Journal of Environmental Science International
22(4); 471~479; April 2013

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2013.22.4.471

ORIGINAL ARTICLE

Portable XRF를 이용한 어린이 야외 놀이용품의 중금속 측정

김형진 · 백영만[1)] · 정경훈[1)] · 홍석연[1)] · 허화진[1)] · 성진욱 · 박제철[*]
금오공과대학교 환경공학과, [1)]환경보건기술연구원

Measurement of Heavy Metals Using Portable XRF in Children's Playing Goods

Hyung-Jin Kim, Young Man Baek[1)], Kyung Hoon Jung[1)], Suk Youn Hong[1)],
Hwa Jin Heo[1)], Jin Uk Seong, Je Chul Park[*]

Department of Environment Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, Korea
[1)]Environmental Health Technology Institute, Seoul 157-200, Korea

Abstract

The present study was conducted to judge the applicability of field quality control by children's goods manufacturers by assessing the contents of heavy metals such as Pb and Cd in outdoor play goods for children through measurement using Portable XRF and comparing the results through detailed analyses using ICP. Heavy metal contents of 711 part samples of 505 products were measured using XRF. According to the results, the ratio of products that exceeded the Pb and Cd content standards specified under the Quality Management and Safety Control of Industrial Products Act were 2.4% and 2.6%.

Many products certified for self-regulated safety exceeded the standards and thus it was considered that harmful chemical material centered safety management systems would be necessary. Detailed ICP analyses of some products were compared and the results showed deviations of 0.9~80.8% from XRF results. The reasons for this are deviations in the characteristics of measured cross sections and the homogeneity of samples resulting from sample preparation methods, etc.

Therefore, it is considered that field quality control will be applicable if measuring methods are efficiently established based on product characteristics and calibration curve preparation methods are established through quality control.

Key words : Children, Playing Goods, Heavy Metal, QA/QC, SRM, XRF

1. 서 론

지난 2008년 한국소비자원 발표에 의해 어린이용 놀이매트에서 프탈레이트 가소제의 검출이 확인된 이후 최근까지도 만 13세 미만의 어린이들이 사용하는 장남감, 완구류, 놀이용품 및 문규류 등 각종 용품들의 유해성과 안전성에 대한 논란이 지속적으로 이슈화되고 있다(Koea Consumer Agency, 2008).

이들 용품에는 DEHP(Di-(2-ethylhexyl) phthalate), DBP(Dibutyl phthalate) 등 프탈레이트 가소제 성분은 물론 Pb, Cd 등의 중금속 유해성분이 검출되고 있으며 최근에는 DINP(Di-iso-nonyl phthalate), DNOP

Received 17 January, 2013; **Revised** 17 April, 2013;
Accepted 25 April, 2013
[*]**Corresponding author** : Je-Chul Park, Department of Environment Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, Korea
Phone: +82-54-478-7633
E-mail: pjc1963@kumoh.ac.kr

ⓒ The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
ⓒ This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(Di-n-octhyl phthalate) 등 추가적인 프탈레이트 성분이 검출되고 있어 어린이 건강 보호에 적신호가 켜져 있는 상태이다.

제품안전포털(Safety Korea) 통계에 따르면 2012년 3월 기준으로 총 43,246개의 어린이 용품 가운데 완구류가 약 38%를 차지하고 있고 유아용 섬유제품이 23.5%, 학용품 7.4%의 순으로 집계되고 있다(Ministry of Knowledge Economy, 2012).

또한 수출입 현황을 살펴보면 수출은 2007년 9억2천5백만 달러에서 2011년 10억 달러, 수입은 2007년 1억5천6백만 달러에서 2011년 1억8천9백만 달러로 수출에 비해 수입 증가율이 큰 것으로 조사되고 있으며 특히, 완구류의 경우 2006년 670억 달러 규모에서 2012년에는 803억 달러로 세계시장 규모가 크게 증가할 것으로 예상되고 있다(Korea Customs Service, 2010).

