

연소IC를 이용한 플라스틱 중 할로겐 물질 정량

정재학^{1, 2} · 김효경¹ · 이양형¹ · 이임수¹ · 신종근¹ · 이상학² ★

¹LG Display(주) 구미분석팀, ²경북대학교 센서및디스플레이공학과
(2008. 6. 13. 접수, 2008. 7. 28. 승인)

Determination of halogen elements in plastics by using combustion ion chromatography

Jung Jae Hak^{1, 2}, Kim Hyo Kyoung¹, Lee Yang Hyoung¹, Lee Lim Soo¹,
Shin Jong Keun¹ and Lee Sang Hak² ★

¹Analytical Technology Team, LG Display, Gumi, Kyungbuk 730-726, Korea

²Department of Sensor and Display, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

(Received June 13, 2008; Accepted July 28, 2008)

요 약: 플라스틱 시료 중 각종 유해물질 유무 확인을 위한 여러 가지 시험항목을 저비용으로 빠르게 분석할 수 있는 방법으로 Combustion ion chromatography(연소IC)를 사용한 방법을 채택하였다. F, Cl 및 Br의 3개 항목에 대하여 연소IC로 시험법 유효화 검증을 실시한 결과, 검량선은 0.5~4.0 mg/kg 농도범위에서 $r^2 = 0.999\sim 1.000$ 의 상관관계 계수를 갖는 좋은 직선성을 나타내었으며, 검출한계는 0.005~0.024 mg/kg, 정량한계는 0.014~0.073 mg/kg 이었다. 인증표준물질(CRM)을 사용한 연소IC의 회수율은 95.5~104.9% 이었다. 본 결과를 토대로 국내외 시험기관간 비교 숙련도 시험을 실시하였으며, 그 결과 연소IC 방법이 전기전자제품 중에 halogen-free 및 기타 유해물질 규제 대응을 위한 효율적인 분석방법임을 확인하였다.

Abstract: For plastics samples, a method using combustion ion chromatography was selected as a method for rapid low-cost analysis to test whether hazardous substances are contained or not. Using combustion ion chromatography, a verification test for F, Cl and Br compounds generated a linear calibration curve with a correlation coefficient of $r^2 = 0.999\sim 1.000$ in the calibration range from 0.5 to 4.0 mg/kg. The detection limits were found to be 0.005~0.024 mg/kg and quantitative limits were found to be 0.014~0.073 mg/kg. The recoveries of combustion ion chromatography using certified reference material (CRM) were found to be 95.5~104.9%. Based on these results, a proficiency test was conducted together with several laboratories in and out of the country, to make comparative analysis of the results from each laboratory. As a result, the data supported the use of combustion ion chromatography as an effective analysis method to deal with regulations for halogen-free electronic products and for other hazardous substances in the electronic products.

Key words: BFRs, PFCs, RoHS, WEEE, PoHS, PFOS, Proficiency testing

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)53-950-5338 Fax : +82-(0)53-950-6330

E-mail : shlee@knu.ac.kr

1. 서 론

최근 EU 및 각국에서는 잔류성유기오염물질(POPs), 다핵방향족탄화수소(PAHs), 브롬계난연제(BFRs), 염소계난연제(CFRs) 및 과불소화합물(PFCs) 등과 같은 각종 유해물질에 대한 규제 차원에서 환경 폐기물 및 각종 제품에 대한 모니터링을 강화하고 있는 추세이다.¹ 또한 GREENPEACE와 같은 대표적인 NGO에서는 PVC 및 BFRs와 같은 각종 유해물질을 사용하는 전세계 대표적인 전기전자업체의 친환경 수준을 정기적으로 평가 공개하여 전기전자업체 뿐만 아니라 전세계인들에게 친환경 경영에 대한 필요성을 홍보하고 있다.² 이러한 상황에서 전기전자제품 제조사는 EU의 제품환경규제인 폐전기전자제품 처리 지침(WEEE),³ 전기전자제품 중 유해물질규제지침(RoHS),⁴ PFOS 규제(Directive 2006/122/EC)⁵ 및 노르웨이의 소비자제품 대상 유해물질제한 규제(PoHS)⁶에 대하여 적절히 대응 가능한 친환경제품을 개발 및 시장에 공급함과 함께 자체 품질관리 차원에서 생산공장에 입고되는 부품에 대한 유해물질 함유 여부를 정기적으로 모니터링 하고 있다.

전기전자업체가 특히 관심을 가지고 있는 유해물질은 대부분 특정 halogen 물질을 난연 및 기타 목적으로 일정 수준 이상으로 투입하고 있기 때문에 이들 halogen 물질을 분석한다면 저비용으로 빠르게 유해물질 함유 여부를 screening 할 수 있을 것으로 보인다.

현재 국내외 시험기관에서 주로 사용되는 halogen 시험방법은 시료를 산소도입을 통해 회화시켜 전처리하는 방법에 따라서 크게 4가지로 구분된다. 가장 고전적인 방법으로 알려진 oxygen flask를 사용하는 방법과 oxygen bomb을 사용하는 방법, microwave를 사용하여 시료 전처리하는 microwave-induced combustion 방법⁷과 최근 자동화된 방법으로 시료를 전기가열 방식의 고온 furnace를 통과한 다음 회화된 시료 기체를 흡착관에서 포집하는 연소IC 방법⁸⁻¹⁰ 등이 있다. 상기 전처리 방법에 의해 회화된 시료들은 수동 또는 자동 방식의 분석기기를 활용하여 halogen을 측정하게 된다. 이때 주로 사용되는 분석방식은 전위차를 측정하는 적정법과 이온 전도도를 측정하는 IC 외에도 atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma atomic absorption spectrometry (ICP-AES) 또는 inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)를 사용하는 방법 등이 사용되고 있다.⁷

또한 전기전자분야를 제외한 다양한 분야에서도 halogen을 분석하는 방법이 2000년 중반부터 많이 연

구되어 왔다. 그러한 연구 논문 중 대표적으로 Sergei F. Boulyga 등은 isotope dilution laser ablation ICP-MS 방법으로 지질 및 환경 시료에 대한 직접 분석법에 대해서 발표하였으며,¹¹ K. Tagami 등은 ICP-MS를 사용하여 식물 중에 halogen을 정량하는 방법에 대해서 발표하였으며,¹² Auristela Solà Vazquez 등은 radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry (rf-GD-OES)를 사용하여 난연 코팅 재료 중의 브롬(Br)을 정량하는 방법에 대해서 발표하였으며,¹³ Yuichi Miyake 등은 연소IC를 사용하여 다이옥신 및 PFCs와 같은 다양한 유기불소화합물(organofluorine compounds)에 대한 screening 및 monitoring이 가능한 방법으로 여러 논문을 발표하였다.⁸⁻¹⁰

기존 전기전자업체의 경우 유해물질 시험용으로 보유하고 있는 대다수 X-ray fluorescence (XRF)가 halogen 물질 중 Br에 한해서는 수 mg/kg 수준의 정량분석이 가능하나 불소(F) 및 염소(Cl)에 대해서는 % 이하 수준에서의 정량은 불가능하므로 F 및 Cl을 함유한 각종 유해물질에 대한 screening을 위해서 별도의 정밀분석이 추가적으로 필요하다.

