

A study on the development of phthalate plasticizers CRM in ABS resin

Jung-sul Jung[★], Jung-woo Park, Seok Yoo, Seong-il Kweon, Sung-taeg Hong, Yle-shik Sun,
Cheon-min Park¹ and Chang-hyoo Choi¹

*Chemical & Environmental Headquarter, Korea Testing and Research Institute
7-6 Gomak-Ri Wolgot-Myeon Gimpo-Si, Gyunggi-Do 415-871, Korea*

¹*Daedeok Research Institute, Honam Petrochemical Corp 24-1 Jang-Dong, Youseong-Gu,
Daejeon City 305-726, Korea*

(Received June 8, 2012; Revised September 6, 2012; Accepted September 27, 2012)

ABS 중 phthalates 가소제 CRM 개발에 대한 연구

정정설[★] · 박정우 · 유 석 · 권성일 · 홍성택 · 선일식 · 박천민¹ · 최창휴¹

한국화학융합시험연구원 화학환경본부, ¹호남석유화학 대덕연구소

(2012. 6. 8. 접수, 2012. 9. 6. 수정, 2012. 9. 27. 승인)

Abstract: Phthalate plasticizers are regulated by RoHS, REACH and CPSC as hazardous substances. Responding to these international environmental restrictions, we developed ABS certified reference material (CRM) for determination of phthalate plasticizers such as DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP and DnOP. The candidate material has been made with ABS resin widely used in electric and electronic products and 6 kinds of phthalate plasticizers. The making of the material involved a series of processes like extruding, cooling, pelletizing, and drying using twin screw extruder. Then it has been certified according to ISO Guide 35. Using isotope dilution-gas chromatography/mass spectrometry (ID-GC/MS), homogeneity, short-term stability, and long-term stability were evaluated. The certified values were determined by using primary reference material (PRM) of KRISS for traceability. From now on, we will provide ABS CRM to national and international companies and research institutes after certification as certified reference material and registering on COMAR (code of reference material).

요 약: 현재 RoHS 및 REACH, CPSC 등에서 phthalates 가소제를 유해물질로 분류하여 규제하고 있는 실정이다. 이러한 국제환경규제에 대응하기 위해 phthalates 가소제 정량분석용 ABS 인증표준물질을 개발하였으며 인증 대상물질은 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP이다. 후보물질은 전기·전자제품에 많이 사용되고 있는 ABS 수지에 phthalates 가소제 6가지 물질을 혼합한 후 쌍축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 압출, 냉각, 펠렛, 건조의 과정을 거쳐 제조하였으며 ISO Guide 35의 절차에 따라 인증하였다. 동위원소희석 질량분석법(ID-GC/MS)을 이용하여 균질성, 단기안정성 및 장기안정성을 평가하였으며, 소급성 확립을 위해 한국표준과학연구원(KRISS)의 일차표준물질을 이용하여 인증값을 결정하였다. 향후 인증표준물질로서 인증을 받은 후, 국제 표준물질 데이터베이스(COM AR:code of reference material)에 등록하고 국내·외 산업체 및 시험기관에 보급할 예정이다.

Key words: phthalate plasticizers, CRM, ABS, hazardous substance, traceability

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-999-3112 Fax : +82-(0)31-999-3001

E-mail : jsyk38317@ktr.or.kr

1. 서 론

내분비계 장애물질인 phthalates 가소제의 유해성으로 인해 우리나라를 비롯하여 일본, 미국, 유럽 등 전세계적으로 phthalates에 대한 규제가 점차 확대되고 있다. 특히 유럽연합(EU)은 1998년부터 제기된 phthalates에 대한 논란으로 장난감뿐만 아니라 유아용품, 화장품, 전기·전자제품에 이르기까지 그 규제가 확대되고 있다. 최근에는 특정유해물질사용제한규정(RoHS: restriction of the use of hazardous substances in electric and electronic equipment)을 통해 전기·전자제품에서 6대 유해물질 [Pb, Cd, Hg, Cr⁶⁺, PBBs (polybrominatedbiphenyls), PBDEs (polybrominateddiphenylethers)]의 사용을 제한하고 있을 뿐만 아니라 최우선 추가규제물질로 DBP, BBP, DEHP를 선정하고 있으며, 신화학물질 관리제도(REACH:registration, evaluation, authorization and restriction of chemical)를 통해 DBP, BBP, DEHP를 고위험성물질(SVHC:substances of very high concern)로 분류하여 규제하고 있는 실정으로 기술 무역장벽(TBT:technical barriers to trade)으로 작용하고 있다.

이러한 국제 환경규제가 확대됨에 따라 이에 대한 사전 준비가 매우 필요하며 세계 각국은 환경규제물질의 측정결과를 상호 인정하는데 측정의 기준이 되는 표준을 확립하기 위해 노력하고 있다. 하지만 현재 phthalates 가소제의 측정표준은 KS(한국산업표준)와 EPA(미국 환경보건청) 시험방법에 일부 나와 있지만, 국제기준에 맞는 인증표준물질(CRM:certified reference material)은 보급되지 못하고 있으며, 다만 국내의 한국표준과학연구원(KRISS)에서 가소제 측정용 PVC 수지 인증표준물질 1종만이 개발되어 있는 실정이다. 한편 산업체 실험실 및 국내 시험기관에서는 다양한 종류의 phthalates 가소제를 측정할 수 있는 인증표준물질이 없는 상황에서 자체적으로 다양한 종류의 매질 및 대상 시료에서 phthalates 가소제를 측정하고 있어 국제 무역 분쟁이 발생했을 때 소급성 및 신뢰성 부분에 있어서 대처하는데 큰 어려움을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 세계 고분자 수지 생산량의 80% 이상을 차지하고 있는 ABS (acrylonitrile butadiene styrene), PS (polystyrene), PE (polyethylene), PP (polypropylene), PVC (polyvinylchloride) 중에서도 전기·전자제품 재료로 가장 사용비율이 높은 ABS 수지를 이용하여 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP의 함량 분석을 위한 펠렛 형태의 인증표준물질을 개발하였으며, 향후 산업체 실험실 및 시

험기관에 측정결과와 유효성 및 소급성 확보, 측정장비의 교정을 위한 상용표준물질로 보급하고자 한다.