이와 같이 어린이 용품 관련 시장규모가 지속적으로 증가함에 따라 미국, EU 등 선진 외국은 일찌감치 어린이용품의 안전관리를 강화하여 왔으나, 우리나라는 2008년 이전까지 지식경제부에서 『품질경영 및 공산품안전관리법(이하 품공법)』을 통해 KS 규격 및 KPS 인증마크제도를 운영하여 왔다. 그러나 이러한 품공법의 유해물질 관리방식(안전인증, 자율안전확인)은 공산품 안전관리의 일환으로 접근하였고 제품별 유해물질 관리방식, 즉 해당 공산품에 널리 쓰이고 있거나 쓰일 가능성이 있는 물질에 한정하여 관리하는 방식의 한계로 말미암아 실질적으로 어린이 용품에 사용되고 함유된 유해물질로 인한 어린이 보건문제의 대응이 미흡한 상태에 놓여 있었다.

이에 따라 환경부는 품공법과 상호보완 관계를 유지하면서 유해물질 중심의 관리제도로서 유해성과 노출로 인한 위해성을 감소시키기 위한 취지로 2008년 환경보건법을 제정, 운영하게 되었고 이를 뒷받침하기 위하여 국립환경과학원 예규로 『어린이 용품의 프탈레이트 성분과 중금속 등의 노출평가 시험방법과 운영지침』 등을 제정한 후 지속적으로 어린이용품에 함유된 각종 유해물질의 시험방법과 운영지침을 마련 중에 있다(National Institute of Environmental Research, 2011). 또한 어린이 건강보호 조치를 강화하기 위해 환경유해인자 함유 제품의 회수 및 위해성이 크다고 환경부장관이 지정, 고시하는 환경유해인자 함유 어린이용품의 제조, 수입 및 판매 금지 등을 주요 골자로 하는 개정안을 2011년 5월 19일 공포한 바 있다.

그러나 현재 우리나라에서는 어린이용품에 함유된 유해화학물질을 확인하기 위한 시험방법으로 ICP, GC/MS 등의 정밀분석기기를 이용한 방법들만 규정되어 있고 현장에서 측정하는 방법에 대한 규정이 없어 생산 공정에서의 품질관리가 미흡한 실정이다.

Portable XRF(X-Ray Fluorescene)장치는 유기물과 무기물에 대한 원소의 정성 및 정량분석에 사용되는 장비로 ICP나 ICP/MS와 달리 시료의 전처리 과정이 필요 없거나 매우 간단하여 빠른 실험결과를 얻을 수 있기 때문에 산업계에서 품질 관리적 측면에서 유용하게 사용될 수 있는 장치이며 ISO-111-95- CDV 및 IEC 62321 RoHs Test Method에서도 첫 번째 스크리닝 검증방법으로 규정하고 있다(Choi 등, 2009; Roh, 2006).

따라서 본 연구는 어린이용 야외 놀이용품을 대상으로 한 Portable XRF 측정을 통해 신속하게 Pb, Cd 등의 중금속을 측정하는 간이검증 스크리닝을 실시하여 놀이용품에 함유된 유해 중금속 함량을 평가하고 ICP를 이용한 정밀분석을 통해 결과를 비교함으로써 어린이용품 제조업체의 현장 품질관리 적용 가능성을 판단하고자 하는 데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구재료

2.1.1. 대상 제품의 선정

현재 어린이 용품은 『환경유해인자의 위해성평가를 위한 절차와 방법 등에 관한 지침(환경부 예규 제415호)』 별표 13에서 Table 1과 같이 분류하고 있다(Ministry of Environment, 2010).

Table 1의 분류표를 토대로 온라인과 오프라인에서 각각 50%의 비율로 제품을 구매하였으며, 온라인에서는 구매 이용율이 높은 온라인 쇼핑몰을 이용하였고 오프라인은 지역별로 대도시의 도매시장과 대형유통매장에서 구매하였다.

대상제품은 2012년 4월 13～23일까지 총 505개의 어린이용 야외 놀이용품을 수집하였으며 제품별로 재질과 색상에 따라 총 711개의 부분 시료를 측정하였다.