이에 본 연구에서는 플라스틱 중에 함유되어 있는 여러 가지 유해물질을 단 한 번의 분석으로 빠르고 경제적으로 분석할 수 있는 방법인 연소IC를 채택하여 F, Cl 및 Br과 같은 halogen 물질 분석방법을 유효화 함으로서 전기전자제품상에서 BFRs, PVC 및 기타 염소계 유해물질 및 PFCs의 함유 유무에 대한 screening 가능성을 검토하였다.

전기전자 부품 및 제품에서 halogen계 수치 또는 halogen계 첨가제가 함유하지 않는 상태를 일반적으로 halogen-free라고 하며 최근에는 이러한 halogen-free에 적합한 전기전자부품 개발 및 제품 적용을 적극 추진하고 있다. 그러나 국내의 경우 halogen 분석은 각기 다른 다양한 시험방법을 채택하여 분석을 진행하고 있으며, 그 결과 신뢰성에 대하여 많은 의문점이 발생되었다. 이에 본 연구에서는 halogen 시험을 하고 있는 국내외 시험기관 9개 기관을 대상으로 시험기관간 비교 숙련도 시험을 주관하여 실시하였으며 그 결과를 토대로 국내 전기전자제품 제조회사의 halogen-free 제품 개발 대응을 위한 적합한 시험방법을 제시하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 용액 제조

용리액과 표준용액의 제조, 흡수 용액에 모두 비저

항 값이 $18 \text{ M}\Omega^{-1}$ 이상인 Milli-Q 정제수(Millipore, USA)를 사용하였다. 또한 용기나 연결관 세척에도 초순수를 사용하였다.

본 연구에서 사용된 표준용액으로는 한국표준과학연구원(KRISS)의 고농도 표준용액(fluoride 1000 mg/kg, chloride 1000 mg/kg, bromide 1000 mg/kg)을 사용하였으며 초순수로 희석하여 각 농도별 제조한 후 검량선 작성 및 시험법 유효화에 사용하였다. 연소 원소 흡수 용액으로는 동우화인켐의 반도체급 고순도 과산화수소(hydrogen peroxide, 31%)를 초순수로 희석하여 사용하였다. IC 검출용 내부표준물질로는 한국표준과학연구원(KRISS)의 표준용액(phosphate, 1000 mg/kg)를 사용하였으며, 용리액(eluent)은 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH)을 제조하여 사용하였다.

2.2. 표준시료

BRFs 및 PFOS에 대한 screening 가능성을 확인하기 위해 외부 기관의 도움을 받아 sheet상태로 표준시료를 제작하였다. BFRs 검출용 시료 제작에 사용된 브롬계 난연제는 Great Lakes chemical Corp. (USA)사의 decabromodiphenyl ether (deca-BDE, DE-83R, 98.6 wt%)가 사용되었고 매질로는 LG화학의 PS (GPPS, 99 wt%)를 사용하였다. 제조하는 농도는 deca-BDE 기준으로 400 mg/kg과 2000 mg/kg 농도로 제작되었으며 이는 총 Br 농도로 환산 시는 327 mg/kg과 1237 mg/kg이었다. 또한 PFOS 검출용 시료 제작에 사용된 PFOS는 Fluka사(Switzerland)의 PFOS potassium salt (98 wt%)가 사용되었고 매질로서는 LG화학의 LDPE (LDPE CB2030, 99 wt%)를 사용하였다. 제조된 PFOS 시료는 50, 500 mg/kg 농도로 제작되었으며 (PFOS_L, PFOS_H), 이는 총 F로 환산 시 PFOS

potassium salt ($\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S.K}$)의 경우 F 함유 비율이 60%이므로 제조된 시료에서 실제 함유 가능한 F는 29.4 mg/kg과 294 mg/kg 으로 추정된다. F, Br과 Cl의 시험방법 유효화에 사용한 플라스틱 인증표준물질(CRM)은 EU의 IRMM에서 판매되는 ERM[®]-EC680, ERM[®]-EC681 및 BCR[®]-460를 사용하였다.

2.3. 비교 숙련도용 시료의 균질성 조사

시험기관간 비교 숙련도 시료는 Cl 검출용으로 2개, Br 검출용으로 2개를 농도별 차이를 두고 각각 준비하였다. Cl 검출용 시료는 실제 산업현장에서 사용되는 폴리카보네이트(PC) 재질의 pellet과 실리콘 재질의 고무를 준비하였고, Br 검출용으로 폴리스타일렌(PS) 재질의 시료 2종(고농도 및 저농도)을 준비하였다. 이들 숙련도 평가용 시료들을 각 시험기관에 배포하기 전에 시료의 균질성 평가를 실시하였다. 각각의 시료들은 독일 Fritsch사의 냉동분쇄기(Pulverisette 14)를 사용하여 500 μm 이하로 분쇄 후 균질하게 섞은 다음 원추사분법으로 시료를 50 mL centrifuge tube에 각 농도 10개씩 나누어 담아서 시료균질도 조사용으로 사용하였다. 각 병에서 0.1 g의 시료를 취하여 XRF 및 연소IC를 사용하여 균질성 평가를 실시하였다.

2.4. 분석기기 및 측정조건

2.4.1. 연소IC

시료의 분석을 위하여 사용한 연소IC는 Dia Instruments사 (Japan)의 AQF-100 전처리기기와 Dionex사 (USA)의 ICS-2000 IC 제품을 사용하였다. Fig. 1에서는 연소IC의 도식도를 보여주고 있으며, 시료전처리 및 IC의 세부 측정조건은 Table 1과 같다.

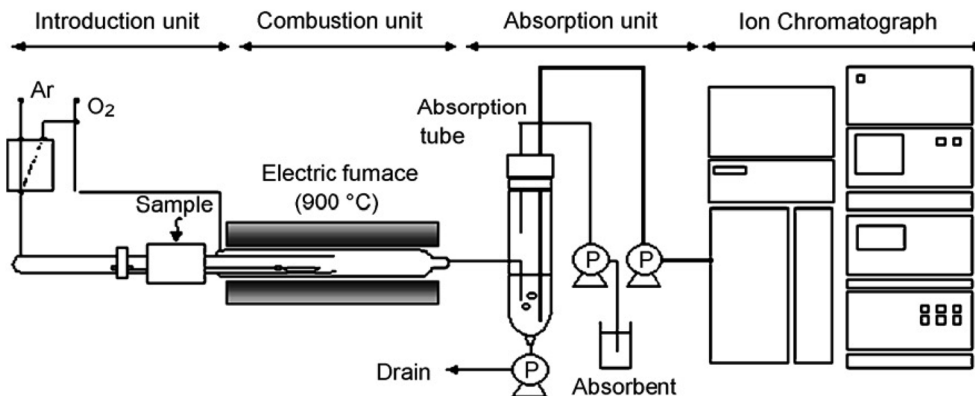


Fig. 1. Schematic diagram of Combustion-IC⁸.

