

환경규제 대응을 위한 페인트 중의 중금속 분석용 인증 표준물질 개발

유병규 · 선일식[†]

한국화학융합시험연구원

Development of Certified Reference Materials for Analysis of Heavy Metals in Paints to Cope with Environmental Regulations

Byung Kyu Yu and Yle Shik Sun[†]

Korea Testing and Research Institute (KTR), Gwacheon 13810, Korea

Received August 23, 2018/Revised September 13, 2018/Accepted October 4, 2018

In the areas of RoHS, WEEE, ELV and REACH, reinforcement of environmental regulations against harmful substances is a global trend not only in EC but also in all over the world. In the fields of Korea's major export products such as material parts, electrical and electronic products and automobile parts, we are responding to these regulations consistently. To develop reference material for analyzing lead and cadmium in paints, the candidate materials were produced through the screening process which separated shapes and sizes. To secure the traceability of the candidate materials produced, the characteristics and uncertainties are estimated by ICP-AES analysis using the primary reference material. The short-term and long-term stabilities also are evaluated in parallel. In order to calculate the final certification value of the candidate material, the verification were carried out by the performance evaluation through the comparison among the KOLAS (Korea Laboratory Accreditation Scheme) laboratories, and the CRM was produced in accordance with ISO Guide 35. The certified values and uncertainties of Pb and Cd of the final paint standard, determined according to the joint analysis among laboratories, are Pb [(191.4±3.1) mg/kg, (944.1±5.6) mg/kg] and Cd [(45.0±2.6) mg/kg, (225.5±3.5) mg/kg]. These standard materials were developed to enhance the reliability of measurement analysis, including the validity and traceability of measurement results. Also it is expected that the CRM will be used as QCM (quality control material) for the product design and the process monitoring, so that regulation and management of hazardous heavy metals can be systematically implemented.

Key words: Paint, CRM, Lead, Cadmium, Hazardous substances, Heavy metals, Traceability

1. 서 론

물체의 표면을 피복하여 물체를 보호하고 색상에 대한 다양한 요구에 따라 여러 종류의 도료들이 개발되어 건설업, 자동차공업, 철강공업, 가전공업, 공산품 등 각종공업 분야에서 최종 마감재로 활용되고 있다. 그러나 페인트에 포함된 중금속인 납(Pb)과 카드뮴(Cd) 등은 자연생태계에 매우 유해한 중금속으로 알려지고 있어 이에 대한 규제가 계속 강화되고 있다. 납은 착색 안료, 방청 안료, 경화 촉진제 등 광범위하게 사용되는 페인트

원료로서, 중독성이 강하고 단기간 섭취로 쉽게 만성 중독을 일으켜 신경 증상 및 신장 기능 장애가 발현된다.¹⁾ 카드뮴은 생물체내의 농축과 토양식물에서의 흡수가 쉬어 해산물, 농산물 등에서 검출되며 체내에서는 신장과 간장에 침착하기 쉽고 만성 중독에 의해 신장 손상을 일으킨다. 일본에서는 현미 중 카드뮴 농도를 0.4 mg/kg 이하로 강화됨에 따라 쌀의 카드뮴 농도를 대폭적으로 감소시키는 획기적인 기술의 개발이 기대되고 있다.²⁾ 우리나라 산업통상자원부의 어린이제품안전특별법에 따른 어린이제품 공통안전기준에 의해 총 납의 함유량 300

[†]To whom correspondence should be addressed.

mg/kg 이하, 총 카드뮴의 함유량 75 mg/kg 이하로 규제하고 있으며, 환경부 임의인증인 환경표지인증에서 사무용칸막이, 의자, 가구학생용 책상 및 의자 등의 표면에 사용되는 페인트에서는 납과 카드뮴은 각각 90 mg/kg 및 75 mg/L, 가구류 부속품, 창호 및 창호부속품에 사용되는 페인트에서는 유해원소 사용제한을 위해 납, 카드뮴, 수은(Hg), 비소(As), 안티모니(Sb) 및 이들의 화합물과 6가 크로뮴(Cr^{6+})화합물을 제품에 사용하지 않아야 하며 또한 제품에 함유된 납, 카드뮴, 수은 및 6가 크로뮴의 함은 질량분율로서 0.1%(1,000 mg/kg) 이하 (다만, 납은 질량분율로서 0.06% (600 mg/kg) 이하)로 되어 있으며 다이아와이 페인트는 납과 카드뮴을 각각 3.4 mg/kg 이하 및 0.3 mg/kg 이하로 훨씬 더 엄격한 수준을 요구하고 있다.^{3,9)} 유럽의 경우 특정유해물질사용제한규정 (RoHS, Directive on the Restriction of the use of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)을 통해 전기·전자제품에서 6대 유해물질[Pb, Cd, Hg, Cr^{6+} , PBBs (polybrominated biphenyls), PBDEs (polybrominated diphenylethers)] 등은 사용 제한 유해물질로 분류되어 국가 간 비관세 기술 무역장벽(TBT, technical barriers to trade)으로 작용하고 있으며 WEEE (Waste of Electrical and Electronic Equipment), ELV (End of Life Vehicle), REACH (Registration, Evaluation, Authorization & Restriction of Chemicals) 등의 중금속 관련 환경규제 강화는 EC (European Community) 뿐만 아니라 전 세계적인 추세이며 대부분 우리나라의 주력 수출제품이 이 규제에 해당하고 있다. 캐나다 보건부는 아이들을 보호하기 위해 장난감 또는 아동 학습과 놀이를 위한 가구, 제품의 페인트와 기타 코팅 물질은 총 중량의 600 mg/kg이 넘는 납을 함유할 수 없