2. 실험

2.1. 후보물질 제조 및 인증

2.1.1. 후보물질 제조

CRM 후보물질은 고체 상태의 ABS 수지(HG173 grade, pellet type)와 액체 상태의 phthalates 가소제(DMP 99.4%, DEP 99.9%, DBP 99.9%, BBP 99.5%, DEHP 99.9%, DnOP 99.6%)가 균질하게 혼합된 혼합물이 되도록 제조하기 위해 먼저 Henschell mixer 내에 펠렛 형태의 ABS 수지 13 kg을 넣고 그 위에 분말 형태의 ABS 수지 7 kg을 넣은 후 각각 20 g씩 미리 혼합한 phthalates 가소제 6 종을 골고루 넣어 20분간 혼합하였다. 균질하게 혼합된 원료를 40 mm Twin screw extruder (Fig. 1)를 사용하여 220 °C온도에서 250 r/min 속도로 압출하여 펠렛 형태로 제조하였으며 균질성을 충분히 확보하기 위해 5회 반복 압출하였다. 제조된 펠렛 형태의 후보물질을 100 °C 오븐에서 12 시간 동안 건조한 후 갈색봉에 20 g씩 넣어 470 개를 포장하였으며 항온항습 밀폐형 필터여과식 시약장에 보관하였다.

2.1.2. 후보물질 인증

CRM 후보물질에 대한 인증은 ISO Guide 35 절차에 따라 중수소(deuterium)로 치환된 동위원소를 사용한 최상위 측정방법인 동위원소희석 질량분석법(ID-GC/MS:isotope dilution-gas chromatography/mass spectrometry)을 이용하여 균질성 및 안정성 등을 평가하였다.^{6-7,8-15} 측정의 소급성을 확립하기 위해 한국표준과학연구원서 국가표준으로 유지하고 있는 일

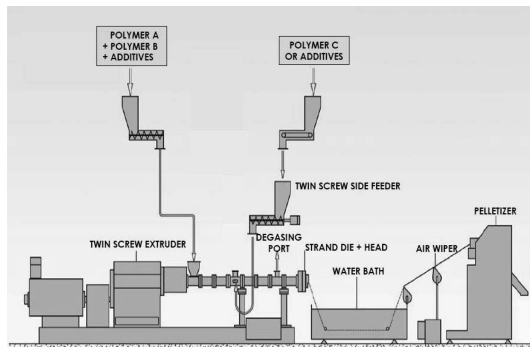


Fig. 1. Scheme of 40 mm twin screw extruder system.

차표준물질(PRM:primary reference material)을 이용하여 DMP (dimethyl phthalate), DEP (diethyl phthalate), DBP (dibutyl phthalate), BBP (benzylbutyl phthalate), DEHP (di-2-ethylhexyl phthalate), DnOP (di-n-octyl phthalate)의 인증값을 결정하였다.

2.2. 분석방법의 유효성 확인

제조한 CRM 후보물질의 인증을 위해 사용한 동위원소희석 질량분석법(ID-GC/MS)의 유효성을 확인하기 위하여 'KOLAS-G-015 화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 지침'에 따라 직선성, 정밀도, 회수율, 분석방법 검출한계 및 정량한계, 측정불확도의 유효성을 평가하였다.^{1,2,5,19}

2.2.1. 직선성(linearity)

적용범위의 농도에서 분석물질의 농도에 상응하는 분석결과를 얻을 수 있는가를 확인하는 것으로 검정곡선에서 직선의 결정계수(r^2)로 평가하였다. DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP 각각의 분석 물질별로 5 개 농도로 설정하였고, 각각의 혼합표준용액은 독립적으로 제조하여 Table 1의 GC/MS 조건으로 2회 반복 측정하였다.

2.2.2. 정확도(accuracy)

정확도는 정밀도(precision)와 회수율(recovery)로 구분하여 진행하였으며, 정밀도는 동일 분석조건에서 여러 번 분석된 값이 어느 정도 일치하는지에 대한 척도로 반복 측정 결과의 상대표준편차(RSD:relative standard deviation)로 평가하였고 회수율은 'Spiked samples'를 이용하여 시료를 분석한 농도와 첨가한 농도의 상대 백분율로 평가하였다. 저농도 및 고농도의 ABS 시험용액을 각각 10 개씩 제조하여 정밀도 및 회수율을 확인하였다.

Table 1. Analysis conditions of GC/MS for phthalates

Gas chromatograph	
Column	DB-XLB (30 m, 0.250 mm, 0.10 μ m)
Column temp.	80 °C (3 min) \Rightarrow 15 °C/min \Rightarrow 300 °C (7 min)
Inlet temp.	260 °C
Carrier gas	He
Mass spectrometer	
Ion source	EI
Ion source temp.	280 °C
Mode	SIM (m/z = 149, 163, 153, 167)

저농도(50 mg/kg)의 경우 ABS 매질 0.1 g을 10 mL 부피플라스크에 취한 후, 5 mg/L 농도의 표준용액 1.0 mL를 첨가하고 10 mg/L 농도의 동위원소로 치환된 내부표준물질 용액 0.4 mL를 첨가하여 메탄올로 눈금까지 채워서 제조하였다. 초음파 추출장치를 이용하여 2시간 동안 추출한 후 0.2 μ m 실린지필터로 여과하여 GC/MS로 측정하였다.

고농도(1000 mg/kg)의 경우 ABS 매질 0.1 g을 10 mL 부피플라스크에 취한 후, 100 mg/L 농도의 표준용액 1.0 mL를 첨가하고 10 mg/L 농도의 동위원소로 치환된 내부표준물질 용액 0.4 mL를 첨가하여 메탄올로 눈금까지 채워서 제조하였으며 저농도(50 mg/kg)의 분석과정과 동일하게 진행하였다.

