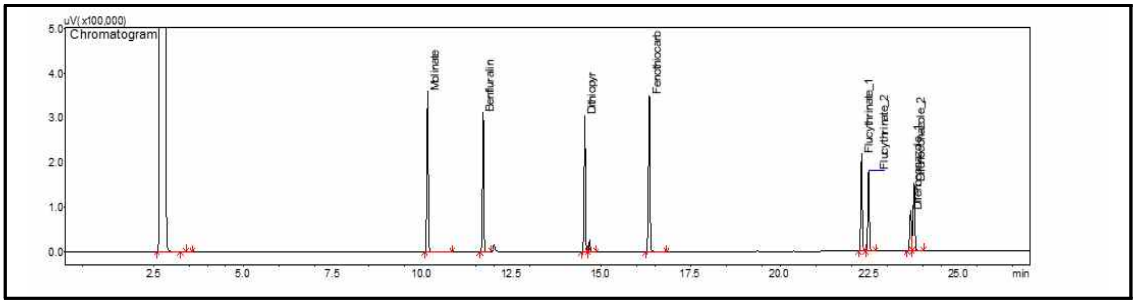


그림 1. 페노티오캅 크로마토그램(예)

표 3. 페노티오캅의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9994	0.9997
방법검출한계(%)	1.51	0.62
정량한계(%)	4.80	1.96
정확도(%)	96.8	104.7
정밀도(% RSD)	2.5	2.4

Fenoxaprop-p-ethyl(페녹스에프로프-P-에틸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fenoxaprop-p-ethyl(CAS No : 71283-80-2)
- 수용해도 : 0.7mg/L (20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 페녹스에프로프-P-에틸(Fenoxaprop-p-ethyl)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 페녹스에프로프-P-에틸(Fenoxaprop-p-ethyl)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분

리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

페녹스에프로프-P-에틸 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 페녹스에프로프-P-에틸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

페녹스에프로프-P-에틸 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 페녹스에프로프-P-에틸의 농도를 가로축(x 축)에, 페녹스에프로프-P-에틸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fenoxaprop-p-ethyl)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fenoxaprop-p-ethyl)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00001 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 페녹스에프로프-P-에틸의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 μm)		
이동상	A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE) B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 μL		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

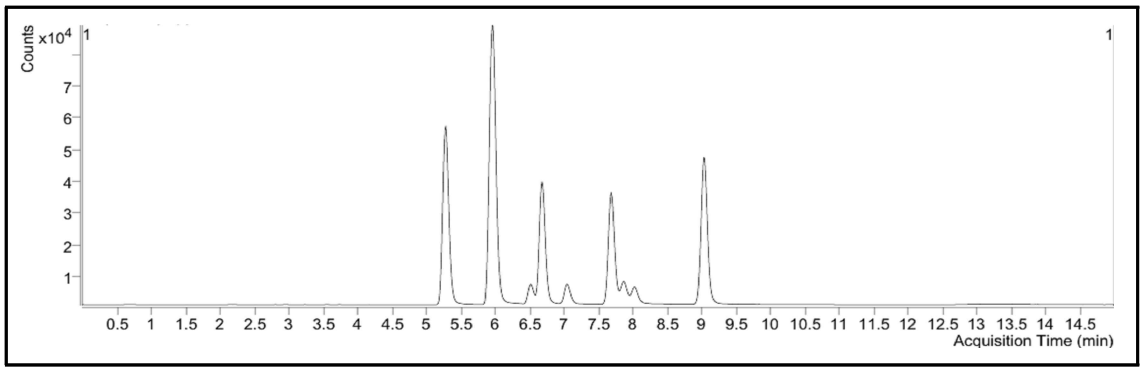


그림 1. 페녹스에프로프-P-에틸 크로마토그램(예시)

표 3. 페녹스에프로프-P-에틸의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9992	0.9996
방법검출한계(%)	0.00000	0.00031
정량한계(%)	0.00001	0.001
정확도(%)	100.0	97.6
정밀도(% RSD)	1.8	1.0

Phenol(페놀)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Phenol(CAS No : 108-95-2)
- 수용해도 : 80 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 5%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0020 % / 0.0067 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 페놀(Phenol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 페놀(Phenol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

페놀 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 페놀(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

페놀 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 페놀의 농도를 가로축(x 축)에, 페놀의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Phenol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Phenol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0067 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 페놀의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	80.0	5.0	10.0	240	10.0

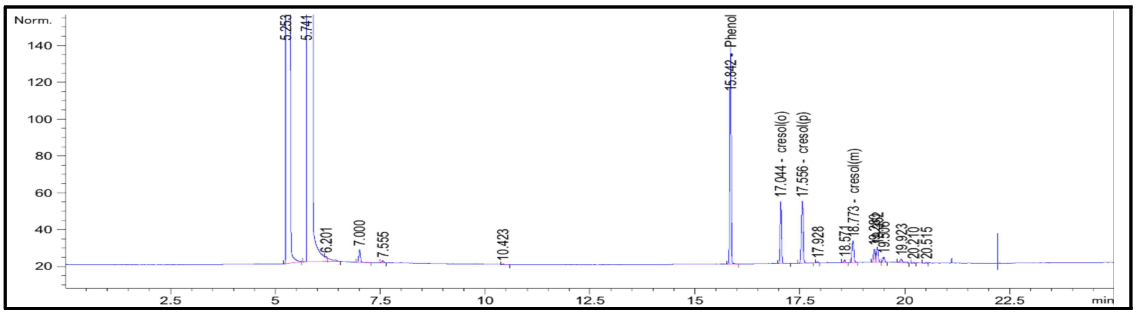


그림 1. 페놀의 크로마토그램(예시)

표 3. 페놀의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9997	0.9994
방법검출한계(%)	0.0020	0.0004
정량한계(%)	0.0067	0.0013
정확도(%)	108.9	99.2
정밀도(% RSD)	7.7	2.2

Fenitrothion(페니트로티온)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fenitrothion(CAS No : 122-14-5)
- 수용해도 : 38 mg/L(25℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.22 % / 3.87 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 페니트로티온(Fenitrothion)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 페니트로티온(Fenitrothion)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

페니트로티온 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 페니트로티온(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

페니트로티온 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 페니트로티온의 농도를 가로축(x 축)에, 페니트로티온의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fenitrothion)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fenitrothion)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	3.87 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 페니트로티온의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

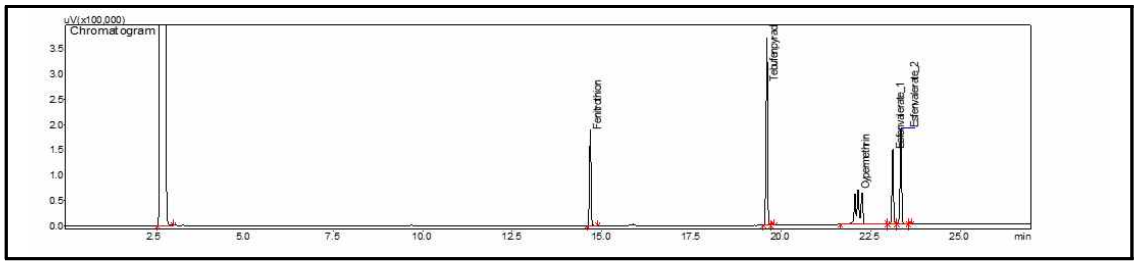


그림 1. 페니트로티온 크로마토그램(예)

표 3. 페니트로티온의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9984	0.9998
방법검출한계(%)	1.22	3.00
정량한계(%)	3.87	9.57
정확도(%)	97.1	102.7
정밀도(% RSD)	3.3	2.4

97-1-334

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-334 (1)	1,2-페닐렌디아민(1,2-Benzenediamine)	95-54-5	GC-FID	972
	1,3-페닐렌디아민(1,3-Benzenediamine)	108-45-2	GC-FID	978
97-1-334 (2)	1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine)	106-50-3	GC-FID	984

1,2-Benzenediamine(1,2-벤젠다이아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 1,2-Benzenediamine(CAS No : 95-54-5)
- 수용해도 : 41 g/L (35 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25% (급성), 25% (생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0110 % / 0.0380 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 1,2-벤젠다이아민(1,2-Benzenediamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 1,2-벤젠다이아민(1,2-Benzenediamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

1,2-벤젠다이아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 1,2-벤젠다이아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

1,2-벤젠다이아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 1,2-벤젠다이아민의 농도를 가로축(x 축)에, 1,2-벤젠다이아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(1,2-Benzenediamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(1,2-Benzenediamine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0380 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 1,2-벤젠다이아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

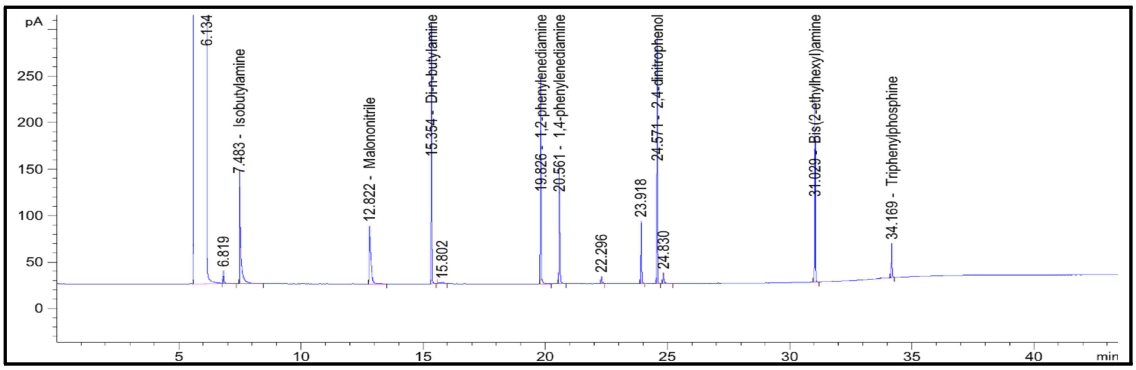


그림 1. 1,2-벤젠다이아민의 크로마토그램(예시)

표 3. 1,2-벤젠다이아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9999	0.9997
방법검출한계(%)	0.0110	0.0008
정량한계(%)	0.0380	0.0025
정확도(%)	100.5	92.6
정밀도(% RSD)	1.6	3.3

1,3-Benzenediamine(1,3-벤젠다이아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 1,3-Benzenediamine(CAS No : 108-45-2)
- 수용해도 : 238 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0017 % / 0.0057 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 1,3-벤젠다이아민(1,3-Benzenediamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 1,3-벤젠다이아민(1,3-Benzenediamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

1,3-벤젠다이아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 1,3-벤젠다이아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

1,3-벤젠다이아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~

2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 1,3-벤젠다이아민의 농도를 가로축(x 축)에, 1,3-벤젠다이아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(1,3-Benzenediamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(1,3-Benzenediamine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험・검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0057 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 1,3-벤젠다이아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 40.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

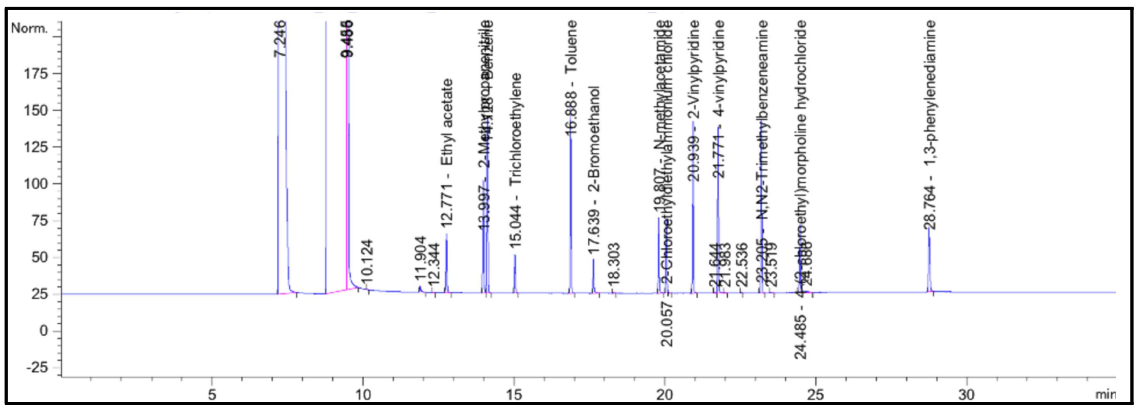


그림 1. 1,3-벤젠다이아민의 크로마토그램(예시)

표 3. 1,3-벤젠다이아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9999	0.9998
방법검출한계(%)	0.0017	0.0007
정량한계(%)	0.0057	0.0021
정확도(%)	105.3	108.2
정밀도(% RSD)	3.0	2.3

1,4-Benzenediamine(1,4-벤젠다이아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 1,4-Benzenediamine(CAS No : 106-50-3)
- 수용해도 : 40 g/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 2.5%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0093 % / 0.0310 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 1,4-벤젠다이아민(1,4-Benzenediamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 1,4-벤젠다이아민(1,4-Benzenediamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

1,4-벤젠다이아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 1,4-벤젠다이아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

1,4-벤젠다이아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 1,4-벤젠다이아민의 농도를 가로축(x 축)에, 1,4-벤젠다이아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(1,4-Benzenediamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(1,4-Benzenediamine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0310 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 1,4-벤젠다이아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 40.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

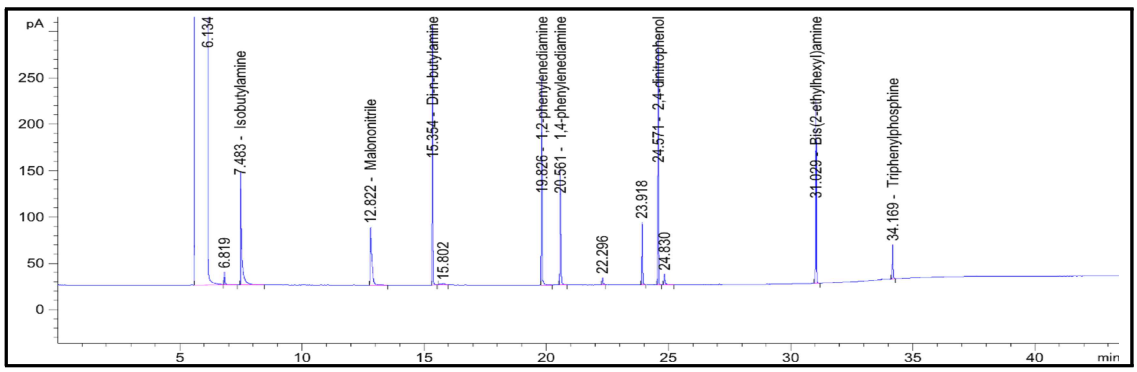


그림 1. 1,4-벤젠다이아민의 크로마토그램(예시)

표 3. 1,4-벤젠다이아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9993
방법검출한계(%)	0.0093	0.0006
정량한계(%)	0.0310	0.0019
정확도(%)	101.8	93.8
정밀도(% RSD)	1.7	2.0

Fenthion(펜티온)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fenthion(CAS No : 55-38-9)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 10%(만성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.11 % / 0.36 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 펜티온(Fenthion)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 펜티온(Fenthion)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

펜티온 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 펜티온(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는

적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

펜티온 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 펜티온의 농도를 가로축(x 축)에, 펜티온의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fenthion)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fenthion)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.36 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 펜티온의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

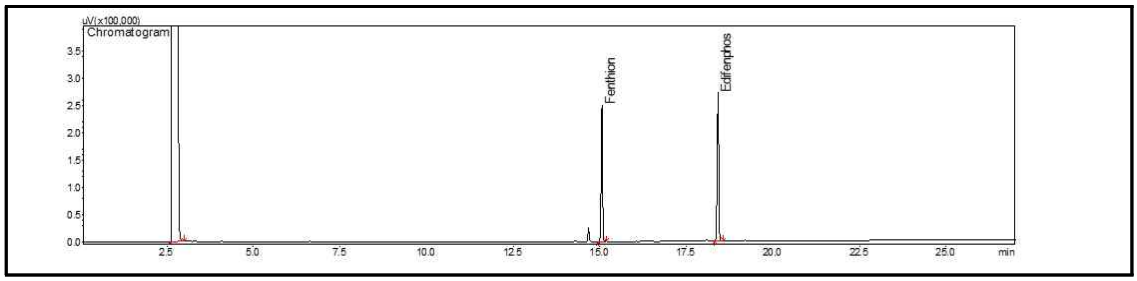


그림 1. 펜타온 크로마토그램(예시)

표 3. 펜티온의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9985	0.9986
방법검출한계(%)	0.11	0.05
정량한계(%)	0.36	0.17
정확도(%)	100.3	94.9
정밀도(% RSD)	3.2	1.4

Fosthiazate(포스티아제이트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fosthiazate(CAS No : 98886-44-3)
- 수용해도 : 9.9 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 포스티아제이트(Fosthiazate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 포스티아제이트(Fosthiazate)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분

리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

포스티아제이트 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 포스티아제이트(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

포스티아제이트 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 포스티아제이트의 농도를 가로축(x 축)에, 포스티아제이트의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fosthiazate)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fosthiazate)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00001 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 포스티아제이트의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 μm) A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE) B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 μL		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

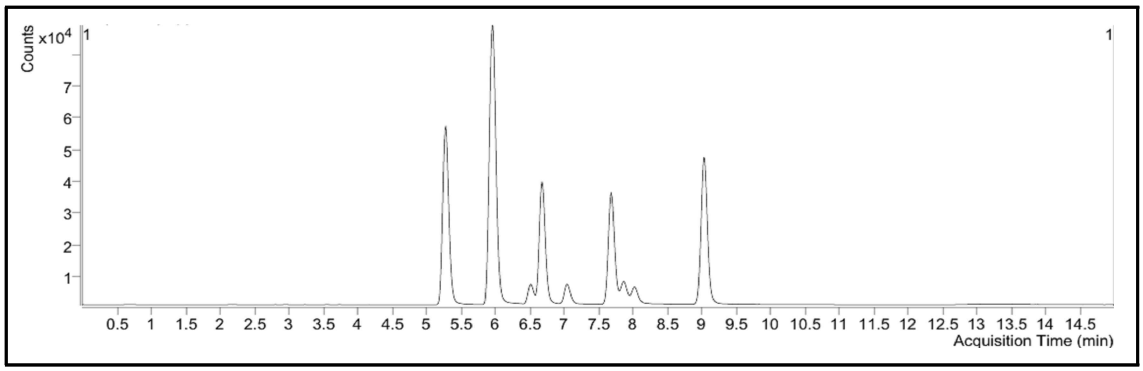


그림 1. 포스티아제이트 크로마토그램(예시)

표 3. 포스티아제이트의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9997
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00001	0.00001
정확도(%)	99.0	103.8
정밀도(% RSD)	1.9	0.9

Propaquizafop(프로파퀴자포프)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Propaquizafop(CAS No : 111479-05-1)
- 수용해도 : 0.6 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 프로파퀴자포프(Propaquizafop)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 프로파퀴자포프(Propaquizafop)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

프로파퀴자포프 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 프로파퀴자포프(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로

표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

프로파퀴자포프 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 프로파퀴자포프의 농도를 가로축(x 축)에, 프로파퀴자포프의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Propaquizafop)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Propaquizafop)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00001 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 프로파퀴자포프의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 μm)		
이동상	A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE) B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 μL		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