도록 2005년 5월에 발효된 표면코팅물질규제법(Surface Coating Materials Regulations)¹⁰⁾에 규정하고 있으며, 미국 소비자 제품 안전 위원회(CPSC: Consumer Product Safety Commission)은 소비자제품안전개선법¹¹⁾에 의해 아동용품의 납 함유량이 300 mg/kg 이하로 규제하고 있다. 이와 같이 중금속 등을 포함한 유해물질에 대해 WTO/TBT(무역기술 장벽) 협정에서는 자유무역 실현을 위한 기술적 장벽의 제거를 중요한 목표로 삼아 표준의 채택, 적용, 적합성의 판정 등을 강조하고 있고 측정의 소급성 체계가 확립된 표준물질에 의한 시험결과를 요구하고 있다. 미국과 유럽에서는 페인트 인증표준물질이 Table 1과 같이 다양하게 개발되어 보급되고 있으나 국내에서 필요한 시험기관의 숙련도시험 표준물질이나 및 생산 현장의 공정관리용 QCM (quality control material)은 거의 개발되지 않은 실정이다. 이 연구에서는 국제표준에서 요구하고 있는 인증표준물질의 일반적 원칙과 통계적 원칙을 적용하여 표준물질을 제조하였고 최종적으로 개발된 인증 표준물질들을 페인트 중의 납 및 카드뮴 분석용으로 적합성 평가 분석 및 연구기관 등에 보급함은 물론, 관련 산업계에서 제품의 친환경설계, 공정 모니터링을 위한 QCM (quality control material) 등으로 사용하여 국내의 유해중금속의 규제에 대응하고 제품의 환경성과 품질 성능을 체계적으로 관리할 수 있을 것이다.

2. 실험

2.1. 후보표준물질 제조

2.1.1. 후보표준물질의 선정

후보표준물질은 페인트 중의 유해중금속(납, 카드뮴) 분석용으로서 측정불확도 5% 미만으로 제조되어 여러

Table 1. Various paint CRMs with heavy metals

RM producer	Certified No.	Description	Certified element
NIST	SRM 2589	Powdered paint nominal 10% lead	Pb
	SRM 2582	Powdered paint nominal 200 mg/kg lead	Pb
	SRM 2581	Powdered paint nominal 0.5% lead	Pb
	SRM 2580	Powdered paint nominal 4% lead	Pb
	SRM 2587	Trace elements in soil (contains lead from paint)	Pb, Cd, Cr
	SRM 2586	Trace elements in soil (contains lead from paint)	Pb, Cd, Cr
	Sigma Aldrich-RTC	CRM006-050	Paint sludge (dry)
CRM017-020		Powdered paint	Pb, Cd, Cr
CRM0111.050		Paint chips	Pb, Cd, Cr
IRMM	BCR 620	Paint powder	Pb, Cd, Cr
	BCR 623	Paint powder	Pb, Cd, Cr

Table 2. Results of pre-test to the powdered paint using ED-XRF

Element	Company A				Company B	
	White	Ivory	Yellow	Gray	Ivory	Blue
Pb (mg/kg)	1	-	10	-	2	-
Cd (mg/kg)	-	-	-	-	-	-
Cr (mg/kg)	-	-	-	-	10	-
Ba (%)	-	0.5	0.5	-	1.0	1.5
Ca (%)	-	-	2.0	1.0	-	0.5
Ti (%)	-	2.0	5.0	1.5	-	-

Table 3. Raw materials of Pb and Cd in paint CRMs-candidate

Element	Chemical formula	Chemical name	CAS No.	Purity (%)
Pb	Lead sulphochromate(PbCrO ₄ , PbSO ₄),	Yellow 34	1344-37-2	70~75
	C ₃₂ H ₁₄ CuN ₈ Na ₂ O ₆ S ₂	Direct blue 86	1330-38-7	25~30
Cd	Cadmium sulfide (CdS)	Cadmium red	1306-23-6	90~100

개의 시험소가 참여하는 공동분석에 근거한 특성값을 가지며 소급성이 유지된 인증표준물질을 개발하기 위한 물질이다. 이 연구에서 개발한 표준물질은 불휘발 성분이 주성분인 분체도료로 선정하였고, ED-XRF를 사용하여 분체 도료 7개 제품에 대한 예비 테스트를 한 결과 Table 2와 같이 도료의 색상에 따라 무기성분의 함량이 차이를 보였으며 포함된 성분으로는 Ba, Ca, Ti 등이 분석되었다. 에폭시-폴리에스테르계 분체 도료에 Table 3과 같이 무기안료 원료를 첨가하여 Pb 1,000 mg/kg, Cd 200 mg/kg 수준인 고농도 후보표준물질과 Pb가 200 mg/kg, Cd이 50 mg/kg 수준인 저농도 후보표준물질 등의 2종을 개발 목표로 하였다.

2.1.2. 후보표준물질의 제조 및 생산

고농도 및 저농도 각각 총 생산량 10 kg의 Matrix resin은 에폭시수지 5 kg, 폴리에스테르수지 5 kg씩을 계량하고 혼합분쇄기(Henschel mixer)에 넣고 (200~300) μm 정도로 1차 분쇄하여 미리 보관된 배합용기에 담아 준비하였다. 인증대상원소의 물질을 사전 분석하여 제조 목표농도의 비율에 맞게 준비된 배합용기에 첨가하고 경화제 0.5 kg을 넣어 혼합분쇄기에 1,500 rpm으로 약 20분간 충분히 혼합분쇄하였다. 혼합물을 용융분산 시키기 위해 2축 스크류 압출기(twin screw extruder)의 주입구에 투입하고 용융온도 약 (80~110)°C, 압출속도 100 r/min으로 압출성형하고 즉시 압착롤러에 냉각수를 통과시켜 냉각시킨 후 약 (2~3) mm의 크기로 절단하여 펠릿 형태의 혼합물질을 제조하였다. 혼합분쇄 및 용융 압출 3회 반복 공정을 거친 펠릿 형태의 혼합물질을 각 batch별로 분쇄기(Jet mill)를 사용하여 (50~100) μm 크

기로 자동 분쇄하였다. 분쇄된 입자들을 사이클론으로 이송하여 입자의 크기에 따라 분류하고 각각의 후보물질에 대해 100 L용량의 폴리프로필렌 백에 담아 입구를 봉한 후 시험실의 일정 환경조건에서 보관하였다. 제조과정을 거친 고농도, 저농도의 페인트 유해중금속 후보표준물질 2종에 대하여 입도분석기(LS-230, Backman coulter, USA)로 입자 분포도를 분석한 결과, Fig. 1과 같이 평균 입자지름은 50 μm로서 100 μm 이하의 입자가 약 90%였으며 제조된 후보표준물질을 60 mL 갈색병에 약 25 g 씩 소분하고 후보표준물질 2종에 대하여 각각 약 200여 개를 담아 용기의 마감주변은 실링으로 최종 마감하여 밀폐형 필터여과식 시약장에 보관하였다.