2.2.3. 분석방법 검출한계 및 정량한계

분석방법 검출한계(MDL:method detection limit)는 매질에 포함되어 있는 분석대상물질의 측정 가능한 최소 농도이다. 분석은 ABS 매질 0.1 g을 10 mL 부피플라스크에 취한 후, 5 mg/L 농도의 표준용액 1.0 mL를 첨가하고 10 mg/L 농도의 동위원소로 치환된 내부표준물질 용액 0.4 mL를 첨가하여 메탄올로 눈금까지 채워 시험용액을 독립적으로 10 개 제조하였으며 phthalates 가소제 각각의 농도를 측정하였다. 분석방법 검출한계는 10회 분석한 후, 표준편차를 계산하여 총 n번 분석수에서 n-1의 자유도를 갖는 Student's t-value를 곱하여 산출하였다.

IUPAC에서는 일반적으로 표준편차에 10을 곱하여 정량한계(LOQ:limit of quantitation)를 산출하며 이 값은 분석방법 검출한계의 3 배수와 동일하므로 정량한계는 분석방법 검출한계에 3 배수로 하여 결정하였다.²¹

2.2.4. 측정불확도(measurement uncertainty)

측정결과에 관련하여 측정량을 합리적으로 추정한 값의 분산 특성을 나타내는 파라미터이다. ABS 매질 0.1 g을 10 mL 부피플라스크에 취한 후, 100 mg/L 농도의 표준용액 1 mL를 첨가하고 10 mg/L 농도의 동위원소로 치환된 내부표준물질 용액 0.4 mL를 첨가하여 메탄올로 눈금까지 채워 시험용액으로 하였으며, GC/MS로 표준용액 및 시험용액을 각각 3회 반복 측정하였다. 시료는 독립적으로 제조하여 3회 반복 분석하였다.

2.3. 균질성 및 안정성 실험

2.3.1. 균질성 실험

제조한 인증표준물질의 균질성을 확인하기 위해

470 개의 병입된 펠렛 형태의 ABS 시료 중 맨 처음 시료와 맨 마지막 시료를 포함하여 병입 순서에 따라 일정한 간격으로 10 개의 시료를 선정하였으며 ID-GC/MS 방법을 이용하여 각 시료마다 독립적으로 10회 반복 측정하였다. 균질성에 대한 평가는 일원배치분산 분석 및 평균값의 표준편차를 이용하여 평가하였다.¹⁵

2.3.2. 안정성 실험

제조한 인증표준물질의 안정성은 운송과정에서 예상될 수 있는 온도변화에 따른 단기안정성과 현장실험실에서 이용과정에 따른 장기안정성으로 구분할 수 있다.

일반적으로 플라스틱 소재는 장기간 매우 안정한 것으로 알려져 있으며 이들 소재에 함유된 phthalates 가소제 또한 ABS 수지의 유리전이온도(약 100 °C) 이하에서는 안정할 것으로 예상된다. 하지만 운송과정에서 온도변화에 의한 안정성을 확인하기 위해 저온(-10 °C), 상온(25 °C), 고온(50 °C) 세 가지 온도 조건에서 각 온도별로 8 개의 시료를 취해 4주간 보관하면서 1 주일 간격으로 2 개씩 꺼내어 각 시료마다 독립적으로 3회 반복 측정하였으며 단기안정성 평가를 위한 분석방법은 균질성 평가와 동일하게 ID-GC/MS 방법을 이용하였다.

단기안정성에 대한 평가는 두 가지 방법을 이용하여 평가하였다. 첫 번째로 각 보관 온도별로 측정결과에 대해 회귀분석을 이용하여¹⁵ 평가하였으며, 두 번째로 측정의 반복 표준편차를 최소화할 수 있는 보관 온도 조건에 따른 함량차이를 조사함으로써¹⁶⁻¹⁸ 다음과 같이 온도간의 단기운송 안정성을 평가하였다. 보관 온도 조건에 따른 함량변화 유의성을 평가하기 위해 각 온도별 측정결과의 변동계수(CV:coefficient of variation)와 세 가지 온도에 보관된 전체 24 개 시료에 대한 72 개 측정결과의 변동계수를 확인하였으며, 단기운송에 대한 시료의 안정 여부는 보관온도(25 °C)와 운송온도(-10 °C, 50 °C) 조건에 따른 각 온도조건별 측정결과로부터 단기운송 안정도 인자 (u_{R_T})와 불확도 ($R_T \pm u_{R_T}$)를 구하여 범위 내에 1을 포함하는지의 여부로 판단하였다.

- 1) 보관온도(25 °C)와 운송온도(50 °C) 간의 안정성

$$R_T = \bar{X}_{25^\circ\text{C}} / \bar{X}_{50^\circ\text{C}} \quad (1)$$

$$u_{R_T} = R_T \sqrt{\left[\frac{\sigma_{25^\circ\text{C}}}{\bar{X}_{25^\circ\text{C}}} \right]^2 + \left[\frac{\sigma_{50^\circ\text{C}}}{\bar{X}_{50^\circ\text{C}}} \right]^2} \quad (2)$$

- 2) 보관온도(25 °C)와 운송온도(-10 °C) 간의 안정성

$$R_T = \bar{X}_{25^\circ\text{C}} / \bar{X}_{-10^\circ\text{C}} \quad (3)$$

$$u_{R_T} = R_T \sqrt{\left[\frac{\sigma_{25^\circ\text{C}}}{\bar{X}_{25^\circ\text{C}}} \right]^2 + \left[\frac{\sigma_{-10^\circ\text{C}}}{\bar{X}_{-10^\circ\text{C}}} \right]^2} \quad (4)$$

여기서 \bar{X} 와 σ 는 각각 개별 보관 온도에 대해 측정된 결과의 평균과 표준편차이다.