Table 1. Classification of children's products

Class-1	Class-2	Goods
Toys	Baby Toy	Roly Poly, Rattle, Whistle, Toy of Tooth Growth, Mobile, Toy of Tactile game
	Playing Toy	Plastic Dolls, Rag Dolls, Plastic Toy, Block Toy, Wood Toy, Clay Toy, Powder Play Tools, Ballon Toy
	Educational Toy	Educational Play Toy, Puzzle Toy, Experimental Learning Toy
	Game Console	Card Game, Board Game, Cyber Sport, etc
	Riding Toy	Baby Car, Baby Bike, etc
	Media Toy	Instrument, Image Toy, Sound Toy
	Role Playing Toy	Disguise Goods, Stage Game, Props
	Beach Goods	Tube, Beach Ball, Swimming Goggle, Bathing Toy, etc
	Accessory	Bracelet, Ring, Necklace, Earring, Taenia, etc
House-hold Items	Nursing Goods	Baby Bottle, Nipple, Breast Pump, Vinyl Pack
	Sanitoring Fittings	Diaper, Wet Tissue, Toothbrush, Cotton Swap, Towel, etc
	Food Container	Food Tray, Bowl, Vessel, Lunch Box, Spoon & Chopstic Set, Water Bottle, Cup
	Cosmetics	Lotion, Cream, Powders, Oil, M맏-up, Lip Care, Perfume
	Cleansing Agents	Shampoo, Bath, Soap
	Safety Appliances	Car Sheet, Kid Guide Equipment
	Riding Goods	Baby Carriage, Baby Walker, etc
	Clothing/Bag	Underwear, Gown, Townwear, Shoes, Bag
	Furniture	Bed, Desk, Chair, Wardrobe, Dresser, Kid Furniture
	Sports/Leisure	Ball, Glove, Bike, Roller Skates, Skatboard, Outdoor Mat, etc
Station-ery/ Bools	Stationery	Notebook, Ballpen, Mechanical Pencil, Pencil, Eraser, Correction Fluid, Sign Pen, Paste, Glue, Scissors, Pencil Case, etc
	Painting Tools	Paints, Crayon, Colored Pencil, Pastel, Palette
	Handicraft Tools	Origami, Handicraft, Claywork, Needlework, Beadwork, Sculpt, Modelling Tools, Colored Paper
	Books	Picturebook, Stickerbook, Coloringbook, Sketchbook
Ride	Indoor Rides	Slide, Air Bounce, Playing House
	Beach Rides	Indoor Waterbath
	Indoor Play Mat	Indoor Ground Mat

2.1.2. XRF 측정을 위한 준비작업

야외 놀이용품의 재질이 플라스틱이고 제품에 따라 전사지 등을 이용한 코팅이 되어 있어 검체의 준비는 전체적으로 Fig. 1과 같이 부위별로 시료번호를 부여한 후 실시하였다. XRF의 Scan 단면이 검체에 밀착되도록 해야 하므로 편평한 면이 있는 제품은 그대로 두고, 편평하지 않은 제품은 중금속 함유 가능성이 높은 재질부위 또는 코팅부위를 절단하여 편평한 면이

Fig. 1. Section measuring of plastic products.

되도록 하였다.

2.2. 연구방법

2.2.1. 시험 방법

본 연구에서 적용한 Portable XRF 스크리닝 검증 방법은 ISO-111-95-CDV에서 규정하고 있는 방법으로 X-ray를 조사 시 원자에서 2차적으로 발생하는 형광 X-ray를 이용하여 원소의 정성/정량 분석을 실시하는 방법이다.

이 방법은 Cd, Pb, Hg, Cr^{6+}, PBB(Polybrominated biphenyl) 및 PBDE(Polybrominated diphenyl ethers) 등 6가지 항목을 규제하는 유럽연합(EU)의 RoHs와 관련하여 IEC 62321 RoHs Test Method에서도 규정한 방법으로써 비파괴적으로 빠른 시간에 전체 원소에 대해 분석이 가능하여 첫 번째 스크리닝 방법으로 채택하고 있다(Choi 등, 2010).

이에 본 연구에서는 Portable XRF로 측정가능한 14가지 중금속 성분 중 어린이용품의 중금속 기준 항목인 Pb, Cd을 선정하였으며 기기의 LOD(Limits of Detection)는 Pb 5~10 mg/kg, Cd 20~30 mg/kg이다. Table 2는 시험에 적용된 XRF의 제원을 나타낸 것이다.

