

탁상형 및 휴대형 X-선 형광 분석기를 이용한 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 시료 중 RoHS 규제 물질의 비교 분석

최수정 · 김종혁* · 이석근 · 강인성¹

한국화학연구원 화학분석센터, ¹(주)신코 중앙연구소
(2009. 11. 10. 접수, 2010. 2. 5. 승인)

Analysis of the hazardous RoHS materials in polyethylene and polypropylene samples by bench-top and portable XRF methods

Soo-Jung Choi, Chong-Hyeak Kim*, Sueg-Geun Lee and In-Sung Kang¹

Center for Chemical Analysis, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107,
Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

¹SCINCO Co., Ltd., Yuseong, Daejeon 305-348, Korea

(Received November 10, 2009; Accepted February 5, 2010)

요약: 휴대형 형광 분석기의 개발을 위한 사전 기초연구로서 탁상형 및 휴대형 X-선 형광분석기를 이용하여 플라스틱 중의 Cd, Pb, Hg, Cr(IV), polybrominated biphenyls (PBB) 및 polybrominated diphenyl ethers (PBDE)의 RoHS 규제 물질에 대하여 비교 분석하였다. 규제 물질이 0~1,200 mg/kg의 농도로 함유된 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 인증표준물질을 사용하여 측정시간에 따른 최적의 분석 조건을 확립하고, 각 규제 물질의 검량곡선을 작성하였다. 플라스틱 인증표준물질과 시료 중의 Pb, Hg, Cd, 총 Cr 및 총 Br 함량을 탁상형 X-선 형광분석기의 empirical (EM) 법 및 fundamental parameter (FP) 법으로 정량분석하고 그 결과를 휴대형 X-선 형광분석기와 비교 하였다.

Abstract: As a basic research for development of the domestic portable XRF spectrometer, we discussed the analytical results of bench-top and portable XRF methods for RoHS materials of the Cd, Pb, Hg, Cr(IV), polybrominated biphenyls(PBB) and polybrominated diphenyl ethers(PBDE). The instrumental parameters such as measurement time of bench-top and portable XRF were optimized using certified reference materials of polyethylene and polypropylene with 5 hazardous materials of 0~1,200 mg/kg. The quantitative analysis of total-Cr, total-Br, Cd, Hg and Pb in certified reference materials and plastic samples were compared by empirical method, fundamental parameter method of bench-top XRF and portable XRF.

Key words: Bench-Top XRF, Portable XRF, RoHS, Polyethylene, Polypropylene

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7721 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail : chkim@kricr.re.kr

1. 서 론

유럽연합(EU)에서 시행되는 RoHS(the Restriction of Hazardous Substances)는 해로운 물질을 사용한 전자제품이나 전기기기를 제한하는 지침으로 2003년 2월에 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)에 의해 제정 공포되고 2006년 7월 1일에 발효되었다. RoHS는 Cd(최대 농도 100 mg/kg), Pb, Hg, Cr(IV), polybrominated biphenyls(PBB) 및 polybrominated diphenyl ethers(PBDE)(최대 농도 1000 mg/kg)의 6대 물질을 전기·전자 제품에 포함하지 않도록 규제하고 있으며,^{1,7} 유럽뿐만 아니라 중국의 RoHS 규제, 미국 캘리포니아의 관련 환경 규제 등으로 각국의 관련 기업들은 이를 반드시 준수하여야 하며, 그렇지 않으면 국제적 무역 장벽이 될 수 있다.