Table 1. Operating conditions of Combustion-IC

Combustion conditions	
Instrument	AQF-100; Dia Instrument Co., Ltd
Furnace temperature	Inlet temp. 900°C, Outlet temp 1000°C
Ar gas	200 mL/min
O ₂ gas	400 mL/min
Absorbent	H ₂ O ₂ 30 mg/kg
Ion chromatography conditions	
Instrument	ICS-2000; Dionex
Detector	Conductimetry Detector
Analytical column	IonPac [®] AS18 (4 mm×250 mm)
Guard column	IonPac [®] AG18 (4 mm×50 mm)
Eluent	22 mM KOH from 0-8 min, 39 mM from 8-22 min
Eluent flow rate	1.0 mL/min
Eluent source	ICS-2000 with CR-ATC
Injection volume	100 µL
Column oven temperature	30°C

IC의 시료 도입을 위해 사용된 연소 장치(AQF-100)는 시료도입부(automatic solid sample), water 공급부(WS-100), 시료분해부(AQF-100), 흡수 unit(GA-100)로 구성되었다.

Furnace 온도는 약 900~1000°C로 유지시키고, 산소는 400 mL/min를 흘려 완전 연소가 되도록 하여 연소된 목적 이온을 흡수 용액에 모았다. 이때 WS-100의 아르곤 압력은 150 mL/min로 설정하여 water가 일정하게 공급됨으로써 furnace 내 시료의 완전 연소를 위한 가습 역할을 하게 하였다. 흡수 용액은 목적 이온의 흡수가 잘 되도록 과산화수소 30 mg/kg을 사용하였다. IC의 시료 주입장치로는 Dionex 사의 high pressure 6-port valve를 사용하였다. 분석용 column의 경우 이온분리는 IonPac[®] AG18 (4 mm×50 mm, Dionex) guard column으로 연결된 IonPac[®] AS18 (4 mm×250 mm, Dionex) 분석 column을 사용하여 목적하는 음이온들을 분리하였다. 전도도의 바탕 값을 낮추는 역할을 하는 suppressor는 anion self regenerating suppressor (ASRS ULTRA-II, 4 mm, Dionex)를 사용하였다. 용리액 제조는 Eluent generator 장치를 사용하여 gradient 조건으로 실험을 진행하였다. 그리고 순수한 용리액의 제조를 위해 6-port valve와 Eluent generator 사이에 continuously regenerated anion trap column(CR-ATD, Dionex)을 연결하여 사용하였다. 용리액의 이동속도는 질소 압력으로 1.0 mL/min을 일정하게 유지하였다. 1회 분석하는데 필요한 시료량은 100 µL이며, sup-

Table 2. XRF conditions for analysis of Br sample

Description	Condition
XGT diameter	1.2 mm
X-ray tube voltage	50 keV
live time	300 s
Current	1000 µA

pressor의 재생은 5 mmol H₂SO₄을 사용하였다.

2.4.2. XRF

시료 균질성 조사를 위해 사용된 XRF는 Horiba사(Japan)의 XGT5000WR이며, 측정을 위한 표준 조건은 Table 2와 같다. 정량분석은 Br의 경우 XRF업체에서 제공된 검량선 작성용 표준시료를 사용하여 3 point calibration curve method로 정량을 수행하였으나, Cl의 경우 XRF로 검량선 작성이 불가하여 XRF의 반정량 분석법인 fundamental parameter (FP)법으로 Cl의 농도를 측정하였다.

2.5. 시험법 유효화

유효화 방법은 International Conference on Harmonization (ICH) Topic Q2B Validation of Analysis 근거로 methods validation을 추정하였다.¹⁴ F, Cl 및 Br 표준물질의 검량선으로 부터 직선성을 검토하였고, 각 표준물질을 0.5, 1, 2, 4 mg/kg 농도별로 7회 반복 측정하여 각 농도에 대한 area와 retention time (RT)의 표준편차(standard deviation, SD)와 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 구하여 정밀성을 검토하였다. 회수율을 측정하기 위하여 플라스틱 재질의 CRM을 사용하여 F, Cl 및 Br의 기준값의 회수율을 7회 반복 측정하였다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 다음과 같은 계산식으로 구하였다. $LOD = 3.3 \times (\sigma/S)$, $LOQ = 10 \times (\sigma/S)$, σ 는 공시료를 분석한 표준편차이며 S는 검량선의 기울기를 나타낸다.

2.6. 숙련도 시험

시료 균질도가 검증된 4종의 시료를 준비하여 국내의 9개 시험기관에게 시료를 배분하였다. 시료 중 측정 대상성분의 농도 수준은 Cl 함유 시료의 경우 대략 600 mg/kg 및 1300 mg/kg 수준이며, Br 함유 시료는 제조 기준으로 327 mg/kg과 1637 mg/kg으로서 숙련도 시료들은 CLL, CLH, BRL, BRH로 각각 표기하였다. 시험에 참여한 각 기관에 송부된 시료량은 5

g/종이다. 참여한 시험기관은 모두 ISO/IEC 17025 인정을 받은 국제공인시험기관으로서 국내 7개 시험기관과 대만 소재 2개 시험기관이며, 시료전처리 및 분석방법은 각 시험기관이 적용하고 있는 방법들을 사용하도록 하였으며 적용된 시험장비 및 시험규격에 대해서 결과 회신 시 같이 제출하도록 하였다. 또한 XRF를 활용한 halogen의 screening 가능 여부를 확인하기 위해 각 시험기관들에게 XRF 분석을 추가로 실시하도록 하였고, Cl과 Br에 대한 정밀분석결과에 대해서는 측정 불확도를 추가 산출하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 균질성 평가 결과

본 연구에 사용된 시료의 균질성 평가는 전체적으로 연소IC로 수행되었으며 그 결과는 Table 3과 같다. 시험기관별 비교 숙련도 실시를 위한 시료의 경우 Cl, Br 측정용 시료에 한해 XRF로 측정을 하였으며 그 결과는 Table 4로 나타내었다. Br의 경우 표준시료를 활용한 검량선법으로 정량분석을 수행하였고, Cl의 경우 반정량 분석법인 fundamental parameter (FP)법으로 Cl의 농도를 측정하였다. 각 시료별 상대표준편차로 본 균질성 평가 결과, 연소IC를 사용하여 Cl, Br 및 F에 대한 측정결과는 0.48~3.70%였으며, XRF를 사용한 Br의 측정결과 또한 3.63~4.23%로 균질한 결과를 나타내었다. 그러나 XRF로 측정한 Cl의 경우 1000~

