

Evaluation of proficiency and improvement of accuracy on the analysis of brominated flame retardants (PBDEs) in ABS polymer

Jehoon Ryu and Dalho Kim¹ ★

SCAS-BTT Bioanalysis Co., 53, Yeongudanji-ro, Ochang-eup, Cheongwon-gu, Cheongju-si,
Chungcheongbuk-do 28115, Korea

¹Center for Gas Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science, 209 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

(Received November 13, 2015; Revised November 30, 2015; Accepted November 30, 2015)

ABS수지 중 polybrominated diphenyl ether(PBDE)류 분석 숙련도 평가 및 정확도 향상

유제훈 · 김달호¹ ★

(주)스카스비티티바이오엔리시스, ¹한국표준과학연구원 분석화학표준센터
(2015. 11. 13. 접수, 2015. 11. 30. 수정, 2015. 11. 30. 승인)

Abstract: In order to evaluate and improve the ability of Korean testing laboratories to measure Polybrominated diphenyl ethers in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), a proficiency test was organised by Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS) based on ISO/IEC 17043. The proficiency test material used was 10 g of a granular ABS fortified with a mixture of congeners of PBDE (BDE-154, 183, 206, 209). Homogeneity and stability were investigated to assess the adequacy of the test material. The certified value established by KRISS based on the national reference was used for assigned value of each PBDE. The test materials were distributed to the 16 participating laboratories. The participating laboratories were requested to analyse the samples employing the methods used in their routine analysis. Each laboratory was given its own code to secure the anonymity. Participants results were evaluated with z-scores according to ISO/IEC 17043. The standard deviation for proficiency assessment was set by standard deviation of the participants results except for outlier. The results, the laboratory's performance and improvement of accuracy were discussed.

요 약: 본 숙련도 시험 프로그램은 ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) 수지 중 브롬계 난연제 PBDE들에 대한 국내 시험소들의 분석능력을 평가하고 향상시키기 위해 ISO/IEC 17043에 준하여 한국표준과학연구원(KRISS)이 수행하였다. 숙련도시험 물질은 PBDE류 (BDE-154, 183, 206, 209)가 첨가된 10 그램의 알갱이 형 ABS였으며 KRISS에서 균질성과 안정성을 확인한 후 사용되었다. KRISS에서는 확립한 국가 표준을 기반으로 숙련도시험 물질에 포함된 각 PBDE들의 인증값을 계산하였으며 숙련도 시험의 설정값으로 하였다. 숙련도 시험에는 16 개 시험소들이 참여하였으며 측정방법은 각 시험소들이 서비스에 사용

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5356 Fax : +82-(0)42-868-5042

E-mail : dhkim@kriss.re.kr

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.

하는 일상적인 방법을 사용하도록 하였다. 참여 시험소들의 분석 능력을 평가하기 위해 ISO/IEC 17043의 z-score법을 사용하였으며 비밀보장을 위해 각 참여 시험소에 고유번호를 부여하였다. z-score는 이상치를 제외한 참여자들의 표준편차를 사용하여 계산하였다. 본 논문에서는 숙련도 시험의 결과, 참가 실험실 평가결과 그리고 숙련도시험을 통한 정확도 향상에 대하여 기술하였다.

Key words: acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), proficiency test, flame retardants, polybrominated diphenyl ether (PBDE)

1. 서 론

ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene)수지는 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌의 혼성 공중합체로 각 성분의 조성에 따라 인장강도, 내열성, 내충격성 등 물리적 특성이 다양한 고분자 물질이며 가전제품, 자동차용 내외장재, 의료기구, 주방제품, 장난감 등에 널리 사용되고 있다.¹ 플라스틱제품은 화재에 취약하므로 과량의 난연제가 플라스틱 제품에 첨가된다. 브롬이 포함되어 있는 난연제(PBDEs)는 독성 내분비계 교란 물질로써 제품을 폐기하는 과정에서 유출되어 환경을 오염시키거나 사용하는 도중 미세 먼지 등으로 주거 환경에 방출되어 인간의 건강을 위협하고 있다.² 이런 문제점이 있으므로 유럽을 비롯한 많은 국가들이 제품기반 환경보호를 명목으로 전기전자 제품중에 존재하는 유해물질을 제한하는 유해물질 제한 지침(RoHS)과 신화학물질 관리제도(REACH) 등을 통해 PBDE류의 사용을 PBDE들의 총량 기준 1,000 mg/kg으로 규제하고 있다.^{3,4} 이런 규제들은 그 제한 범위 및 대상 화학물질이 단계적으로 확대될 것으로 예상되며 중국, 일본 등으로 그 규제가 확산되어 기술적 무역장벽(TBT)으로 작용하고 있다. 이에 따라 전기전자제품의 수출 비중이 높은 우리나라의 경우 주요 가전업체, 전기업체, 플라스틱 재료 생산업체 등 산업전반에 걸쳐 수출상품에 포함된 유해 브롬계난연제를 정확히 측정하고 인정된 한계치 내에서 관리해야 할 필요성이 대두 되었다. 대기업들은 자체 실험실 및 국내의 시험소를 통해 유해물질제한 지침에 대응하고 있으나 중소기업들은 국내 시험소를 통해 측정서비스를 받고 있다.