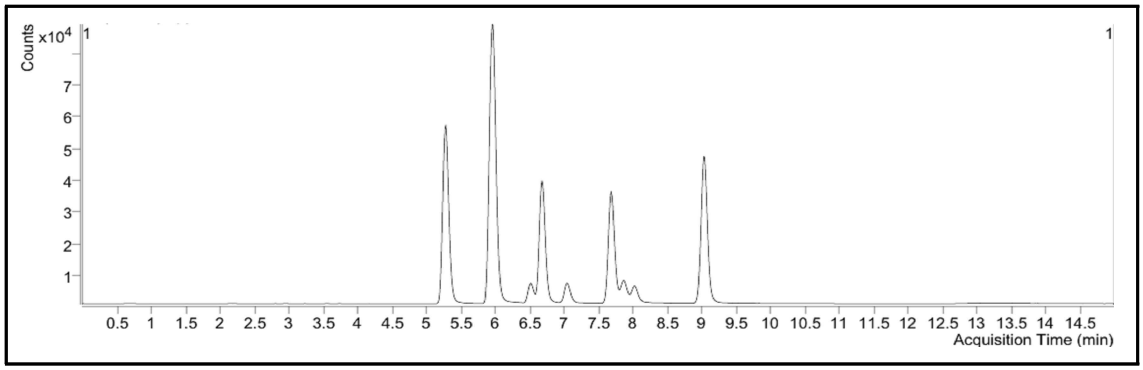


그림 1. 프로파퀴자포프 크로마토그램(예시)

표 4. 프로파퀴자포프의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9990	0.9957
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00001	0.00001
정확도(%)	101.0	102.2
정밀도(% RSD)	1.9	0.7

Fludioxonil(플루다이오쏘닐)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fludioxonil(CAS No : 131341-86-1)
- 수용해도 : 1.8 mg/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 플루다이오쏘닐(Fludioxonil)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 플루다이오쏘닐(Fludioxonil)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5

cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

플루다이오쏘닐 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 플루다이오쏘닐(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성

상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \ \bar{x}\text{=평균})$$

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

플루다이오쏘닐 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 플루다이오쏘닐의 농도를 가로축(x 축)에, 플루다이오쏘닐의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fludioxonil)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fludioxonil)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00001 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 플루다이오쏘닐의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 ㎛) A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE) B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 ㎕		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

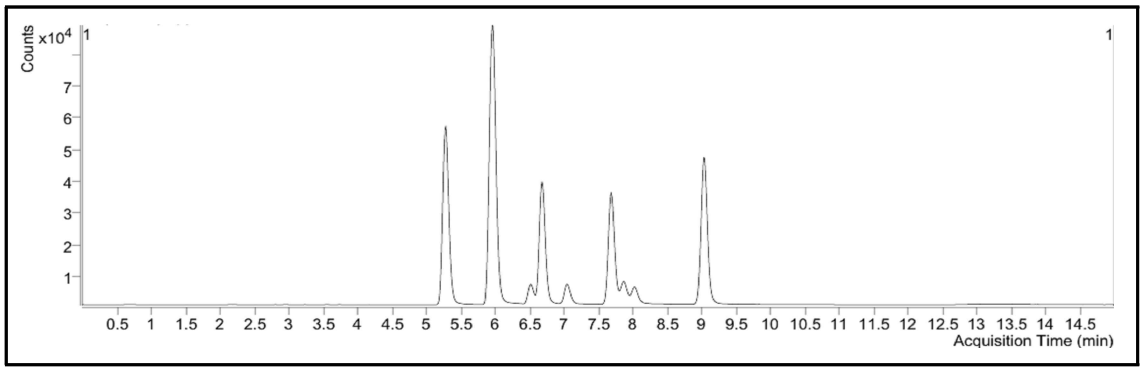


그림 1. 플루다이오쏘닐 크로마토그램(예시)

표 3. 플루다이오쏘닐의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9979	0.9928
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00001	0.00001
정확도(%)	100.0	98.2
정밀도(% RSD)	1.8	0.9

Flucythrinate(플루싸이트린에이트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Flucythrinate(CAS No : 70124-77-5)
- 수용해도 : 0.5 mg/L(22℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 1.73 % / 5.51 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 플루싸이트린에이트(Flucythrinate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 플루싸이트린에이트(Flucythrinate)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

플루싸이트린에이트 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 플루싸이트린에이트(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는

적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

플루싸이트린에이트 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 플루싸이트린에이트의 농도를 가로축(x 축)에, 플루싸이트린에이트의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Flucythrinate)의의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Flucythrinate)의의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	5.51 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 플루싸이트린에이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

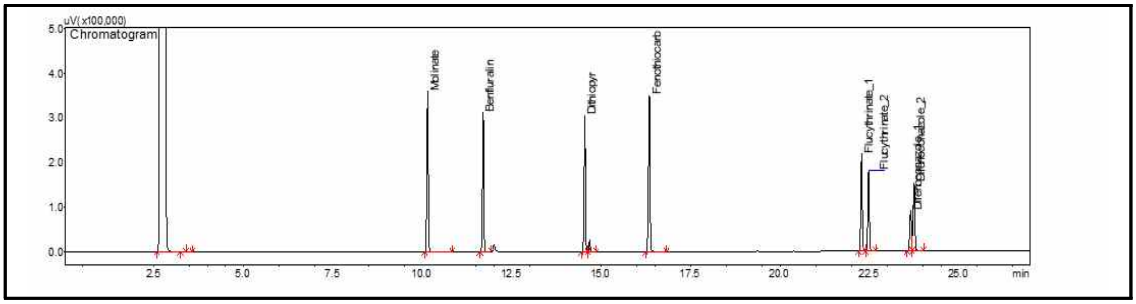


그림 1. 플루싸이트린에이트 크로마토그램(예)

표 3. 플루싸이트린에이트의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9999	0.9998
방법검출한계(%)	1.73	1.01
정량한계(%)	5.51	3.22
정확도(%)	95.4	106.4
정밀도(% RSD)	2.4	2.2

Fluazinam(플루아지남)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fluazinam(CAS No : 79622-59-6)
- 수용해도 : 1.7 mg/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00001 % / 0.00002 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 플루아지남(Fluazinam)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 플루아지남(Fluazinam)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분

리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

플루아지남 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 플루아지남(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

플루아지남 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 플루아지남의 농도를 가로축(x 축)에, 플루아지남의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fluazinam)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fluazinam)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00002 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 플루아지남의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 μm)		
	A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE)		
	B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 μL		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

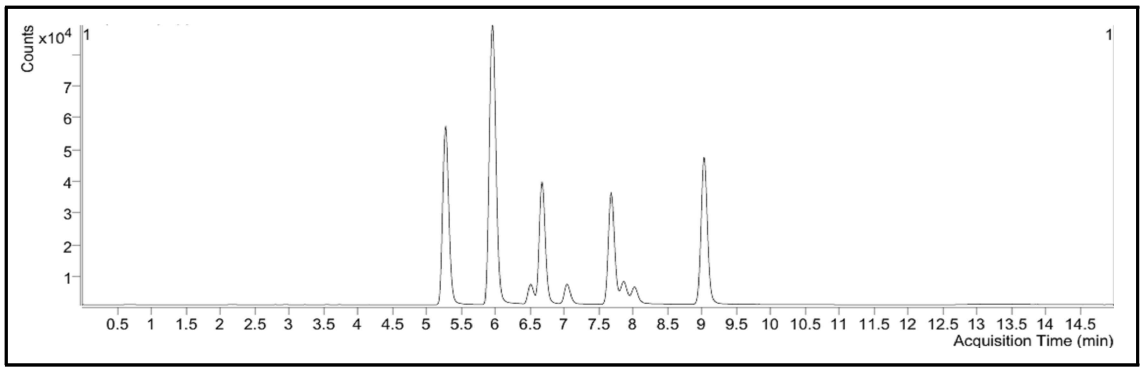


그림 1. 플루아지남 크로마토그램(예시)

표 3. 플루아지남의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9947
방법검출한계(%)	0.00001	0.00000
정량한계(%)	0.00002	0.00000
정확도(%)	80.0	97.0
정밀도(% RSD)	1.6	0.8

Potassium Fluoride(불화칼륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Potassium Fluoride(CAS No : 7789-23-3)
- 수용해도 : 92.3 g/ 100 mL (18 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00116 % / 0.0037 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 플루오린을 함유한 대상물질(Potassium Fluoride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 정제수로 추출하여 이온크로마토그래피법으로 대상물질(Potassium Fluoride)을 분석하는 방법이다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프 (IC)

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~ 10 cm 이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 μL ~ 100 μL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 μm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H2SO4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, Na2B4O7, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온 표준원액은 단일 음이온 및 혼합 음이온 용액은 적절한 사양으로 시판되는 용액을 사용할 수 있다. 이러한 용액은 수개월간 안정적이다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한

시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후 섞이도록 한다. 필요시 시료량을 조정할 수 있다.

7.1.2 시료용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터 등 으로 여과한 후, 이를 시험용액으로 한다.

[비고] 시료가 고상, 반고상 시료의 경우 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후, 정제수 약 50 mL를 넣어 2시간 동안 용출시킨다. 이 후 용출액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과하여 100 mL 부피플라스크에 모은 후 정제수로 표선을 채워 이를 시험용액으로 한다.

7.2 측정법

7.2.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려 보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 표준용액 및 시료를 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 음이온 표준물질을 4개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (2.5 ~ 25) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성하고 직선성(결정계수)을 확인한다.

7.3.2 전처리한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기 조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 추출액의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8. 결과보고

8.1 계산

다음의 식으로부터 대상물질의 함량(%)을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$환산계수$\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 대상물질의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(환산계수: 3.06)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 환경부, 수질오염공정시험기준, ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피

9.2 KS I ISO 10304-1 ; 2007, 수질 - 이온 크로마토그래피를 이용한 용존 음이온의 측정 - 제1부 : 브롬이온, 염소이온, 불소이온, 질산성 이온, 아질산성 이온, 인산이온, 황산이온의 측정

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0037 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 불화칼륨의 IC 기기분석 조건

Model	Thermo Aqion RF Ion Chromatography system(Thermo)
Column	분석컬럼 : AS19 4 × 250 mm 가드컬럼 : AG19 4× 50 mm
Suppressor	ADRS 600, 4 mm
Supressor current	50 mA
Eluent	20 mM potassium Hydroxide

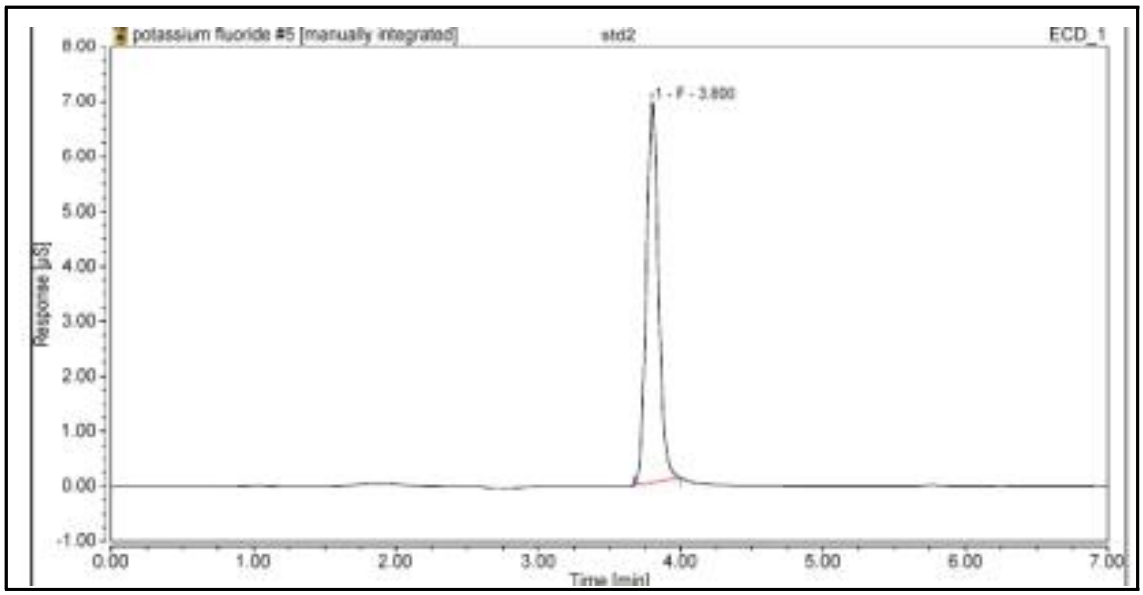


그림 1. 불화칼륨 크로마토그램(예시)

표 3. 불화칼륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9995	0.9999
방법검출한계(%)	0.00116	0.0024
정량한계(%)	0.0037	0.00764
정확도(%)	100.4	90.3
정밀도(% RSD)	1.7	0.9

Potassium fluoride(불화칼륨)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Potassium fluoride(CAS No : 7789-23-3)
- 수용해도 : 92.3 g / 100 mL at 18 ㅇC
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00337 % / 0.00000 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 칼륨을 함유한 대상물질(Potassium fluoride)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Potassium fluoride)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Potassium fluoride)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(칼륨)을 분석함으로서 산출된 금속이온(칼륨)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Potassium fluoride)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.에 따른다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(칼륨) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
K	766.49	404.721

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(칼륨)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.49)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 불화칼륨의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 불화칼륨의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9999
방법검출한계(%)	0.00080	0.00000
정량한계(%)	0.00256	0.00000
정확도(%)	91.8	105.4
정밀도(% RSD)	1.0	0.5

Pyridaben(피리다벤)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Pyridaben (CAS No : 96489-71-3)
- 수용해도 : 0.012 mg/L (24 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00000 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 피리다벤(Pyridaben)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 피리다벤(Pyridaben)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5

cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

피리다벤 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 피리다벤(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성

상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸7.3 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \ \bar{x}\text{=평균})$$

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

피리다벤 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 피리다벤의 농도를 가로축(x 축)에, 피리다벤의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Pyridaben)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Pyridaben)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00000 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 피리다벤의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 ㎛) A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE) B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 ㎕		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

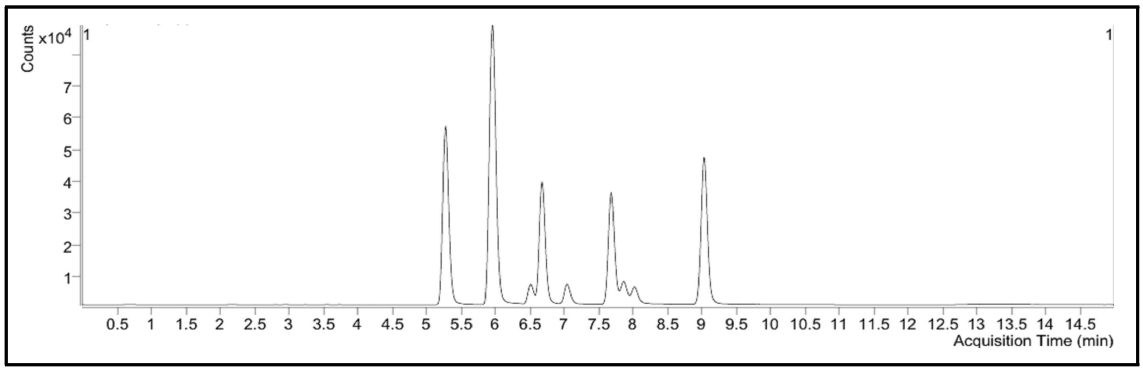


그림 1. 피리다벤 크로마토그램(예시)

표 3. 피리다벤의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9998	0.9999
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00000	0.00000
정확도(%)	99.0	105.4
정밀도(% RSD)	1.5	0.5

Fipronil(피프로닐)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Fipronil(CAS No : 120068-37-3)
- 수용해도 : 2.4 mg/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 10%(만성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00002 % / 0.0001 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 피프로닐(Fipronil)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 피프로닐(Fipronil)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

피프로닐 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 피프로닐(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{x} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

피프로닐 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 피프로닐

의 농도를 가로축(x 축)에, 피프로닐의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Fipronil)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Fipronil)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.2 다성분시험법

9.2 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.17 아크리나트린(Acrinathrin), 할펜프록스(Halfenprox)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00007 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 피프로닐의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : Water B : Acetonitrile 시간 / A(%) / B(%) 2 / 50 / 50 5 / 0 / 100 15 / 0 / 100 17 / 50 / 50 22 / 50 / 50
유속	0.6 mL/min
주입량	10 μL
컬럼 온도	30 ℃
파장	230 nm

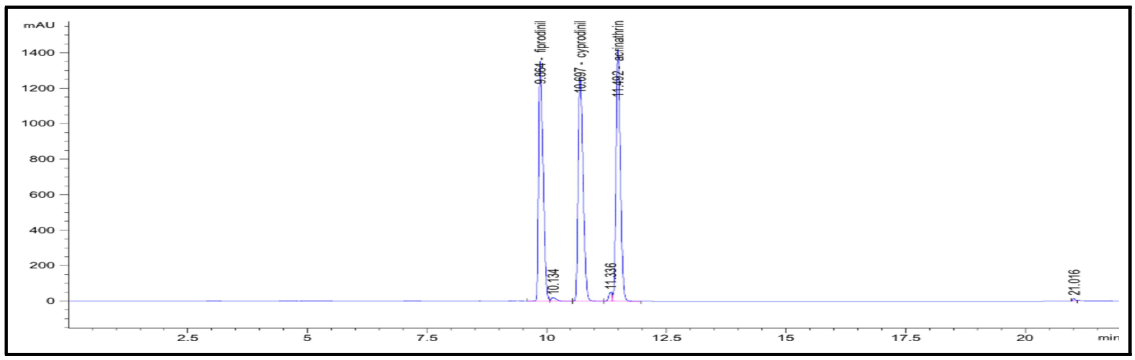


그림 1. 피프로닐 크로마토그램(예시)

표 3. 피프로닐 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9995	0.9981
방법검출한계(%)	0.00002	0.0002
정량한계(%)	0.0001	0.0006
정확도(%)	99.0	96.7
정밀도(% RSD)	0.3	2.5

Halfenprox(할렌프록스)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Halfenprox(CAS No : 111872-58-3)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.52 % / 1.66 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 할렌프록스(Halfenprox)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 할렌프록스(Halfenprox)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

할렌프록스 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 할렌프록스(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

할렌프록스 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 할렌프록스의 농도를 가로축(x 축)에, 할렌프록스의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Halfenprox)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Halfenprox)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1.66 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 할렌프록스의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 110.0	초기시간 (min.) 1.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 320	최종시간 (min.) 5.0

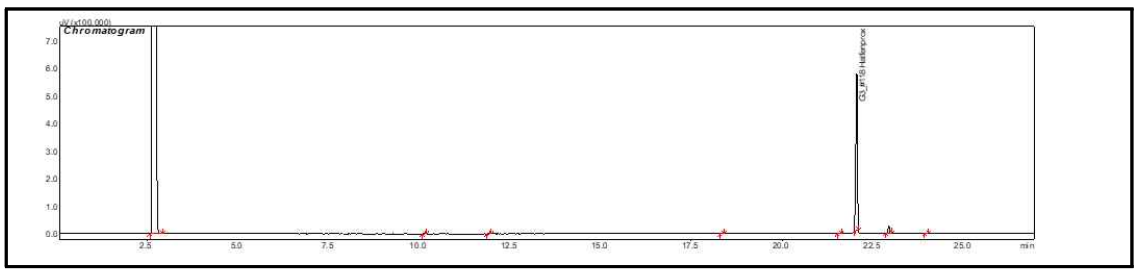


그림 1. 할렌프록스 크로마토그램(예시)

표 3. 할렌프록스의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9989	0.9997
방법검출한계(%)	0.52	0.19
정량한계(%)	1.66	0.61
정확도(%)	104.6	103.6
정밀도(% RSD)	2.1	0.6