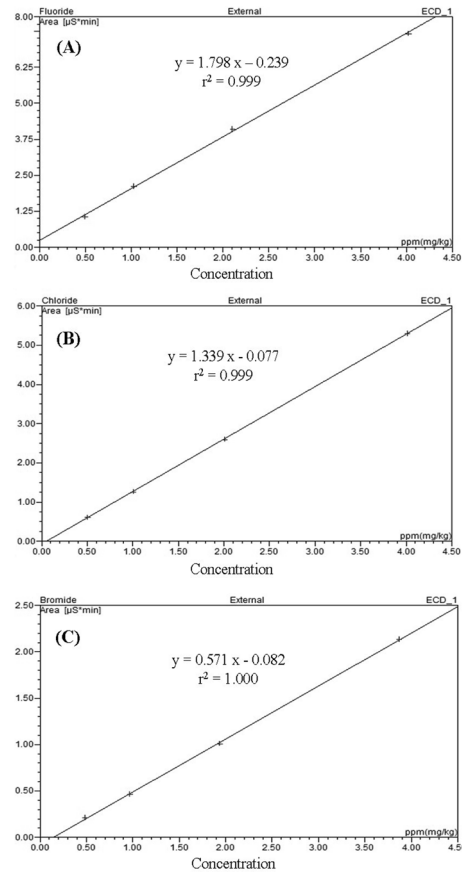


Fig. 2. Calibration curve with standard solutions of (A) F, (B) Cl and (C) Br determined by IC.

Table 3. Homogeneity test results of Cl, Br and F samples by using Combustion-IC

Sample	Element	Results (mg/kg)										Average	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
CLL	Cl	682	683	687	673	696	685	679	691	685	683	684	0.92
CLH	Cl	1401	1386	1405	1389	1395	1399	1402	1387	1393	1396	1395	0.48
BRL	Br	355	351	352	353	352	356	354	354	355	351	353	0.50
BRH	Br	1766	1771	1759	1753	1764	1770	1768	1758	1751	1767	1764	0.40
PFOS_L	F	30.7	31.7	30.8	31.6	31.5	31.9	30.4	31.2	31.7	31.2	30.0	3.70
PFOS_H	F	269	263	270	273	270	263	269	259	266	265	264	1.89

Table 4. Homogeneity test results of CRL, CRH, BRL and BRH samples by using XRF

Sample	Element	Results (mg/kg)										Average	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
CLL	Cl	1885	2552	1319	1127	2522	1735	2924	2869	1723	1244	1990	34.1
CLH	Cl	2632	1809	2391	2228	3564	1705	3851	3848	4265	2144	2844	33.3
BRL	Br	409	421	397	384	412	401	403	389	422	380	402	3.86
BRH	Br	2034	1977	1945	1960	2022	2048	1967	2237	2087	2067	2034	4.23

3000 mg/kg 농도 수준에서 30% 이상의 큰 상대표준 편차 결과를 보여 XRF로 0.1 wt% 미만 농도에서의 정량은 불가능한 것으로 측정되었다.

3.2. 시험방법의 유효화

3.3.1. 직선성

Fig. 2는 0.5, 1, 2, 4.0 mg/kg 4개의 농도로 표준용액을 조제한 다음 IC를 사용하여 각 농도별 3회씩 반복 측정한 평균값으로 검량선을 작성한 결과이다. 이때 얻어진 검량선의 r^2 값은 F 0.999, Cl 0.999, Br 1.000 을 나타냄에 따라 직선성이 좋고 본 분석방법은 적합함을 알 수 있었다.

3.3.2. 정밀도

직선성 내 범위에서 F, Cl 및 Br을 4개의 농도로 각각 7회 반복 측정하여 각 농도에 대한 peak area와 retention time의 표준편차와 상대표준편차를 측정된 결과를 Table 5에서 보여주고 있다. Peak area 값의 경우 RSD가 0.11~5.83% 수준이었으며, retention time의 경우 0.047~0.170% 수준으로 매우 양호한 값을 보여주었다. Fig. 3에서는 F, Cl 및 Br 각 0.5 mg/kg 농도가 함유된 표준용액을 IC로 측정된 결과를 보여주고 있다.

3.3.3. 회수율

인증표준물질(CRM)을 사용한 본 연소IC의 회수율의

Table 5. Relative standard deviations (RSD) of retention times and peak areas of standard solutions (F, Cl and Br), (n=7)

Element	Concentration (mg/kg)	Peak area ($\mu\text{S} \times \text{min}$)			Retention time (min)		
		Average	SD	RSD (%)	Average	SD	RSD (%)
F	0.5	1.1211	0.01228	1.10	3.21	0.00258	0.080
	1.0	2.0729	0.10052	4.85	3.22	0.00490	0.150
	2.0	4.2354	0.00877	0.21	3.22	0.00538	0.170
	4.0	7.5569	0.01146	0.15	3.22	0.00562	0.170
Cl	0.5	0.5998	0.00467	5.83	4.42	0.00512	0.116
	1.0	1.2671	0.00147	0.12	4.42	0.00342	0.077
	2.0	2.6256	0.00278	0.11	4.42	0.00330	0.075
	4.0	5.1975	0.00574	0.11	4.42	0.00539	0.122
Br	0.5	0.2146	0.00381	1.77	7.00	0.00527	0.075
	1.0	0.4735	0.00818	1.73	7.00	0.00341	0.049
	2.0	1.0435	0.00379	0.36	7.00	0.00438	0.063
	4.0	2.1147	0.00367	0.17	7.00	0.00517	0.074

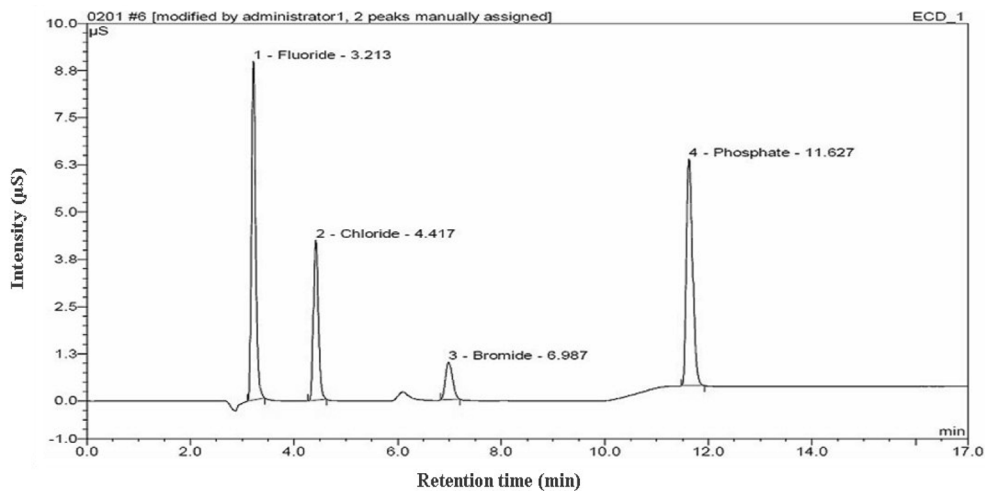


Fig. 3. Chromatogram of the mixed standard solutions (0.5 mg/kg) containing F, Cl and Br ions detected by IC.