2.2. 후보표준물질의 인증

페인트 후보표준물질에 대한 인증은 ISO Guide 35¹²⁾의 절차에 따라 수행하였으며 인증원소에 대한 분석방법은 국제표준 시험방법인 KS M ISO 3856-1 (Pb)¹³⁾, 3856-4 (Cd)¹⁴⁾ 및 KS M 5985¹⁵⁾를 적용하여 전처리한 다음, 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-AES)¹⁶⁾로 분석하였고 시험방법의 유효성 확보를 위한 인증표준물질은 Paint Chip CRM 0111.050 (RTC Co., USA)을 사용하였으며 측정의 소급성 유지를 위해 한국표준과학연구원(KRIS)의 Pb, Cd 분석용 표준용액(KRIS CRM 105-02-002 외 1종)을 사용하여 인증값을 결정하였다.

2.3. 분석방법의 유효성 확인

제조한 후보표준물질의 인증과정으로서, 'KOLAS-G-015 화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 지침'¹⁷⁾에 따라 유도결합플라즈마 방출분광기(ICP-AES)를 이용하

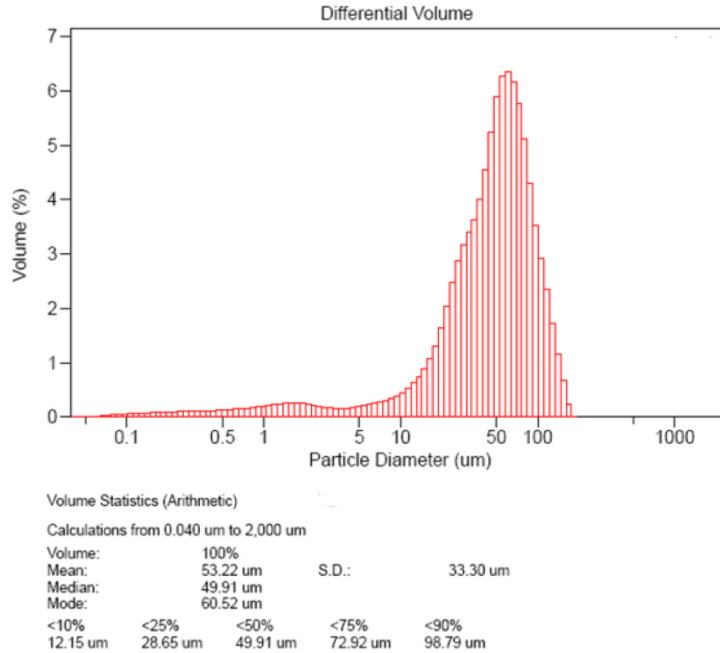


Fig. 1. Distribution of particle size of the powdered paint using CRMs-candidate.

여 인증표준물질을 대상으로 직선성, 정밀도, 회수율, 분석방법 검출한계 및 정량한계 그리고 측정불확도의 유효성을 평가하였다.¹⁸⁾ 직선성(linearity)은 적용범위의 농도에서 분석물질의 농도에 상응하는 분석결과를 확인하기 위하여 검정곡선에서 직선의 결정계수(r^2)로 산출하였다. Pb, Cd에 대해 각각의 분석 물질별로 5개의 농도로 구분하였고 각각의 혼합표준용액은 독립적으로 제조하여 ICP-AES에 의해 성분 원소별로 2회 반복 측정하였다. 정확도는 반복측정결과의 상대표준편차(RSD: relative standard deviation)를 구한 정밀도(precision)와 회수율(recovery)로 나타내었는데 정밀도는 인증표준물질(RTC) 시료를 KS시험방법에 따라 전처리한 후 한국표준과학연구원서 제조한 표준용액을 사용하여 Pb와 Cd를 분석하였으며 저울과 모든 초차류는 검교정을 받은 것을 사용하여 측정의 소급성을 유지하였고 독립적으로 9회 반복 분석하여 얻어진 분석값의 표준편차로부터 정밀도를 구하였다. 회수율은 인증표준물질을 이용하여 분석한 분석값과 인증값의 상대 백분율로 평가하였으며 인증표준물질을 독립적으로 9회 반복 분석하여 산출하였다.

분석방법에 대한 검출한계(MDL: method detection limit)는 인증대상 원소물질을 첨가하지 않은 Blank matrix resin에 검출한계의 (3~5)배의 농도가 되도록 표준용

액을 첨가한 7개의 Matrix spike sample를 준비하여 분석방법에 따라 반복하여 측정하고 반복측정 사이의 표준편차와 99% 신뢰도에서의 자유도 n-1의 t-분포값을 곱하여 방법검출한계(MDL, method detection limit)를 구하였으며, 정량의 최소수준(ML, minimum level)은 표준편차에 10배한 값을 산출하였다. IUPAC에서는 표준편차에 10을 곱한 값을 정량한계로 나타내고 있으며 이 값은 분석방법의 검출한계의 3배값과 동일하여 정량한계는 검출한계의 3배수로 결정하였다.¹⁹⁾ 최종적으로 측정결과에 대해 다음의 (1), (2) 식에 따라 유효화 통계처리하여 유의성이 없음을 검토하였다. 여기에서 x_{CRM} 는 인증표준물질의 특성값, x_{mess} 는 측정에 의한 관측값, u_{CRM} 는 인증표준물질의 불확도이며 u_{mess} 는 측정의 불확도를 나타낸다.

$$u_{mon} = \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mess}^2} \quad (1)$$

$$|x_{CRM} - x_{mess}| \leq k \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mess}^2} \quad (2)$$