지금까지 PBDE의 분석을 위한 추출법으로는 soxhlet extraction,⁵ pressurised liquid extraction (PLE),⁶ microwave-assisted extraction (MAE),⁷ ultrasonic-assisted extraction (UAE)⁶이 보고되었으며 분리 및 검출을 위한 기기분석법으로는 GC-EI-MS,⁵ GC-ECD,⁸ HPLC-

MS/MS,⁶ HPLC-UV⁷ 방법들이 보고되었다. 다양한 분석방법이 보고되었지만 측정결과와 국제적 인정을 받기 위해서는 다양한 플라스틱 종류 별 인증 표준물질(CRM)과 함께 숙련도 시험의 운영을 필요로 하고 있다.

이런 문제점을 해결하기 위해 KRISS는 고충격폴리스티렌 (HIPS) 중 PBDE 숙련도시험을 수행하였다.⁹ 그러나 시험소들의 분석능력 향상을 통해 국제적인 경쟁력을 갖기 위해서는 다양한 플라스틱매질별 신뢰성 있는 숙련도시험이 지속적으로 수행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 PBDE류 측정을 위한 균질하고 안정한 ABS매질의 숙련도시료를 제조한 후 각 대상 성분의 농도를 ISO가이드 35¹⁰에 따라 인증하였으며 그 인증값을 설정값으로 하여 ISO가이드 17043¹¹에 의해 숙련도 시험을 수행하였다. 본 숙련도 시험의 목적은 참가 시험기관들의 시험능력을 객관적으로 비교·평가하여 각 시험소들의 시험 능력을 진단함으로써, 국내 시험기관의 시험·분석능력을 향상시키고 나아가 국제 교역에서 기술 무역장벽으로 등장하고 있는 전기 전자제품 중 유해물질규제 및 각종 제품 환경관련 규제에 적절히 대응하도록 하는 것을 목적으로 하였으며 16 개 시험소가 참여하였다. 본 숙련도 시험은 지금까지 실시한 어떤 숙련도 시험보다도 설정값의 소급성, 난연제류 성분의 수, 규제농도로 오염된 실제시료에 가까운 PBDE류 들의 농도분포, 신뢰성 면 등에서 의의가 있다.

2. 실험 및 방법

2.1. 숙련도시료의 제조

숙련도시험 시료의 제조는 앞서 보고한 고충격폴리스티렌 중 PBDE 숙련도시험 시료 제조과정을 준용하였다.⁹ PBDE류 (BDE-154 (hexa), BDE-183 (hepta), BDE-206 (nona), BDE-209 (deca), Table 1)들을 포함하며 총 PBDE의 농도가 0.1% (w/w)범위인 숙련도시험 시료를 제조하기 위해 FR-1208 (octabromo diphenyl

oxide technical mix, Dead Sea Bromine Co.)과 기타 플라스틱 제조시 첨가제로 사용되는 calcium stearate 및 Sb_2O_3 일정량을 분쇄한 ABS 수지와 균질하게 혼합 후 압출법을 사용하여 마스터 배치시료를 제조하였다. 이 마스터 배치시료를 재 회석 압출하여 약 20 kg의 펠렛형 ABS 숙련도시험 시료를 제조하였다. 제조된 ABS 시료는 약 10 g 단위로 갈색 병에 500 개를 포장하였으며 다시 알루미늄 봉지에 넣어 밀봉 후 24 개씩 박스에 넣어 3 °C 조건에서 냉장 보관하였다.