2,4-dichlorophenoxy acetic acid(2,4-다이클로로페녹시아세트산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2,4-dichlorophenoxy acetic acid(CAS No : 94-75-7)
- 수용해도 : 0.9 g/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00017 % / 0.00057 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2,4-다이클로로페녹시아세트산(2,4-dichlorophenoxy acetic acid)의 시험방법에 대하여 규정하, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2,4-다이클로로페녹시아세트산(2,4-dichlorophenoxy acetic acid)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2,4-다이클로로페녹시아세트산 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 트라이클로로아세트산(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를

분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴

또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2,4-다이클로로페녹시아세트산 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2,4-다이클로로페녹시아세트산의 농도를 가로축(x 축)에, 2,4-다이클로로페녹시아세트산의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2,4-dichlorophenoxy acetic acid)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2,4-dichlorophenoxy acetic acid)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.6 이사-디(2,4-D), 디캄바(Dicamba) 및 사-시피에이(4-CPA)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00057 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2,4-다이클로로페녹시아세트산의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : 0.1 % Formic acid in water (20 mM AAE) B : Acetonitrile A(%): 80, B(%): 20
유속	1 mL/min
주입량	5 μL
컬럼 온도	40 ℃
파장	230 nm

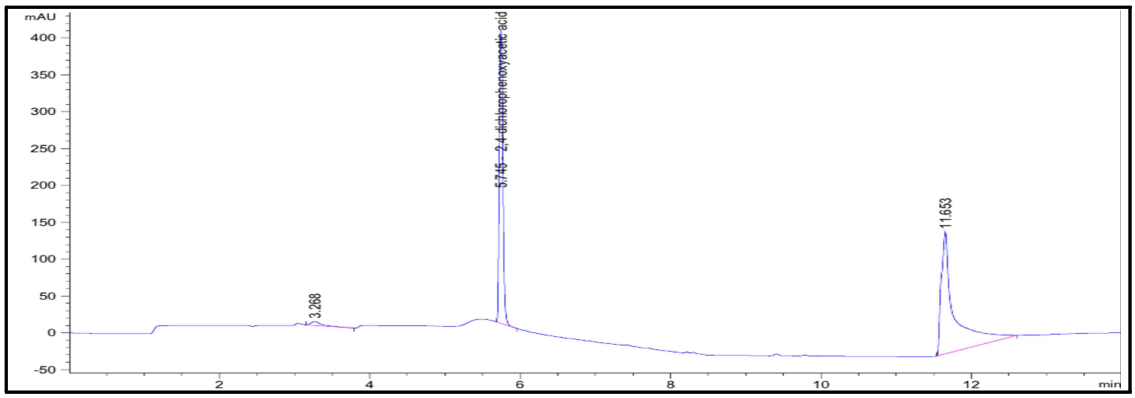


그림 1. 2,4-다이클로로페녹시아세트산 크로마토그램(예시)

표 3. 2,4-다이클로로페녹시아세트산 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9998
방법검출한계(%)	0.00017	0.00010
정량한계(%)	0.00057	0.00033
정확도(%)	102.4	98.3
정밀도(% RSD)	0.7	1.2

2,4-Dinitrophenol(2,4-다이나이트로페놀)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2,4-Dinitrophenol(CAS No : 51-28-5)
- 수용해도 : 6 g/L (18 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성) 10%(만성) 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0130 % / 0.0420 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2,4-다이나이트로페놀(2,4-Dinitrophenol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2,4-다이나이트로페놀(2,4-Dinitrophenol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2,4-다이나이트로페놀 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2,4-다이나이트로페놀(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2,4-다이나이트로페놀 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1

uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2,4-다이나이트로페놀의 농도를 가로축(x 축)에, 2,4-다이나이트로페놀의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2,4-Dinitrophenol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2,4-Dinitrophenol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Amines, C2-C7, Analysis of colatileamines on medium-and wide-bore columns

9.2. EPA method 8260B, EPA method 8033

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0420 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2,4-다이나이트로페놀의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5MS (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

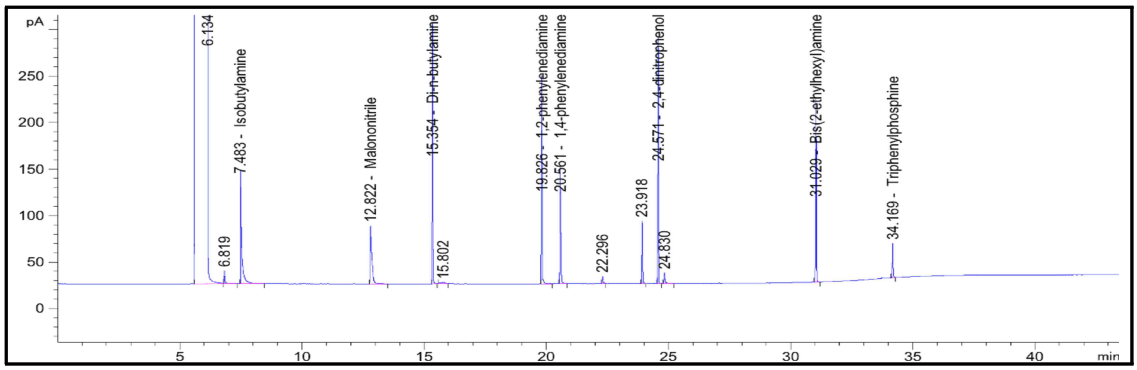


그림 1. 2,4-다이나이트로페놀의 크로마토그램(예시)

표 3. 2,4-다이나이트로페놀의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9948
방법검출한계(%)	0.0130	0.0005
정량한계(%)	0.0420	0.0016
정확도(%)	99.7	103.8
정밀도(% RSD)	1.6	1.3

2-Methylpropanenitrile(2-메틸프로페인나이트릴)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Methylpropanenitrile(CAS No : 78-82-0)
- 수용해도 : 35 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0012 % / 0.0040 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2-메틸프로페인나이트릴(2-Methylpropanenitrile)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2-메틸프로페인나이트릴(2-Methylpropanenitrile)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의

분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2-메틸프로페인나이트릴 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2-메틸프로페인나이트릴(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2-메틸프로페인나이트릴 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2-메틸프로페인나이트릴의 농도를 가로축(x 축)에, 2-메틸프로페인나이트릴의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Methylpropanenitrile)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Methylpropanenitrile)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0040 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2-메틸프로페인나이트릴의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

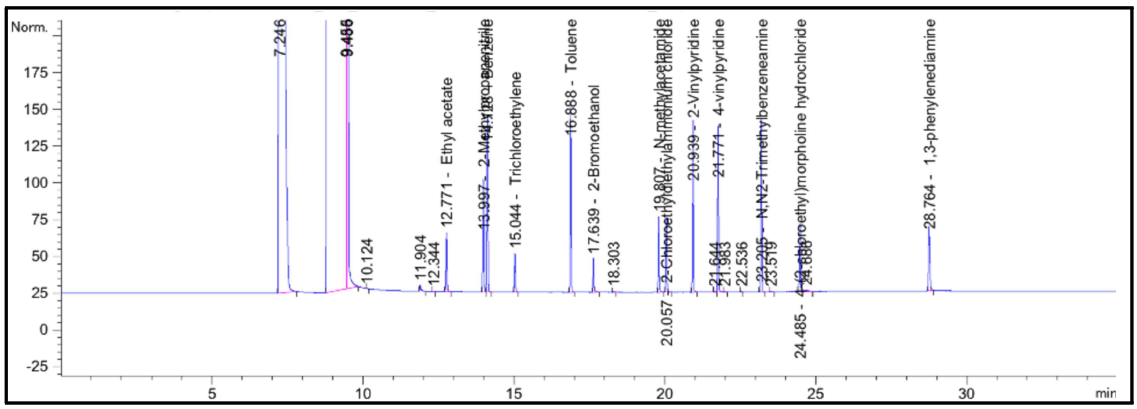


그림 1. 2-메틸프로페인나이트릴의 크로마토그램(예시)

표 3. 2-메틸프로페인나이트릴의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	1.0000
방법검출한계(%)	0.0012	0.0003
정량한계(%)	0.0040	0.0008
정확도(%)	102.2	96.6
정밀도(% RSD)	2.9	1.3

2-Butyne-1,4-diol(2-부틴-1,4-디올)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Butyne-1,4-diol(CAS No : 110-65-6)
- 수용해도 : 3740 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0015 % / 0.0050 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2-부틴-1,4-디올(2-Butyne-1,4-diol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2-부틴-1,4-디올(2-Butyne-1,4-diol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2-부틴-1,4-디올 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2-부틴-1,4-디올(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2-부틴-1,4-디올 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2-부틴-1,4-디올의 농도를 가로축(x 축)에, 2-부틴-1,4-디올의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Butyne-1,4-diol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Butyne-1,4-diol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0050 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2-부틴-1,4-디올의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 40.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

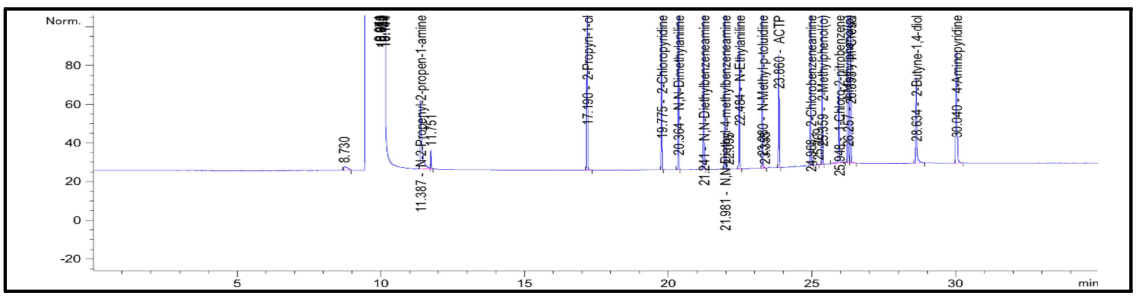


그림 1. 2-부틴-1,4-디올 크로마토그램(예시)

표 3. 2-부틴-1,4-디올의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9987	1.0000
방법검출한계(%)	0.0015	0.0003
정량한계(%)	0.0050	0.0008
정확도(%)	95.4	96.6
정밀도(% RSD)	1.2	1.3

2-Bromoethanol(2-브로모에탄올)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Bromoethanol(CAS No : 540-51-2)
- 수용해도 : 10~50 g/L (19 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0030 % / 0.0100 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2-브로모에탄올(2-Bromoethanol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2-브로모에탄올(2-Bromoethanol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2-브로모에탄올 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2-브로모에탄올(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2-브로모에탄올 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2

uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2-브로모에탄올의 농도를 가로축(x 축)에, 2-브로모에탄올의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Bromoethanol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Bromoethanol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험・검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0100 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2-브로모에탄올의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

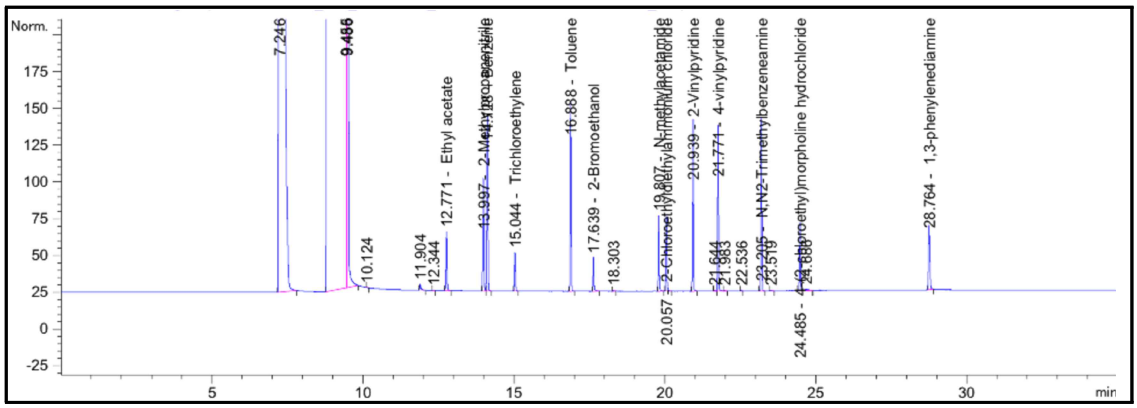


그림 1. 2-브로모에탄올의 크로마토그램(예시)

표 3. 2-브로모에탄올의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9991	1.0000
방법검출한계(%)	0.0030	0.0003
정량한계(%)	0.0100	0.0008
정확도(%)	103.2	94.0
정밀도(% RSD)	3.2	3.0

Chlofenapyr(클로페나피르)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Chlofenapyr(CAS No : 122453-73-0)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0002 % / 0.0007 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 클로페나피르(Chlofenapyr)의 시험방법에 대하여 규정하, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 클로페나피르(Chlofenapyr)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분

리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

메탄올(Methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

클로페나피르 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 메탄올 15 mL를 넣고 클로페나피르(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 메탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

클로페나피르 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 클로페나피르의 농도를 가로축(x 축)에, 클로페나피르의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Chlofenapyr)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Chlofenapyr)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0007 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 클로페나피르의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : Water
B : Methanol
<table><tr><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr><tr><td>25</td><td>75</td></tr></table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>1 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>10 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>40 ℃</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>230 nm</td></tr>
</table>

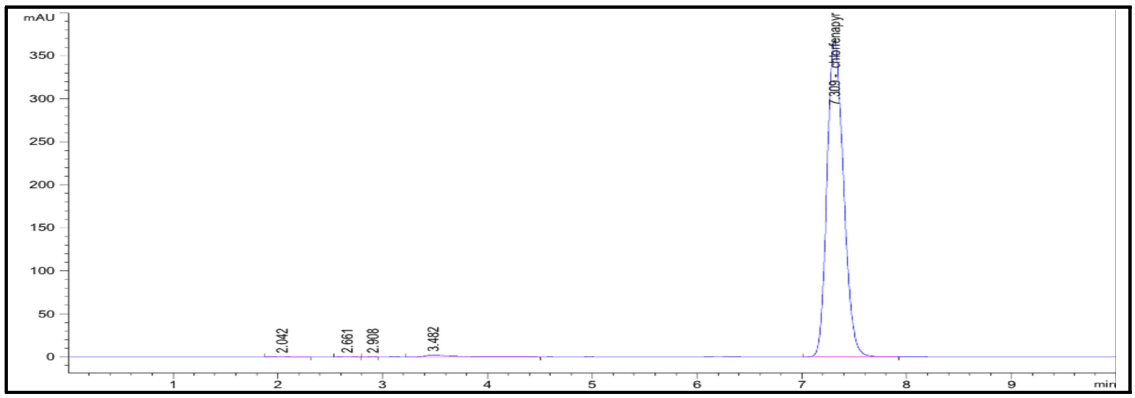


그림 1. 클로페나피르 크로마토그램(예시)

표 3. 클로페나피르 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9997	0.9997
방법검출한계(%)	0.0002	0.00004
정량한계(%)	0.0007	0.0001
정확도(%)	102.3	92.3
정밀도(% RSD)	0.3	0.2

2-Vinylpyridine(2-바이닐피리딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Vinylpyridine(CAS No : 100-69-6)
- 수용해도 : 25 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0014 % / 0.0048 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2-바이닐피리딘(2-Vinylpyridine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2-바이닐피리딘(2-Vinylpyridine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2-바이닐피리딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2-바이닐피리딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

회수율(%) $= \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{x} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절

한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2-바이닐피리딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2-바이닐피리딘의 농도를 가로축(x 축)에, 2-바이닐피리딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Vinylpyridine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Vinylpyridine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험・검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0048 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2-바이닐피리딘의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 40.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

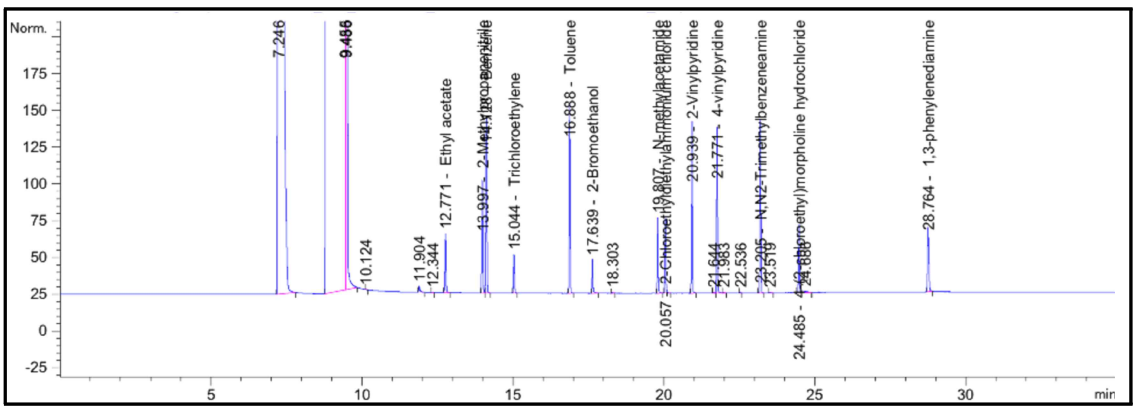


그림 2. 2-바이닐피리딘의 크로마토그램(예시)

표 3. 2-바이닐피리딘의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.0014	0.0002
정량한계(%)	0.0048	0.0005
정확도(%)	103.1	97.1
정밀도(% RSD)	2.9	1.3

4-Vinylpyridine(4-바이닐피리딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 4-Vinylpyridine(CAS No : 100-43-6)
- 수용해도 : 29 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0014 % / 0.0045 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 4-바이닐피리딘(4-Vinylpyridine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 4-바이닐피리딘(4-Vinylpyridine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4-바이닐피리딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 4-바이닐피리딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\bar{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

4-바이닐피리딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2

uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 4-바이닐피리딘의 농도를 가로축(x 축)에, 4-바이닐피리딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(4-Vinylpyridine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(4-Vinylpyridine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험・검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0045 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 4-바이닐피리딘의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

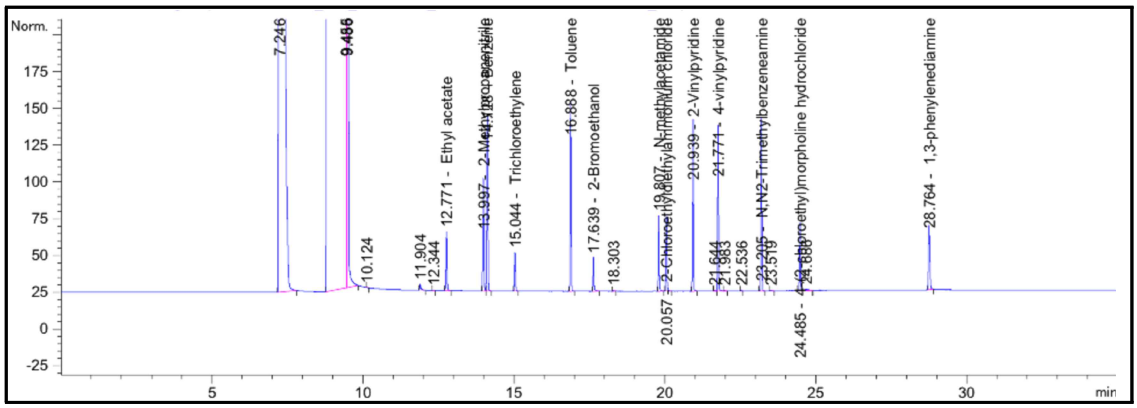


그림 1. 4-바이닐피리딘의 크로마토그램(예시)

표 3. 4-바이닐피리딘의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.0014	0.0004
정량한계(%)	0.0045	0.0014
정확도(%)	103.4	95.5
정밀도(% RSD)	2.9	2.0

4-Aminopyridine(4-아미노피리딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 4-Aminopyridine(CAS No : 504-24-5)
- 수용해도 : 112 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0010 % / 0.0035 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 4-아미노피리딘(4-Aminopyridine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 4-아미노피리딘(4-Aminopyridine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로