한편 XRF 측정의 적용성 평가를 위해 측정결과 일부 제품에 대해 『자율안전확인대상 공산품의 안전기준 부속서(기술표준원고시 제2012-175호)』 및 『어린이용품 함유 중금속류 및 유기용제류 노출평가 시험방법 적용 및 운영지침(국립환경과학원예규 제566호)』를 준용하여 전처리 및 ICP 분석을 실시하였으며 그 절차는 Fig. 2와 같다(Korean Agency for Technology and Standards, 2012).

Table 2. Specification of XRF

Body		Items	Cr, Pb, Hg, Cd, Br et., al.
		X-ray Tube	4W X-ray tube
Detector	Si PiN(resolution < 200eV FWHM at Mn Ka)	Efficiency Range	ppm - %

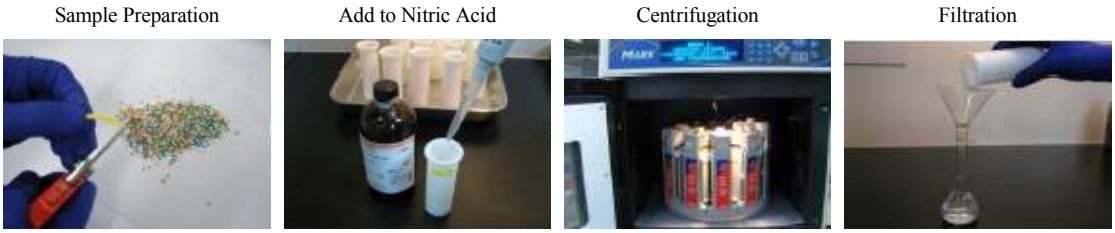

Fig. 2. Pretreatment procedure of heavy metal.

2.2.2. 정도관리방법

XRF 방법은 유해화학물질공정시험기준이나 국립환경과학원예규 등 우리나라의 표준시험방법으로 제정되어 있지 않으나 ISO-111-95-CDV 및 미국 소비자용품안전위원회(Consumer Product Safety Commission)에서 분석방법으로 정해져 있고 각각의 대표성 있는 물질의 Reference Material을 1개 이상 이용하여 정도관리를 하도록 규정하고 있다(Consumer Product Safety Commission, 2009; Joel, 2008).

본 연구에 적용된 XRF는 자체적으로 전원을 켤 때 자동보정이 이루어지며 스크리닝 검증의 목적을 달성하기 위해서 다음과 같이 정도관리를 수립하였다.

먼저 시료 20개 당 1개 시료를 이중시료로 하여 동일한 조건으로 중복 측정한 두 시료의 측정값 차를 두 시료 측정값의 평균값으로 나누어 상대편차 백분율(RPD, Relative Percent Difference)로 구하였으며 이때 상대편차 백분율이 ±10%를 벗어나지 않도록 정도관리를 실시하였다. 또한 정확도를 기하기 위해 2종류의 Plastic-type(PVC & PE)의 SRM(Standard Reference Material)과 NIST로부터 구입한 5가지 색상(White : Blank 포함)의 Paint Film-type SRM(as Pb, SRM 2579)을 이용하여 표면측정모드로 전환 후 추가적인 정도관리를 수행하였다. 색상별 Pb의 농도는 각각 Blank(<0.001 mg/㎠), Green(307 mg/㎠), Gold(714 mg/㎠), Red(1,040 mg/㎠), Orange(1,527 mg/㎠)였다. 또한 시료 20개 당 1회의 비율로 Plastic-type SRM을 측정하고 SRM의 표시농도와 분석농도를 비교하여 결과 값이 ±20%를 벗어나지 않도록 하였는데 이는 ISO-111-95-CDV에서 정하고 있는 30%보다 엄격한 기준을 적용한 것이다. 또한 Paint Film-type SRM을 이용하여 1일 측정하기 전, 중, 후로 각각 측정하고 시편의 인증농도와 분석농도를 비교하여 결과 값이 ±20%를 벗어나지 않도록 관리하였다. 또한 제품의 측정은 3회 반복 측정을 원칙으로 하였으며, 부위별로 분리되는 제품이나 재질이 다른 경우는 재질별로 측정하고 코팅된 재질을 우선적으로 측정하되, 동일한 재질인 경우는 대표지점 1개 부위를 측정하였다. 한편 ICP를 이용한 정밀분석의 정도관리는 Table 3과 같이 계획하였다.