2.4. 균질성 및 안정성 평가

2.4.1. 균질성 평가

대부분의 표준물질은 병, 바이알 또는 시험편 등의 Batch로 제조된다. ISO Guide 35에 따라 병간 균질성

연구의 결과는 인증 모델의 불확도 성분을 평가하기 위하여 제공되고 병내 균질성 연구결과에서 산출된 표준편차는 최소 시험량(또는 시료량)을 결정할 수 있다. 평가를 위해 시료는 약 25 g 단위로 소분되어 있는 병들로부터 2종의 후보표준물질별로 각각 10개 시료병을 병입 순서에 따라 등 간격으로 선정하였다. 처음과 마지막 병입 시료를 포함하도록 선정하였으며, 이때 채취된 시료 번호는 1, 27, 40, 66, 79, 114, 135, 157, 171 그리고 203였다. 시료의 건조 질량을 보정하기 위하여 10개의 시료 각각에서 2개씩 0.5 g을 질량 측정용 병에 취하여 P₂O₅를 건조제로 사용하는 데시케이터 안에 시료를 1주일간 방치한 후 꺼내어 시료의 질량을 측정하고 다시 넣은 다음 1주일을 더 방치시킨 후 질량을 재어 변화량을 계산한 결과 1주에서 2주 사이의 질량 변화는 1 mg 이하로 나타나 시료의 건조가 충분함을 확인하였다. 따라서 균질성시험을 위해 건조된 시료를 용량 약 50 mL의 자재도가니에 0.2 g을 정확히 달아 가열판에서 건조시킨 후 온도를 서서히 올려 280°C 정도에서 시료를 탄화시키고 이 도가니를 전기로에 넣어 온도가 (470~490)°C가 되도록 온도를 서서히 올려 1시간 동안 회화를 시킨다. 회화된 시료 도가니를 냉각시킨 다음 질산(1:1) 15 mL를 넣고 가열 분해하고 거른 다음 50 mL 부피 플라스크에 눈금까지 맞추고 ICP-AES로 분석하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 Pb, Cd 모두 한국표준과학연구원에서 제조한 표준용액을 희석하여 측정농도 범위에 적합하도록 Blank, 1 mg/L, 2 mg/L 그리고 5 mg/L가 되도록 제조하였으며, 제조된 표준용액과 분석시료에 내부 표준원소(Y)를 1.0 mg/L가 되도록 첨가하여 측정하였다. 제조한 후보표준물질의 균질성을 확인하기 위해 고농도, 저농도 각각 200개의 병입된 분말 형태의 페인트 시료 중 맨 처음 시료와 맨 마지막 시료를 포함하여 병입 순서에 따라 일정한 간격으로 10개의 시료를 선정하여 각 시료마다 3회 반복 측정하여 평가하였다. 측정방법은 ICP-AES를 이용하였으며 균질성에 대한 평가는 일원배치분산분석 및 평균값의 표준편차를 이용하여 평가하였다. 균질성에 대한 불확도는 다음 식에 따라 산출하였다.

$$S_{within}^2 = M_{within} \quad (3)$$

$$S_{bb}^2 = S_A^2 = \frac{M_{among} - M_{within}}{n} \quad (4)$$

$$u_{bb(1)} = \sqrt{\frac{M_{among} - M_{within}}{n}} \quad (5)$$

$$u_{bb(2)} = \sqrt{\frac{M_{within}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{v_{M_{within}}}} \quad (6)$$

여기서 M_{within} 은 분산분석 시 잔차에 대한 분산, M_{among} 은 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, u 는 시료에 대한 시험 반복횟수, 그리고 u_{bb} 는 병간불확도, $v_{M_{within}}$ 은 분석시료의 자유도를 의미한다. 식 (5)는 시료 간 표준편차를 나타내며 시료의 균질성에 대한 고유의 불확도로 산출한다. 측정 방법의 반복성이 불충분한 경우에는 식 (6)에 따라 사용하여 식 (5)에서 계산된 단위 표준 편차에 대한 분석 변화의 영향을 산출하여 불균일성의 추정치로 사용된다. 항상 충분히 반복 가능한 측정방법으로 균질성 확인이 가능하지 않기 때문에 병간불확도($u_{bb(2)}$)가 인증모델에 포함될 불균질성으로 인한 불확도 성분을 나타내는 경우 다음과 같이 나타낼 수 있으며 S_r 은 반복표준편차를 나타낸다.

$$\frac{M_{among} - M_{within}}{n} \leq u_{bb(2)}^2 \leq \frac{S_{bb}^2 + S_r^2}{n} \quad (7)$$

한편, 불균질성에 대한 기여도 C 는 (8)식과 같이 나타낼 수 있으며 \bar{X} 는 균질성평가에서 측정된 평균값을 나타낸다.

$$C(\%) = \frac{u_{bb}}{\bar{X}} \times 100 \quad (8)$$

2.4.2. 안정성 평가

2.4.2.1. 단기운송안정도 평가

제조한 후보표준물질의 안정성은 유효기간과 운송과정에 의한 것으로 이는 장기보관안정도와 단기운송안정도로 구분하여 평가를 할 수 있다. 일반적으로 분체 도료는 장기간 매우 안정한 것으로 알려져 있으며, 판매되는 제품들의 유효기간은 보통 1년 이상이다. ISO Guide 35의 보고에 의하면 임상물질, 생물학상의 물질 등 운송의 영향을 무시할 수 없는 표준물질들을 제외하고는 운송에 따른 물질의 불안정성이 장기안정성의 불안정정보다 크지 않도록 운송조건을 적용할 것을 권장하며, 그럼으로써 단기안정성에 의한 불확도는 인증 결과에 포함될 필요가 없다고 명시되어 있다. 이러한 운송조건을 선택하면 운송 중 발생하는 불안정성에 대한 불확도는 0이다. 단기운송안정도 조사는 가혹조건으로 운송 도중 45°C와 4°C에서 각각 14일간 보관되는 경우를 가정하여

실시하였다. 보관온도 조건에 따른 농도 차이를 조사하여 다음의 (9), (10)식에 따라 측정결과로부터 단기운송 안정도 인자, R_T 를 구하고 불확도, u_{R_T} 를 구하였다. 측정은 온도 조건별로 보관되어 있는 고농도, 저농도 각각 시험용 시료 6개씩에 대해 균질도 조사에서와 같은 방법으로 분석을 실시하였다.

$$R_T = \frac{\overline{X_{4^\circ\text{C}}}}{\overline{X_{45^\circ\text{C}}}} \tag{9}$$

$$u_{R_T} = R_T \sqrt{\left[\frac{\sigma_{4^\circ\text{C}}}{\overline{X_{4^\circ\text{C}}}} \right]^2 + \left[\frac{\sigma_{45^\circ\text{C}}}{\overline{X_{45^\circ\text{C}}}} \right]^2} \tag{10}$$

여기서 \bar{X} 와 σ 는 각각 개별 보관 온도에 대해 측정된 결과의 평균과 표준편차이며, 개별기호의 아래첨자는 해당 시료의 보관 온도이다. 단기 운송에 대한 시료의 안정 여부는($R_T \pm u_{R_T}$) 범위 내에 1을 포함하는지의 여부로 판단하였다.