2.2. 균질도, 안정도 조사 및 설정값 결정을 위한 분석법

제조한 ABS 시료 약 2.5 g을 취해 냉동 분쇄한 후 50 mg을 취하여 ^{13}C 이 치환된 각각의 PBDE 내부표준물질을 증량법에 의해 시료에 가하였다. 준비된 시료는 톨루엔/테트라하이드로퓨란(THF) (1:1 v/v) 혼합용매 6 mL를 가한 후 10 분간 초음파 추출하고 15 분간 강하게 흔들어서 용해하였다. 용해된 시료에 메탄올 7 mL를 가한 후 ABS를 석출시키는 방법을 사용하였다. 설정값을 정하기 위해 기기는 자기 부채꼴 질량분석기(JMS700-D, Jeol Co., Japan)를 사용하였다. GC 컬럼은 DB-5MS (15 m × 0.25 mm I.D × 0.25 μm film thickness, Agilent, USA)을 사용하였다. GC의 온도 프로그래밍은 150 °C에서 15 °C/min으로 320 °C까지 상승시킨 후 9분간 유지하는 조건을 사용하였으며 총 분석시간은 22분 이었다. 또한 GC의 운반기체는 헬륨을 사용하여 1.5 mL/min으로 일정 유속을 사용하였다. MS의 이온화원 등 주요 부분의 온도는 300 °C로 유지하였으며 전자 충격이온화법(EI, 70 ev)을 사용하여 선택이온 검출법(SIM, selected ion monitoring) 모드에서 측정하였다.⁹

2.3. 통계분석 및 평가기준

각 참가시험소의 수행도 분석은 ISO/IEC 17043에 따라 z-score 방법을 사용하였다. 숙련도 시험에 참가한 실험실 결과들의 표준편차와 국가표준에 소급성이 있는 표준물질을 사용하여 결정한 설정값(인증기준값)을 사용하여 다음 식에 의해 z-score를 계산 하였다.

$$z = \frac{\text{결과} - \text{설정값}}{\text{표준편차}}$$

본 숙련도시험에서는 대부분의 참여 시험소들이 일정수준 이상의 능력을 가지고 있는 것으로 확인되었으므로 각 참여 결과들의 편차 및 국가표준기관 간

비교결과를 검토하여 z-score 계산의 기준을 설정하고 최종적으로 z-score 값에 의해 $|z| \leq 2$ 인 경우 만족, $2 < |z| < 3$ 인 경우 의심, $|z| \geq 3$ 인 경우 불만족으로 평가하였다.⁹

3. 결과 및 고찰

3.1. 숙련도시험 시료의 균질성 평가

제조한 숙련도 시료들은 모두 균질해야만 숙련도 기준시료로 활용할 수 있으므로 시료의 균질성을 조사하고 그 불확도를 평가해야 한다. 이를 위해 무작위로 12개의 시료를 선택하여 동위원소 회석 질량분석법에 의해 정량하였으며 각 시료의 측정결과들은 설정값의 불확도 범위 (9~12%, Table 2) 내에 있었으므로 숙련도시료가 균질한 것을 확인하였다.

3.2. 숙련도시험 시료의 안정도 평가

제조한 시료들은 운송을 거쳐 숙련도 피시험자가 시료를 수령하고 측정을 끝내는 일정기간 동안 설정값의 불확도 범위 내에서 안정해야한다. 이를 위해 제조한 ABS 숙련도시료는 측정후 2개월 동안 실온에 보관하였으며 그 후 6개월 동안은 3 °C에 냉장보관한 후 다시 측정하였다. 측정 결과들은 설정값의 불확도 범위 (9~12%, Table 2) 내에 있었으므로 단기 실온 운송조건과 장기 보관조건에 따른 영향이 없이 안정함을 확인하였다.