Table 3. Standard deviation using to ICP

Items		QA/QC Goals
Detection Limit	Cd	0.002 ㎍/mL
	Pb	0.010 ㎍/mL
Limit of Quantitation	Cd	0.006 ㎍/mL
	Pb	0.030 ㎍/mL
Linearity of Calibration Curve		Coefficient of Correlation(more than 0.995)
Blank Sample		Less than Limit of Quantity
Degree of Precision		20%

3. 결과 및 고찰

3.1. 어린이용 야외 놀이용품의 XRF 측정결과

어린이용 야외 놀이용품 505개의 부분시료 711개에 대한 휴대용 XRF 측정 결과를 나타내었다(Table 4, Fig. 3, 4). Cd는 13개 제품 14개 부분시료에서 검출되어 각각 2.6%와 2.0%의 검출율을 보였고, 검출된 시료 중 대부분은 100~200 mg/kg 범위에 가장 많이 분포하는 것으로 나타났다. 또한 Pb는 94개 제품 103개의 부분 시료에서 검출되어 각각 18.6% 및 14.5%의 검출율을 보였고 시료 중 대부분은 0~100 mg/kg 범위에 가장 많이 분포하는 것으로 조사되었다.

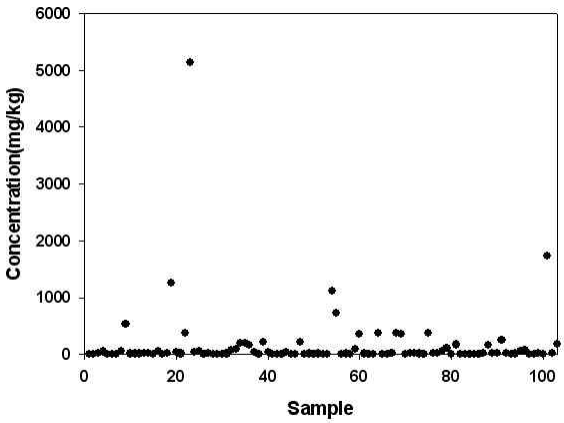

Fig. 3. The concentration of Cd using portable XRF.

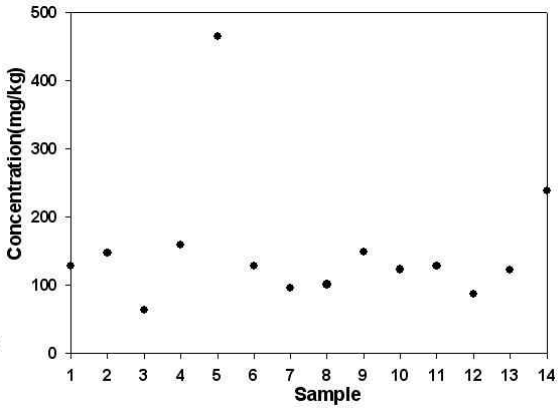

Fig. 4. The concentration of Pb using portable XRF.

Table 4. Distribution of Cd and Pb concentrations

Concentration (mg/kg)	Cd (EA)	Pb (EA)
0	697	608
0~100	3	81
100~200	9	7
>200	2	15

이 중 품공법에서 정한 함량 기준인 Cd 75 mg/kg과 Pb 300 mg/kg(2012년 1월 1일 이전 기준 적용)을 초과한 것은 Table 5와 같이 각각 13개 제품과 12개 제품으로 2.6%와 2.4%의 초과율을 보였고 4개 제품은 2가지 항목 모두 기준을 초과하였다. 또한 재질표시기준을 확인한 결과 기준을 초과한 제품 가운데 PVC 재질은 7개였으며 PVC 외 재질인 경우는 9개, 재질 미확인 제품은 5개였다.