2.4.2.2. 장기보관안정도 평가

표준물질의 장기 안정성은 생산기관이 보관하는 상태에서의 표준물질의 성질과 관련이 있다. 장기보관 안정도를 평가하기 위하여 제조된 후보표준물질을 25°C 어두운 곳에 보관한 다음 1개월, 3개월, 6개월, 12개월 간격으로 조사하기로 계획하였다. 조사시점에 고농도, 저농도 각각 시험용 시료를 4개씩 취해 균질도 조사에서와 같은 방법으로 실시하였다. 후보표준물질에 대한 물리적/화학적 메카니즘이 없어 경험적 모델로서 직선식인 (11)을 이용하였으며 절편은 특성화에 의해 얻어진 값과 같지만 기울기는 0에서 크게 벗어나지 않는 것으로 예상하였다. ISO Guide 35에서 표현된 다음의 (12)~(17)식에 따라 유의성 여부를 평가하고 불안정성을 관찰한 다음 최종적으로 유효기간을 결정하여 표준불확도를 산출하였다.

$$Y = b_0 + b_1 X + \varepsilon \tag{11}$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \tag{12}$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \tag{13}$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \tag{14}$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2} \tag{15}$$

$$|b_1| < t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1) \tag{16}$$

$$u_{Its} = u_b \cdot t \tag{17}$$

여기서 b_0 와 b_1 은 회귀계수이며 안정적인 표준물질의 b_1 은 0으로 예상한다. ε 은 임의 오차성분, X 는 시간을 표시하고 Y 는 후보 표준물질의 특성값을 나타내며, $s(b_1)$ 은 b_1 의 추정 표준편차이다. 회귀계수의 기울기 추정값(b_1)의 절대값이 추정표준편차[s(b_1)]에 자유도 n-2의 t-분포값을 곱한 값보다 작으면 유의성이 없다고 판단하였으며, 유효기간의 결정은 마지막 안정성 모니터링 시점을 기준으로 하고 모니터링 기간보다 2배 늘어난 기간을 유효기간을 결정하고 장기보관안정성에 의한 표준불확도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석방법의 유효성 확인

ICP-AES에 의한 시험방법의 유효성확인을 위해 페인트 인증표준물질(RTC Paint CRM)에 포함된 Pb, Cd에 대해 인증표준용액(KRISS)을 이용하여 분석한 결과 각각 직선성은 측정농도 범위 (0.1~2.5) mg/L에서 0.999 이상의 안정한 결정계수를 나타냈으며 반복정밀도와 정확도 측정에서 통계적으로 상대표준편차가 0.11% (Pb), 0.42% (Cd)인 정밀도와 98.7% (Pb), 103.0% (Cd)의 우수한 회수율을 나타내었으며, 분석방법의 검출한계는 각각 1.48 mg/L (Pb), 0.22 mg/L (Cd) 그리고 정량한계는 각각 4.0 mg/L (Pb), 0.6 mg/L (Cd)로 나타났다. 따라서 이상과 같은 유효성평가를 통해 제조된 인증표준물질에 대해 ICP-AES에 의한 Pb 및 Cd 분석방법이 적합함을 확인하였다.

3.2. 측정의 불확도 및 유효화 통계처리

페인트 인증표준물질(RTC Paint CRM)를 이용하여 산출된 정밀도 및 정확도 데이터들에 대해 유효화 통계처리 식 (1) 및 (2)에 따른 측정결과의 유의성을 검토한 결과, Table 4의 결과와 같이 인증표준물질의 특성값과 측정에 의한 관측값의 차가 각각의 불확도 제곱합보다 작아 인증표준물질을 사용한 측정결과는 유의성이 없음을 확인하였다.

3.3. 균질성 평가

소분되어 보관된 약 200여개의 후보표준물질에 대해 순차적인 랜덤샘플링방식으로 10개의 시료를 채취하여

Table 4. Method validation to the analysis results using paint chip CRM

Description	RTC Paint chip CRM (RTC 0111.050)	
	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
	643±13.1 (<i>k</i> =1.96)	37.8±1.21 (<i>k</i> =1.96)
x_{mess}	634.1	39.0
u_{mess}	0.69	0.19
x_{CRM}	6.68	0.62
u_{mon}	13.44	1.29
<i>k</i>	2	2
Significant bias	8.9 ≤ 13.44 (No)	-1.2 ≤ 1.29 (No)

Table 5. Homogeneity analysis to the paint CRMs-candidate

Bottle No.		Average (n=3), mg/L		Standard deviation (%)		RSD	
		low conc.	high conc.	low conc.	high conc.	low conc.	high conc.
1	Pb	191.21	943.36	2.431	6.824	1.27	0.72
	Cd	46.17	223.11	0.567	2.650	1.23	1.19
27	Pb	192.26	941.09	1.417	4.790	0.74	0.51
	Cd	45.14	225.15	1.268	2.559	2.81	1.14
40	Pb	191.83	947.38	0.855	2.619	0.45	0.28
	Cd	46.19	223.71	0.437	2.158	0.95	0.96
66	Pb	192.57	945.20	2.466	4.648	1.28	0.49
	Cd	46.22	226.26	0.800	2.635	1.73	1.16
79	Pb	193.05	947.75	0.957	3.548	0.50	0.37
	Cd	45.73	227.11	0.276	2.688	0.60	1.18
114	Pb	191.06	943.69	1.447	4.226	0.76	0.45
	Cd	45.32	225.48	0.793	2.564	1.75	1.14
135	Pb	191.90	940.55	0.978	2.787	0.51	0.30
	Cd	45.71	225.02	0.277	2.861	0.61	1.27
157	Pb	190.23	939.60	0.786	3.499	0.41	0.37
	Cd	45.33	228.22	0.820	1.680	1.81	0.74
171	Pb	191.09	941.72	1.302	5.510	0.68	0.59
	Cd	45.27	226.67	0.939	1.696	2.07	0.75
203	Pb	190.37	946.00	1.000	4.607	0.53	0.49
	Cd	45.93	225.60	0.212	1.939	0.46	0.86