3.3. 숙련도시험 시료의 설정값 및 불확도

숙련도시험 시료의 설정값 결정에 사용된 표준용액은 한국표준과학연구원이 고순도물질의 순도를 분석 후 증량법에 의해 제조하고 검증한 후 유지하는 primary reference material (PRM)을 사용하였다. 또한 이 PRM은 국제도량형국(BIPM) 물질량표준위원회(CCQM)에서 실시하는 국가표준기관(NMI, national metrology institute) 간 (KRISS, NIST (미국), IRMM (EU ERM), NMIJ (일본), NIM (중국), BAM (독일) 등 참여) 측정비교¹² (CCQMP114 PBDEs in Polypropylene 2008.5)를 통해 국제적 동등성이 입증되었으며 한중일 3국 표준기관(KRISS, NMIJ, NIM)간의 ACRM프로그램을 통해 또한 동등성이 입증되었다. 따라서 이 숙련도시험 결과는 국제적인 적합성평가에 유용하게 사용될 수 있다. Table 1에 분석대상 PBDE들의 IUPAC명과 CAS number를 그리고 Table 2에 숙련도시험 시료 중 각 PBDE의 설정값과 불확도를 정리하였다.⁹

Table 1. Chemical identity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners

BZ No	Nomenclature (IUPAC)	CAS number
154	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	36483-60-0
183	2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether	68928-80-3
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether	63936-56-1
209	Decabromodiphenyl ether	1163-19-5

Table 2. Assigned values and their uncertainties for each PBDEs in ABS sample

Assigned value (mg/kg)	BDE154	BDE183	BDE206	BDE209
	8.5	348	12.4	13.1
U_{exp}	0.8	38	1.5	1.5
k_{95}	2.31	2.31	2.31	2.31

U_{exp} : expanded uncertainty
 k_{95} : coverage factor at 95% level of confidence

3.4. 숙련도시험 결과 평가

본 숙련도시험에는 대상물질별로 14~16 개의 실험실들이 참여하였으며 참가실험실들이 사용한 시료전처리 및 분석법을 Table 2에 정리하였다. 대부분의 실험실들은 측정방법으로 IEC 62321을¹³ 가장 많이 사용하였고 일부는 IEC 62321을 기반으로 자체 유효화한 분석법을 사용하는 것으로 나타났다. PBDE 측정을 위해 대부분의 실험실들이 GC/MS (EI)를 사용하였다. 1 회 분석을 위한 시료 사용량은 시료의 농도에 따라 0.1~1 g을 사용하였으며 일부 실험실은 그 보다 많은 1.3~2 g을 사용하는 경우도 있었다. 시료 중 PBDE 추출방법으로는 완전 용해 후 용해도 차이에 의해 침전시키는 방법 또는 속살렛 방법을 사용하였고 용매는 주로 톨루엔 또는 톨루엔-테트라하이드로퓨란(1:1, v/v)을 사용한 것으로 조사되었다. 기기의 교정을 위해서는 모든 실험실들이 시판되는 표준용액을 사용하였다. 대부분의 실험실들이 내부 표준물질을 이용한 검정법을 사용하였고 일부는 동위원소가 치환된 내부표준물질을 사용하거나 외부 표준물질법을 사용하였다.

Fig. 1, 3, 5 및 7은 각 대상물질별로 참가실험실들의 숙련도시험 결과를 설정값 및 중위수와 비교한 그 래프로서 실선과 점선은 각각 설정값과 그 불확도를 나타내며 일점쇄선은 참가실험실 결과들의 중위수를 나타낸다. 각 실험실별 결과의 오차 막대(error bar)는 확장 불확도를 의미한다. 숙련도시험 시료 중 분석대상 PBDE들의 설정값 (Table 2)에 대한 각 참여 실험

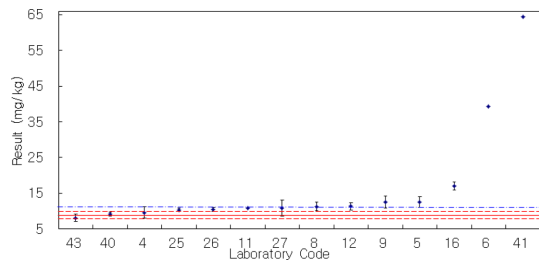


Fig. 1. Comparison of the participant's results and the assigned value for BDE-154 in ABS sample.

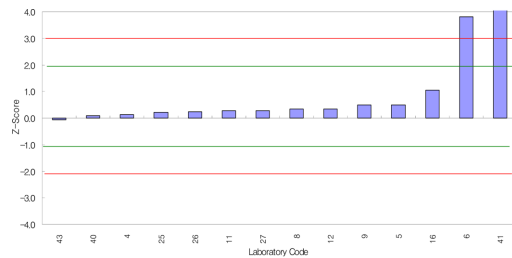


Fig. 2. Z-scores of the participant's results for BDE-154 in ABS sample.