서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4-아미노피리딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 4-아미노피리딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

4-아미노피리딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 4-아미노피리딘의 농도를 가로축(x 축)에, 4-아미노피리딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(4-Aminopyridine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(4-Aminopyridine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정・분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0035 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 4-아미노피리딘의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

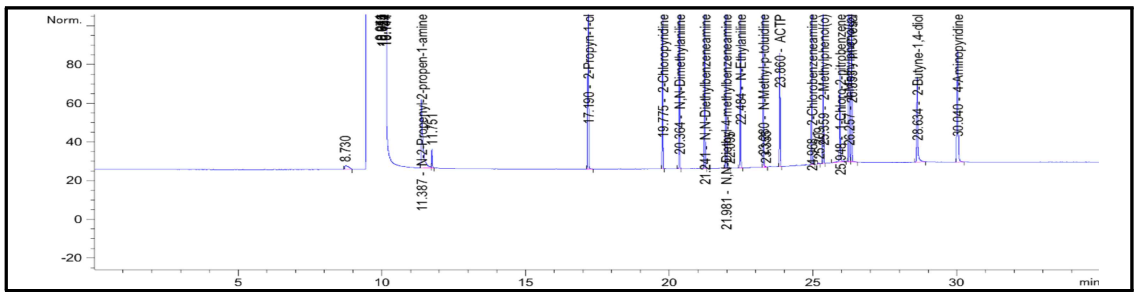


그림 1. 4-아미노피리딘의 크로마토그램(예시)

표 3. 4-아미노피리딘의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9983	0.9997
방법검출한계(%)	0.0010	0.0008
정량한계(%)	0.0035	0.0025
정확도(%)	94.6	100.0
정밀도(% RSD)	0.8	3.5

< 분석 대상 물질 >

고유번호 (소번호)	화학물질 명칭(영문)	CAS No	분석법	페이지
97-1-451 (1)	N,N,2-트라이메틸벤젠아민 (N,N,2-Trimethylbenzenamine)	609-72-3	GC-FID	1123
	N,N-다이에틸-P-톨루이딘 (N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine)	613-48-9	GC-FID	1129
	N-메틸P-톨루이딘 (N-Methyl-p-toluidine)	623-08-5	GC-FID	1135
97-1-451 (2)	N,N-디메틸-p-톨루이딘(N,N-Dimethyl -p-toluidine)	99-97-8	GC-FID	1141

N,N,2-Trimethylbenzenamine(N,N,2-트라이메틸벤젠아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N,N,2-Trimethylbenzenamine(CAS No : 609-72-3)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0012 % / 0.0041 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N,N,2-트라이메틸벤젠아민(N,N,2-Trimethylbenzenamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N,N,2-트라이메틸벤젠아민(N,N,2-Trimethylbenzenamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N,N,2-트라이메틸벤젠아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이

좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N,N,2-트라이메틸벤젠아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N,N,2-트라이메틸벤젠아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N,N,2-트라이메틸벤젠아민의 농도를 가로축(x 축)에, N,N,2-트라이메틸벤젠아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N,N,2-Trimethylbenzenamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N,N,2-Trimethylbenzenamine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0041 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N,N,2-트라이메틸벤젠아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 40.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

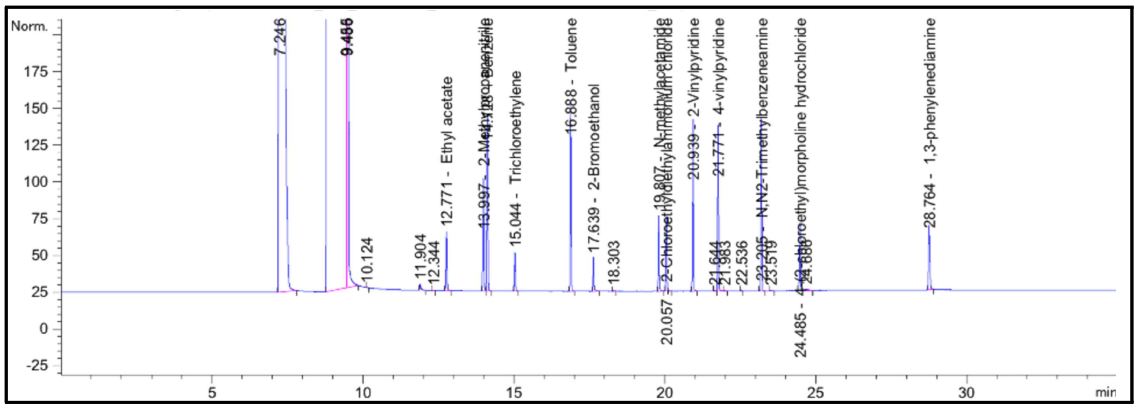


그림 1. N,N,2-트라이메틸벤젠아민의 크로마토그램(예시)

표 3. N,N,2-트라이메틸벤젠아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	1.0000
방법검출한계(%)	0.0012	0.0005
정량한계(%)	0.0041	0.0014
정확도(%)	103.4	93.6
정밀도(% RSD)	2.9	1.0

N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine(N,N-다이에틸-P-톨루이딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine(CAS No : 613-48-9)
- 수용해도 : Practically insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0005 % / 0.0015 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N,N-다이에틸-P-톨루이딘(N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N,N-다이에틸-P-톨루이딘(N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N,N-다이에틸-P-톨루이딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N,N-다이에틸-P-톨루이딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한

계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N,N-다이에틸-P-톨루이딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N,N-다이에틸-P-톨루이딘의 농도를 가로축(x 축)에, N,N-다이에틸-P-톨루이딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N,N-Diethyl-4-methylbenzenamine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0015 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N,N-다이에틸-P-톨루이딘의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

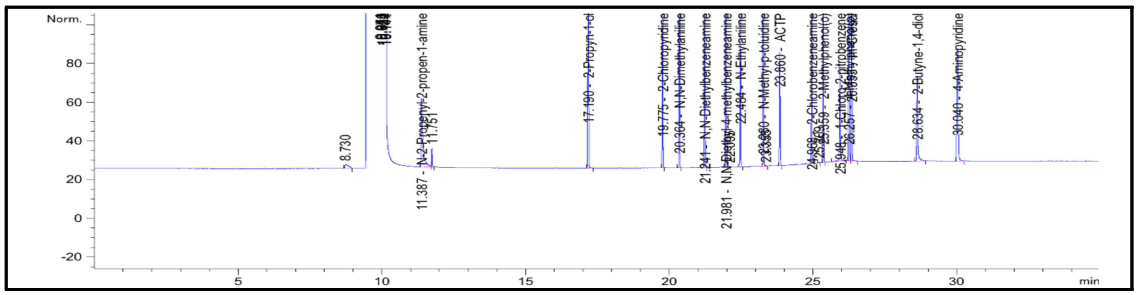


그림 1. N,N-다이에틸-P-톨루이딘 크로마토그램(예시)

표 3. N,N-다이에틸-P-톨루이딘의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9998
방법검출한계(%)	0.0005	0.0001
정량한계(%)	0.0015	0.0004
정확도(%)	95.0	102.9
정밀도(% RSD)	1.0	2.2

N-Methyl-p-toluidine(N-메틸P-톨루이딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N-Methyl-p-toluidine(CAS No : 623-08-5)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0008 % / 0.0028 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N-메틸P-톨루이딘(N-Methyl-p-toluidine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N-메틸P-톨루이딘(N-Methyl-p-toluidine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N-메틸P-톨루이딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N-메틸P-톨루이딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N-메틸P-톨루이딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N-메틸P-톨루이딘의 농도를 가로축(x 축)에, N-메틸P-톨루이딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N-Methyl-p-toluidine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N-Methyl-p-toluidine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

ƒ : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0028 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N-메틸P-톨루이딘의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

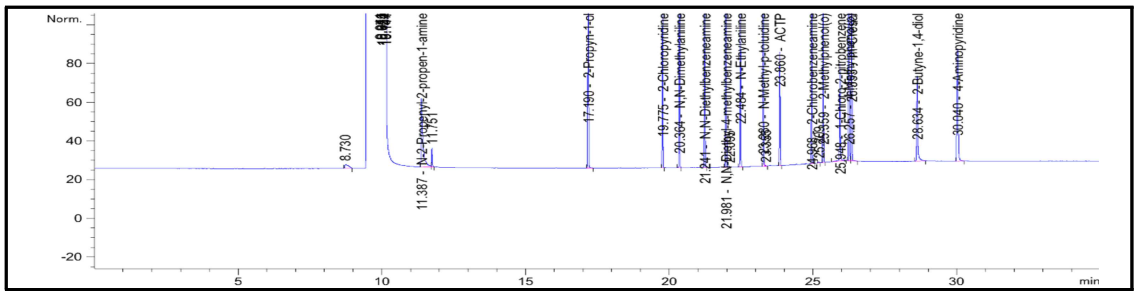


그림 1. N-메틸P-톨루이딘의 크로마토그램(예시)

표 3. N-메틸P-톨루이딘의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9991
방법검출한계(%)	0.0008	0.0014
정량한계(%)	0.0028	0.0043
정확도(%)	95.4	97.5
정밀도(% RSD)	0.9	6.5

N,N,4-Trimethylbenzenamine(N,N-다이메틸-P-톨루이딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N,N,4-Trimethylbenzenamine(CAS No : 99-97-8)
- 수용해도 : 348 mg/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 0.1%(만성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0013 % / 0.0045 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N,N-다이메틸-P-톨루이딘(N,N,4-Trimethylbenzenamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N,N-다이메틸-P-톨루이딘(N,N,4-Trimethylbenzenamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N,N-다이메틸-P-톨루이딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이

좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N,N-다이메틸-P-톨루이딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N,N-다이메틸-P-톨루이딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N,N-다이메틸-P-톨루이딘의 농도를 가로축(x 축)에, N,N-다이메틸-P-톨루이딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N,N,4-Trimethylbenzenamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N,N,4-Trimethylbenzenamine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Analysis of Some Alcohols, Aldehydes, and Esters in Distilled Spirits with the Agilent 8860 Gas Chromatograph

9.2. Analysis of Some Alcohols, Aldehydes, and Esters in Distilled Spirits with the Agilent 8860 Gas Chromatograph(GC-FID)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0045 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N,N-다이메틸-P-톨루이딘의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

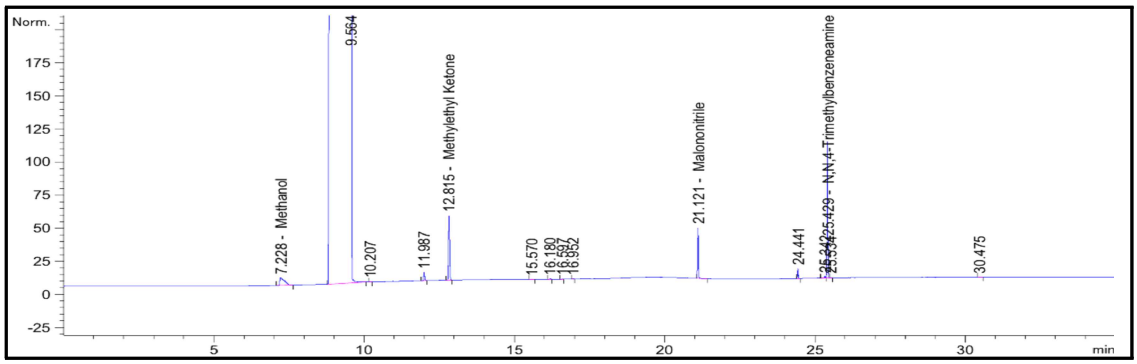


그림 1. N,N-다이메틸-P-톨루이딘의 크로마토그램(예시)

표 3. N,N-다이메틸-P-톨루이딘의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9983	0.9999
방법검출한계(%)	0.0013	0.0003
정량한계(%)	0.0045	0.0009
정확도(%)	108.6	90.8
정밀도(% RSD)	2.0	0.5

2-Chlorobenzeneamine(2-클로로아닐린)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Chlorobenzeneamine(CAS No : 95-51-2)
- 수용해도 : 5 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0005 % / 0.0016 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2-클로로아닐린(2-Chlorobenzeneamine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2-클로로아닐린(2-Chlorobenzeneamine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2-클로로아닐린 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2-클로로아닐린(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2-클로로아닐린 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2-클로로아닐린의 농도를 가로축(x 축)에, 2-클로로아닐린의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Chlorobenzeneamine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Chlorobenzeneamine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0016 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2-클로로아닐린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

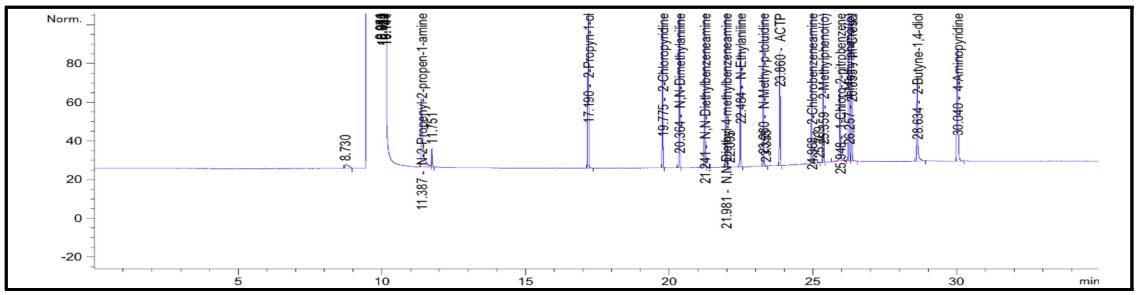


그림 1. 2-클로로아닐린 크로마토그램(예시)

표 3. 2-클로로아닐린의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9991	0.9996
방법검출한계(%)	0.0005	0.0023
정량한계(%)	0.0016	0.0074
정확도(%)	94.9	106.3
정밀도(% RSD)	1.0	2.0

4-(2-Chloroethyl)morpholinehydrochloride (N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 4-(2-Chloroethyl)morpholinehydrochloride(CAS No : 3647-69-6)
- 수용해도 : Soluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0011 % / 0.0035 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N-모폴리노에틸클로라이드하이드로 클로라이드(4-(2-Chloroethyl) morpholinehydrochloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드(4-(2-Chloroethyl)morpholinehydrochloride)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드의 농도를 가로축(x 축)에, N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질((4-(2-Chloroethyl)morpholinehydrochloride))의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질((4-(2-Chloroethyl)morpholinehydrochloride))의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0035 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

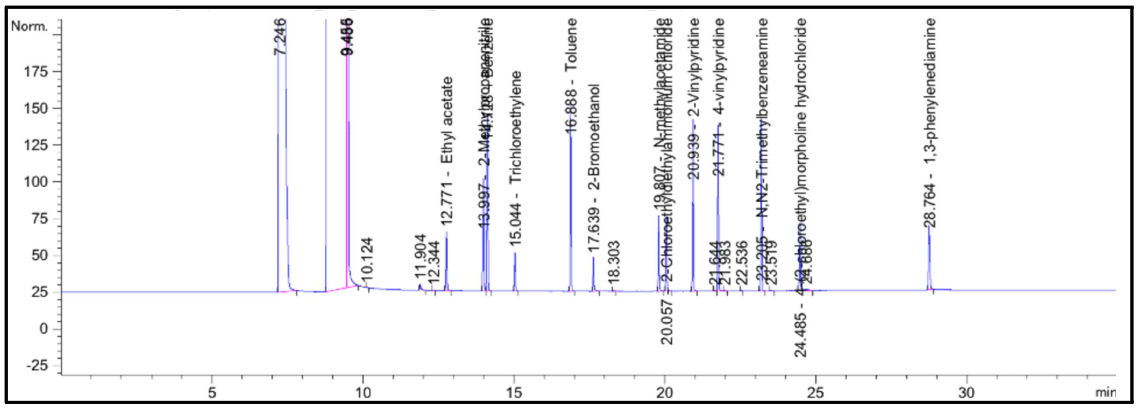


그림 1. N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드 크로마토그램(예)

표 3. N-모폴리노에틸클로라이드하이드로클로라이드의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9999
방법검출한계(%)	0.0011	0.0004
정량한계(%)	0.0035	0.0014
정확도(%)	102.2	96.4
정밀도(% RSD)	2.9	1.2

2-Chloropyridine(2-클로로피리딘)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Chloropyridine(CAS No : 109-09-1)
- 수용해도 : 20 g/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0005 % / 0.0016 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 2-클로로피리딘(2-Chloropyridine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 2-클로로피리딘(2-Chloropyridine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

2-클로로피리딘 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 2-클로로피리딘(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

2-클로로피리딘 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 2-클로로피리딘의 농도를 가로축(x 축)에, 2-클로로피리딘의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Chloropyridine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Chloropyridine)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0016 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 2-클로로피리딘의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

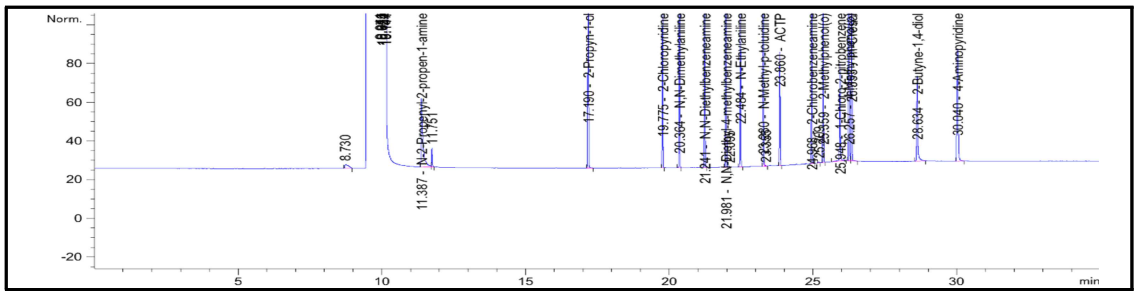


그림 1. 2-클로로피리딘의 크로마토그램(예)

표 3. 2-클로로피리딘의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9999
방법검출한계(%)	0.0005	0.0001
정량한계(%)	0.0016	0.0004
정확도(%)	95.0	101.9
정밀도(% RSD)	1.0	2.6

(E)-N-[(6-Chloro-3-pyridyl)methyl]-N-cyano-N-methylacetamidine(아세타미프리드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : (CAS No : 135410-20-7)
- 수용해도 : 4.2 g/L (25 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00000 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아세타미프리드((E)-N-[(6-Chloro-3-pyridyl)methyl] -N-cyano- N-methyl acetamidine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 아세타미프리드((E)-N-[(6-Chloro-3-pyridyl)methyl]-N-cyano-N-methylacetamidine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온

도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

아세타미프리드 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 아세타미프리드(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸7.3 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

아세타미프리드 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 아세타미프리드의 농도를 가로축(x 축)에, 아세타미프리드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질((E)-N-[(6-Chloro-3-pyridyl)methyl]-N-cyano-N-methylacetamidine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질((E)-N-[(6-Chloro-3-pyridyl)methyl]-N-cyano-N-methylacetamidine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00000 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아세타미프리드의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th colspan="3">조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td colspan="3">C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 ㎛)
A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE)
B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)</td></tr>
<tr><td rowspan="6">이동상</td><td>시간</td><td>A(%)</td><td>B(%)</td></tr>
<tr><td>1</td><td>95</td><td>5</td></tr>
<tr><td>4</td><td>20</td><td>80</td></tr>
<tr><td>10</td><td>0</td><td>100</td></tr>
<tr><td>13</td><td>95</td><td>5</td></tr>
<tr><td>15</td><td>95</td><td>5</td></tr>
<tr><td>유속</td><td colspan="3">0.3 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td colspan="3">1 ㎕</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td colspan="3">25 ℃</td></tr>
<tr><td>이온화
분석모드</td><td colspan="3">positive</td></tr>
</table>