Table 6. Recoveries of the F, Cl and Br (BCR[®]-460, ERM[®]-EC680, ERM[®]-EC681), (n=7)

Element	Sample	Added (mg/kg)	Found (mg/kg)	SD	Recovery (%)	RSD (%)
F	BCR-460	225	236	7.80	104.9	3.31
Cl	ERM [®] -EC680	810	806	20.7	99.5	2.57
	ERM [®] -EC681	92.9	89.7	1.4	96.6	1.53
Br	ERM [®] -EC680	808	772	13.8	95.5	1.79
	ERM [®] -EC681	98	96	2.0	98.5	2.09

Table 7. Limits of detection and quantitation (LOD, LOQ), range of the F, Cl and Br by using IC

Element	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Linear regression		Range (mg/kg)
			Regression equation	Correlation coefficient (r ²)	
F	0.024	0.073	y = 1.798 x - 0.239	0.999	0.073~4.0
Cl	0.005	0.014	y = 1.339 x - 0.077	0.999	0.014~4.0
Br	0.017	0.051	y = 0.571 x - 0.082	1.000	0.051~4.0

LOD = 3.3×(s/S), LOQ = 10×(s/S)

s : Standard deviation of y-intercept, S : Slope of the calibration curve

Table 8. Commercial used BFRs, PVC, MCCP, PCP and PFCs related regulation and restrictions

Chemical name	CAS number	Halogen	Content (%)	Regulations & restrictions	
				Reference	Limit (mg/kg)
Pentabromodiphenylether (Penta-BDE)	32534-81-9	Br	70.7	RoHS ⁴	1000
Octabromodiphenylether (Octa-BDE)	32563-52-0	Br	79.8	RoHS ⁴	1000
Decabromodiphenylether (Deca-BDE)	1163-19-5	Br	83.3	RoHS ⁴	1000
Hexabromocyclododecane (HBCD)	3194-55-6	Br	74.7	PoHS ¹⁴	1000
Tetrabromobisphenol A (TBBPA)	79-94-7	Br	58.8	PoHS ¹⁴	10000
Poly vinyl chloride (PVC)	9002-86-2	Cl	56.7	GREEN-PEACE	-
Medium-chained chlorinated paraffins (MCCP)	85535-85-9	Cl	51.5, 52.5*	PoHS ¹⁴	1000
Pentachlorophenol (PCP)	87-86-5	Cl	66.6	PoHS ¹⁴	1000
1-Octanesulfonic acid (PFOS)	29081-56-9	F	62.5	PFOS ⁵	50
Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)	1763-23-1	F	64.6	PFOS ⁵	50
Potassium perfluorooctanesulfonate (PFOS)	2795-39-3	F	59.9	PFOS ⁵	50
Octanoic acid, pentadecafluoro-, sodium salt (PFOA)	335-95-5	F	65.2	PoHS ¹⁴	50
Octanoic acid, pentadecafluoro-, ammonium salt (PFOA)	3825-26-1	F	66.1	PoHS ¹⁴	50

*Cl content of MCCP: C₁₄H₂₄Cl₆ (51.5 %) and C₁₇H₂₉Cl₇ (52.5%)

결과를 Table 6에 나타내었다. 플라스틱 표준물질을 각각 7회 반복 시험한 결과 평균 회수율은 F는 104.9%, Cl은 99.5~96.6%, Br은 95.5~98.5%의 결과를 보였다. 또한 반복시험에 의한 정밀도(RSD)는 F는 3.31%, Cl은 1.53~2.57% 및 Br은 1.79~2.09%로 나타났다.

3.3.4. 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ) 및 측정범위(Range)

Table 7에서는 IC를 사용하여 측정된 검출한계와 정량한계를 보여주고 있다. IC를 사용하여 halogen의 검

출한계를 구하기 위해서 표준용액을 직선성 검정에서 사용하였던 농도로 제조하고 각각 3회씩 시료 주입하여 얻은 intensity 로 slope 값과 y 절편값을 ICH Q2B 가이드라인 계산식에 대입하여 검출한계를 추정하였다. F, Cl 및 Br의 검출한계는 0.024, 0.005 및 0.017 mg/kg이었고, 정량한계는 0.073, 0.014 및 0.017 mg/kg이었다. 측정범위는 직선성, 정밀도, 정확도가 유지되는 구간으로 F는 0.073~4.0 mg/kg, Cl은 0.014~4.0 mg/kg, Br은 0.051~4.0 mg/kg 농도범위에서 유지되는 것으로 나타났다.

Table 9. Proficiency testing result of Cl and Br in CLL, CLH, BRL and BRH by using XRF

Lab. Code	Chlorine (mg/kg)		Bromine (mg/kg)		XRF
	CLL	CLH	BRL	BRH	
L-1	N.M.	N.M.	361	1741	EDX 720 (Shimadzu, Japan)
L-2	154	1847	448	2295	SEA 5120A (SII, Japan)
L-3	441	1169	428	2161	SEA 1200 (SII, Japan)
L-4	255	1204	457	2352	SEA 2210A (SII, Japan)
L-6	N.M.	N.M.	520	2700	SEA 1000 (SII, Japan)
L-7	438	1499	403	2034	XGT 5000WR (Horiba, Japan)
L-8	N.M.	N.M.	499	2620	SEA 2210A (SII, Japan)
L-9	314	2270	383	1736	EDX 720 (Shimadzu, Japan)
SD	109.9	497.8	54.6	372.3	
Average	320.4	1597.8	423.8	2115.6	
RSD (%)	34	31	13	18	