장기안정성의 경우 10 개의 시료를 취해 상온에서 24 개월 동안 보관하면서 (1, 3, 6, 12, 24)개월 주기로 각 시점에서 2 개씩 꺼내어 시료마다 독립적으로 3회 반복 측정하면서 장기안정성에 대한 연구를 계속 진행할 계획이다. 현재 6 개월 시점까지 장기안정성에 대한 측정을 진행하였으며, 회귀분석을 이용하여¹⁵ 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석방법의 유효성 확인

동위원소희석 질량분석법(ID-GC/MS)의 유효성 확인을 위해 ABS 매질에 대해 분석대상물질 및 내부표준물질(동위원소로 치환된 분석대상물질)을 이용하여 분석한 결과 Table 2~Table 5와 같이 직선성은 측정농도 범위에서 0.999 이상의 매우 안정한 결정계수(r^2) 값을 나타냈으며, 통계적으로 유의한 수준인 상대표준

Table 2. Results of linearity for phthalates analysis

Compound	Concentration range (mg/L)	r^2 (1)	r^2 (2)
DMP	0.5~20	0.999788	0.999762
DEP		0.999857	0.999852
DBP		0.999757	0.999792
BBP		0.999834	0.999765
DEHP		0.999888	0.999750
DnOP		0.999847	0.999913

Table 3. Results of precision and recovery for phthalates analysis

Compound	Low concentration		High concentration	
	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)
DMP	0.77	97.2	0.26	102.0
DEP	0.51	97.6	0.54	104.0
DBP	1.02	98.7	0.33	103.5
BBP	0.53	103.7	1.37	100.9
DEHP	0.91	100.1	0.27	97.3
DnOP	0.43	96.9	0.66	103.2

Table 4. Results of MDL and LOQ for phthalates analysis

Compound	MDL (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
DMP	1.1	3.3
DEP	0.7	2.1
DBP	1.5	4.5
BBP	0.8	2.4
DEHP	1.3	3.9
DnOP	0.6	1.8

Table 5. Results of measurement uncertainty for phthalates analysis

Compound	Analysis concentration (mg/kg)	Uncertainty of measurement (mg/kg)
DMP	1010	9
DEP	1028	7
DBP	986	15
BBP	1027	42
DEHP	996	16
DnOP	1001	7

편차 5% 이내의 정밀도와 95%~105%의 우수한 회수율을 나타내었다. 분석방법 검출한계는 (0.6~1.5) mg/kg, 정량한계는 (1.8~4.5) mg/kg으로 나타났으며, 측정 불확도는 4% 이내로 산출되었다. 따라서 이상과 같은 유효성 검증을 통해 제조한 인증표준물질에서 phthalates 가소제 분석방법으로 적합한 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 균질성 평가

Phthalates CRM의 균질성에 대해 일원배치분산분석 및 평균값의 표준편차를 이용하여 평가한 결과 Table 6~7과 같이 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP 모두 상대표준편차가 2% 이내이며, 신뢰수준 95%에서 F비가 F기각치보다 작으므로 유의성이 없는 것을 확인하여 충분한 균질성을 확보하였음을 확인할 수 있었다.

3.3. 안정성 평가

Phthalates CRM의 단기안정성에 대해 첫 번째로 회귀분석을 이용하여 평가한 결과 Table 8과 같이 저온 (-10 °C), 상온 (25 °C), 고온 (50 °C) 세 가지 온도 조건에서 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP 모두 신뢰수준 95%에서 유의성이 없으므로 (P-value>0.05) 시간에 따른 함량변화의 경향이 없는 것을 확인할 수 있었다.

두 번째로 보관온도 조건에 따른 함량차이를 조사하

Table 6. Analysis results of homogeneity for phthalates

Compound	Average conc. (mg/kg)	Stdev. (mg/kg)	RSD (%)
DMP	799	6.9	0.87
DEP	870	8.4	0.96
DBP	884	11.5	1.30
BBP	877	16.5	1.88
DEHP	930	10.7	1.15
DnOP	946	11.2	1.18

Table 7. Evaluative results of homogeneity for phthalates by one way analysis of variance

Compound	F-ratio	P-value	F-critical value
DMP	0.841	0.580	1.986
DEP	0.832	0.588	1.986
DBP	0.272	0.981	1.986
BBP	0.454	0.902	1.986
DEHP	0.559	0.827	1.986
DnOP	1.055	0.404	1.986

Table 8. Results of short term stability for phthalates by regression analysis

Compound	P-value		
	-10 °C	25 °C	50 °C
DMP	0.753	0.684	0.670
DEP	0.429	0.250	0.924
DBP	0.888	0.702	0.872
BBP	0.228	0.721	0.498
DEHP	0.830	0.241	0.655
DnOP	0.579	0.067	0.670

여 단기안정성을 평가한 결과를 Table 9~14에 나타내었다. 각 온도별 측정결과의 변동계수 및 세 가지 온도 전체 측정결과의 변동계수를 평가한 결과 phthalates 6 가지 물질 모두 (0.45~1.67)%로 매우 작게 나타났으며, 또한 각 온도별 변동계수와 세 가지 온도 전체의 변동계수 간에 차이가 나지 않으므로 각 온도별과 온도간에 변동이 거의 없는 것을 확인하였다. 그리고 보관온도(25 °C)와 운송온도 (-10 °C, 50 °C) 조건에 따른 함량차이를 확인한 결과 phthalates 6가지 물질 모두가 불확도 범위 내에 1을 포함하고 있으므로 보관온도 조건에 따른 함량별 차이가 없는 것을 확인함으로써 단기 운송 조건하에서 안정한 것으로 확인할 수 있었다.