6종의 규제 물질의 분석 방법에 대하여 “IEC 62321 RoHS Test Method”에서는 XRF, AAS, ICP-OES, ICP-MS 및 GC-MS 등의 분석 방법을 채택하고 있으며, 비파괴적으로 빠른 시간에 전체 원소에 대하여 분석이 가능한 XRF를 첫 번째 스크리닝 분석 방법으로 채택하고 있다.⁸ AAS, ICP-OES, ICP-MS 및 GC-MS 등은 XRF와 비교하여 정확하고 정밀한 분석 방법이며, PBB와 PBDE의 Br 분석은 GC-MS로만 가능하다. 그러나 이러한 분석방법들은 시료의 전처리 과정이 복잡하고, 전처리 과정에서 오는 오차와 시간이 많이 걸린다는 단점 및 분석과정의 숙련도를 요구하는 등의 많은 문제점을 안고 있다.^{2,9,10,12,13} 이에 비하여 XRF는 다른 분석 방법 보다 정확한 정량 데이터를 얻을 수는 없지만 빠른 시간에 여러 원소를 분석할 수 있으며, 전처리 과정이 없거나 간단한 전처리 후 비파괴적으로 측정이 가능하다.^{4,10,11,13,14} 또한 1차적으로 총 크롬 및 총 브롬 함량을 분석함으로써 정밀 분석의 필요 유·무를 판단 할 수 있는 스크리닝 수단으로서 XRF에 대한 관심이 증가하고 있다.¹³ 특히, 탁상형(bench-top) XRF는 여러 시료를 장착할 수 있는 챔버를 이용하여 여러 시료를 연속적으로 자동 측정이 가능한 장점이 있다. 휴대형(portable) XRF는 챔버의 제한이 없어 측정하고자 하는 시료의 크기 제한이 없다는 점과 현장에서 즉시 측정하여 결과를 확인 할 수 있는 장점으로 이에 대한 관심이 높아짐에 따라 세계적인 분석장비 업체에서 개발하여 시판하고 있는 중이다.

따라서 휴대형 XRF의 시장 규모가 점점 증가하게 될 것이고, 이에 따른 장비의 국산화가 시급하다고 판

단되어 국산 휴대형 XRF의 개발을 위한 선행 기초연구로서 환경오염과 관련된 고체 시료인 토양, 액체 시료인 오일 중의 중금속에 대하여 탁상형 및 휴대형 XRF로 비교 분석을 수행하였다.^{15,16} 본 연구에서는 RoHS 규제에 해당하는 5가지 물질에 대하여 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 폴리프로필렌(polypropylene, PP)의 인증표준물질(certified reference material, CRM)과 이들 플라스틱 시료를 대상으로 탁상형 및 휴대형 XRF로 분석하고 그 결과를 비교하였다.

2. 실험

2.1. 분석 기기

인증표준물질 및 시료 분석을 위해 사용한 탁상형 XRF는 미국 Thermo 사의 ARL QUANT'X 모델을 사용 하였으며, 휴대형 XRF는 미국 Thermo-NITON 사의 XL3t 모델로서 각 기기의 분석조건은 Table 1과 같다. 휴대형 XRF의 측정 모드는 토양, 플라스틱 및 합금 모드로 구성되어 있으며, 각 모드 마다 다른 알고리즘을 사용하고 측정 가능 원소도 다르다. 또한 3개의 필터가 장착되어 있으며, 측정 모드 및 원소에 따라서 1~3개 까지 사용하는 필터 수가 다르다.

2.2. 분석 시료

플라스틱의 분석을 위한 검량곡선 작성에는 RoHS 규제 원소인 Cr, Br, Cd, Hg 및 Pb 등 5종의 원소를 0~1,250 mg/kg의 농도 범위로 포함한 파우더 형태의 폴리에틸렌 인증표준물질(PE9-5EP 1~9, QC, Chemplex, USA)과 5종의 유해원소를 0~1,200 mg/kg의 농도 범위로 포함한 디스크 형태의 폴리에틸렌 인증표준물질(PE blank, low, high, MAT, USA)을 사용하였다. 또한 Cr, Cd, Hg 및 Pb 등 4종의 유해원소를 0~1,000 mg/kg의 농도 범위로 포함한 펠렛 형태의 폴리프로필렌 인증표준물질(113-01-P01~P05, KRISS, Korea)을 사용하여 검량곡선을 작성하였다. 시료로는 Br을 제외한 4종의 유해원소가 저농도 및 고농도로 함유된 acrylonitrile butadiene styrene(ABS 8112-a, ABS 8113-a, NMII, Japan), 폴리프로필렌(PPL, PPM, PPH, KRISS, Korea) 및 성형하여 가공하기 전에 사용되는 10종의 플라스틱 펠렛을 사용하였다.