3.3. Halogen분석을 통한 유해물질 screening 가능성 검토

본 연구에서는 최근 환경유해물질로 많은 연구가 이루어지고 있는 유해물질 중 일부 함량 이상으로 halogen을 함유하고 있는 BFRs, PVC를 포함한 염소계 유해물질 및 PFCs에 대해서 신속하면서 저렴한 비용으로 screening 가능한지에 대해서 조사하였다. Table 8의 결과에서는 브롬계인 PBDEs, TBBPA, HBCD, 염소계인 PVC, MCCP, PCP 및 불소계인 PFOS, PFOA와 같은 대부분의 유해물질은 주요 구성 원소로 halogen 성분이 50% 이상 비율을 함유하고 있음을 알 수 있었다. 또한 EU 또는 각국에서 규제하는 농도를 보면 BFRs의 경우 1000 mg/kg 이상이며, PFCs계 물질의 경우 최소 규제치가 50 mg/kg이다. 이에 따른 halogen 함유량은 BFRs의 경우 500 mg/kg, PFCs의 경우 25 mg/kg 정도 이므로 분석기기에서 다양한 매질을 고려한 정량한계(method detection limit, MDL)가 F의 경우 25 mg/kg 이하, Br의 경우 500 mg/kg 이면 이론상으로 충분히 halogen을 대응특성으로 유해물질 함유 여부를 확인할 수 있을 것이다. EN 14582:2007 부속서(Annex D)¹⁵에 의하면 oxygen flask 나 oxygen bomb의 경우 일반적인 측정 범위를 25 mg/kg 수준 이상으로 추천하기 때문에 실제 PFOS 규제 규격⁵에 준한 screening은 한계가 있을 것으로 사료된다. 반면 연소IC의 경우 시료 도입부터 전처리 및 전 분석과정이 자동으로 처리되며, 특히 작업자의 숙련도에 따른 변동 요인을 최소화할 수 있고 검출한계를 타 시험방법 대비 충분히 낮출 수 있으므로 PFOS 포함한 여러 halogen 함유 유해물질의 규제 관련 screening은 충분히 가능할 것으로 사료된다.

3.4. 숙련도 평가 결과

3.4.1. XRF 결과

각 시험기관별 보유한 XRF로 제공된 숙련도 시료를 측정된 결과를 Table 9에 보여주고 있다. 참여기관 총 9개 기관 중 8개 기관에서 결과를 제출하였으며 그 중에서 L-1, L-6, L-8 기관은 Cl에 대한 항목에 대해서는 분석불가를 회신하였다. Br 시료에 대한 XRF 비교 숙련도 결과, 저농도 Br 시료(BRL)의 경우 시험기관 평균은 423.8 mg/kg, 표준편차는 54.6 이었고 고농도 Br 시료(BRH)의 경우 시험기관 평균은 2115.6 mg/kg, 표준편차는 372.3 로 확인되었다. 이들 시험기관간의 차이는 Br의 경우 13~18% 수준인 반면 Cl의 경우 약 31~34%로 Br 대비 Cl의 시험기관별 결과 차이가 2배에서 3배 이상 큼을 알 수 있었다. 이러한 차이는 현재 국내외 시판되는 대부분의 XRF에 대해서도 비슷한 상황이므로, 전기전자업체에서 유해물질 screening용으로 고가에 구입하여 운영 중인 XRF로는 halogen-free 항목 중 Cl에 대해서 대응이 불가능한 상황이다.

3.4.2. 정밀분석 결과

Table 10에서는 각 시험기관에서 제출한 결과값, 분석전처리 방법, 분석장비 및 시험방법을 보여주고 있다. 일반적으로 halogen 분석을 위한 시료 전처리에서는 용출법과 회화법이 사용되는데 본 숙련도에는 모든 시험기관은 회화법만을 사용하였다. 9개 시험기관에서 사용된 분석전처리 방법은 4가지 방법이 사용되었다. Oxygen flask로 전처리 후 IC로 분석한 기관이 1개, oxygen bomb으로 전처리 후에 IC로 분석한 기관이 3개, 시료 전처리 및 IC 분석을 자동으로 실시하는

Table 10. Proficiency testing result of Cl and Br in CLL, CLH, BRL and BRH by using precision method

Lab. Code	Chlorine (mg/kg)		Bromine (mg/kg)		Instrument	Method
	CLL	CLH	BRL	BRH		
L-1	610	1500	278	1688	Combustion-IC	In house method
L-2	651	1733	341	1679	Combustion (EA) + IC	In house method
L-3	673	1377	346	1730	Combustion-IC	In house method
L-4	563	1388	370	2339	Oxygen flask + IC	IEC 61189-2
L-5	608	1358	290	1547	Oxygen bomb + IC	BS EN 14582 A
L-6	500	1160	260	1310	Combustion-IC	In house method
L-7	684	1395	353	1763	Combustion-IC	In house method
L-8	692	1360	231	1320	Oxygen bomb + IC	BS EN 14582 A
L-9	412	1186	216	1530	Oxygen bomb + IC	BS EN 14582 A
SD	93.8	168.1	56.4	305.2		
Average	599.3	1384.1	298.3	1656.2		
RSD (%)	16	12	19	18		

연소IC법이 4개 그리고 1개 시험기관은 기존의 원소 분석기(elemental analyzer, EA)를 자체 개조하여 전처리 방법으로 사용한 후 IC로 분석하는 방법이 사용되었다. 측정된 결과를 비교해보면 저농도 Cl 시료 (CLL)의 경우 시험기관 평균 599.3 mg/kg, 표준편차는 93.8, 고농도 Cl 시료(CLH)의 경우 시험기관 평균 1384.1 mg/kg, 표준편차는 168.1, 저농도 Br 시료 (BRL)의 경우 시험기관 평균 298.3 mg/kg, 표준편차는 56.4, 고농도 Br 시료(BRH)의 경우 시험기관 평균 1656.2 mg/kg, 표준편차는 305.2로 확인되었다. 이들 시험기관간의 차이는 Cl의 경우 12~16% 수준인 반면 Br의 경우 약 18~19%로 XRF에서 Cl의 시험기관별

차이가 31~34% 수준임에 비하면 매우 양호한 결과 차이를 보여주었다. 전체 결과 중에 BRH 시료의 경우 L-4 시험기관의 결과가 전체 시험기관 평균값 및 타 시험기관 대비 40% 이상의 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다.