Phthalates CRM의 장기안정성의 경우 현재 6 개월 시점까지 측정된 결과에 대해 회귀분석을 이용하여 평가한 결과 Table 15와 같이 DMP, DEP, DBP, BBP,

Table 9. Results of short term stability for DMP by concentration difference between temperatures

	-10 °C	25 °C	50 °C	Total
Aver. conc. (mg/kg)	800	797	799	799
St. dev. (mg/kg)	6.7	6.0	8.0	7.0
CV (%)	0.84	0.75	1.00	0.87
R_T		0.996	0.997	
u_{R_T}		0.011	0.012	
$(R_T + u_{R_T})$		1.007	1.009	
$(R_T - u_{R_T})$		0.985	0.985	

Table 10. Results of short term stability for DEP by concentration difference between temperatures

	-10 °C	25 °C	50 °C	Total
Aver. conc. (mg/kg)	867	867	865	866
St. dev. (mg/kg)	7.6	6.7	3.9	6.2
CV (%)	0.87	0.77	0.45	0.72
R_T		1.000	1.002	
u_{R_T}		0.012	0.009	
$(R_T + u_{R_T})$		1.012	1.011	
$(R_T - u_{R_T})$		0.988	0.993	

Table 11. Results of short term stability for DBP by concentration difference between temperatures

	-10 °C	25 °C	50 °C	Total
Aver. conc. (mg/kg)	882	878	880	880
St. dev. (mg/kg)	9.6	8.9	10.1	9.6
CV (%)	1.09	1.02	1.15	1.09
R_T		0.995	0.998	
u_{R_T}		0.015	0.015	
$(R_T + u_{R_T})$		1.010	1.013	
$(R_T - u_{R_T})$		0.980	0.983	

Table 12. Results of short term stability for BBP by concentration difference between temperatures

	-10 °C	25 °C	50 °C	Total
Aver. conc. (mg/kg)	878	870	878	875
St. dev. (mg/kg)	14.7	13.0	11.9	13.6
CV (%)	1.67	1.49	1.36	1.55
R_T		0.991	0.991	
u_{R_T}		0.022	0.020	
$(R_T + u_{R_T})$		1.013	1.011	
$(R_T - u_{R_T})$		0.969	0.971	

DEHP, DnOP 모두 신뢰수준 95%에서 유의성이 없으므로(P-value>0.05) 시간에 따른 함량변화의 경향이 없는 것을 확인할 수 있었다.

Table 13. Results of short term stability for DEHP by concentration difference between temperatures

	-10 °C	25 °C	50 °C	Total
Aver. conc. (mg/kg)	930	924	925	926
St. dev. (mg/kg)	8.7	6.0	6.5	7.6
CV (%)	0.94	0.65	0.70	0.82
R_T		0.994	0.999	
u_{R_T}		0.011	0.010	
$(R_T + u_{R_T})$		1.005	1.009	
$(R_T - u_{R_T})$		0.983	0.989	

Table 14. Results of short term stability for DnOP by concentration difference between temperatures

	-10 °C	25 °C	50 °C	Total
Aver. conc. (mg/kg)	942	937	941	940
St. dev. (mg/kg)	8.8	6.0	7.6	7.8
CV (%)	0.94	0.64	0.81	0.83
R_T		0.995	0.996	
u_{R_T}		0.011	0.010	
$(R_T + u_{R_T})$		1.006	1.006	
$(R_T - u_{R_T})$		0.984	0.986	

Table 15. Results of long term stability for phthalates by regression analysis

Compound	1 Month			3 Month			6 Month			P-value
	Aver. conc. (mg/kg)	Aver. conc. (mg/kg)	Aver. conc. (mg/kg)	Aver. conc. (mg/kg)	Aver. conc. (mg/kg)	Aver. conc. (mg/kg)	Aver. conc. (mg/kg)	Aver. conc. (mg/kg)		
DMP	798	800	801	801	801	801	801	801	0.121	
DEP	870	868	872	872	872	872	872	872	0.667	
DBP	879	878	881	881	881	881	881	881	0.546	
BBP	869	873	874	874	874	874	874	874	0.212	
DEHP	928	931	931	931	931	931	931	931	0.333	
DnOP	937	944	946	946	946	946	946	946	0.198	

3.4. 인증값 및 불확도 산출

본 연구에서 개발된 phthalates 가소제 정량분석용 ABS CRM의 인증값은 10 개 시료 병에 대해 각 시료마다 독립적으로 3회 반복 분석하여 측정결과의 평균값을 구하여 인증값으로 설정하였으며, 특성화 및 병간균질성, 단기안정성, 장기안정성에 대한 불확도를 합성하여 최종적으로 인증값에 대한 확장불확도를 산출하였다.^{15,19} 특성화에 대한 불확도 (u_{char})는 인증값 산출을 위한 측정에서 10 개 시료에 대해 각 시료마다 독립적으로 3회 반복 분석한 전체 측정값의 표준편차를 불확도로 산출하였으며, 균질성에 대한 불확도 (u_{bb})는 다음 식에 따라 산출하였다.

$$s_{within}^2 = M_{within} \quad (5)$$

$$s_{bb}^2 = s_A^2 = \frac{M_{among} - M_{within}}{n} \quad (6)$$

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{M_{within}}{n}} \sqrt{\frac{2}{v_{M_{within}}}} \quad (7)$$

여기서 M_{within} 은 분산분석시 잔차에 대한 분산, M_{among} 은 분산분석시 처리에 대한 분산, S_{within} 은 반복 표준편차, S_{within}^2 은 병내 분산, S_{bb} 는 병간 표준편차, S_{bb}^2 은 병간 분산, 그리고 u_{bb} 는 병간 불확도를 의미한다.

단기안정성에 대한 불확도 (u_{sts})와 장기안정성에 대한 불확도 (u_{lts})는 다음 식에 따라 시간에 따른 표준편차로 하였고, 단기안정성의 경우 세 가지 온도에 대한 불확도 중에서 가장 큰 값을 단기안정성에 대한 불확도로 선정하였으며 장기안정성의 경우 현재 6개월 시점까지 진행한 것으로 향후 계속해서 장기안정성에 대한 평가를 진행할 예정이다.

$$Y = b_0 + b_1X + \varepsilon \quad (8)$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1\bar{x} \quad (10)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_i)^2}{n-2} \quad (11)$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (12)$$

여기서 b_0 와 b_1 은 회귀계수, ε 은 임의 오차성분, X 는 시간을 표시하고 Y 는 후보 인증표준물질의 특성값을 나타내며, $s(b_1)$ 은 b_1 의 추정 표준편차이다.

Table 16과 같이 아래 식을 이용하여 전체 합성표준 불확도 (u_{CRM})와 유효자유도 (v_{eff})를 구한 후, 95% 신뢰수준에서 포함인자 (k)와 합성표준불확도를 곱하여 최종적으로 phthalates 가소제 각각에 대한 확장불확도 (U)를 산출하였다.