2.3. 분석 방법

지름 30 mm의 X-선 형광 분석용 시료 컵에 플라스틱 인증표준물질 또는 시료를 가득 채우고 prolene 필

름으로 덮고 탁상형 XRF의 empirical(EM) 법 및 fundamental parameter(FP) 법으로 대기 상태에서 최소한 6회 이상 반복 측정하여 분석하였다. 먼저 최적의 분석조건을 찾기 위해서 10종의 폴리에틸렌 인증 표준물질과 5종의 폴리프로필렌 인증표준물질을 사용하여 Table 2와 같이 측정 시간을 달리하여 최적의 분석 시간을 알아보았다. 정립한 최적 분석 조건에서 검량곡선을 작성하고 EM 법 및 FP 법으로 폴리에틸렌 10종, 폴리프로필렌 5종 및 ABS 등의 플라스틱 시료들을 측정하여 Cr, Br, Cd, Hg 및 Pb 등 5종의 유해 원소를 분석하였다.

휴대형 XRF의 경우에는 플라스틱 모드에서 탁상형 XRF와 동일한 방법으로 측정 하였다. 플라스틱 모드는 main, low 등 2개의 필터를 모두 사용하여 각 필터마다 15초 간격으로 30초, 60초, 90초, 120초 및 180초로 측정하여 최적의 분석조건을 정립하였다. 최적의 분석조건에서 플라스틱 인증표준물질 및 시료를 분석하고 탁상형 XRF의 결과와 상호 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탁상형 XRF의 최적 분석조건

X-선 형광 분석법에 의한 원소의 정량분석은 EM 법 및 FP 법이 주로 사용된다. EM 법은 시료와 유사

한 매질을 갖는 표준물질들을 사용하여 검량곡선을 작성하고, 작성된 검량곡선으로부터 실제 측정하고자 하는 시료를 분석한다.¹⁴ 그러나 시료의 매질과 유사한 표준물질을 구하기가 어렵고 매우 고가이며, 정확한 검량곡선을 얻어야만 원하는 정량 데이터를 얻을 수 있다. FP 법은 순수 원소나 그에 상응하는 검증된 시료/표준물질을 사용하여 미리 작성한 검량곡선에 각종 파라미터의 변수를 적용, 이론적으로 계산하여 분석하는 방법이다. 즉, 표준물질이 없어도 간편하게 원소의 함량을 분석할 수 있으나, 정확도가 떨어지며 측정된 모든 원소의 전체 함량을 100%로 가정하고 계산하므로 시료에 대한 정보들이 있어야 보다 정확한 분석을 할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹

본 연구에 사용된 탁상형 XRF는 필터의 종류에 따라 Table 1과 같이 8가지 측정조건이 있으며, 분석하는 시료 및 원소에 따라 필터, 전압, 전류, 분위기 등이 각각 다르다. 즉, Table 2의 측정 조건으로 EM 법을 측정하였으며, FP 법은 8가지의 모든 측정 조건을 사용하여 측정 가능한 전체의 원소에 대하여 측정하고 CH₂와 같은 플라스틱의 매질에 대한 정보를 넣어 주고 그 중 비교 대상인 5종의 물질에 대하여 비교하였다. 5종의 유해원소가 다양한 농도로 포함되어있는 파우더 형태의 PE9-5EP 폴리에틸렌 인증표준물질 10종 및 4종의 유해원소가 포함되어 있는 펠렛 형태의

Table 1. Operating conditions of bench-top and portable XRF

	Bench-Top XRF	Portable XRF
Model	Thermo ARL QUANTX	Thermo NITON XL3t
Voltage	4~50 kV	50 kV max.
Current	0.02~1.98 mA	40 µA max.
Collimator	8.8 mm	
Detector	High performance Si(Li)	High performance semiconductor
Target	Rh	Au
	- Vacancy	
	- Cellulose	- main
Filter	- Cu 0.35, 0.83 mm	- low
	- Al 0.13 mm	- high
	- Pd 0.025, 0.05, 0.125 mm	
Atmosphere	Air, He, Vacuum	Air
Element	Na~U	32 elements from S to U

Table 2. Parameters of bench-top XRF for the analysis of RoHS element in plastic sample

Condition	Voltage (kV)	Filter	Atmosphere	Time (sec)	Element
Low Zc	12	Al	Air	30 ~ 500	Cr
Mid Zc	28	Pd thick	Air	30 ~ 500	Br, Hg, Pb
High Zb	50	Cu thick	Air	30 ~ 500	Cd