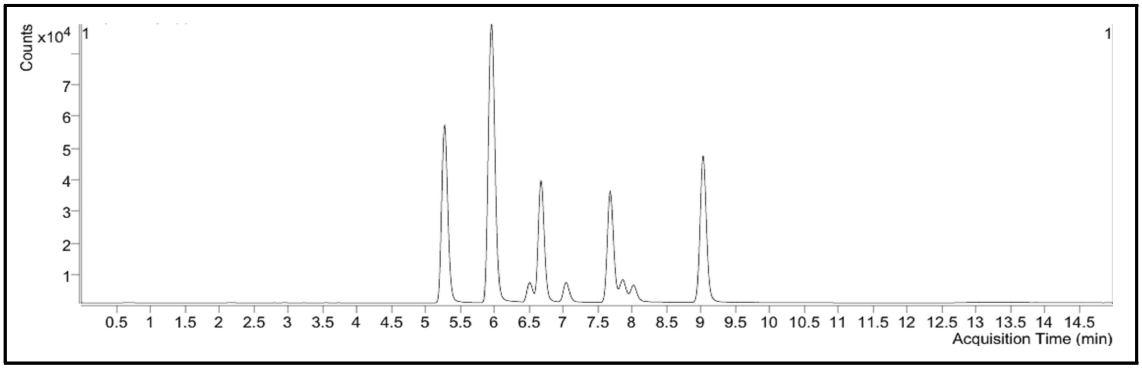


그림 1. 아세타미프리드 크로마토그램(예시)

표 3. 아세타미프리드의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9986	0.9967
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00000	0.00001
정확도(%)	102.0	105.2
정밀도(% RSD)	1.3	1.7

N-2-Propenyl-2-propen-1-amine(다이알릴아민)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N-2-Propenyl-2-propen-1-amine(CAS No : 124-02-7)
- 수용해도 : 86 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0049 % / 0.0160 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 다이알릴아민(N-2-Propenyl-2-propen-1-amine)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 다이알릴아민(N-2-Propenyl-2-propen-1-amine)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

다이알릴아민 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 다이알릴아민(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

다이알릴아민 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 다이알릴아민의 농도를 가로축(x 축)에, 다이알릴아민의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N-2-Propenyl-2-propen-1-amine)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N-2-Propenyl-2-propen-1-amine)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0160 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 다이알릴아민의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 40.0	초기시간 (min.) 5.0	승온속도 (℃/min.) 10.0	최종온도 (℃) 240	최종시간 (min.) 10.0

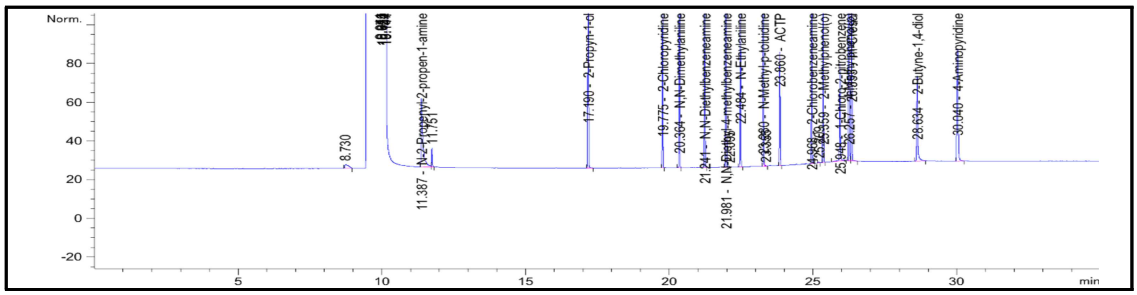


그림 1. 다이알릴아민의 크로마토그램(예)

표 3. 다이알릴아민의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9987	0.9998
방법검출한계(%)	0.0049	0.00009
정량한계(%)	0.0160	0.0003
정확도(%)	95.3	100.3
정밀도(% RSD)	0.9	1.5

2-Propyn-1-ol(프로파질 알코올)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Propyn-1-ol(CAS No : 107-19-7)
- 수용해도 : 1000 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성), 1%(만성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0006 % / 0.0019 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 프로파질 알코올(2-Propyn-1-ol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 프로파질 알코올(2-Propyn-1-ol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

프로파질 알코올 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 프로파질 알코올(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

프로파질 알코올 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 프로파질 알코올의 농도를 가로축(x 축)에, 프로파질 알코올의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Propyn-1-ol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Propyn-1-ol)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0019 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 프로파질 알코올의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

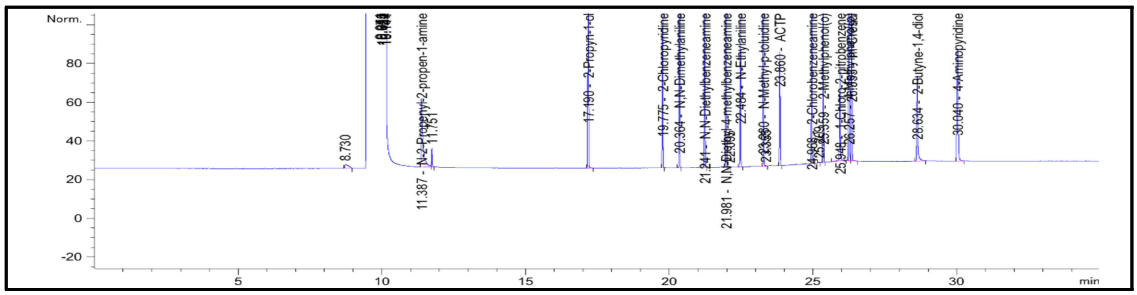


그림 1. 프로파질 알코올의 크로마토그램(예)

표 3. 프로파질 알코올의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9991	0.9999
방법검출한계(%)	0.0006	0.0003
정량한계(%)	0.0019	0.0010
정확도(%)	94.7	98.7
정밀도(% RSD)	1.0	6.8

2-Chloroethyldiethylammonium chloride (1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Chloroethyldiethylammonium chloride(CAS No : 869-24-9)
- 수용해도 : 2000 g/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0020 % / 0.0066 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드(2-Chloroethyldiethylammonium chloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드(2-Chloroethyldiethylammonium chloride)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드의 농도를 가로축(x 축)에, 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Chloroethyldiethylammonium chloride)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Chloroethyldiethylammonium chloride)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0066 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

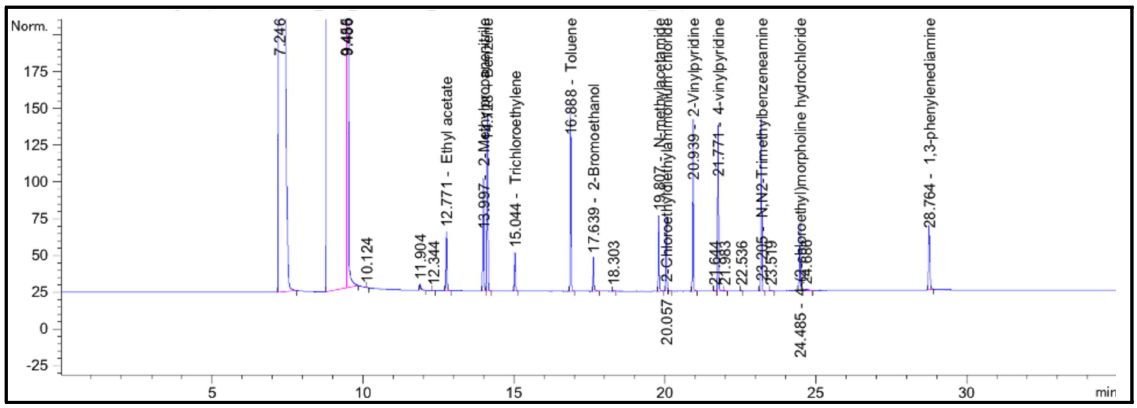


그림 1. 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드의 크로마토그램(예시)

표 3. 1-클로로-2-(다이에틸아민)에테인하이드로클로라이드의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9994
방법검출한계(%)	0.0020	0.0003
정량한계(%)	0.0066	0.0009
정확도(%)	97.8	100.5
정밀도(% RSD)	3.1	1.1

Indoxacarb(인독사카브)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Indoxacarb(CAS No : 173584-44-6)
- 수용해도 : 0.8 mg/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성), 10%(만성), 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00005 % / 0.00018 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 인독사카브(Indoxacarb)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 인독사카브(Indoxacarb)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야 한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

인독사카브 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 인독사카브(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\overline{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

인독사카브 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 인독사카브의 농도를 가로축(x 축)에, 인독사카브의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Indoxacarb)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Indoxacarb)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 식품공전_잔류농약_분석법_7.1.2.2 다성분시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00018 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 인독사카브의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : Water B : Acetonitrile 시간 / A(%) / B(%) 2 / 50 / 50 5 / 0 / 100 15 / 0 / 100 17 / 50 / 50 22 / 50 / 50
유속	0.6 mL/min
주입량	10 μL
컬럼 온도	30 ℃
파장	310 nm

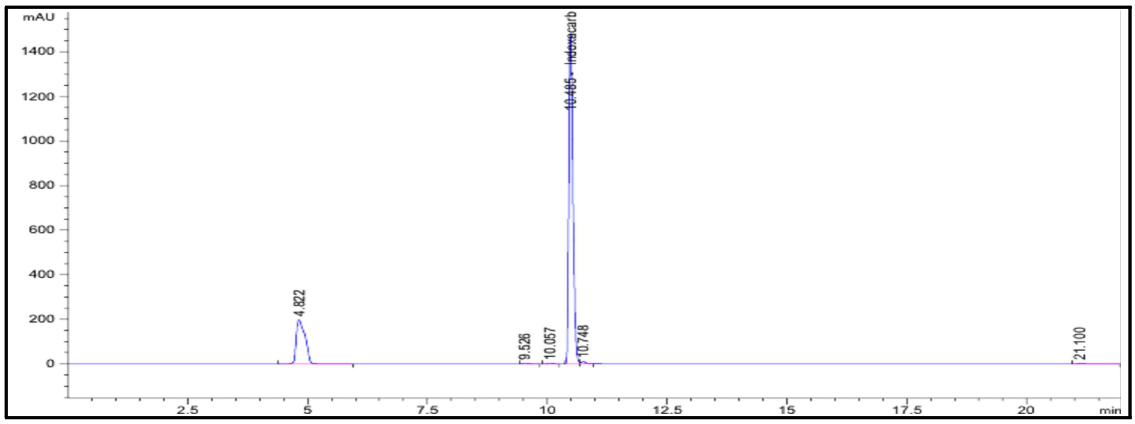


그림 1. 인독사카브 크로마토그램(예시)

표 3. 인독사카브 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	1.0000
방법검출한계(%)	0.00005	1.2
정량한계(%)	0.00018	3.8
정확도(%)	101.0	96.9
정밀도(% RSD)	0.5	3.4

Famoxadone(팜옥사돈)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Famoxadone(CAS No : 131807-57-3)
- 수용해도 : 0.011 mg/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.00000 % / 0.00000 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 팜옥사돈(Famoxadone)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 팜옥사돈(Famoxadone)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다.

분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼(C_{18})을 사용하고, 길이 50 mm, 내경 2.1 mm, 충전제 크기 2.6 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.2 질량분석기(MS)

액체 크로마토그래프로부터 용리 된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비 (m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)한다. 그리고 0.1 MPa, 탈용매관 (desolvent suction) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다. 분석장비 및 분석조건에 따라 설정을 달리할 수 있다.

질량분석기는 사중극자형(quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4. 시약 및 표준용액

아세토나이트릴(Acetonitrile, CH_3CN, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

팜옥사돈 표준원액 (100 mg/L): 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다.

20 mL 부피플라스크에 아세토나이트릴 15 mL를 넣고 팜옥사돈(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토나이트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1. 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2. 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

상대표준편차(%)= $\frac{s}{\overline{x}} \times 100$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토나이트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

팜옥사돈 표준용액(100mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (0.1 ~ 1.5) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래피/질량분석기에 주입하여 분석한다. 팜옥사돈의 농도를 가로축(x 축)에, 팜옥사돈의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Famoxadone)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Famoxadone)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.1 다성분 시험법-제1법

9.2. 식품공전_잔류농약_분석법_ 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.00000 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 팜옥사돈의 액체크로마토그래프/질량분석기 기기분석 조건

항목	조 건		
컬럼	C18 (100mm× 2.1mm × 3.5 μm)		
	A : 0.1 % formic acid in methanol (5 mM AAE)		
	B : 0.1 % formic acid in water (5 mM AAE)		
이동상	시간	A(%)	B(%)
	1	95	5
	4	20	80
	10	0	100
	13	95	5
	15	95	5
유속	0.3 mL/min		
주입량	1 μL		
컬럼 온도	25 ℃		
이온화 분석모드	positive		

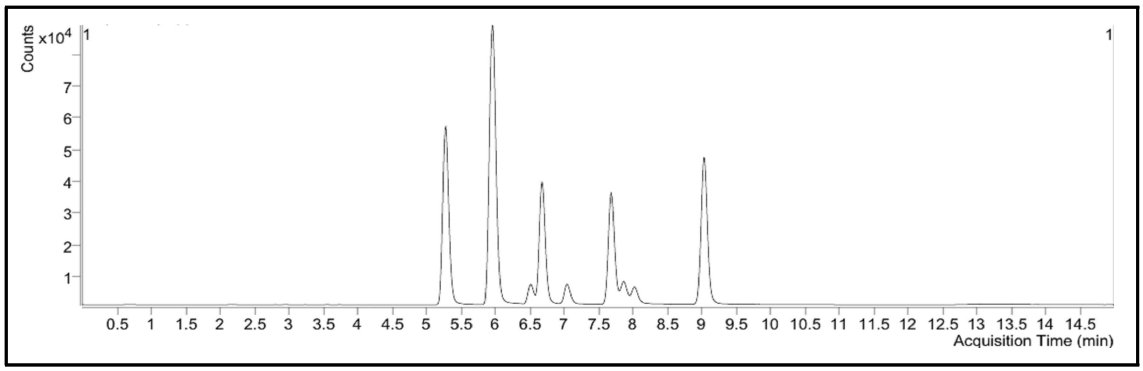


그림 1. 팜옥사돈 크로마토그램(예시)

표 3. 팜옥사돈의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9999	0.9987
방법검출한계(%)	0.00000	0.00000
정량한계(%)	0.00000	0.00000
정확도(%)	99.0	93.0
정밀도(% RSD)	1.8	2.4

1-Chloro-2-nitrobenzene(1-클로로-2-나이트로벤젠)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 1-Chloro-2-nitrobenzene(CAS No : 88-73-3)
- 수용해도 : 441 mg/L (20 ℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0009 % / 0.0031 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 1-클로로-2-나이트로벤젠(1-Chloro-2-nitrobenzene)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 1-클로로-2-나이트로벤젠(1-Chloro-2-nitrobenzene)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

1-클로로-2-나이트로벤젠 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이

좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 1-클로로-2-나이트로벤젠(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

1-클로로-2-나이트로벤젠 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 1-클로로-2-나이트로벤젠의 농도를 가로축(x 축)에, 1-클로로-2-나이트로벤젠의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(1-Chloro-2-nitrobenzene)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(1-Chloro-2-nitrobenzene)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 크레졸에 대한 작업환경측정·분석 기술지침

9.2. Liquid-Chromatographic Determination of 4-Aminopyridine in Serum, Saliva, and Urine

9.3. EPA method 8260B

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0031 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 1-클로로-2-나이트로벤젠의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (60 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

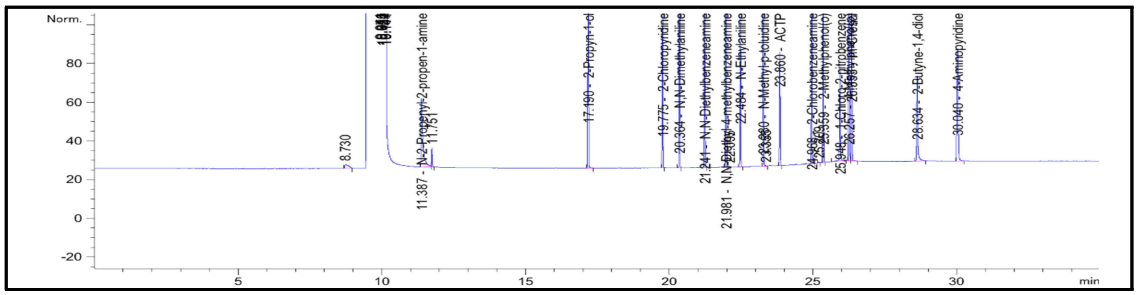


그림 1. 1-클로로-2-나이트로벤젠의 크로마토그램(예)

표 3. 1-클로로-2-나이트로벤젠의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9985	0.9997
방법검출한계(%)	0.0009	0.0003
정량한계(%)	0.0031	0.0008
정확도(%)	91.2	103.2
정밀도(% RSD)	3.8	2.5

Esfenvalerate(에스펜발러레이트)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Esfenvalerate(CAS No : 66230-04-4)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 10%(급성), 1%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 2.01 % / 6.39 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 에스펜발러레이트(Esfenvalerate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 에스펜발러레이트(Esfenvalerate)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

아세톤(Acetone, $(CH_3)_2CO$, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

에스펜발러레이트 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세톤 15 mL를 넣고 에스펜발러레이트(순도 > 99 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세톤으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 0.5~1.0 g을 무게를 측정하여 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 아세톤 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

에스펜발러레이트 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 에스펜발러레이트의 농도를 가로축(x 축)에, 에스펜발러레이트의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Esfenvalerate)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Esfenvalerate)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 잔류농약 시험법 실무해설서 제6판

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	6.39 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 에스펜발러레이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	260 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	110.0	1.0	10.0	320	5.0

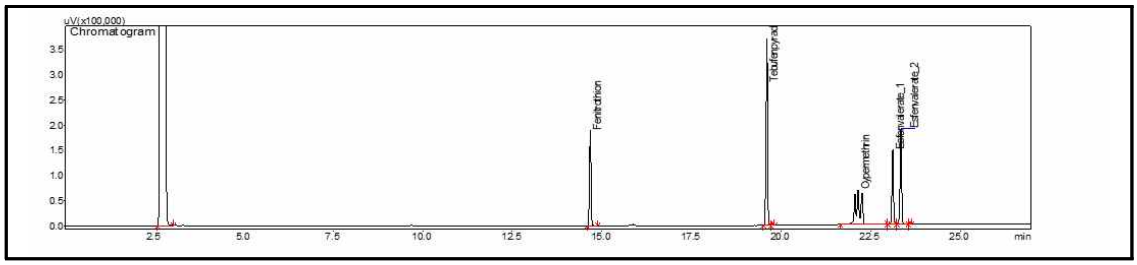


그림 1. 에스펜발러레이트의 크로마토그램(예)

표 3. 에스펜발러레이트의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9997	0.9991
방법검출한계(%)	2.01	5.72
정량한계(%)	6.39	1.82
정확도(%)	101.0	100.9
정밀도(% RSD)	2.7	3.1

2-Methyl-2-propenoylchloride(염화-2-메틸-2-프로페노일)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-Methyl-2-propenoylchloride(CAS No : 920-46-7)
- 수용해도 : 1.07 g/L
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0093 % / 0.0295 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 염화-2-메틸-2-프로페노일(2-Methyl-2-propenoylchloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 염화-2-메틸-2-프로페노일(2-Methyl-2-propenoylchloride)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드 어레이 검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

아세토니트릴(Acetonitrile, C_2H_3N, 분자량 : 41.05)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