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2} \quad (13)$$

$$v_{eff} = \frac{u_{CRM}^4}{\frac{u_{char}^4}{v_{char}} + \frac{u_{bb}^4}{v_{bb}} + \frac{u_{lts}^4}{v_{lts}} + \frac{u_{sts}^4}{v_{sts}}} \quad (14)$$

$$U = k \times u_{CRM} \quad (15)$$

3.5. 시험소간 비교시험 결과

“Phthalates 가소제 정량분석용 ABS 인증표준물질”의 인증값을 비교·검증하기 위해 7개 시험기관을 대상으로 비교시험을 수행하였으며 수행도에 대한 평가

Table 17. Results of inter-laboratory testing for phthalates

Compound	Certified value (mg/kg)	Uncertainty of certified value (mg/kg)	Average value of laboratories (mg/kg)	Standard deviation of laboratories (mg/kg)
DMP	782	22	774	14
DEP	861	43	849	24
DBP	868	31	866	19
BBP	865	37	857	18
DEHP	919	31	914	16
DnOP	928	33	919	20

Table 16. Certified results and uncertainties for phthalates

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
u_{char} (mg/kg)	10.09	10.35	12.35	17.37	13.49	13.20
u_{bb} (mg/kg)	0.85	1.03	1.45	2.07	1.33	1.36
u_{lts} (mg/kg)	1.74	10.38	6.90	5.22	5.22	8.64
u_{sts} (mg/kg)	4.42	4.78	5.63	4.25	5.33	5.18
u_{CRM} (mg/kg)	11.18	15.45	15.29	18.74	15.47	16.66
v_{eff}	28	4	15	30	25	11
k^*	2	2.78	2	2	2	2
U (mg/kg)	22	43	31	37	31	33
Certified value (mg/kg)	782	861	868	865	919	928

*Coverage factor (k)

(1) DMP, DBP, BBP, DEHP, DnOP : Confidence level of approximately 95%

(2) DEP : Confidence level of 95%

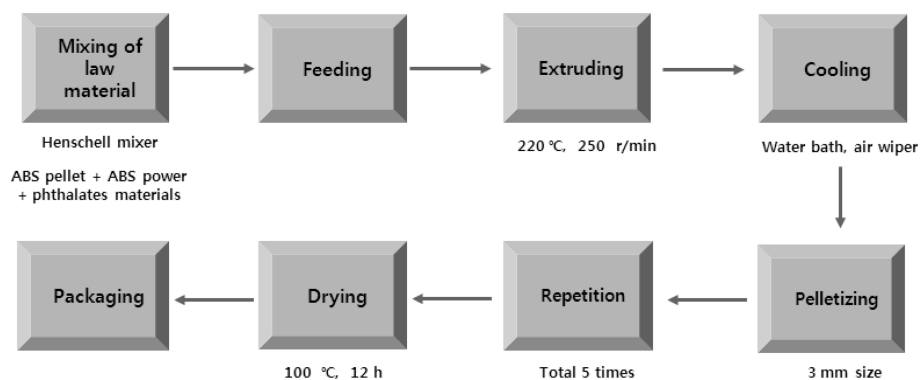


Fig. 2. Manufacturing process of phthalates CRM in ABS.

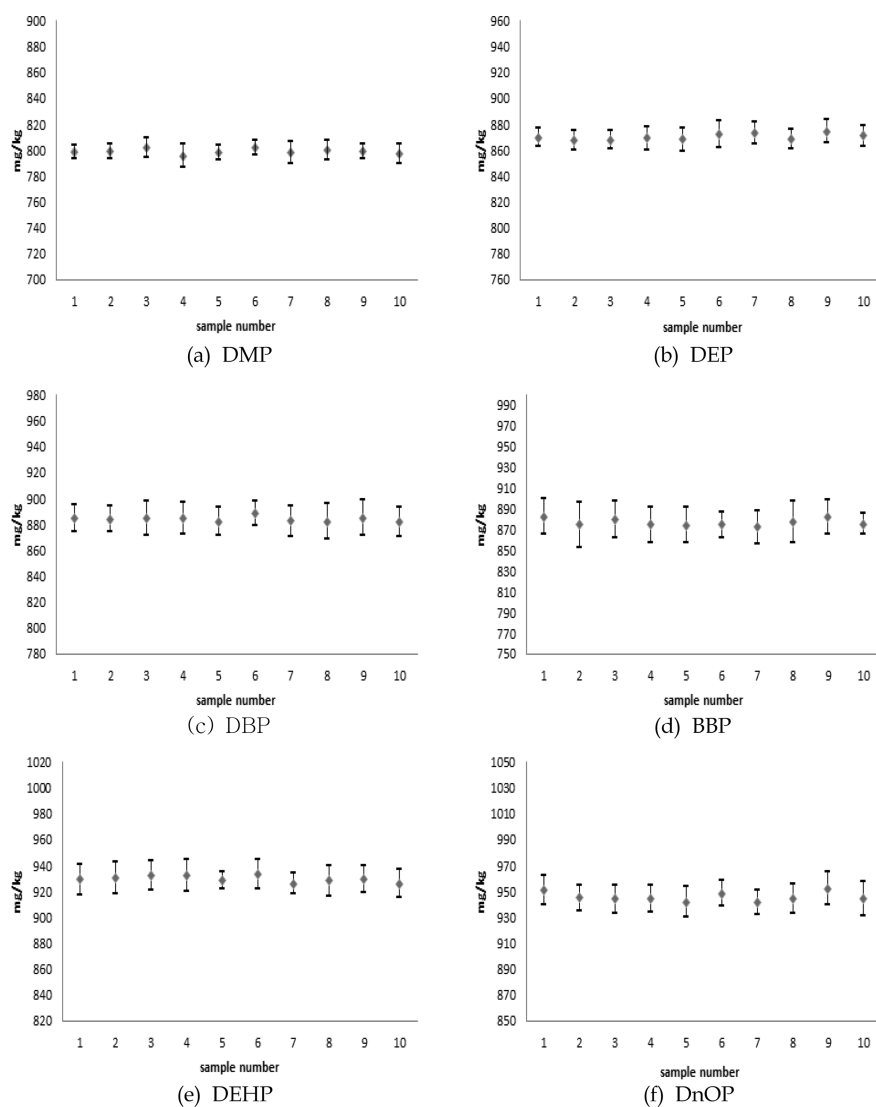


Fig. 3. Graph of homogeneity for phthalates.