Table 6. ANOVA to the paint CRMs-candidate

Description		Degrees of freedom		Mean square		F-ratio		F-critical value	
		low conc.	high conc.	low conc.	high conc.	low conc.	high conc.	low conc.	high conc.
Among bottles	Pb	9	9	2.568	25.025	1.167	1.251	2.393	2.393
	Cd	9	9	0.523	7.024	1.017	1.241	2.393	2.393
Within bottles	Pb	20	20	2.201	20.000	-	-	-	-
	Cd	20	20	0.514	5.662	-	-	-	-

일원배치분석 및 평균값의 표준편차를 산출하여 평가한 결과 Table 5~6과 같이 고농도, 저농도의 Pb, Cd의 상대표준편차(RSD)는 모두 3% 이내였으며, 신뢰수준 95%에서 F비(F-ratio)가 F기각치(F-critical value)보다 작아 유의성이 작고 충분한 균질성을 확보하였음을 확인할 수 있었다. 식(4)에서와 같이 불균질성이 없으면 병간분산

(s_{bb}^2)은 거의 0에 가까우며 실험적으로 음수값을 얻는 경우에도 동일하다. 균질성 불확도는 ISO guide 35에 따라 산출하였으며 Pb 및 Cd 성분에 대해 ANOVA (Analysis of Variance)가 수행되었고, 병내(M_{within}) 병간(M_{among}) 평균을 산출하였다. 시료의 불균질성에 대한 불확도를 산출하였을 때 동일 시료 간 분산분석은 동일한

Table 7. Homogeneity results between bottles to the paint CRMs-candidate

Description		Results	
		low conc.	high conc.
Insufficient repeatability	Pb	0.122	1.675
$u_{bb(1)}^2 = (M_{among} - M_{within})/n$	Cd	0.003	0.454
Insufficient repeatability	Pb	0.12 ≤ 0.23 ≤ 0.86	1.68 ≤ 2.11 ≤ 8.34
$(M_{among} - M_{within})/n \leq u_{bb(2)}^2 \leq s_{bb}^2 + s_r^2/n$	Cd	0.003 ≤ 0.05 ≤ 0.17	0.45 ≤ 0.60 ≤ 2.34

Table 8. Stability analysis in short term and transmission of the paint CRMs-candidate

Bottle No. & Description	Pb(mg/kg)		Cd(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Cd(mg/kg)		
	4°C	45°C	4°C	45°C	4°C	45°C	4°C	45°C	
3	191.96	189.93	44.98	44.74	942.29	941.55	225.64	225.04	
25	193.23	188.17	44.74	43.18	941.32	944.59	224.45	226.08	
Bottle No.	45	189.27	193.13	43.72	46.36	946.08	945.22	226.13	224.25
	86	193.93	194.07	46.2	45.72	942.07	945.57	223.12	223.90
	122	192.10	191.15	45.11	45.51	944.34	946.60	225.79	227.55
	184	191.71	190.27	46.05	44.71	943.56	943.15	224.60	226.91
Average	192.03	190.27	45.13	45.04	943.28	944.45	224.96	225.62	
SD	1.60	2.17	0.91	1.10	1.75	1.82	1.12	1.47	
$R_T \pm u_{R_T}$	1.004 8		1.002 1		0.998 8		0.997 0		
u_{R_T}	0.014 1		0.031 8		0.002 7		0.008 2		
Stable/unstable	Stable		Stable		Stable		Stable		

시료 내의 편차보다 높게 ($M_{among} > M_{within}$) 나타나며 불충분한 반복성 측정방법에서 후보표준물질의 불균질성으로 인한 병간 불확도(u_{bb})가 존재하는 경우에도 Table 7의 결과와 같이 만족함을 나타내었다. (8) 식에 따라 산출된 후보표준물질의 불균질성에 대한 기여도는 모든 시료가 (0.09~0.30)% 범위 내에 있었다.

3.4. 안정성결과

3.4.1. 단기 운송 안정도

단기 운송 안정도에 대한 시료의 안정 여부를 확인하기 위하여 순서에 의해 임의로 채취된 6개의 시료를 대상으로 각각 4°C, 45°C에서 Pb(고농도 저농도), Cd(고농도, 저농도)를 분석한 결과 Table 8과 같이 농도와 온도에 상관없이 모두 표준편차가 작고 단기 안정도를 평가하는 ($R_T \pm u_{R_T}$)의 값은 범위 내에 모두 1을 포함하고 있어 2주 간의 단기 운송안정도는 확보한 것으로 평가되었다.

3.4.2. 장기 안정도

향은 চে임버에 25°C 어두운 곳에 보관된 후보표준물질에 대해 1개월, 3개월, 6개월, 12개월 간격으로 채취

하여 분석한 결과는 Table 9, 10과 같다. 시험결과에 따르면 모든 Pb, Cd 후보표준물질은 제조 후 12개월 후에도 시료 평균농도에 대한 표준편차가 작았으며 (n-2) 자유도와 $p=0.95$ 일 때(95% 신뢰수준에서) Student's *t*-factor(4.30)에서 회귀계수의 기울기 추정 절대값 $|b_1|$ 는 $t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$ 보다 작아 결론적으로 불안정성은 관찰되지 않은 것으로 확인하였다. 따라서 유효기간의 결정은 마지막 안정성 모니터링 시점이 12개월이므로 12개월이 더 늘어난 24개월로 유효기간을 결정하였고 장기보관 안정성에 의한 표준불확도 (u_{ls})는 0.884~1.134 범위의 작은 값을 나타내었다.