염화-2-메틸-2-프로페노일 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 아세토니트릴 15 mL를 넣고 염화-2-메틸-2-프로페노일(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 아세토니트릴로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록

나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\overline{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\overline{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 아세토니트릴 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 아세토니트릴 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

염화-2-메틸-2-프로페노일 표준용액(10,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 염화-2-메틸-2-프로페노일의 농도를 가로축(x 축)에, 염화-2-메틸-2-프로페노일의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-Methyl-2-propenoylchloride)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-Methyl-2-propenoylchloride)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 SIELC application(https://sielc.com/propanoyl-chloride-3-chloro)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0295 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 염화-2-메틸-2-프로페노일의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

<table>
<tr><th>항목</th><th>조 건</th></tr>
<tr><td>컬럼</td><td>C_{18} (4.6 mm × 150 mm, 5 μm)</td></tr>
<tr><td>이동상</td><td>A : Water
B : Acetonitrile
<table>
<tr><th>시간</th><th>A(%)</th><th>B(%)</th></tr>
<tr><td>0</td><td>30</td><td>70</td></tr>
<tr><td>3</td><td>30</td><td>70</td></tr>
<tr><td>8</td><td>80</td><td>20</td></tr>
<tr><td>10</td><td>80</td><td>20</td></tr>
<tr><td>10.5</td><td>30</td><td>70</td></tr>
<tr><td>13</td><td>30</td><td>70</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>유속</td><td>1 mL/min</td></tr>
<tr><td>주입량</td><td>10 μL</td></tr>
<tr><td>컬럼 온도</td><td>Not controlled</td></tr>
<tr><td>파장</td><td>210 nm</td></tr>
</table>

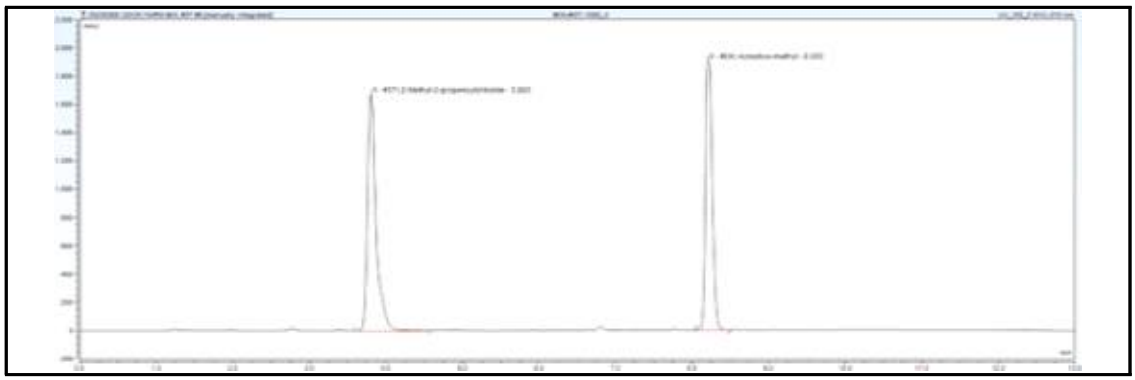


그림 1. 염화-2-메틸-2-프로페노일 크로마토그램(예시)

표 3. 염화-2-메틸-2-프로페노일 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9959	0.9999
방법검출한계(%)	0.0093	0.0098
정량한계(%)	0.0295	0.0311
정확도(%)	93.3	96.2
정밀도(% RSD)	1.5	1.5

표 4. 염화-2-메틸-2-프로페노일 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9959	0.9999
방법검출한계(%)	0.0093	0.0163
정량한계(%)	0.0295	0.0518
정확도(%)	93.3	96.2
정밀도(% RSD)	1.5	0.6

Methanesulfonyl chloride(염화 메탄술포닐)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Methanesulfonyl chloride(CAS No : 124-63-0)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 1%(급성)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.04 % / 0.14 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 염화 메탄술포닐(Methanesulfonyl chloride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 염화 메탄술포닐(Methanesulfonyl chloride)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

메탄올(Methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

염화 메탄술포닐 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 메탄올 15 mL를 넣고 염화 메탄술포닐(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 메탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

염화 메탄술포닐 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 염화 메탄술포닐의 농도를 가로축(x 축)에, 염화 메탄술포닐의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Methanesulfonyl chloride)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Methanesulfonyl chloride)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Babu, M. D., Babu, S. K., & Kishore, K. (2016). Development and validation of a GC-MS with SIM method for the determination of trace levels of methane sulfonyl chloride as an impurity in Itraconazole API. J. Anal. Bioanal. Tech, 7(2), 10-4172.

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.14 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 염화 메탄술포닐의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건						
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)						
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)						
분할비	1/10						
주입구 온도	270 ℃						
검출기 온도	270 ℃						
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	중간온도 (℃)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	1.0	10.0	130.0	25.0	320.0	1.0

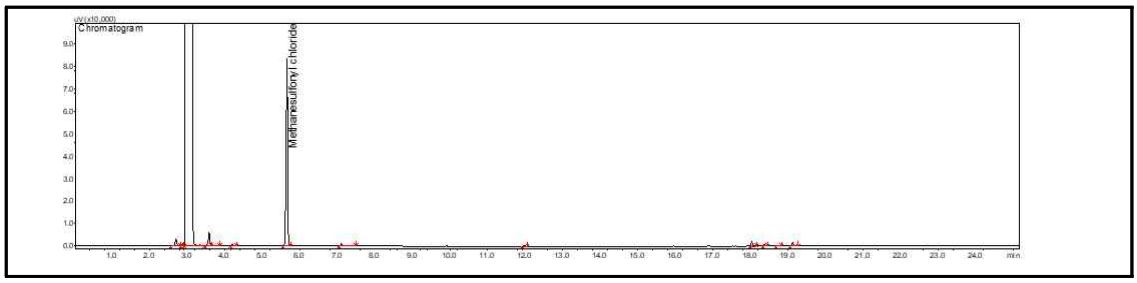


그림 1. 염화 메탄술포닐의 크로마토그램(예)

표 3. 염화 메탄술포닐의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9994	0.9995
방법검출한계(%)	0.04	0.14
정량한계(%)	0.14	0.45
정확도(%)	81.7	107.7
정밀도(% RSD)	2.4	3.4

Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate
(사붕소나트륨 5수화물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate(CAS No : 12179-04-3)
- 수용해도 : 38 g / L at 20° C
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.3%(만성)
- 방법 및 정량한계 : 방향제, ICP-OES, 0.00193 % / 0.05216 %

  코팅제, ICP-OES, 0.00073 % / 0.05901 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 붕소을 함유한 대상물질(Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(붕소)을 분석함으로서 산출된 금속이온(붕소)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Boron sodium oxide (B4Na2O7), pentahydrate)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.에 따른다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(붕소) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
B	249.677	249.772

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(붕소)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(6.74)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 사붕소나트륨 5수화물의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 사붕소나트륨 5수화물의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과		시험실 간 시험 결과	
	방향제	코팅제	방향제	코팅제
검정곡선	0.9993	0.9994	0.9998	0.9998
방법검출한계(%)	0.00061	0.00023	0.01638	0.01853
정량한계(%)	0.00193	0.00073	0.05216	0.05901
정확도(%)	96.9	98.4	95.9	96.3
정밀도(% RSD)	0.7	2.0	2.8	1.9

실리콘 카바이드(Silicon carbide); Silicon carbide(탄화규소)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Silicon carbide(CAS No : 409-21-2)
- 수용해도 : 물에 불용성
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 0.1%(만성)
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00144 % / 0.00479 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 규소을 함유한 대상물질(Silicon carbide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Silicon carbide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Silicon carbide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(규소)을 분석함으로서 산출된 금속이온(규소)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Silicon carbide)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기

(barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.에 따른다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.

7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(규소) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Si	251.608	212.413

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(규소)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 제품 중 금속의 농도를 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수(1.43)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 탄화규소의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 탄화규소의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과*	시험실 간 시험 결과
검정곡선	1.0000	0.9990
방법검출한계(%)	0.00045	0.0015
정량한계(%)	0.00144	0.00479
정확도(%)	105.7	99.2
정밀도(% RSD)	2.9	3.0

*중점관리물질 매질 보정용 방향제, 코팅제에서 규소가 검출되었기에 정제수로 시험한 정도관리 결과
*화학적 성질에 따라 적절히 용해가 이루어지지 않아서 이온표준물로 정도관리 진행

Octamethylcyclotetrasiloxane(옥타메틸시클로테트라실록산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Octamethylcyclotetrasiloxane(CAS No : 556-67-2)
- 수용해도 : Insoluble
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25%(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0112%, 0.0355%

2. 분석 개요

이 시험기준은 옥타메틸시클로테트라실록산(Octamethylcyclotetrasiloxane)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 옥타메틸시클로테트라실록산(Octamethylcyclotetra siloxane)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

헥산(Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$ 분자량 : 86.18)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

옥타메틸시클로테트라실록산 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 헥산 15 mL를 넣고 옥타메틸시클로테트라실록산(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한

시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 헥산 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 헥산 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

옥타메틸시클로테트라실록산 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 옥타메틸시클로테트라실록산의 농도를 가로축(x 축)에, 옥타메틸시클로테트라실록산의 면적값(Ax)을 세로축(y축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Octamethylcyclotetrasiloxane)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Octamethylcyclotetrasiloxane)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 Brothers Jr, H. M., Boehmer, T., Campbell, R. A., Dorn, S., Kerbleski, J. J., Lewis, S., ... & Zoller, W. (2017). Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in personal care products by gas chromatography. International Journal of Cosmetic Science, 39(6), 580-588.

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0355 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 옥타메틸시클로테트라실록산의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	100.0	1.0	20.0	320	5.0

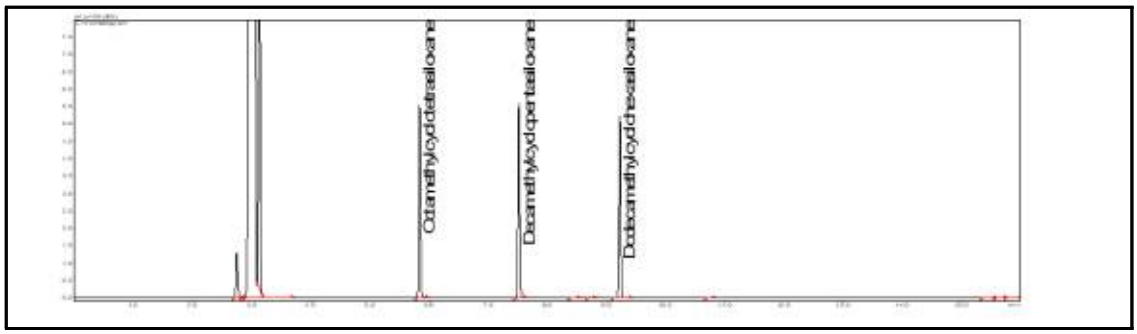


그림 1. 옥타메틸시클로테트라실록산(예시)

표 3. 옥타메틸시클로테트라실록산의 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9996	0.9999
방법검출한계(%)	0.0112	0.0017
정량한계(%)	0.0355	0.0054
정확도(%)	89.6	106.9
정밀도(% RSD)	6.9	1.1

표 4. 옥타메틸시클로테트라실록산의 정도관리 결과(코팅제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9996	0.9999
방법검출한계(%)	0.0112	0.0054
정량한계(%)	0.0355	0.0170
정확도(%)	89.6	103.6
정밀도(% RSD)	6.9	1.4

p-tert-Butylphenol(파라-터트-부틸페놀)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : p-tert-Butylphenol(CAS No : 98-54-4)
- 수용해도 : 0.6 g/L(20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 25 %(생태)
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0068%, 0.0218%

2. 분석 개요

이 시험기준은 파라-터트-부틸페놀(p-tert-Butylphenol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 파라-터트-부틸페놀(p-tert-Butylphenol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

메탄올(Methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

파라-터트-부틸페놀 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 메탄올 15 mL를 넣고 파라-터트-부틸페놀(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 메탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 메탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

파라-터트-부틸페놀 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 파라-터트-부틸페놀의 농도를 가로축(x 축)에, 파라-터트-부틸페놀의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(p-tert-Butylphenol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(p-tert-Butylphenol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 식품용 기구 및 용기,포장 공전 이행물질 분석법 해설서 (2022.7.)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0218 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 파라-터트-부틸페놀의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건						
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)						
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)						
분할비	1/10						
주입구 온도	270 ℃						
검출기 온도	270 ℃						
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	중간온도 (℃)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	1.0	10.0	130.0	25.0	320.0	1.0

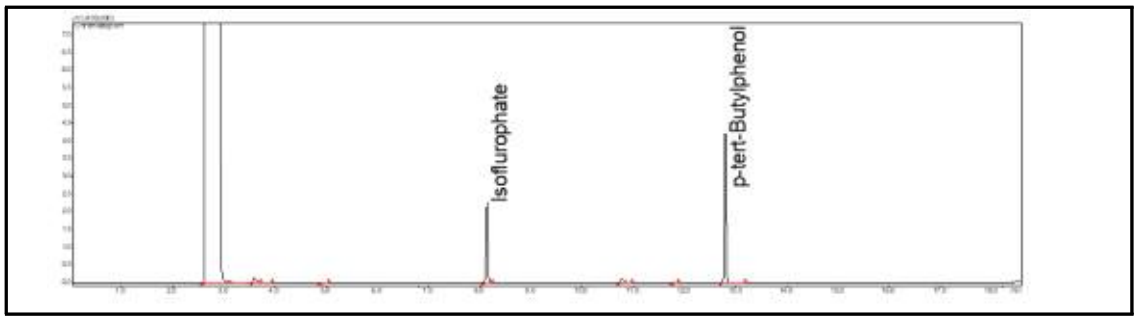


그림 1. 파라-터트-부틸페놀의 크로마토그램(예시)

표 3. 파라-터트-부틸페놀의 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9991
방법검출한계(%)	0.0068	0.0046
정량한계(%)	0.0218	0.0146
정확도(%)	90.0	95.6
정밀도(% RSD)	1.6	2.6

표 4. 파라-터트-부틸페놀의 정도관리 결과(코팅제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9991
방법검출한계(%)	0.0068	0.0092
정량한계(%)	0.0218	0.0294
정확도(%)	90.0	97.3
정밀도(% RSD)	1.6	0.9

N-methylacetamide(N-메틸아세트아마이드)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : N-methylacetamide(CAS No : 79-16-3)
- 수용해도 : 1000g/L (20℃)
- 중점관리물질 혼합물 함량 한계 : 0.1%
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0089 % / 0.0290 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 N-메틸아세트아마이드(N-methylacetamide)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 N-메틸아세트아마이드(N-methylacetamide)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

헥산(Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, 분자량 : 86.18)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

N-메틸아세트아마이드 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 헥산 15 mL를 넣고 N-메틸아세트아마이드(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 헥산 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 헥산 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색 바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

N-메틸아세트아마이드 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. N-메틸아세트아마이드의 농도를 가로축(x 축)에, N-메틸아세트아마이드의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(N-methylacetamide)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(N-methylacetamide)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. NIST

9.2. EPA method 8260B

9.3. EPA method 8270D

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0290 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. N-메틸아세트아마이드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (30 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

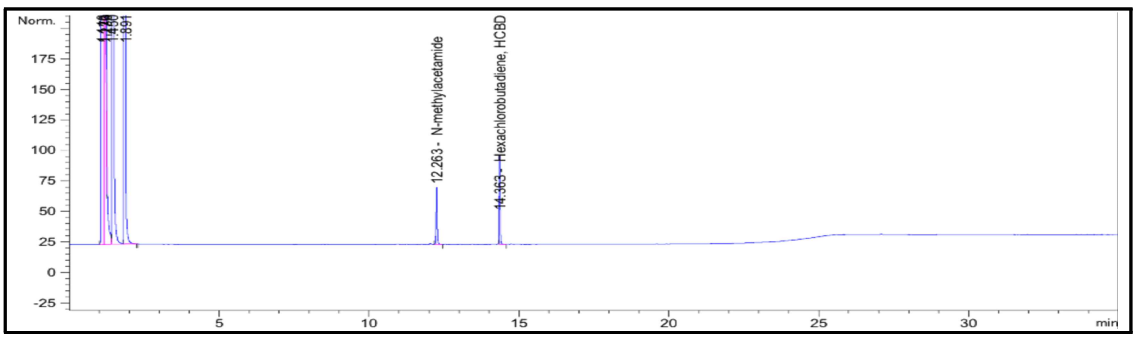


그림 1. N-메틸아세트아마이드의 크로마토그램(예시)

표 3. N-메틸아세트아마이드의 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9998
방법검출한계(%)	0.0089	0.00051
정량한계(%)	0.0290	0.00164
정확도(%)	94.2	105.0
정밀도(% RSD)	4.7	103.7

표 3. N-메틸아세트아마이드의 정도관리 결과(코팅제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	1.0000	0.9998
방법검출한계(%)	0.0089	0.00053
정량한계(%)	0.0290	0.00170
정확도(%)	94.2	103.7
정밀도(% RSD)	4.7	2.0

Cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride
(헥사하이드로프탈린무수물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride(CAS No : 85-42-7)
- 수용해도 : 4.2g/L (20℃)
- 중점관리물질 혼합물 함량 한계 : 0.1 %
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0033 % / 0.0110 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 헥사하이드로프탈린무수물(Cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 헥사하이드로프탈린무수물(Cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

헥산(Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, 분자량 : 86.18)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

헥사하이드로프탈린무수물 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 헥산 15 mL를 넣고 헥사하이드로프탈린무수물(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 헥산 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 헥산 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색 바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

헥사하이드로프탈린무수물 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 1000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 헥사하이드로프탈린무수물의 농도를 가로축(x 축)에, 헥사하이드로프탈린무수물의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0110 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 헥사하이드로프탈린무수물의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건							
컬럼	DB-5MS (30 m × 0.25mm × 0.25 μm)							
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)							
분할비	1/20							
주입구 온도	280 ℃							
검출기 온도	270 ℃							
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	중간온도 (℃)	중간시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	60.0	1.0	10.0	260	5	30	320	2

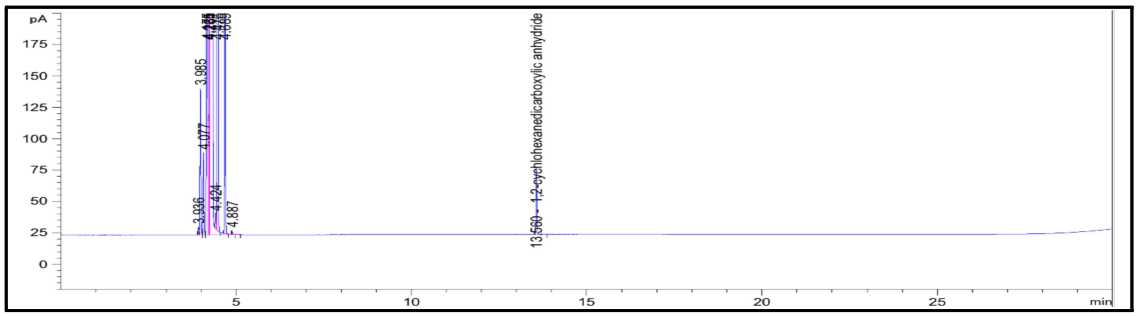


그림 1. 헥사하이드로프탈린무수물의 크로마토그램(예시)

표 3. 헥사하이드로프탈린무수물의 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.99	0.9998
방법검출한계(%)	0.0033	0.00084
정량한계(%)	0.0110	0.00269
정확도(%)	100.6	99.3
정밀도(% RSD)	0.9	4.4