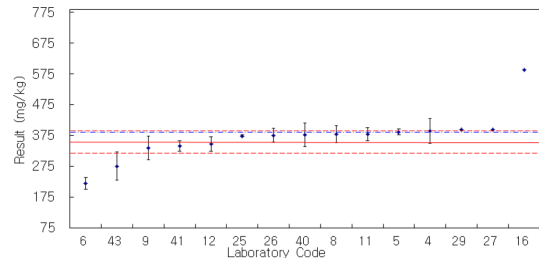


Fig. 3. Comparison of the participant's results and the assigned value for BDE-183 in ABS sample.

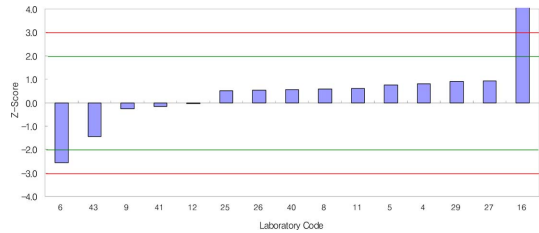


Fig. 4. Z-scores of the participant's results for BDE-183 in ABS sample.

실의 상대편차 백분율은 BDE-154의 경우 -5.2~654%이었으며 “Grubbs' Test”에¹⁴ 의한 이상치 검정결과, 실험실 41 번 결과가 이상치를 보이는 것으로 판명되었으므로 평균계산 등에서 제외하였다. BDE-154 결과들의 전체평균은 13.3 mg/kg, 표준편차는 8.1 mg/

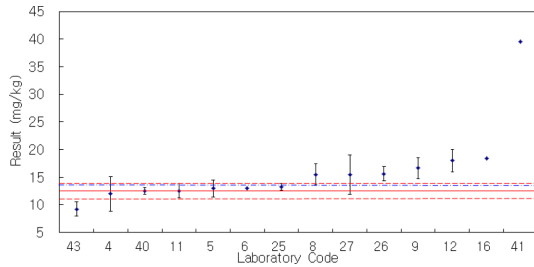


Fig. 5. Comparison of the participant's results and the assigned value for BDE-206 in ABS sample.

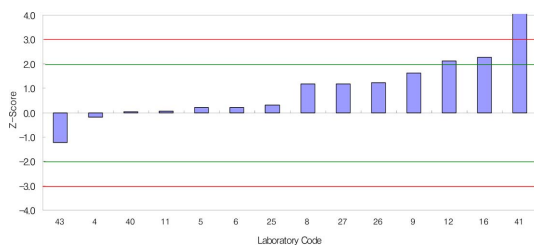


Fig. 6. Z-scores of the participant's results for BDE-206 in ABS sample.

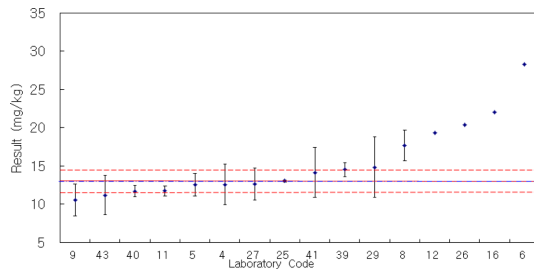


Fig. 7. Comparison of the participant's results and the assigned value for BDE-209 in ABS sample.

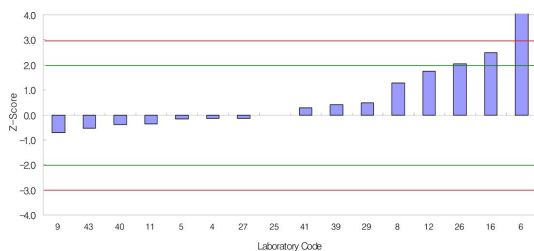


Fig. 8. Z-scores of the participant's results for BDE-209 in ABS sample.

kg이었으며 전체실험실 중위수(median)는 10.8 mg/kg 으로서 설정값 8.5 mg/kg 보다 약간 높은 결과를 보였다. BDE-183의 경우 상대편차 백분율은 0.5~69%이었으며 이상치 검정결과, 실험실 16 번 결과가 이상치를 보이는 것으로 판명되었으므로 평균계산 등에서