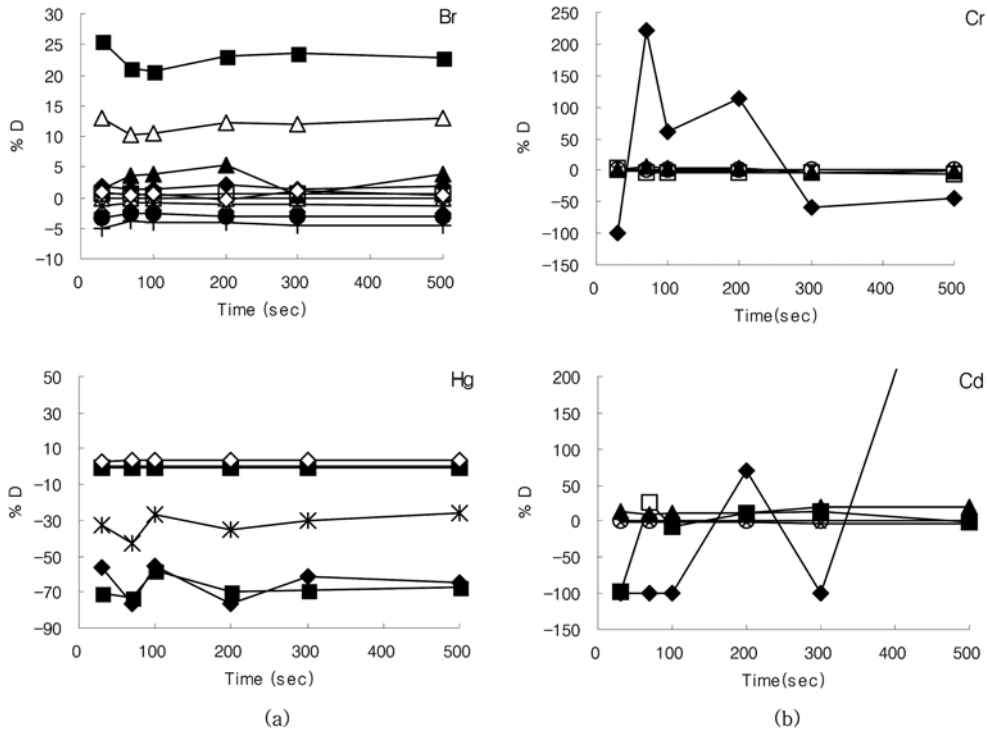


Fig. 1. Concentration difference versus measurement time for the analysis of hazardous material in (a) PE CRM and (b) PP CRM by bench-top XRF. ((a) ○: PE9-1, ■: PE9-2, *: PE9-3, △: PE9-4, ●: PE9-5, □: PE9-6, +: PE9-7, ◆: PE9-8, ▲: PE9-9, ◇: PE9-QC, (b) ◆: 113-01-P01, □: 113-01-P02, ▲: 113-01-P03, *: 113-01-P04, ○: 113-01-P05)

113-01-P01~P05 폴리프로필렌 인증표준물질 5종을 사용하여 측정 시간을 30, 70, 100, 200, 300, 500초 등으로 변화시키면서 측정한 각 원소의 측정값과 인증값의 농도차 백분율(%D)의 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

파우더 형태의 폴리에틸렌 인증표준물질의 경우에는 저농도에서 %D의 값이 약간 높지만 대체적으로 $\pm 1\%$ 의 값을 갖는 등 상당히 좋은 결과를 얻었다. 그러나 Hg의 경우 100 mg/kg까지는 %D 값이 -70% 정도 이므로 저농도 측정에는 한계를 보이고 있다. 고농도에서는 모든 측정된 시간에서 비슷한 값을 갖지만, 일부 저농도에서 30초와 70초에서 변화의 폭이 크므로 100초 이상은 측정되어야 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 최적의 분석조건에서 측정된 10종의 인증표준물질로 얻은 Cr, Br, Cd, Hg 및 Pb의 각 원소별 검량곡선의 상관관계수 R^2 은 0.9973, 0.9963, 0.9954, 0.9754 및 0.9988로 상당히 좋은 값을 나타내고 있다. 또한 디스크 형태의 3종의 폴리에틸렌 인증표준물질도 100초 동안 측정하여 검량곡선을 작성하였으며

Cr, Br, Cd, Hg, Pb의 검량곡선의 R^2 은 각각 0.9947, 0.9946, 0.9994, 0.9997, 0.9959로 좋은 상관관계를 갖고 있음을 알 수 있다.