3.5. 특성값 및 불확도 산출

이 연구에서 개발된 Pb, Cd 분석용 페인트 후보표준물질의 특성값은 병입된 10개의 시료에 대해 각각 독립적으로 3회 반복 분석하여 시험결과의 평균값을 특성값으로 설정하였으며 이 특성값을 인증값으로 설정하기 위하여, 6개 공인시험기관을 대상으로 비교시험을 수행하여 평가하였다. 배치인증 기본모델에서 특성값 및 불확도의 계산은 식 (18)과 같다. 여기서, δx_{bb} 는 병간 변화율에 의한 특성값의 오차항, δx_{ls} , δx_{sls} 는 각각 장기 및

Table 9. Stability analysis in long term of the paint CRMs-candidate (Pb)

Pb	Low conc.				High conc.			
	0 month	3 month	6 month	12 month	0 month	3 month	6 month	12 month
Average (n=4), mg/kg	191.2	190.5	190.5	191.5	941.5	941.5	943.0	941.9
Standard deviation	0.83	1.43	1.43	0.57	1.70	1.72	1.55	1.85
b_1		0.124			0.043			
$t_{0.95, n-2}$		4.30			4.30			
$s(b_1)$		0.172			0.170			
$t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$		0.738			0.732			
$ b_1 < t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$		0.124 < 0.738 (Stable)			0.043 < 0.732 (Stable)			
Standard uncertainty (u_{IIS})		1.030			1.021			

Table 10. Stability analysis in long term of the paint CRMs-candidate (Cd)

Cd	Low conc.				High conc.			
	0 month	3 month	6 month	12 month	0 month	3 month	6 month	12 month
Average (n=4), mg/kg	45.3	44.4	45.8	45.2	226.4	225.2	224.7	225.8
Standard deviation	0.09	0.56	0.37	0.43	1.39	1.70	0.41	1.09
b_1		0.057			-0.052			
$t_{0.95, n-2}$		4.30			4.30			
$s(b_1)$		0.147			0.189			
$t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$		0.634			0.813			
$ b_1 < t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$		0.057 ≤ 0.634 (Stable)			-0.052 ≤ 0.813 (Stable)			
Standard uncertainty (u_{IIS})		0.884			1.134			

단기 불안정성에 의한 오차항을 나타낸다.

$$U_{ref} = k \times u_{CRM} \tag{21}$$

$$x_{CRM} = x_{char} + \delta x_{bb} + \delta x_{IIS} + \delta x_{sts} \tag{18}$$

일반적으로 균질성 및 안정성 연구는 이러한 오차항이 0이 되도록 설계되어 배치의 특성화에 의해 얻어진 특성값을 x_{CRM} 으로 나타낼 수 있지만 이들의 불확도는 그렇지 않으므로 변수의 독립성을 가정할 때 인증표준물질의 불확도는 불확도전파법칙을 이용하여 (19)~(20)식에 따라 합성표준불확도(u_{CRM}) 및 유효자유도(v_{eff})를 구하고 최종적으로 95% 신뢰수준에서 포함인자(k , coverage factor)와 합성표준불확도(u_{CRM})를 곱하여 (21)식과 같이 각각의 원소에 대한 확장불확도(U_{ref})를 구하였다. 운송 중 발생하는 불안정성과 관련된 추가적인 불확도를 고려할 필요가 없도록 선택하였기 때문에 단기 안정성에 대한 표준불확도는 0으로 하였다.

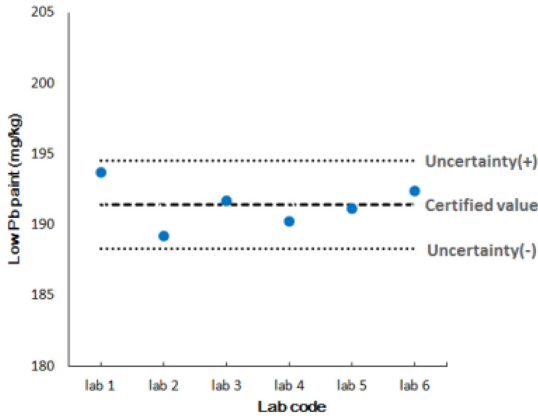
$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{IIS}^2 + u_{sts}^2} \tag{19}$$

$$v_{eff} = \frac{4}{\frac{4}{u_{char}} + \frac{4}{u_{bb}} + \frac{4}{u_{IIS}} + \frac{4}{u_{sts}}} \tag{20}$$

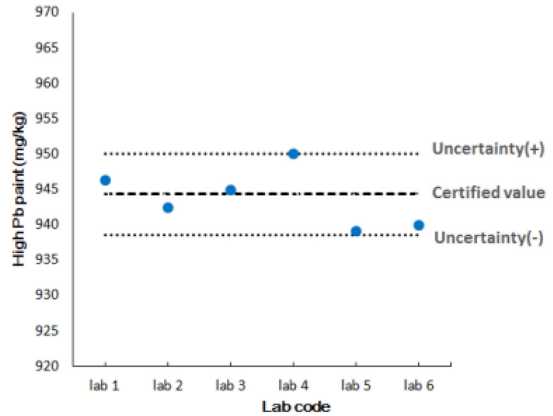
한편, 중금속 Pb, Cd 정량분석용 페인트 인증표준물질의 인증값을 비교하고 검증하기 위해 6개 공인시험기관을 대상으로 비교시험을 수행하였다. 이에 대한 공동분석 결과는 Fig. 2와 같이 참가시험기관들의 평균값이 인증값의 불확도 범위 내에 모두 만족함에 따라 Table 11과 같이 산출된 특성값을 최종 인증값으로 설정하였다.