제외하였다. BDE-183 결과들의 전체평균은 353 mg/kg, 표준편차는 50 mg/kg이었으며 전체실험실 중위수는 377 mg/kg 으로서 설정값 348 mg/kg 보다 약간 높은 결과를 보였다. BDE-206의 상대편차 백분율은 0.5~69%이었으며 41 번 실험실의 결과는 이상치로 판정하여 계산에서 제외하였다. 이상치를 제외한 BDE-206 결과들의 전체평균은 14.2, 표준편차는 2.6 mg/kg이었으며 전체실험실 중위수는 13.2 mg/kg 으로서 설정값 12.4 mg/kg에 비해 약간 높은 결과를 보였다. BDE-209의 상대편차 백분율은 0.3~116%이었으며 참가 실험실 결과들의 전체평균은 15.5, 표준편차는 3.6 mg/kg이었으며 전체실험실 중위수는 13.0 mg/kg 으로서 설정값 13.1 mg/kg과 비교해 조금 높거나(평균) 비슷한(중위수) 결과를 보였다. 각 대상물질별로 참가실험실들의 z-score를 계산한 결과를 Fig. 2, 4, 6 및 8에 각각 막대그래프로 나타냈다. Z-score법은 가장 일반적으로 사용되는 평가법으로 계산에 사용하는 설정값 및 목표 분산값이 신뢰성이 있고 숙련도시험의 목적에 맞아야 한다. 분석의 목적이 매우 정확한 결과를 요하거나 측정능력을 향상시키는데 있는 경우 이보다 더욱 엄격한 목표를 정하고 불확도가 작은 인증표준 물질을 사용해 평가해야 할 것이다. 이와 같이 숙련도시험에 사용하는 평가법들은 절대적 판정기준이 될 수 없으며 숙련도시험의 목적에 따라 평가기준이 달라질 수 있다.

본 숙련도시험의 목적은 전기 전자제품 중 유해물질규제 및 각종 제품 환경 관련 규제에 적절히 대응할 수 있도록 일반 시험소들의 능력을 비교 평가하는데 있다. 본 숙련도시험의 결과를 검토한 결과 많은 시험소들이 일정수준이상의 능력을 가지고 있는 것이 확인 되었다. 따라서 이상치를 제외한 참여 실험실 결과들의 표준편차 및 국가표준기관 간 비교경험을 검토하여 z-score계산에 사용되는 분산의 기준을 “참여자의 표준편차”로 설정하였다. 각 결과들은 z-score값에 의해 $|z| \leq 2$ 인 실험실들은 “만족”, $2 < |z| < 3$ 인 실험실은 “의심”, $|z| \geq 3$ 인 실험실은 “불만족”으로 평가 하였으며 Table 3에 정리하였다. 모든 결과를 검토한 결과 6 번, 16 번, 43 번 실험실의 결과가 설정값에서 크게 벗어나는 경향이 있는 것으로 나타났다. 16 번 실험실은 측정방법을 알리지 않았으나 6 번, 43 번 실험실과 나머지 참가 실험실들의 방법을 비교할 때 실험방법에 있어서 특이한 점은 없는 것을 알 수 있다. 따라서 사용하는 방법의 문제가 아닌 사용한 표준물질, 시험자의 숙련도, 사용한 장비의 상태 및