펠렛 형태의 폴리프로필렌 인증표준물질의 경우에는 113-01-P01과 P02는 모든 원소의 농도가 1 mg/kg 과 16 mg/kg이며, 이와 같은 저농도에서는 측정 시간과 상관없이 %D 값이 높을 뿐만 아니라 %D 값의 변화율이 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 20 mg/kg 이하에서는 정확한 값을 얻기 어렵다는 것을 나타낸다. 고농도로 갈수록 %D 값이 1% 미만의 상당히 낮은 값을 나타내며, 측정된 모든 시간에서 유사한 값을 가지지만, 일부 원소에서 30초와 70초에서 높은 값을 갖는 경향을 보이므로 폴리에틸렌 인증표준물질과 마찬가지로 100초가 최적 측정 시간임을 알 수 있다. 최적 분석조건으로 측정하여 얻어진 5종의 인증표준물질로 얻은 Cr, Br, Cd, Hg 및 Pb의 각 원소별 검량곡선의 상관관계수 R^2 은 0.9955, 0.9971, 0.9759, 0.9960 등의 상당히 좋은 값을 나타내고 있다.

파우더 형태 10종과 디스크 형태 3종의 폴리에틸렌

및 펠렛 형태 5종의 폴리프로필렌 인증표준물질을 모두 사용하여 위와 같은 측정 조건과 방법으로 검량곡선을 작성하였다. 즉, 플라스틱 시료 형태에 따른 검량곡선의 적용이 어려움으로 모든 형태의 인증표준물질을 이용하여 검량곡선을 작성하였으며, Cr, Br, Cd, Hg, Pb의 R^2 은 각각 0.9771, 0.9698, 0.9415, 0.8256, 0.9756 으로 각각의 형태의 인증표준 물질로 작성된 검량곡선과 비교하여 상관계수가 낮게 나타났다. 또한 각 시료의 농도에 따라 좋은 직선성을 나타내지만, 디스크 형태의 폴리에틸렌 일부 시료에서 잘 맞지 않는 경우가 나타났다. 이는 RoHS의 규제 물질을 XRF 장비로 분석할 경우 시료 중의 분석물질과 다른 매질/성분에 의한 들뜸 복사선과 형광 복사선의 흡수 또는 다른 성분에 의한 분석물질의 2차 여기에 의한 것으로 여겨진다.⁸ 즉, 시료 내 원소의 특성 복사선의 세기는 다른 원소의 간섭선의 영향을 받을 수 있으며, 다른 원소들도 서로의 원소에 의해 간섭을 받는다. 특히, Hg의 경우 R^2 이 0.8286으로 가장 낮는데 이는 Br, Pb, Bi 및 Au 등에 의해 영향을 받는 것으로 사료된다.^{1,8}

3.2. 휴대형 XRF의 최적 분석조건

휴대형 XRF 장비에는 토양, 플라스틱 및 합금 모드가 설치되어 있으며, 필요에 따라 모드를 선택하고 측정 시간을 조절하여 사용하는 것 이외에 필터, 전압, 전류 등 다른 조건은 분석 원소에 따라 자동으로 조절 된다. 플라스틱 모드에서 측정 가능한 원소는 Cl, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, Sn, Sb, Ba, Au, Hg, Pb, Bi의 총 19종이다. 이 중 RoHS 규제 물질인 Cr, Br, Cd, Hg 및 Pb의 5종을 비교 분석하였다.

플라스틱 모드에서 최적의 분석조건을 정립하기 위해서 30, 60, 90, 120, 180초 등으로 변화시켜 가면서 측정 시간에 따른 파우더 형태의 PE9-5EP 폴리에틸렌 인증표준물질과 펠렛 형태의 113-01-P01~05 폴리프로필렌 인증표준물질의 각 원소의 농도별 %D를 각각 Fig. 2에 나타내었다. 폴리에틸렌의 경우 25 mg/kg 이하의 저농도에서는 측정이 안 되거나 측정 시간의 변화와 상관없이 %D의 변화 폭이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 전 원소에서 30초에서는 상이한 값을 나타