는 ISO/IEC 17043 (Conformity assessment-General requirements for proficiency testing)에 규정된 E_n -value를 산출하여 평가하였다.²⁰

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (16)$$

여기서 x 는 참가 시험기관의 결과, X 는 인증값, U_{lab} 은 참가 시험기관 결과의 확장불확도, U_{ref} 는 인증값의 확장불확도이다.

비교시험 평가 결과 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP 각각에 대해 Table 17과 Fig. 4와 같이 참가 시

험기관들의 평균값이 인증값의 불확도 범위내에서 모두 일치하였으며 Fig. 5와 같이 모든 참가 시험기관들이 $|E_n| \leq 1$ 로서 만족하는 수준의 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ABS 수지에 phthalates 가소제 6종을 첨가하여 Twin screw extruder를 이용한 압출방식으로 후보물질을 제조하였으며 균질성 및 단기안정성, 장기안정성에 대한 평가를 수행하였다. 개별 농도 약 1000 mg/kg의 인증값과 5% 이내의 불확도를 산출하

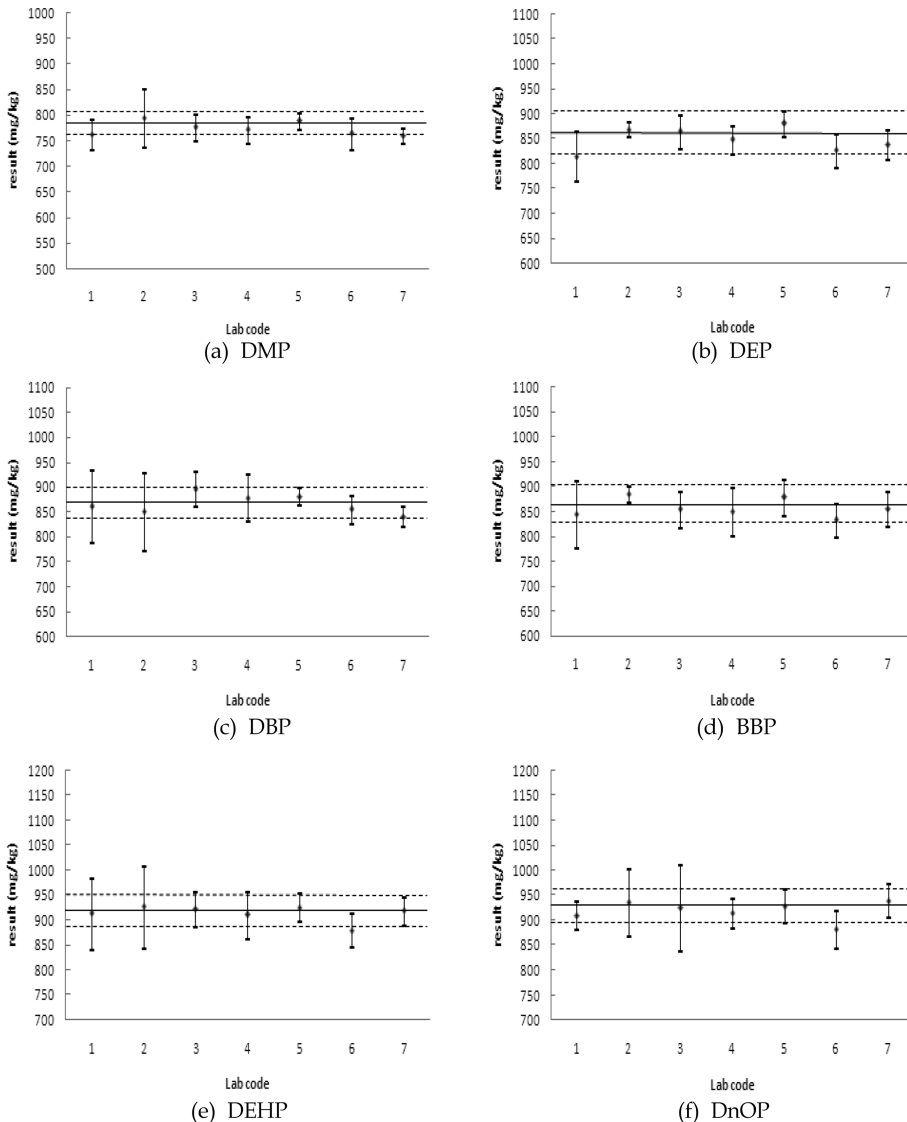


Fig. 4. Analysis results of inter-laboratory testing for phthalates.