Cd이 가장 높은 제품은 황색의 수저통인 5번 제품으로 465 mg/kg이었으며 이 제품은 Pb도 1,253 mg/kg으로 높게 나타났다. 또한 7번 제품인 미니공 중 적색

Table 5. The summary of XRF result for the playing goods

No.	Goods	Material	Self-notify	Conc.(mg/kg)		No.	Goods	Material	Self-notify	Conc.(mg/kg)	
				Cd	Pb					Cd	Pb
1	Spoon& Chopstic Case	PVC	×	128	ND	12	Sunglass	Unknown	×	ND	728
2	〃	PVC	×	148	ND	13	Tent	Unknown	×	ND	360
3	Sun-cap Bag	PVC	×	159	ND	14	Spoon& Fork	PP+PS	×	ND	370
4	Bubble Gun	Plastic	○	ND	536	15	Spoon& Chopstic Case	PVC	×	149	ND
5	Spoon& Chopstic Case	PVC	×	465	1253	16	〃	PVC	×	123	369
6	Bubble Game	Unknown	○	ND	367	17	〃	PVC	×	128	351
7	Small Ball	Synthetic resin	○	ND	5135	18	Sun-cap Bag	PP+ Polyester	○	86.7	ND
8	Water Bottle Bag	Polyester	×	128	7.3	19	Kitchen Game	ABS etc.	○	122	ND
9	〃	PP+PC	×	96.3	ND	20	〃	ABS etc.	○	ND	378
10	〃	〃	×	101	ND	21	Rainbow-ring	Unknown	○	239	1727
11	Sunglass	Unknown	×	ND	1119						

의 오각형 조각에서 Pb이 5,135 mg/kg으로 가장 높았고 5번, 11번, 21번 제품이 1,119～1,727 mg/kg으로 높게 검출되었다.

한편 기준을 초과한 21개 제품 중 자율안전 확인을 받은 제품은 7개 제품이었는데 이러한 결과로 볼 때 자율안전 확인방법의 개선 또는 제도 보완을 위해 유해화학물질 중심의 안전관리제도가 필요할 것으로 판단된다.

3.2. XRF 측정 결과와 ICP 분석결과의 비교

XRF 측정의 적용성 평가를 위해 XRF 측정 결과 저농도로 검출된 6개 제품과 품공법 함량 기준을 초과한 제품 중 Cd 1개 제품과 Pb 5개 제품 등 6개 제품을 대상으로 Fig. 2와 같이 전처리하여 ICP를 이용한 정밀분석을 실시하였는데 그 결과는 Table 6과 같다.

그 결과 XRF를 통해 Pb이 6.9～9.3 mg/kg의 저농도로 검출된 제품은 ICP 분석결과 모두 검출되지 않았으며 XRF 측정 결과 품공법 함량 기준을 초과한 제품들은 ICP 정밀분석 결과도 기준을 초과한 것으로 나타났다.

일부 제품의 경우 XRF 측정결과는 기준을 초과하였으나 ICP 분석결과 검출되지 않아 차이를 보였는데 이는 XRF 측정 시 측정부위의 직경(1 cm)이 워낙 작고 측정 시 전사지 등으로 코팅된 부위가 중금속 함유량이 높은 것으로 알려져 있어 코팅부위 및 코팅부위 하부의 재질에 대해 함께 측정이 이루어진 반면, ICP 정밀분석은 해당부위를 파쇄 또는 절개하여 일정량 이상 시료를 확보해야 하는데 코팅 단면만을 긁어 시료를 취하는데 시료 수량의 한계가 있었고, XRF 측정과 같이 코팅면 하부 재질도 함께 반영하여 채취하는 과정에서 시료혼합물의 조성 차이 때문으로 판단된다.

검출된 제품을 대상으로 한 XRF 분석 결과와 ICP 분석 결과의 편차는 0.9～80.8%였는데 이는 전술한 바와 같이 측정부위의 차이 및 시료조제과정에서의 차이 때문으로 판단되며 특히, 0.9%의 편차를 보인 제품은 단일 색상(녹색)인 6번 시료로서 XRF 측정부위와 정밀분석 시료 조제 부위가 충분히 넓어 같은 부위를 측정한 것을 통해서도 알 수 있다.