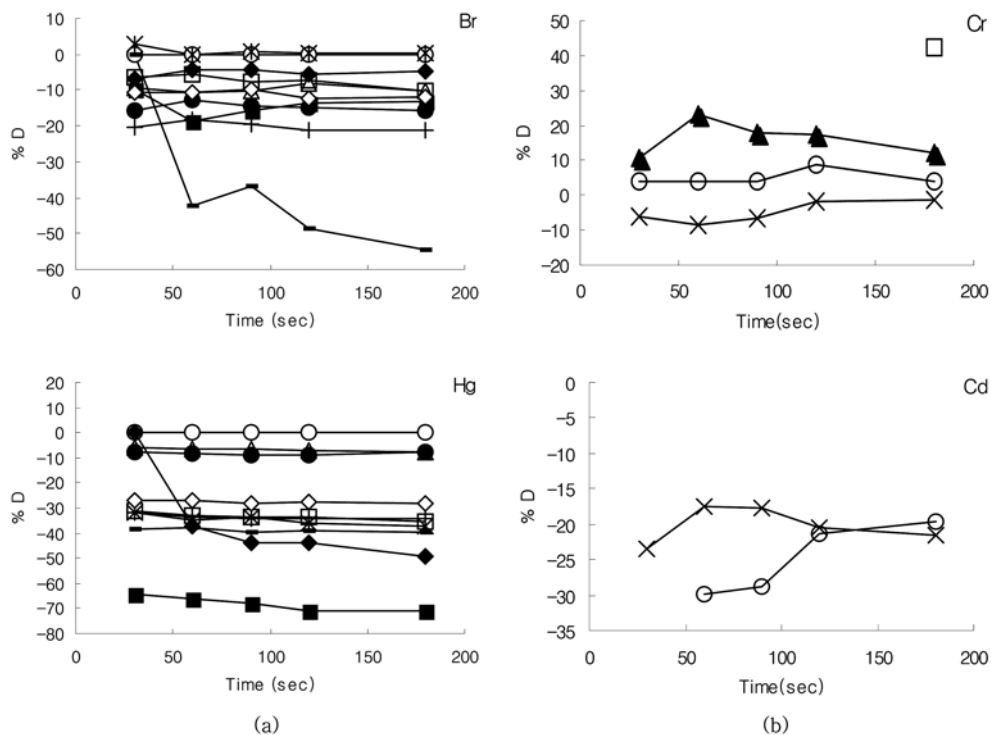


Fig. 2. Concentration difference versus measurement time for the analysis of hazardous material in (a) PE CRM and (b) PP CRM by plastic mode of field-portable XRF. ((a) ○: PE9-1, ■: PE9-2, *: PE9-3, △: PE9-4, ●: PE9-5, □: PE9-6, +: PE9-7 ◆: PE9-8, ▲: PE9-9, ◇: PE9-QC, (b) ◆: 113-01-P01, □: 113-01-P02, ▲: 113-01-P03, *: 113-01-P04, ○: 113-01-P05)

내다가 60초 이상에서 유사한 값들을 나타내므로 휴대형 XRF에서 폴리에틸렌은 60초 이상 측정하면 충분하다는 것을 알 수 있다. 폴리프로필렌의 경우도 저농도의 측정은 불가능하다는 것을 알 수 있으며, 특히 Cd는 다른 원소보다 10배 낮은 0~100 mg/kg의 농도로 함유하고 있는데, 50 mg/kg 이상의 농도에서는 60초 이상에서 측정이 가능하였다. Cr, Br, Hg 및 Pb의 4종 원소에 대하여 20~30 mg/kg의 저농도 측정이 불가능하며, 그 이상의 고농도는 최소 60초 동안 측정하여야 한다는 것을 알 수 있다.

3.3. 탁상형 및 휴대형 XRF 에 의한 인증표준물질 비교분석

탁상형 XRF의 최적의 분석조건으로 파우더 형태 10종과 디스크 형태 3종의 폴리에틸렌 및 펠렛 형태 5종의 폴리프로필렌 인증표준물질과 각각의 형태의 인증표준물질을 모두 사용하여 EM 법으로 검량곡선을 작성하고, 파우더 형태의 PE9-5EP 폴리에틸렌과 디스크 형태의 폴리에틸렌 및 펠렛 형태의 113-01-P01~P05 폴리프로필렌 인증표준물질을 6회 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다. 같은 시료를 FP 법으

Table 3. Analytical results of hazardous material in plastic CRM by bench-top and portable XRF