Table 3. Methods used for determining PBDEs

Lab Code	Method	Technique	Sample Size, g	Sample Treatment	Standard	ISTD
4	IEC 62321	GC/MS	0.5	Soxhlet, Toluene	Commercial STD	decachlorobiphenyl
5	IEC 62321	GC/MS	1	Soxhlet, Toluene, SPE	Commercial STD	D ₁₀ -Anthracene
6	IEC 62321	GC/MS	3	Toluene	Commercial STD	decachlorobiphenyl
8	IEC 62321	GC/MS	0.3	Toluene	Commercial STD	decachlorobiphenyl
9	IEC 62321	GC/MS	0.1~0.2	Toluene, SPE	Commercial STD	decachlorobiphenyl
11	IEC 62321	GC/MS	'	Toluene, SPE	Commercial STD	ISTD
12	IEC 62321	GC/MS	0.1~0.5	Toluene-THF(1:1)	-	decachlorobiphenyl
25	IEC 62321 Inhouse validated	GC/MS	0.5	Toluene-THF(1:1), SPE	Commercial STD	¹³ C ₁₂ -BDE139
26	IEC 62321	GC/MS	1	Soxhlet, Toluene	-	-
27	IEC 62321	GC/MS	0.2	Soxhlet, Toluene	Commercial STD	decachlorobiphenyl
29	IEC 62321	HPLC/UV, GC-MS	0.2~0.4	Ultrasonic, Toluene	Commercial STD	-
39	IEC 62321	GC/MS	0.1	THF	Commercial STD	-
40	IEC 62321	GC/MS	0.4~ 1.3	Soxhlet, Toluene, SPE	Commercial STD	decachlorobiphenyl
41	IEC 62321 Inhouse validated	GC/MS	0.2	Toluene- THF(1:1)	Commercial STD	-
43	IEC 62321	GC/MS	1	Sonication, Chloroform	Commercial STD	decachlorobiphenyl

Table 4. Summary of evaluation by z-score

Lab Code	BDE-154	BDE-183	BDE-206	BDE-209
4	S	S	S	S
5	S	S	S	S
6	U	Q	S	U
8	S	S	S	S
9	S	S	S	S
11	S	S	S	S
12	S	S	Q	S
16	S	U	Q	Q
25	S	S	S	S
26	S	S	S	S
27	S	S	S	S
29	-	S	-	S
39	-	-	-	S
40	S	S	S	S
41	U	S	U	S
43	S	S	S	S

S: satisfactory, Q: questionable, U: unsatisfactory, -: no participation

실험환경 등이 결과에 영향을 주었을 가능성이 크다. 의심 또는 불만족으로 평가된 실험실들은 상업적으로 판매되는 표준물질보다 소급성이 있고 신뢰성이 있는 표준물질을 사용하고 실험 절차의 전반적인 검토와 함께 실험실 환경 점검, 시험자의 숙련도 향상을 위한 훈련 등의 노력이 필요하다. 서론에 기술한 바와 같이

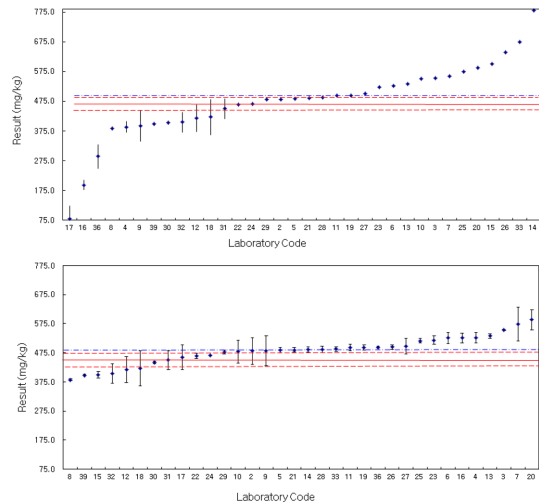


Fig. 9. Improvements of the ability for PBDE measurement by the successive proficiency test programs coordinated by KRISS (BDE-183 in HIPS sample).

KRISS에서는 본 숙련도 시험에 앞서 고충격폴리스티렌 (HIPS) 중 PBDE 숙련도시험 프로그램을 수행하였다.⁹ 시험소들의 분석능력 향상을 위해서는 같은 매질의 플라스틱시료에 대해서도 반복적인 숙련도시험을 통해 부족한 부분을 찾아 개선이 필요하다. 이를 위해 KRISS에서는 이미 보고된 HIPS 중 PBDE 숙련도시험⁹ 외에 같은 HIPS 매질에 대해 반복적인 숙련도 시험을

수행하였다 (Fig. 9, HIPS 중 BDE-183 반복 수행 결과). Fig. 9의 예로부터 반복적인 숙련도시험 참여 결과 전반적인 국내 시험소들의 분석능력이 향상된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