하지만 XRF와 ICP 분석 결과를 SPSS를 이용하여 상관관계를 분석한 결과 Cd와 Pb 전체 상관계수는 0.981^{**}(** : $p < 0.01$), Cd는 1.000^{**}, Pb는 0.981^{**}로 나타나 높은 상관성을 보이는 것으로 조사되었다. 다만 시료의 수가 적은 단점이 있지만 XRF와 ICP 분석 결과의 유의성은 확인 할 수 있었다.

따라서 휴대용 XRF를 이용한 스크리닝 검증방법은 향후 보다 많은 제품에 대한 비교분석을 통해 상관성을 규명해야 하지만 측정대상 제품의 특성에 맞는 전처리 및 측정방법을 효율적으로 수립할 경우 충분히 현장에서의 품질관리에 적용 가능함은 물론 정밀분석으로 인한 시간과 비용적 부담을 해소하고 정밀도와 정확도를 향상시키는 것이 가능할 것으로 판단된다.

3.3. 정도관리결과

휴대용 XRF의 정도관리를 위해 선택한 3가지 방법, 즉 Plastic-type의 PVC 및 PE 재질 SRM과 Duplicate Sample Test, Paint Film-type SRM(as Pb)을 이용하여 정도관리를 실시한 결과는 다음과 같다 (Table 7, 8, 9).

Table 6. The result of ICP for the playing goods (Unit : mg/kg)

Sample No.	Cd		Pb		Sample No.	Cd		Pb	
	XRF	ICP	XRF	ICP		XRF	ICP	XRF	ICP
a	<LOD	ND	6.9	ND	6	<LOD	ND	367	370
b	<LOD	ND	8.0	ND	7	<LOD	ND	5,135	3,011
c	<LOD	ND	6.9	ND	11	<LOD	ND	1,119	740
d	<LOD	ND	9.3	ND	12	<LOD	ND	728	890
e	<LOD	ND	7.3	ND	19	122	220	<LOD	ND
f	<LOD	ND	9.3	ND	20	<LOD	ND	378	630

먼저 Table 6과 같이 Plastic-type SRM을 이용한 정도관리를 수행한 결과 PVC SRM에 대해 Pb은 102～107%, Cd은 88～98% 범위였으며, PE SRM에 대해 Pb은 97～99%, Cd은 99～113%를 보여 당초 목표한 ± 20%의 표준편차를 만족하는 것으로 나타났다. 또한 Duplicate Sample Test 결과 Table 7과 같이 Pb은 98～108%, Cd 91～107%의 편차를 보여 Plastic-type SRM의 편차와 마찬가지로 정도관리 목표 이내였으며 Paint Film-type SRM(as Pb)을 이용한 정도관리 결과도 Table 8과 같이 Blank인 White는 검출한계 미만이고 Green을 비롯한 농도별 SRM의 결과는 80～99%로 모두 정도관리 목표인 ±20% 이내로 적정한 것으로 조사되었다.

4. 결 론

어린이용 야외 놀이용품을 대상으로 휴대용 XRF 측정을 통해 Pb, Cd 등의 중금속 함량을 측정하는 간이검증 스크리닝을 실시하여 놀이용품에 함유된 유해 중금속 함량을 평가하고, 저농도 제품과 기준을 초과한 제품을 대상으로 ICP를 이용한 정밀분석을 실시하여 그 결과를 비교함으로써 XRF의 적용성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 어린이 야외 놀이용품 총 505개 제품 및 711개 부분시료에 대해 XRF로 Pb, Cd의 중금속 함량을 측정한 결과 Pb은 제품 18.6% 및 부분시료 14.5%의 검출율을 나타내었으며, Cd은 제품 2.6%와 부분시료 2.0%의 검출율로 나타났고, 품공법의 함량 기준과 비교할 때 각각 2.4, 2.6%의 초과율을 보였다. 이에 따라 기준을 초과한 제품 중 자율안전 확인을 받은 제품은 7개로 중금속의 안전성을 보장하기 위해서는 유해화학물질 중심의 안전관리제도가 필요할 것으로 판단된다.