표 3. 헥사하이드로프탈린무수물의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.99	0.9998
방법검출한계(%)	0.0033	0.00053
정량한계(%)	0.0110	0.00170
정확도(%)	100.6	103.7
정밀도(% RSD)	0.9	2.0

Hexachlorobutadiene(헥사클로로부타디엔)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Hexachlorobutadiene(CAS No : 87-68-3)
- 수용해도 : 4.78mg/L (25℃)
- 중점관리물질 혼합물 함량 한계 : 0.1 %
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0081 % / 0.0270 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 헥사클로로부타디엔(Hexachlorobutadiene)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 헥사클로로부타디엔(Hexachlorobutadiene)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

헥산(Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, 분자량 : 86.18)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

헥사클로로부타디엔 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 헥산 15 mL를 넣고 헥사클로로부타디엔(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 헥산 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 헥산 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색 바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

헥사클로로부타디엔 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 헥사클로로부타디엔의 농도를 가로축(x 축)에, 헥사클로로부타디엔의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Hexachlorobutadiene)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Hexachlorobutadiene)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. NIST

9.2. EPA method 8260B

9.3. EPA method 8270D

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0270 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 헥사클로로부타디엔의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-INNOWAX (30 m × 0.25mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

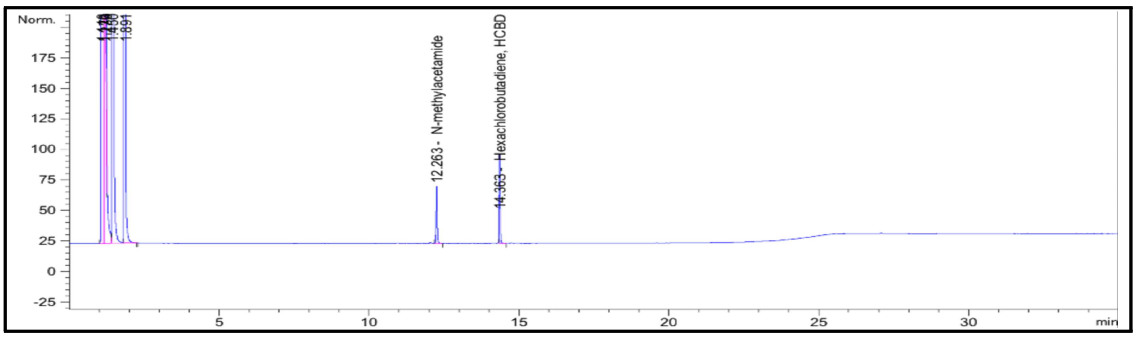


그림 1. 헥사클로로부타디엔의 크로마토그램(예시)

표 3. 헥사클로로부타디엔의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9998	0.9999
방법검출한계(%)	0.0081	0.0002
정량한계(%)	0.0270	0.0005
정확도(%)	95.8	102.0
정밀도(% RSD)	4.5	3.8

Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride
(트라이멜리트산무수물)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride (CAS No : 552-30-7)
- 수용해도 : 24.4 g/L (20 ℃)
- 중점관리물질 혼합물 함량 한계 : 0.1 %
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0004 % / 0.0013 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 트라이멜리트산무수물(Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride)의 시험방법에 대하여 규정하, 시료를 유기용매로 추출하여 고성능액체크로마토그래프법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 트라이멜리트산무수물(Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 고성능액체크로마토그래프 (HPLC)

고성능액체크로마토그래프는 다음의 조건을 구비하고 있는 장치이어야 한다. 장치의 구성은 시료주입장치, 펌프, 분리관 및 UV검출기(또는 다이오드어레이이검출기, DAD) 또는 형광 검출기로 이루어져야한다. 분리관은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 분리관(ODS 계통 분리관)을 사용하고 이동상 용매를 혼합비율에 따라 조절할 수 있어야 한다. 주입구(Injector)의 샘플루프(Loop)는 대상 시료의 농도에 따라 20 μL~100 μL의 범위 내의 것을 사용한다.

고성능액체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_6O, 분자량 : 78.37)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

트라이멜리트산무수물 표준원액 (1,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 트라이멜리트산무수물(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사 한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

트라이멜리트산무수물 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 250) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 액체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 트라이멜리트산무수물의 농도를 가로축(x 축)에, 트라이멜리트산무수물의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액을 액체크로마토그래프에 주입한다. 액체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride)의 함량(%)을 계산한다..

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 UV-vis absorption spectrum of Trimellitic anhydride

9.2 HPLC Method for Analysis of Trimellitic Anhydride and Trimellitic Acid on Newcorn B Column_1471

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0013 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 트라이멜리트산무수물의 고성능액체크로마토그래프 기기분석 조건

항목	조 건
컬럼	C_{18} (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)
이동상	A : H_2O 20 mM acetate buffer pH 5 B : Acetonitrile A(%) 50 / B(%) 50
유속	1 mL/min
주입량	2 μL
컬럼 온도	40 ℃
파장	240 nm

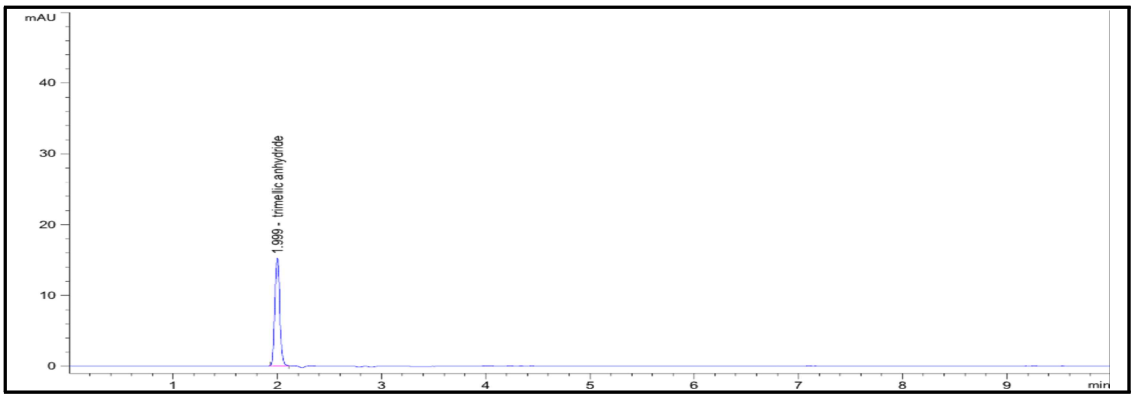


그림 1. 트라이멜리트산무수물 크로마토그램(예시)

표 3. 트라이멜리트산무수물 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	> 0.99	0.9998
방법검출한계(%)	0.0004	0.0002
정량한계(%)	0.0013	0.0005
정확도(%)	100.3	102.0
정밀도(% RSD)	0.6	3.8

표 3. 트라이멜리트산무수물 정도관리 결과(코팅제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선	> 0.99	0.9998
방법검출한계(%)	0.0004	0.0001
정량한계(%)	0.0013	0.0004
정확도(%)	100.3	96.3
정밀도(% RSD)	0.6	1.8

Cobalt metal with Tungsten carbide(Cobalt metal)
(텅스텐 카바이드를 함유한 코발트 금속)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Cobalt metal with Tungsten carbide (Cobalt metal)

(CAS No : 7440-48-4 (Cobalt metal) & 12070-12-1 (Tungsten Carbide))

- 수용해도 : Cobalt metal (물에 용해되지 않음)

Tungsten Carbide (물에 용해되지 않음)

- 중점관리물질 혼합물 함량 한계 : 0.1%
- 방법 및 정량한계 : 방향제, ICP-OES, 코발트, 0.0003 % / 0.00212 %

코팅제, ICP-OES, 코발트, 0.00031 % / 0.00217 %

방향제, ICP-OES, 텅스텐 카바이드, 0.001 % / 0.00218 %

코팅제 ICP-OES, 텅스텐 카바이드, 0.00108 % / 0.00217 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 코발트 및 텅스텐을 함유한 대상물질(Cobalt metal with Tungsten carbide)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Cobalt metal with Tungsten carbide)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Cobalt metal with Tungsten carbide)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(코발트 및 텅스텐)을 분석함으로서 산출된 금속이온(코발트 및 텅스텐)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(코발트 및 텅스텐)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취

하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7.1항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.
[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.
7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.
7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.
7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.
7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.
7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.
[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 각 금속(코발트 및 텅스텐) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
W	207.912	224.876
Co	228.616	238.889

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 각 금속(코발트 및 텅스텐)의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수 (코발트 : 1.00, 텅스텐 카바이드 : 1.07)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 텅스텐 카바이드를 함유한 코발트 금속의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 텅스텐 카바이드를 함유한 코발트 금속의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과				시험실 간 시험 결과			
	방향제		코팅제		방향제		코팅제	
	코발트	텅스텐 카바이드	코발트	텅스텐 카바이드	코발트	텅스텐 카바이드	코발트	텅스텐 카바이드
검정곡선	0.9999	0.9997	0.9996	0.9997	0.9997	1.0000	0.9997	1.0000
방법검출한계 (%)	0.00009	0.00032	0.0001	0.00034	0.00067	0.00068	0.00068	0.00068
정량한계 (%)	0.0003	0.001	0.00031	0.00108	0.00212	0.00218	0.00217	0.00217
정확도(%)	96.9	103.4	98.4	104.8	96.1	96.2	96.7	97.4
정밀도 (% RSD)	0.7	3.3	2.0	2.6	2.5	2.7	1.2	1.4

Quartz(SiO2)(석영)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Quartz (SiO2)(CAS No : 14808-60-7)
- 수용해도 : 물에 용해되지 않음
- 중점관리물질 혼합물 함량 한계 : 0.1%
- 방법 및 정량한계 : ICP-OES, 0.00664 % / 0.00718 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 규소을 함유한 대상물질(Quartz)을 산분해한 후 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 금속 원소를 정성 및 정량분석하는 방법으로 대상물질(Quartz)의 스크리닝에 사용한다.

[비고] 본 방법은 대상물질(Quartz)을 산분해하고 ICP-OES을 이용하여 금속이온(규소)을 분석함으로서 산출된 금속이온(규소)에 환산계수를 곱한 값을 최종 결과값으로 대상물질(Quartz)의 추정치를 산출한다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤

분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99% 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유속 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.1.4 부피플라스크

50 mL 용량으로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 재질의 것

3.1.5 전자저울

소수 넷째자리까지 g 단위의 무게를 잴 수 있어야 한다.

3.1.6 마이크로피펫

0.1 mL ~ 10 mL 의 용량의 것

4. 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 시험방법에 사용되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급)이상을 사용한다.

4.1.1 질산 (Nitric acid, HNO_3, (69 ~ 71) %)

4.1.2 플루오린화수소산 (Hydrofluoric acid, HF, (48.5 ~ 52) %)

4.1.3 염산 (Hydrochloric acid, HCl, (36.5 ~ 38) %)

4.1.4 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4, (96 ~ 98) %)

4.1.5 과산화수소 (Hydrogen peroxide, H_2O_2, 30 %)

4.2 표준용액

금속류 분석에 사용되는 표준용액은 각 원소별로 표준물질생산기관에서 제조되어 시판되는 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다. 표준원액은 최대 1년 또는 표시된 사용기한까지 사용할 수 있으나 10 mg/L이하의 표준용액은 최소한 1개월마다 새로 조제해야 한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 정제수 또는 적절한 용매에 표준용액을 정량한계 부근의 농도가 되도록 첨가한 7개의 첨가시료를 준비하고 7항의 분석절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법 바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료(method blank)를 분석한다. 방법바탕시료는 7항의 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 일정한 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하여, 7.1항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 회수율로 나타내고. 이는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (s\text{=표준편차}, \quad \bar{x}\text{=평균})$$

7. 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 마이크로파분해

7.1.1.1 PFA 또는 TFM 재질의 마이크로파 분해용기에 잘 혼합된 시료를 약 0.2 g(시료의 재형에 따라 0.1 g ~ 0.3 g정도를 선택적으로 채취)을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣는다.
7.1.1.2 질산 10 mL와 과산화수소 0.1 mL ~ 0.5 mL를 기벽을 따라 첨가한다. 이때 격렬한 반응이 발생되면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 흄후드 내에서 방치한다.

[비고] 염산과 과산화수소의 혼산을 선택적으로 첨가가능하며, 분해되지 않거나 시료에 실리카 또는 타이타늄이 함유되어 있을 경우 플루오르화수소산(HF)을 추가적으로 0.5 mL를 넣는다.

7.1.1.3 시료와 산류의 반응이 완료되면 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 분해 장치를 조립한 후 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.1.4 마이크로파 분해 장치를 사용하여 미리 제시된 온도프로그램에 따라 마이크로파 오븐을 조작하고 시료를 최대한 맑은 용액이 되도록 분해한다.

7.1.1.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한다.

7.1.1.6 냉각이 완료된 시료를 거름종이로 여과하여 부피플라스크에 옮기고 정제수로 분해용기 내부와 거름종이를 세척하여 최종액량을 50 mL로 한다.

7.1.1.7 플루오르화수소산(HF)을 사용한 경우 냉각된 시료를 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE) 또는 PFA 재질의 부피플라스크로 옮긴다.

[비고] 이 경우 시료주입장치를 손상시킬 수 있으므로 플루오르화수소산(HF)에 견딜 수 있는 재질의 시료주입장치를 사용하여야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

검정곡선 작성용 표준용액은 금속(규소) 표준용액(100 mg/L)을 단계별로 희석하여 (0.4 ~ 10) mg/L 농도가 되도록 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 유도결합플라스마-원자발광분광기 분석방법

플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 장비제조사에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다.

유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 금속원소별 선택파장

금속	1차 선택파장(nm)	2차 선택파장(nm)
Si	251.608	212.413

8. 결과보고

8.1 계산

검정곡선에서 얻어진 금속(규소) 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질의 함량을 계산한다.

대상물질의 함량(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times$ 환산계수 $\times 10^{-4}$ (식 1)

여기서, C_1 : 분석시료의 금속의 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 금속의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d 제품시료의 무게(g)

환산계수 : 금속 화합물 추정치 계산을 위한 환산계수 (2.14)

8.2 결과보고

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

9. 참고문헌

9.1 IEC 62321-5 : Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS

9.2 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정(화학물질안전원고시 제2025-6호)

10. 부록

표 1. 석영을 함유한 코발트 금속의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 3. 석영을 함유한 코발트 금속의 정도관리 결과

정도관리 항목	정도관리 결과*	시험실 간 시험 결과
검정곡선	0.9996	0.9990
방법검출한계(%)	0.00209	0.00225
정량한계(%)	0.00664	0.00718
정확도(%)	101.6	99.2
정밀도(% RSD)	3.0	3.0

*중점관리물질 매질 보정용 방향제, 코팅제에서 규소가 검출되었기에 정제수로 시험한 정도관리 결과임

Dodecamethylcyclohexasiloxane(도데카메틸시클로헥사실록산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Dodecamethylcyclohexasiloxane(CAS No : 540-97-6)
- 수용해도 : Insoluble
- 중점관리물질 함량 한계 : 0.1%
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0086%, 0.0275%

2. 분석 개요

이 시험기준은 도데카메틸시클로헥사실록산(Dodecamethylcyclohexasiloxane)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 도데카메틸시클로헥사실록산(Dodecamethylcyclohexasiloxane)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

헥산(Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$ 분자량 : 86.18)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

도데카메틸시클로헥사실록산 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 헥산 15 mL를 넣고 도데카메틸시클로헥사실록산(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 헥산 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 헥산 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

도데카메틸시클로헥사실록산 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 도데카메틸시클로헥사실록산의 농도를 가로축(x 축)에, 도데카메틸시클로헥사실록산의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Dodecamethylcyclohexasiloxane)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Dodecamethylcyclohexasiloxane)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g))

9. 참고문헌

9.1 Brothers Jr, H. M., Boehmer, T., Campbell, R. A., Dorn, S., Kerbleski, J. J., Lewis, S., ... & Zoller, W. (2017). Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in personal care products by gas chromatography. International Journal of Cosmetic Science, 39(6), 580-588.

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0275 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 도데카메틸시클로헥사실록산의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	100.0	1.0	20.0	320	5.0

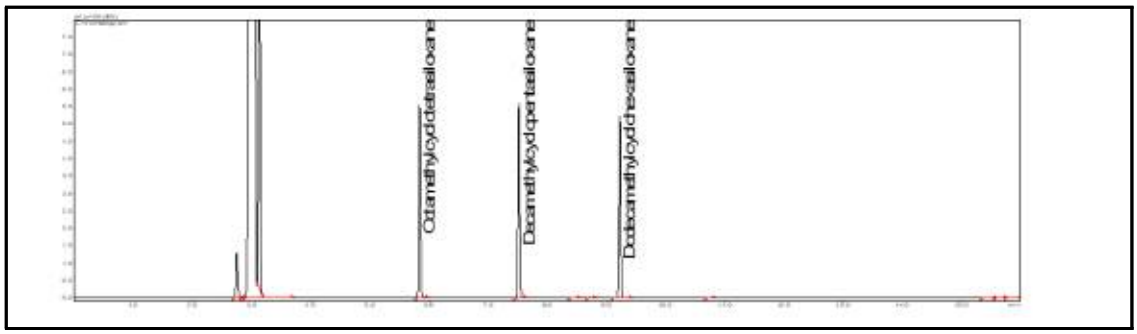


그림 1. 도데카메틸시클로헥사실록산 크로마토그램(예시)

표 3. 도데카메틸시클로헥사실록산의 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9987	0.9999
방법검출한계(%)	0.0086	0.0022
정량한계(%)	0.0275	0.0069
정확도(%)	102.4	106.8
정밀도(% RSD)	6.8	1.6

표 4. 도데카메틸시클로헥사실록산의 정도관리 결과(코팅제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9987	0.9999
방법검출한계(%)	0.0086	0.0052
정량한계(%)	0.0275	0.0164
정확도(%)	102.4	102.0
정밀도(% RSD)	6.8	1.7

Decamethylcyclopentasiloxane(데카메틸시클로펜타실록산)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Decamethylcyclopentasiloxane(CAS No : 541-02-6)
- 수용해도 : Insoluble
- 중점관리물질 함량 한계 : 0.1%
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0117%, 0.0373%

2. 분석 개요

이 시험기준은 데카메틸시클로펜타실록산(Decamethylcyclopentasiloxane)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 데카메틸시클로펜타실록산(Decamethylcyclopentasiloxane)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

헥산(Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$ 분자량 : 86.18)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

데카메틸시클로펜타실록산 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 헥산 15 mL를 넣고 데카메틸시클로펜타실록산(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 헥산 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 헥산 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

데카메틸시클로펜타실록산 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 데카메틸시클로펜타실록산의 농도를 가로축(x 축)에, 데카메틸시클로펜타실록산의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Decamethylcyclopentasiloxane)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Decamethylcyclopentasiloxane)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 Brothers Jr, H. M., Boehmer, T., Campbell, R. A., Dorn, S., Kerbleski, J. J., Lewis, S., ... & Zoller, W. (2017). Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in personal care products by gas chromatography. International Journal of Cosmetic Science, 39(6), 580-588.