본 숙련도 시험을 위해 각 시험기관별로 사용된 시험규격을 보면 보유한 시료 전처리 설비에 따라 크게 3 분류로 나누어지는데 oxygen flask를 사용한 경우 IEC 61189-2와 EN 14582 B방법이 사용되었으며, oxygen bomb의 경우 EN 14582 A가 사용되고 있었다. 연소IC의 경우 2000년 이후 개발 및 판매되어 최근 국내 실험실에 많이 보급되어 사용되고 있으며 본 숙

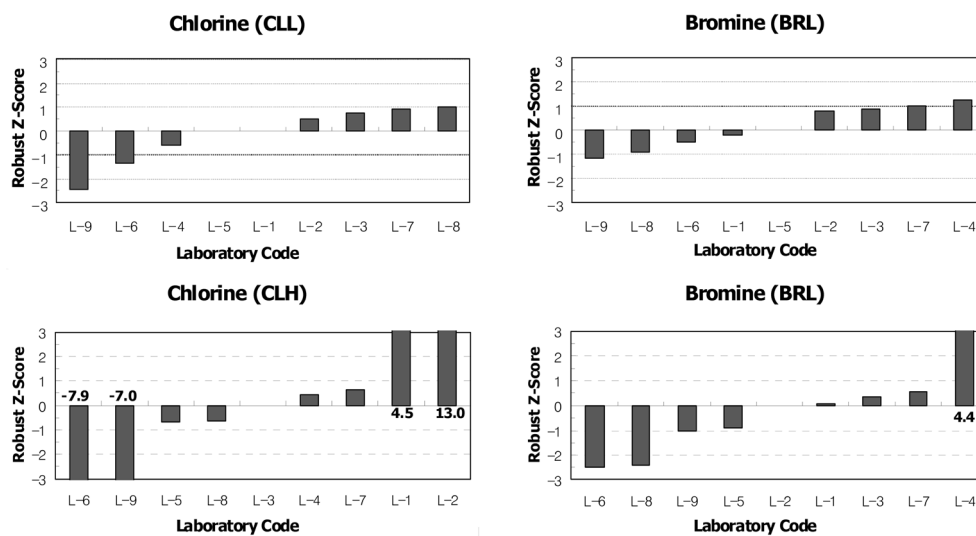


Fig. 4. Proficiency testing result of Cl and Br samples (CLL, CLH, BRL, BRH).

런도 평가에서는 4개 시험기관이 halogen 분석용으로 사용하였다. 연소IC의 경우 현재 적합한 국제적인 시험규격이 없으며 시험기관들은 각 시험기관의 여건에 맞도록 자체 시험방법을 유효화 한 후에 시험하고 있었다. 연소IC 방법의 경우 시료이송용 boat와 회화용 furnace를 사용하므로 기존의 시험규격 중에 유사한 EN 50267-2-1, EN 50267-2-2, IEC 60754-2-1 또는 IEC 60754-2-2 규격 중에서 시험기관이 선택하여 자체 유효화 후 halogen 분석에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

3.4.3. Robust Z-score 검토 결과

시험기관별 각 원소별로 Robust Z-score에 대한 결과를 Fig. 4에서 보여주고 있다. 각 도표의 x축 하단의 숫자는 참가한 시험기관의 번호이며 y축의 값은 Robust Z-score를 나타낸다. Z-score는 기준값 보다는 전체 시험기관 측정결과와의 중위수(median)와의 상대적인 차이 및 분산 정도에 의해 결정되는 상대적인 값이다. 따라서 다른 시험기관 측정결과와의 상대적인 비교값이며, 두 개 시료 간의 재현성 정도를 나타내는 값이다. Z-scores 값이 0에 가까우면 다른 시험기관들의 결과와 잘 일치한다는 것을 의미한다. 일반적으로 Z-score 값은 절대값 기준으로 하여 ± 2 이하이면 만족을, 2에서 3 사이이면 의심, 3 이상이면 불만족으로 평가된다.

Fig. 4에서 CI의 저농도 시료(CLL)의 경우 L-9 시험기관을 제외하고는 모두 Robust Z-score 값이 2 이하로 양호한 결과를 보여주고 있으며, CI 고농도 시료(CLH)의 경우 전체 9개 기관 중에서 4개 기관이 이상값(outlier)이 발생되었으며 특히 L-1 및 L-2의 2개 시험기관은 + 4.5 및 + 13.0 으로 결과값이 + 방향으로 이상값이 발생되었고 L-6 및 L-9의 경우 - 7.9와 -7.0 로 - 방향으로 이상값 결과를 보여주고 있다. CI의 경우 다른 시료 보다 표면에서의 환경성 오염 가능성이 큰 편이므로 시료 전처리 시 주의를 요하는데 시험기관들에 CI에서 이상값이 발생한 원인 중의 하나도 이러한 원인으로 추정된다. Br 저농도 시료(BRL)의 경우 9개 시험기관 모두 Z-score 값이 ± 2 이하로 양호한 결과를 보여주었으며, Br 고농도 시료(BRH)의 경우 oxygen flask 방법을 전처리로 사용한 L-4 시험기관이 + 4.4의 결과를 보였고, L-8, L-9 시험기관은 +2~+3 사이로 의심되는 시험결과를 보여주었다.

본 숙련도에서 사용된 시료는 CI의 경우 실제 현장에서 사용되는 시료이므로 정확한 CI의 값을 알 수

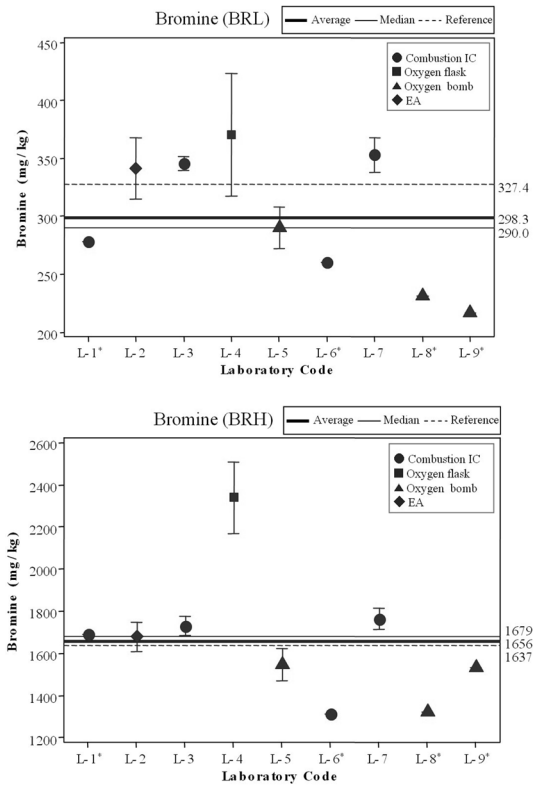


Fig. 5. Proficiency testing result of Br samples (BRL, BRH). (*: Uncertainty data were not provided from L-1, L-6, L-8, L-9.)