2) XRF 측정결과 기준을 초과한 일부 제품에 대해 ICP를 이용한 정밀분석을 실시한 결과 0.9～80.8%의 편차를 보였는데 XRF를 활용한 스크리닝 검증에서 저농도로 검출된 제품은 ICP 분석결과 모두 검출되지 않았으며, 일정 농도 이상의 고농도로 갈수록 정밀분석 결과와 다소 큰 편차를 보였다. 이는 단일 색상인 6번 시료에서 0.9%로 거의 유사한 편차를 보인 바와 같이 분석대상 제품의 측정 단면의 특성(직경, 도막 및 시편 두께 등), 시료의 조제방법, 성상, 기기의 분석 조건 및 항목, 시료의 균질성에 있어서 차이가 있기 때문으로 판단된다.

3) 따라서 휴대용 XRF를 이용한 스크리닝 검증방법은 측정대상 제품의 특성에 따라 측정방법을 효율

Table 7. Standard deviation using to plastic type SRM (Units : %)

Classification	PVC		PE	
	Pb	Cd	Pb	Cd
Playing Goods (PVC n=34, PE n=25)	102～107	88～98	97～106	90～113

Table 8. Result of QA/QC using duplicate test (Units : %)

Type	Standard Deviation		Remark
	Pb	Cd	
Duplicate Test	98～108	91～107	-

Table 9. Standard deviation using to paint film type SRM (Units : %)

Classification	White (Blank)	Green	Gold	Red	Orange
Deviation Range(as Pb)	<LOD	91～99	90～95	83～91	80～89

적으로 수립할 경우 충분히 현장에서의 품질관리에 적용 가능함은 물론 정밀분석으로 인한 시간과 비용적 부담을 해소하는 것이 가능하며 현행 품공법에 의해 관리되는 자율안전 확인기준에 따라 제품에 표시된 재질의 적정 여부 또는 기재되지 않은 제품에 대해 간이검증의 일환으로도 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4) 다만, 휴대용 XRF의 정확도와 정밀도를 향상시켜 정밀기기분석 결과와의 상관성을 보완하고 적용성을 보장하기 위해서는 본 연구에서 적용한 정도관리 방법을 반드시 적용해야 함은 물론 측정분석 기기로서의 신뢰도 향상을 위해서 더 많은 제품을 대상으로 ICP 정밀분석과의 비교 및 SRM을 이용한 XRF 측정결과를 활용한 검량선 작성 방법을 정립하는 것이 필요하고 측정하고자 하는 제품의 단면을 정밀분석에 필요한 시료의 조제방법과 동일하게 전처리 과정을 거쳐 유산지 등 측정결과에 영향을 미치지 않는 재질을 이용하여 도포하거나 용기에 담은 후 측정하는 방법 등 균질화 시키는 방법에 대한 검토가 마련되어야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

Choi, S. J., Kim, C. H., Lee, S. G., 2009, Comparison of the Heavy Metal Analysis in Soil Samples by Bench-Top ED-XRF and Field-Portable XRF, J. Anal. Sci. Technol., 22(4), 293-301.

Choi, S. J., Kim, J. H., Lee, S. G., Kang, I. S., 2010, Analysis of the hazardous RoHS materials in polyethylene and polypropylene samples by bench-top and portable XRF methods, J. Anal. Sci. Technol., 23(1), 74-82.

Consumer Product Safety Commission, 2009, Study on the Effectiveness, Precision, and Reliability of X-ray Fluorescene Spectrometry and Other Alternative Methods for Measuring Lead in Paint.

Joel R. Recht, 2008, Testing for Lead in Consumer Products.

Korean Agency for Technology and Standards, 2012, Voluntary Safety Confirmation of the Industrial Products subject to Safety Standards Annex.

Korea Consumer Agency, 2008, Safety Survey of infant play mat.

Korea Customs Service, 2010, Import and export trade statistics.

Ministry of Environment, 2010, Guidelines for environmentally harmful factors of risk assessment procedures and methods regarding.

Ministry of Knowledge Economy, 2012, Product safety portal.

National Institute of Environmental Research, 2011, Children's items containing heavy metals and organic solvents exposure assessment applicable test methods and operating instructions.

Roh, M. O., 2007, Study of soil pollution in landfill area by X-Ray Fluorescence, Department of environmental engineering, Graduate school of Miryang university.