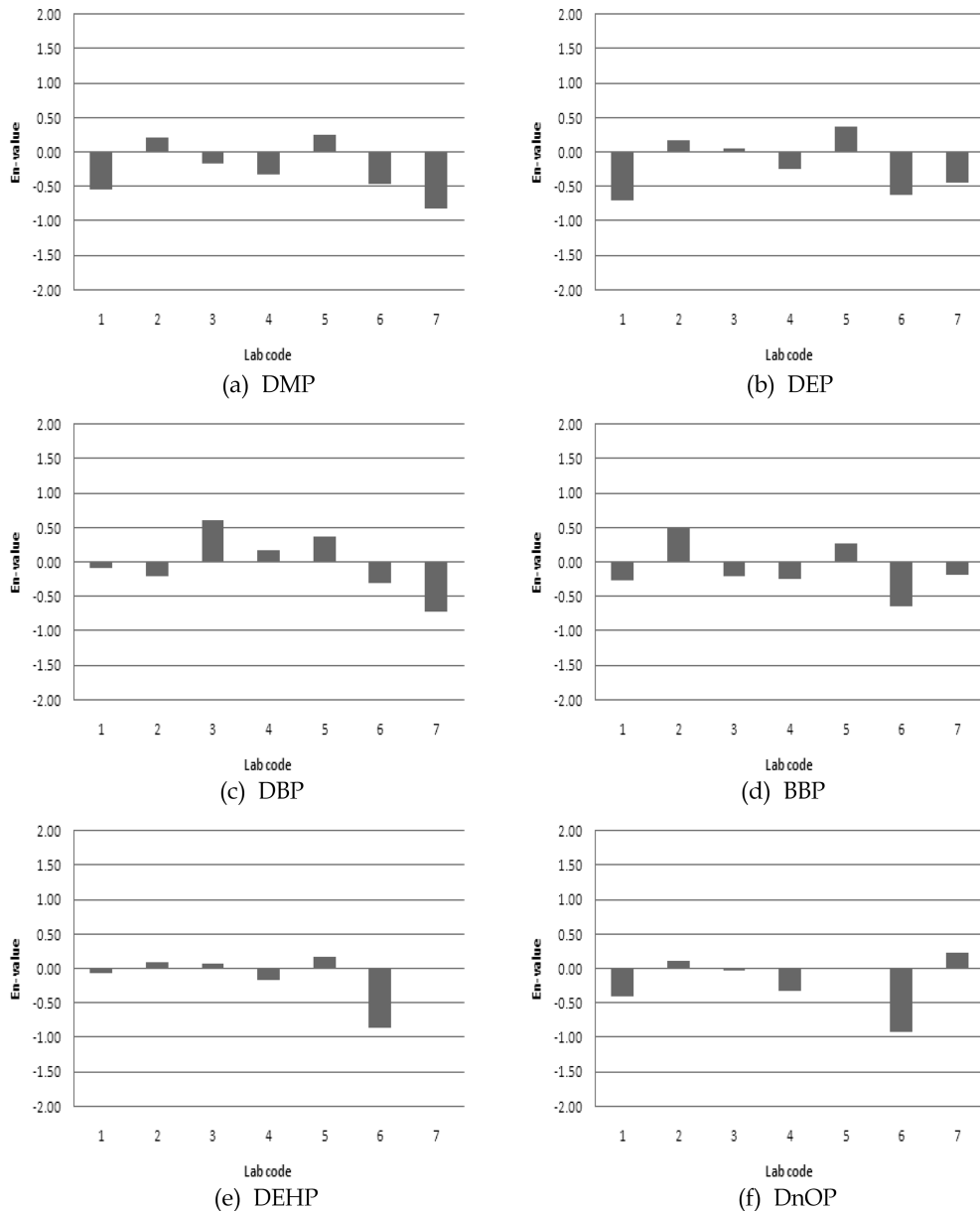


Fig. 5. E_n -values of inter-laboratory testing for phthalates.

였으며 시험시간 비교시험을 통해 산출한 인증값을 비교·검증하였다.

개발된 “Phthalates 가소제 정량분석용 ABS 인증표준물질”은 국내·외 산업체 및 시험기관에 보급이 가능하게 되었으며, RoHS 및 REACH 등 국제환경규제에 대응하기 위해 국내 산업체와 시험기관은 phthalates 가소제에 대한 분석방법의 유효성 평가 및 분석장비의 교정 등에 사용하여 국·내외적으로 유해물질에 대한

법적분쟁이 발생했을 때 측정결과의 적합성 인증을 통한 문제 해결로 기술무역 장벽 극복 및 국제교역 활성화에 기여할 것으로 예상된다. 또한 국내 폐기물에 의한 환경오염을 방지하기 위한 대책 수립 방안에도 기여할 것으로 기대된다.

전기·전자제품 및 공산품의 경우 다양한 종류의 고분자 수지가 사용되고 있으므로 향후 지속적으로 PS, PE, PP, Epoxy 등과 같은 다양한 매질에 대한 phthalates 가

소재 CRM을 개발·보급할 계획이며 이를 통해 국내 시험기관의 분석기술 정립 및 향상은 물론 향후 국제 환경규제에 대한 국내 산업계의 대응에 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 2010년 지식경제부 표준기술력향상사업인 “국제상용표준물질 생산인프라 확대를 위한 표준물질 개발·상용화사업” 지원에 의해 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. KOLAS-G-015, Guide for chemical method validation (2012).
2. KS M 0027, General rules for analytical methods in gas chromatography mass spectrometry (2008).
3. KS M 0124, Technical terms for analytical chemistry (Analytical instrument part) (2011).
4. KS M 0126, Technical terms for analytical chemistry (General part) (2011).
5. KS M 1991, Determination of phthalates contents in polymer materials (2011).
6. KS I 3226, Method for determination of tetra-through octa-chloro-dibenzo-p-dioxine, tetra-through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in industrial water and wastewater (2009).
7. US EPA 8280B, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and poly-chlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/low-resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS) (2007).
8. KS Q 5002, Statistical interpretation of data-Part 1 : Statistical presentation of data (2008).
9. ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (2005).
10. ISO Guide 30, Terms and definitions used in connection with reference materials (1992).
11. ISO Guide 31, Reference materials-Contents of certificates and labels (2000).
12. ISO Guide 32, Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials (1997).
13. ISO Guide 33, Uses of certified reference materials (2000).
14. ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers (2009).
15. ISO Guide 35, Reference materials-General and statistical principles for certification (2006).
16. I.-J. Kim and K.-H. Cho, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(5), 485-491 (2010).
17. B. Griepink, E. A. Maier, H. Muntau and D. E. Wells, “The certification of the contents of six chlorobiphenyls (Nos. 28, 52, 101, 118, 153 and 180) in dried sludge”, EUR 12823 EN (1990).
18. A. Lamberty, W. Van Borm and Ph. Quevauller, Certification report of BCR-680 and BCR-681, IRMM, Belgium (2001).
19. “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1stEd.”, ISO, Switzerland (1993).
20. ISO/IEC 17043, Conformity assessment-General requirements for proficiency testing (2010).
21. Report of the federal advisory committee on detection and quantitation approaches and uses in clean water act programs, US EPA (2007).