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0373 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 데카메틸시클로펜타실록산의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃) 100.0	초기시간 (min.) 1.0	승온속도 (℃/min.) 20.0	최종온도 (℃) 320	최종시간 (min.) 5.0

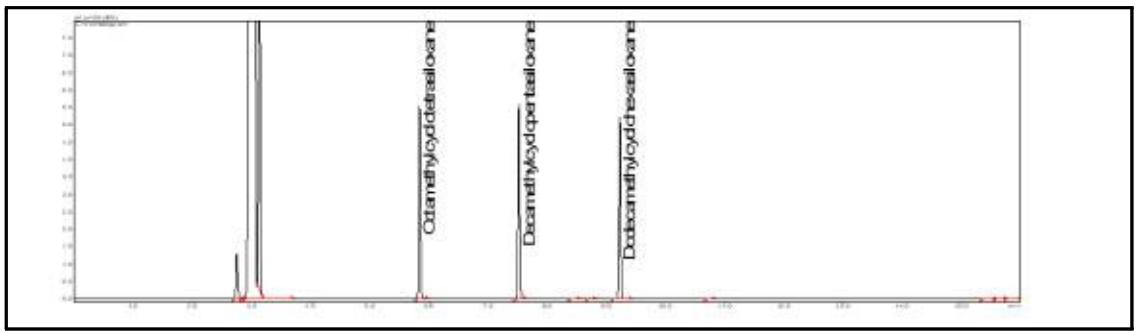


그림 1. 데카메틸시클로펜타실록산 크로마토그램(예시)

표 3. 데카메틸시클로펜타실록산의 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9985	0.9999
방법검출한계(%)	0.0117	0.0019
정량한계(%)	0.0373	0.0061
정확도(%)	93.9	107.1
정밀도(% RSD)	6.3	1.5

표 4. 데카메틸시클로펜타실록산의 정도관리 결과(코팅제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9985	0.9999
방법검출한계(%)	0.0117	0.0054
정량한계(%)	0.0373	0.0173
정확도(%)	93.9	104.5
정밀도(% RSD)	6.3	1.7

2-(2H-Benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl) phenol (페놀,2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필))

1. 일반 현황

- 화학물질명 : 2-(2H-Benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)phenol
  (CAS No : 25973-55-1)
- 수용해도 : Insoluble
- 중점관리물질 함량 한계 : 0.1%
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0020%, 0.0064%

2. 분석 개요

이 시험기준은 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)(2-(2H-Benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)phenol)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)(2-(2H-Benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)phenol)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

헥산(Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$ 분자량 : 86.18)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필) 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 헥산 15 mL를 넣고 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 헥산으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상

대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 실시

한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 헥산 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 헥산 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필) 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (50 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)의 농도를 가로축(x 축)에, 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 μL ~ 2 μL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(2-(2H-Benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)phenol)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(2-(2H-Benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)phenol)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

ƒ : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1 유해 화학물질 분석을 위한 QQQ GC/MS 분석법 개발(Agilent 응용자료)

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0064 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-5 (30 m × 0.32mm × 0.25 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	100.0	1.0	20.0	320	5.0

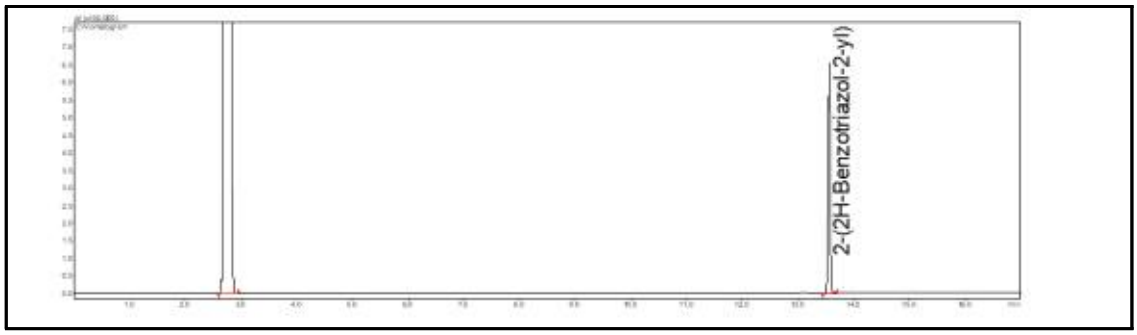


그림 1. 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필) 크로마토그램(예시)

표 3. 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)의 정도관리 결과(방향제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9998	0.9989
방법검출한계(%)	0.0020	0.0057
정량한계(%)	0.0064	0.0182
정확도(%)	116.0	108.0
정밀도(% RSD)	2.5	1.2

표 4. 페놀, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1,1-다이메틸프로필)의 정도관리 결과(코팅제)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9998	0.9988
방법검출한계(%)	0.0020	0.0049
정량한계(%)	0.0064	0.0157
정확도(%)	116.0	108.2
정밀도(% RSD)	2.5	1.0

Methyl ethyl ketone(메틸에틸케톤)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Methyl ethyl ketone(CAS No : 78-93-3)
- 수용해도 : 290 g/L (20 ℃)
- 사고대비물질 혼합물 함량 한계 : 25 %
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0026 % / 0.0087 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 메틸에틸케톤(Methyl ethyl ketone)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 메틸에틸케톤(Methyl ethyl ketone)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

메틸에틸케톤 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 메틸에틸케톤(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

메틸에틸케톤 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (10 ~ 500) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 메틸에틸케톤의 농도를 가로축(x 축)에, 메틸에틸케톤의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Methyl ethyl ketone)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Methyl ethyl ketone)의 함량(%)을 계산한다.

제품 중 대상물질의 농도(%) = $\frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. Analysis of Some Alcohols, Aldehydes, and Esters in Distilled Spirits with the Agilent 8860 Gas Chromatograph

9.2. Analysis of Some Alcohols, Aldehydes, and Esters in Distilled Spirits with the Agilent 8860 Gas Chromatograph(GC-FID)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0087 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 메틸에틸케톤의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624 (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

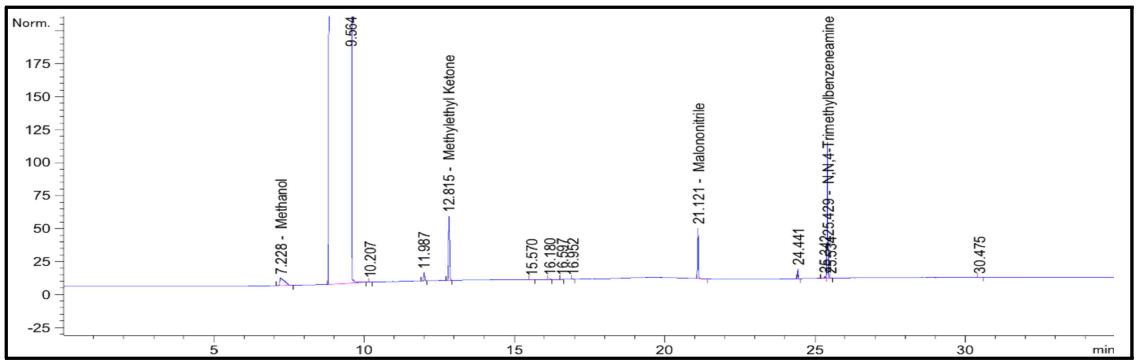


그림 1. 메틸에틸케톤의 크로마토그램(예시)

표 3. 메틸에틸케톤의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9969	1.0000
방법검출한계(%)	0.0026	0.0003
정량한계(%)	0.0087	0.0010
정확도(%)	102.0	91.0
정밀도(% RSD)	6.4	0.7

Toluene(톨루엔)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Toluene(CAS No : 108-88-3)
- 수용해도 : Insoluble
- 사고대비물질 혼합물 함량 한계 : 85%
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0011 % / 0.0037 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 톨루엔(Toluene)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 톨루엔(Toluene)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 ㎛, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

톨루엔 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 톨루엔(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

톨루엔 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 톨루엔의 농도를 가로축(x 축)에, 톨루엔의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Toluene)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Toluene)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0037 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 톨루엔의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

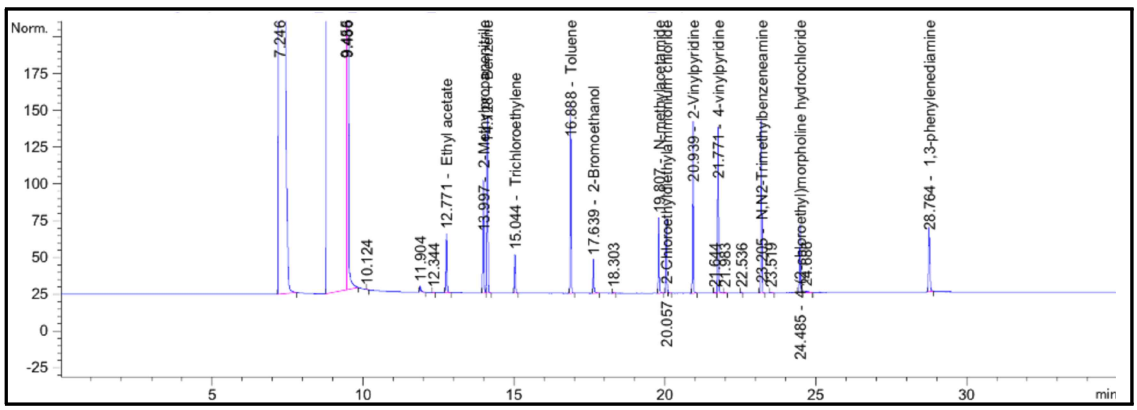


표 3. 톨루엔의 크로마토그램(예시)

표 3. 톨루엔의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	0.9999
방법검출한계(%)	0.0011	0.0002
정량한계(%)	0.0037	0.0006
정확도(%)	101.6	90.7
정밀도(% RSD)	2.9	1.5

Ethyl acetate(아세트산에틸)

1. 일반 현황

- 화학물질명 : Ethyl acetate(CAS No : 141-78-6)
- 수용해도 : 83 g/L (20℃)
- 인체등유해성물질 혼합물 함량 한계 : 85%
- 사고대비물질 혼합물 함량 한계 : 25%
- 방법검출한계 및 정량한계 : 0.0011 % / 0.0037 %

2. 분석 개요

이 시험기준은 아세트산에틸(Ethyl acetate)의 시험방법에 대하여 규정하며, 시료를 유기용매로 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하는 방법이다. 이 시험기준은 유해화학물질 중의 아세트산에틸(Ethyl acetate)에 적용할 수 있다.

3. 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프

컬럼은 안지름 0.20 ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 ~ 0.5 μm, 길이 15 ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등 이상의 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다. 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ~ 280 ℃, 컬럼온도는 30 ~ 320 ℃로 사용한다. 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 검출기 (FID)

불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온 수집기(ion collector)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4. 시약 및 표준용액

에탄올(Ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

아세트산에틸 표준원액 (10,000 mg/L) : 고순도(99 % 이상)의 특급시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 그리고 국제적으로 인증된 표준물질을 구입하여 사용하는 것이 좋다.

20 mL 부피플라스크에 에탄올 15 mL를 넣고 아세트산에틸(순도 > 99 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 에탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

5. 시료채취 및 관리

5.1 일반적 요령

시료의 채취는 전체의 시료 성질을 대표할 수 있도록 균질하게 잘 흔들어 혼합하거나 이것이 불가능한 경우 서로 다른 곳에서 채취하여 혼합하는 것을 원칙으로 한다. 제품 특성상 성상별 또는 제형별 등 물리적으로 분리가 가능한 제품에 대해서는 각각 시료를 채취하여 시험하고, 물리적으로 분리가 불가능하거나 제품 내 혼재되어 있을 경우 성상별로 시료를 채취하여 혼합 후 시험한다. 또한 희석하여 사용하는 제품에 대해서는 원액에 대해서 시료를 채취하여 시험한다.

5.2 액체류

액체류의 경우 시료를 잘 혼합한 다음 적당한 채취 도구를 사용하여 한 번에 일정량씩 채취하여야 한다.

5.3 고체류

고체류의 경우 전체의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 한다. 따라서 다섯 지점에서 시료를 채취한 다음 잘 혼합하여 일정량을 시료로 사용한다.

5.4 스프레이류

스프레이류의 경우 잘 혼합하여 용기에 분사한 후 바로 시료를 채취한다.

6. 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법정량한계는 정제수 또는 적절한 용매에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7항 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 이 표준 시험절차에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 분석

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수 또는 적절한 용매를 사용하여 7항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 회수율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 회수율로서 나타내며 그 값이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도

C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도

C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도

C_A : 첨가농도

정밀도는 측정값의 상대표준편차(%, RSD)를 계산하며 상대표준편차가 10 % 이내이어야 한다.

$$\text{상대표준편차(\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$ (s=표준편차, $\bar{x}$ =평균)

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7. 분석절차

7.1 전처리

시료 약 1.0 g을 무게를 측정하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올 또는 적절한 용매를 적당량 가하여 초음파 추출기로 추출한다. 부피플라스크를 꺼내어 실온으로 방냉하고 에탄올 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 균질하게 혼합한다. 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액을 갈색바이알에 옮겨 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

아세트산에틸 표준원액을 10배 희석하여 조제한 표준용액(1,000 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 희석하여 (5 ~ 1,000) mg/L 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 준비한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 표준용액을 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다. 아세트산에틸의 농도를 가로축(x 축)에, 아세트산에틸의 면적값(Ax)을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정

시험용액을 바이알에 옮기고 자동주입장치를 이용하여 시험용액 1 uL ~ 2 uL를 기체크로마토그래프에 주입한다. 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적(Ax)을 구한다.

8. 결과보고

검정곡선에서 얻어진 대상물질(Ethyl acetate)의 농도(mg/L)를 사용하여 다음의 식으로부터 대상물질(Ethyl acetate)의 함량(%)을 계산한다.

$$\text{제품 중 대상물질의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \times 10^{-4}$$

여기서, C_1 : 분석시료의 대상물질 농도(mg/L)

C_0 : 방법바탕시료의 대상물질 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용액의 부피(mL)

W_d : 제품시료의 무게(g)

9. 참고문헌

9.1. 안전확인대상생활화학제품 시험·검사 기준 및 방법 등에 관한 규정

9.2. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of ethyl acetate root bark extract of Strychnosinnocua(Delile)

9.3. NIST

10. 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0037 %
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 25 %
정밀도	상대표준편차가 10 % 이내
정확도	90 % ~ 110 %

표 2. 아세트산에틸의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	DB-624UI (60 m × 0.25mm × 1.4 μm)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/20				
주입구 온도	270 ℃				
검출기 온도	270 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	5.0	10.0	240	10.0

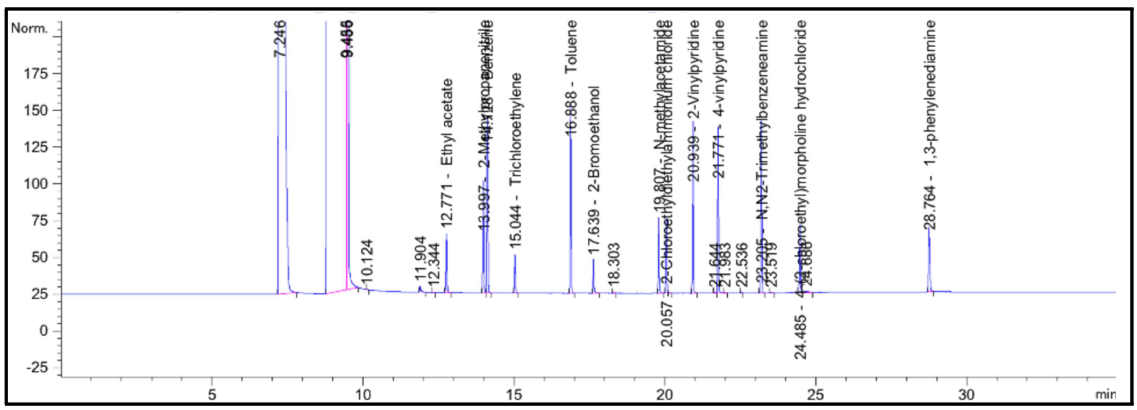


그림 1. 아세트산에틸의 크로마토그램(예시)

표 3. 아세트산에틸의 정도관리 결과(예시)

정도관리 항목	정도관리 결과	시험실 간 시험 결과
검정곡선(R^2)	0.9992	1.0000
방법검출한계(%)	0.0011	0.00022
정량한계(%)	0.0037	0.00072
정확도(%)	101.4	93.1
정밀도(% RSD)	2.8	0.8

Ⅳ. 찾아보기

CAS No	권(호)	페이지	CAS No	권(호)	페이지
51-28-5		1067	107-19-7		1177
55-38-9		990	108-39-4		902
55-91-4		839	108-45-2		978
62-53-3		607	108-62-3		238
63-25-2		875	108-88-3		1326
67-56-1		245	108-91-8		589
68-11-1		225	108-95-2		959
71-43-2		538	109-09-1		1159
75-00-3		763	109-77-3		218
76-03-9		935	110-65-6		1081
78-81-9		833	111-92-2		184
78-82-0		1074	121-69-7		728
78-93-3		1321	122-14-5		965
79-16-3		1256	123-73-9		916
85-42-7		1263	124-02-7		1171
87-68-3		1270	124-43-6		30
88-73-3		1201	124-63-0		1220
88-85-7		191	126-98-7		231
91-66-7		714	137-30-4		863
94-75-7		1061	141-78-6		1335
95-48-7		888	301-04-2		126
95-51-2		1147	409-21-2		1234
95-54-5		972	420-04-2		583
96-34-4		252	504-24-5		1115
98-54-4		1249	534-16-7		395
99-97-8		1141	540-51-2		1088
100-43-6		1108	540-97-6		1300
100-69-6		1101	541-02-6		1307
103-69-5		721	552-30-7		1277
106-20-7		551	556-67-2		1242
106-44-5		895	592-87-0		45
106-50-3		984	603-35-0		941
107-18-6		706	609-72-3		1123

CAS No	권(호)	페이지	CAS No	권(호)	페이지
613-48-9		1129	7761-88-8		453
623-08-5		1135	7772-99-8		513
869-24-9		1183	7779-90-0		318
920-46-7		1213	7783-46-2		78
1121-31-9		769	7783-47-3		530
1313-60-6		15	7783-49-5		335
1314-56-3		776	7783-93-9		403
1314-87-0		53	7783-96-2		420
1319-77-3		909	7783-99-5		666
1335-32-6		143	7784-09-0		428
1563-66-2		881	7789-23-3		1026
1861-40-1		545	10025-87-3		810
2104-64-5		851	10026-13-8		793
2212-67-1		259	10101-63-0		86
2439-01-2		869	10139-47-6		352
3347-22-6		198	10190-55-3		94
3647-69-6		1153	10196-18-6		360
6080-56-4		160	10294-26-5		470
7440-23-5		36	12060-00-3		102
7440-48-4 (Cobalt metal) & 12070-12-1 (Tungsten Carbide)		1284	12179-04-3		1226
7446-19-7		267	12626-81-2		110
7488-55-3		488	13121-70-5		601
7632-00-0		632	13194-48-4		757
7646-78-8		505	13780-06-8		683
7646-85-7		377	14808-60-7		1292
7664-41-7		735	17109-49-8		744
7699-45-8		284	17570-76-2		118
7719-12-2		566	20816-12-0		558
7722-84-1		23	25973-55-1		1314
7733-02-0		301	26042-63-7		445
7758-09-0		649	26087-47-8		845
7758-19-2		614	52315-07-8		857
7758-95-4		61	62850-32-2		947

CAS No	권(호)	페이지
66230-04-4		1207
70124-77-5		1014
71283-80-2		953
79456-26-1		750
79622-59-6		1020
80060-09-9		177
86598-92-7		827
96489-71-3		1043
96491-05-3		923
97886-45-8		204
98886-44-3		996
101007-06-1		700
111479-05-1		1002
111872-58-3		1055
119168-77-3		929
119446-68-3		211
120068-37-3		1049
121552-61-2		595
122453-73-0		1095
131341-86-1		1008
131807-57-3		1195
135410-20-7		1165
173584-44-6		1189

※ 본 해설서에 대한 의견이나 문의 사항이 있는 경우

기후에너지환경부 화학물질안전원 화학물질등록평가팀에 문의하시기 바랍니다.

전화번호 : 032-560-8691

팩스번호 : 032-568-2038