없었기에 시험기관별 Z-score로만 결과를 비교가 가능하였다. 반면에 Br 시료의 경우 deca-BDE 난연제 (DE-83R, Great Lakes chemical Corp. USA, 98.6 wt%)를 400, 2000 mg/kg 농도를 투입하여 제조한 RM 이므로 총 Br으로 환산한 값인 327.4 mg/kg와 1637 mg/kg을 기준값으로 설정하였으며, Fig. 5에서는 평균값과 중위수를 포함하여 결과값을 비교 하였다. 시험기관 중 L-1, L-6, L-8, L-9의 경우 halogen 분석 관련 불확도 추정능력의 부족, 작성 미경험 등의 사유로 불확도 결과를 미회신함에 따라 해당 시험기관들의 불확도는 확인할 수는 없었다. 저농도 시료(BRL)의 경우 기준값이 평균 및 중위수 보다 10% 정도 높은 값이었으며 시험기관들의 값과 비교해볼 때, 연소 IC 및 EA로 전처리한 측정값 대비 oxygen bomb을 사용하여 전처리한 시험소들의 결과값이 전반적으로 낮은 값으로 나타났으며 oxygen flask를 사용한 시험기관의 결과는 기준값 대비 13%, 평균값 및 중위수 값 대비 25% 이상으로 타 방법보다 상대적으로 높은

결과값을 보여주었다. 고농도 시료(BRH)의 경우 그 경향은 더 확실하게 알 수 있었다. 기준값, 평균값 및 중위수는 모두 1637 mg/kg에서 1679 mg/kg 사이의 값을 보이고 있었는데 연소IC 및 EA로 전처리한 방법이 L-6 시험기관을 제외하고는 근접한 값을 보이고 있었으며, oxygen bomb 으로 전처리한 시험기관들의 값은 BRL 시료와 동일한 기준값 대비 낮은 경향을 보여주었다. 그러나 oxygen flask를 사용한 전처리 방법의 경우 다른 시험기관들의 값과는 완전 구분되는 높은 값을 확인할 수 있었다. 연소IC를 사용한 시험기관 중에서 L-4 시험기관의 경우 결과값이 다른 연소IC 사용한 시험기관 대비 차이가 많이 발생하였다. 또한 본 숙련도 평가 결과에서는 저농도 시료보다 고농도 시료에서 이상값이 많이 발생되었는데 이는 IC가 타 분석방법 대비 선형성 범위가 작아 고농도 시료를 회화시켜 분석을 진행한 경우 선형성 범위를 벗어나게 되며 이에 추가 회석과정이 필요로 하게 되어 저농도 보다는 고농도의 시료에서 시험기관별 차이가 더 많이 발생되는 것으로 추정된다.

5개 시험기관에서 제출한 측정 불확도를 감안하여 결과를 고찰해 볼 경우 시험방법별로 불확도 차이가 큼을 알 수 있었는데, 특히 타 시험방법 대비 oxygen flask 방법의 불확도가 연소IC나 oxygen bomb을 사용하는 방법 대비 2배에서 3배 이상의 큰 불확도를 가짐을 알 수 있었다. 실제 참여한 시험기관들로부터 조사된 바로도 oxygen flask 방법이 전통적으로 가장 많이 사용된 저렴한 방법이지만 시료 매질에 따라서 회화가 되지 않은 경우도 많아서 시험 조건을 설정함에 있어 많은 어려움이 있다고 하였다. 그에 비해 연소IC의 경우 시료 매질별로 설정된 조건에 의해 시료 도입부터 결과까지 모든 과정이 자동화 진행되는 방법이므로 전처리 과정 중의 불확도를 줄일 수 있다. 또한 auto sampler를 사용한 반복 측정이 용이하여 저농도 시료의 경우 연속적인 연소를 통하여 시료 농축을 통해 저농도의 시료도 측정 가능한 장점 등이 다양한 halogen 함유 물질의 규제에 대응할 수 있는 효율적인 장비로 사료된다. 이번에 시행된 halogen 분석 관련된 시험소간 비교 숙련도 결과는 비록 참여 시험기관의 수가 많지 않았지만 oxygen flask, oxygen bomb 및 연소IC 방법 간의 결과 비교를 통하여 방법 간의 특징을 파악할 수 있었고, 향후 halogen-free 대응을 위한 시험방법을 선택함에 있어 유용한 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라스틱 중에 할로겐 물질 정량분석법을 연소IC를 사용하여 개발하였다.

Halogen 항목 중 F, Cl 및 Br에 대해서 연소IC를 사용하여 유효화를 실시한 결과 0.5~4.0 mg/kg 농도범위에서 $r^2 = 0.999\sim 1.000$ 값을 보였고, 검출한계는 0.005~0.024 mg/kg, 정량한계는 0.014~0.073 mg/kg의 결과를 얻었다. 또한 국내의 9개 시험기관과 숙련도 시험을 통하여 halogen-free 대응에 필요한 시험방법별 비교를 하였으며, 숙련도 평가 결과에서는 연소IC 방법이 oxygen flask나 oxygen bomb 방법 대비 상대적으로 우수한 Z-score값을 보여 주었다. 연소IC의 경우 TBBPA, HBCD와 같은 브롬계 난연제, PVC, MCCP 및 PCP와 같은 염소계 유해물질 및 PFOS/PFOA 같은 과불소화합물 등 다양한 국제적 환경유해물질 규제에 대해서 halogen 분석을 통한 screening 목적을 충분히 만족시킬 수 있는 효율적 분석방법임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구를 위해 표준시료를 제작해주신 LS전선과 시험소간 비교 숙련도에 참여해주신 국내외 시험기관에게 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 환경부, “제2차 유해화학물질관리 기본계획”, 2006.
2. GREENPEACE, Guide to Electronics, www.greenpeace.org/international/news/guide-greener-electronics-march-170308, 2008.
3. The European parliament and of the council, directive 2002/96/EC, Official Journal of the European Union 2003 on the waste of electric and electronic equipment (WEEE).
4. European Commission, Directive 2002/95/EC of the European Parliament of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS).
5. The European parliament and of the council of 12 December 2006, directive 2006/122/EC, restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates, PFOS).

6. Norwegian Pollution Control Authority, Norwegian Product Regulations: Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products (PoHS).
7. É. M. Flores, J S. Barin, M. F. Mesko and G. Knapp, *Spectrochimica Acta Part B* **62**, 1051-1064(2007).
8. Y. Miyake, M. Kato and K. Urano, *Journal of Chromatography A*, **1139**, 63-69(2007).
9. Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M. K. So, S. Taniyasu, P. K. Lam and K. Kannan, *Journal of Chromatography A*, **1143**, 98-104(2007).
10. Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M. K. So, S. Taniyasu, P. K. Lam and K. Kannan, *Journal of Chromatography A*, **1154**, 214-221(2007).
11. S. F. Boulyg, K. G. Heumann, *International Journal of Mass Spectrometry*, **242**, 291-296(2005).
12. K. Tagami, S. Uchida, I. Hirai, H. Tsukada and H. Takeda, *Analytica Chimica Acta*, **570**, 88-92(2006).
13. A. S. Vazquez, A. Martín, J. M. Costa-Fernandez, J. R. Encinar, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Anal Bioanal Chem*, **389**, 683-690(2007).
14. ICH Steering Committee, Validation of analytical procedures: METHODOLOGY Q2B, 6 November 1996.
15. EN 14582, Characterization of waste - Halogen and sulfur content - Oxygen combustion in closed systems and determination methods - Annex D (informative): Summary of general requirements and recommendations, 25 (EN 14582:2007).