4. 결 론

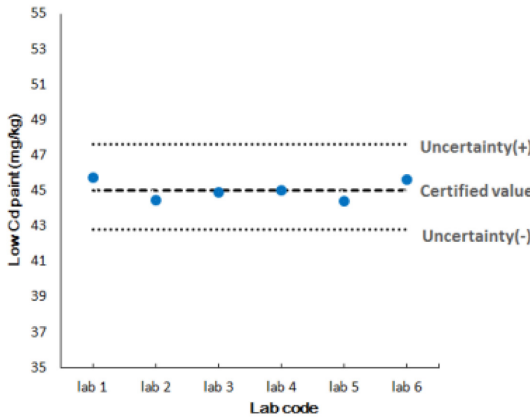
페인트 중의 중금속 분석용 표준물질 개발을 위해 Pb 및 Cd 함량을 각각 고농도 및 저농도로 분류하여 제조하였다. 이를 위하여 에폭시/폴리에스터계의 분체 도료에 무기안료로서 Pb, Cd 화합물을 혼합하여 2축 스크류 압출기(tween screw extruder)로 압출하고 분쇄하여, 최종적으로 분말상태의 페인트 후보표준물질을 제조하여 적절한 환경에서 보관한 다음, 균질성, 단기안정성 그리고 장기안정성에 대한 평가를 수행하였다. 시험방법의 유효성확인을 위해 인증표준물질을 사용한 측정결과는 유의성이 없음을 확인하였으며 시료의 불균질성에 대한 불확도는 병간 불확도(u_{bb})가 존재하는 경우에도 낮은 범



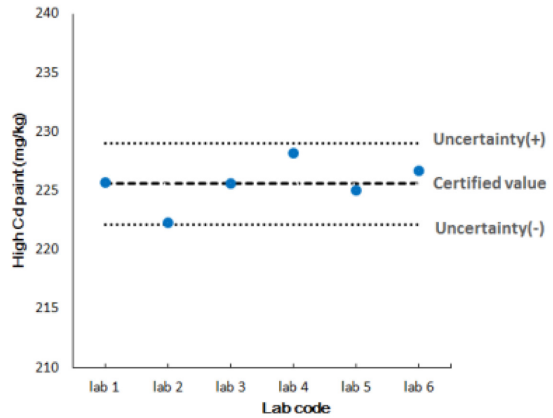
(a) Low conc. Pb



(b) High conc. Pb



(c) Low conc. Cd



(d) High conc. Cd

Fig. 2. Analysis results of Pb, Cd in paint CRMs in inter-laboratory test. (a) Pb (191.4±3.1) mg/kg, (b) Pb (944.1±5.6) mg/kg, (c) Cd (45.0±2.6) mg/kg, (d) Cd (225.5±3.5) mg/kg.

Table 11. Certified values and uncertainties of the paint CRMs

Description	Low conc. paint		High conc. paint	
	Pb	Cd	Pb	Cd
Certified value x_{CRM} (mg/kg)	191.4	45.0	944.1	225.5
U_{ref} (mg/kg)	3.1	2.6	5.6	3.5
v_{eff}	5	4	9	7
Coverage factor, k (95% level of confidence)	2.57	2.77	2.26	2.36
u_{CRM} (mg/kg)	1.20	0.92	2.47	1.46
u_{char} (mg/kg)	0.55	0.23	2.09	0.80
u_{bb} (mg/kg)	0.28	0.13	0.84	0.45
u_{lts} (mg/kg)	1.03	0.88	1.02	1.14

위에 있었다. 이 연구에서 개발된 페인트 인증표준물질은 농도와 온도에 상관없이 모두 표준편차가 작고 단기

운송안정도를 확보하여 불안정성은 관찰되지 않아 최종 24개월로 유효기간을 결정하였다. 최종 생산된 표준물질

의 인증값은 시험소간 비교시험을 통해 산출한 특성값을 비교하여 검증하였을 때 동일 수준의 농도값을 나타냈으며 확장불확도는 6% 이내의 수준이었다. 제조된 페인트 후보표준물질은 한국화학융합시험연구원서 KOLAS(한국인정기구)의 표준물질생산기관 평가 후 최종 인증을 받아 인증표준물질로 인증되어 보급되고 있다. 향후 이 연구를 통해 개발된 중금속 분석용 페인트 인증표준물질은 도료 및 페인트를 사용한 원료 및 완제품에 대한 친환경설계, 생산제품의 모니터링 그리고 제품의 품질관리를 위해 유용하게 사용될 수 있으며 국내외 산업체, 시험검사기관 등에 대해 다양하게 보급되어 RoHS, REACH 등의 국제환경규제에 신속하게 대응할 수 있을 뿐만 아니라 시험방법의 유효성 평가 및 분석장비의 교정, 국제공인시험기관의 숙련도 운영프로그램의 적용과 같이 측정결과와의 적합성 입증목적 등으로 다양하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 2016년 완료된 산업자원통상부 표준기술력 향상사업인 ‘국제상용표준물질 생산인프라 확대를 위한 표준물질개발·상용화사업’ 지원에 의해 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. 北島道治, 塗料における有害性重金属対策の現状, 塗料の研究, 2003, No.140, 42-52.
2. 이성갑, “ReSEAT 분석리포트-카드뮴프리 쌀개발”, 2013, 한국과학기술정보연구원.

3. 환경부, 환경표지 인증기준 EL172 가구, 2017.
4. 환경부, 환경표지 인증기준 EL174 사무용칸막이, 2014.
5. 환경부, 환경표지 인증기준 EL177 학생용 책상 및 의자, 2014.
6. 환경부, 환경표지 인증기준 EL179 가구류부속품, 2016.
7. 환경부, 환경표지 인증기준 EL241 페인트, 2017.
8. 환경부, 환경표지 인증기준 EL250 창호 및 창호 부속품, 2016.
9. 환경부, 환경표지 인증기준 EL330 다이어와이온 페인트, 2017.
10. Canada Consumer Product Safety Act, 2010, (S.C. 2010, c. 21).
11. The Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA), Section 101.
12. KS A ISO GUIDE 35, 2005, 표준 물질의 인증-일반적 및 통계적 원칙.
13. KS M ISO 3856-1, 2007, 도료와 바니시-가용성 금속 함량측정-제1부 : 납함량 측정방법.
14. KS M ISO 3856-4, 2007, 도료와 바니시-가용성 금속 함량측정-제4부 : 카드뮴함량 측정방법.
15. KS M 5985, 2008, 도료 중의 저농도 납, 카드뮴 및 코발트 정량방법-원자흡수 분광법.
16. KS M 0032, 2009, 고주파 유도 결합 플라즈마 방출 분광 분석 방법 통칙.
17. KOLAS-G-015, 2008, 화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 지침, 국가기술표준원 고시 제2008-242호.
18. KOLAS-G-005, 2012, 시험분야 측정불확도추정에 관한 지침, 국가기술표준원고시, 제2012-0076호.
19. Report of the Federal Advisory Committee on Detection and Quantitation Approaches and Uses in Clean Water Act Programs, 2007, US Environmental Protection Agency.