ABS수지에 포함된 4종의 PBDE류(BDE-154, 183, 206, 209)를 측정 대상 물질로 하여 숙련도시험이 수행되었다. 총 16 개의 실험실들이 참여하였으며 z-score를 사용하여 실험실의 능력을 평가하였다. z-score계산에 사용되는 설정값은 표준과학연구원에서 인증한 값을 사용하였으며 분산값은 실험실들의 숙련도를 고려하여 참가실험실들의 표준편차를 사용하였다. 그 결과 일부 실험실을 제외한 많은 실험실들이 만족하는 수준의 결과를 보였다. 이상치를 제외한 참가실험실들의 중위수와 설정값을 비교한 결과 BDE-154는 설정값보다 높은 값을 보여 대부분의 측정 결과들이 설정값으로부터 편향된 결과를 보였으며 BDE-183, BDE-206, BDE-209는 중위수와 설정값이 불확도범위 내에서 잘 일치하였다. 본 숙련도 시험을 통해 시험서비스를 수행하는 시험소들 중에서 일부는 결과의 신뢰성 향상을 위한 노력이 필요한 것으로 나타났다. “의심” 또는 “불만족”으로 평가된 시험기관은 수행도 개선을 위하여 소급성이 있는 인증표준물질을 사용하여 기기를 교정하고 측정방법의 유효성을 검토해야 할 필요가 있으며 동위원소희석 질량분석법의 사용을 고려할 필요가 있다. 본 숙련도시험 시료에는 브롬계 난연제 이성체 BDE-154, 183, 206, 209 등이 다양한 농도로 포함되어있는 실제시료와 동일한 시료이다. 또한 숙련도시료의 설정값은 순도분석 및 각국의 표준연구소간 국제비교를 통해 소급성 및 국제적 동등성이 입증되었다. 따라서 본 숙련도시험은 지금까지 실시한 어떤 숙련도 시험보다도 설정값의 소급성, 난연제류 성분의 수, 규제농도로 오염된 실제시료에 가까운 PBDE류 들의 농도분포, 신뢰성 면 등에서 의미가 있으며 국내시험소 결과들의 신뢰성 향상 및 국제경쟁력 향상에 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 한국표준과학연구원의 “환경 식품 유해 성분 측정보증” 연구사업의 지원을 받아 수행하였다.

References

1. M. Riess, T. Ernst, R. Popp, B. Muller, H. Thoma, O. Vierle, M. Wolf and R. van Eldik, *Chemosphere*, **40**, 937-941 (2000).
2. A. Sepúlveda, M. Schlupe, F. G. Renaud, M. Streicher, R. Kuehr, C. Hagelüken and A. C. Gerecke, *Environ. Impact. Assess. Rev.*, **30**, 28-41 (2010).
3. European Union, *Official J. Eur. Union.*, **L37**, 24-38 (2003).
4. European Union, *Official J. Eur. Union*, **L37**, 19-23 (2003).
5. H. Hirai, H. Takada and Y. Ogat, *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 1683-1692 (2011).
6. F. Vilaplana, P. Karlsson, A. Ribes-Greus, P. Ivarsson and S. Karlsson, *J. Chromatogr. A*, **1196-1197**, 139-146 (2008).
7. F. Vilaplana, A. Ribes-Greus and S. Karlsson, *Talanta*, **78**, 33-39 (2009).
8. M. Schlummer, F. Brandl, A. Maurer and R. van Eldik, *J. Chromatogr. A*, **1064**, 39-51 (2005).
9. D. Kim, J. Ryu and Y. Choi, *Anal. Sci. Tech.*, **24**(6), 435-442 (2011).
10. The International Organization for Standardization, ISO Guide 35, ‘Reference materials-General and statistical principles for certification’, 3rd Ed., 2006.
11. The International Organization for Standardization, ISO/IEC 17043, ‘Conformity assessment-General requirements for proficiency testing’, 1st Ed., 2010.
12. R. Zeleny, S. Voorspoels, M. Ricci, R. Becker, C. Jung, W. Bremser, M. Sittidech, N. Panyawathanakit, W. F. Wong, S. M. Choi, K. C. Lo, W. Y. Yeung, D. H. Kim, J. Han, J. Ryu, S. Mingwu, W. Chao, M. M. Schantz, K. A. Lippa, S. Matsuyama, *Anal Bioanal Chem*, **396**, 1501-1511 (2010).
13. International Electrotechnical Commission, IEC 62321, ‘Electrotechnical products-Determination of levels of six regulated substances’, Edition 1.0, 2008.
14. The International Organization for Standardization, ISO/5725-2, ‘Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results-Part 2’, 1st Ed., 1994.