CRM	Certified value (mg/kg)	Bench-Top XRF										Portable XRF			
		EM method										FP method		Plastic mode	
		PE9-5EP (mg/kg) (SD)		113-01-P01~05 (mg/kg) (SD)		PE disc (mg/kg) (SD)		PE9,PP,PE disc (mg/kg) (SD)		(mg/kg) (SD)		(mg/kg) (SD)			
PE9-5EP-2	Cr	50	55	1.37	54	1.35	42	1.07	60	1.5	53	1.45	67	6.27	
	Br	50	62	1.66	-	-	31	0.82	49	1.24	31	0.89	40	4.27	
	Cd	25	24	0.72	21	0.64	15	0.44	26	0.8	8	0.21	-	-	
	Hg	100	20	2.76	33	1.47	11	1.56	17	2.31	11	3.05	33	4.74	
	Pb	1001	1031	4.43	819	4.08	949	4.6	990	5.1	834	3.46	1122	6.65	
PE9-5EP-5	Cr	1001	1032	4.87	1419	7.37	1046	5.19	1034	3.86	1011	5.06	1274	15.01	
	Br	251	244	2.19	-	-	133	1.22	265	2.01	151	1.93	218	4.73	
	Cd	76	78	1.07	71	1.04	45	0.58	78	1.33	25	0.31	59	5.19	
	Hg	250	249	4.15	272	2.43	160	2.5	133	3.07	161	4.33	229	4.47	
	Pb	1250	1271	7.71	1008	7.51	1165	8.38	1225	9.77	1112	8.28	1432	16.88	
PE9-5EP-7	Cr	250	259	0.83	296	1.11	229	0.83	283	1.03	257	1.37	350	7.22	
	Br	201	193	1.47	-	-	110	0.69	198	1.25	109	2.15	164	5.72	
	Cd	5	5	0.47	4	0.39	3	0.29	2	0.23	2	0.14	-	-	
	Hg	1001	815	7.06	679	5.33	454	3.65	1050	10.7	403	3.19	665	13.14	
	Pb	100	100	1.23	64	0.81	82	0.95	82	1.08	87	1.86	111	7.76	
113-01-P03	Cr	146	142	2.01	149	3.88	117	2.99	152	3.68	149	4.41	180	9.12	
	Br		10	1.31	-	-	6	0.67	9	1.22	12	1.38	-	-	
	Cd	15	16	0.45	15	0.75	11	0.5	16	0.78	5	0.27	-	-	
	Hg	140	219	0.61	145	1.27	130	0.36	259	0.7	117	4.02	141	5.72	
	Pb	145	234	4	156	2.86	188	3.37	199	3.51	137	10.13	140	6.71	
113-01-P05	Cr	976	760	18.82	977	29.59	730	21.33	925	22.56	941	35.98	894	435.41	
	Br		57	3.81	-	-	31	1.73	66	4.45	86	10.2	89		
	Cd	97	99	3.64	99	3.78	60	1.95	93	3.97	39	1.72	80	43.72	
	Hg	944	1225	10.07	947	7.71	728	4.27	970	17.5	886	26.82	863	423.74	
	Pb	948	1164	19.27	941	17.54	1092	19.57	934	16.64	960	68.1	888	432.11	
PE-high	Cr	1001	760	6.79	1375	13.01	1014	9.21	1008	5.42	1065	7.88	849	6.06	
	Br	1100	2175	7.03	-	-	1082	7.51	1111	7.09	1058	11.45	1031	16.21	
	Cd	300	928	9.58	780	10.29	299	2.89	283	8.34	180	1.53	279	14.95	
	Hg	1100	3240	51.08	2435	28.44	1111	14.83	1174	26.03	1130	32.26	1012	16.48	
	Pb	1200	1406	4.58	1010	3.96	1191	4.13	1179	9.28	1243	11.15	1102	24.84	

로 전 원소에 대하여 측정하고 플라스틱의 매질에 해당하는 CH_2 의 값을 임의로 넣어 줌으로써 자동으로 계산된 값 중에서 5종의 원소에 대해서만 EM 법과 비교하였다. 휴대형 XRF의 플라스틱 모드의 최적의 측정 조건으로 탁상형과 마찬가지로 같은 시료를 6회 측정하여 평균값과 표준편차를 구하고 Table 3에 나타내었다.

탁상형 XRF의 EM 법으로 폴리에틸렌 인증표준물질을 사용하여 검량곡선을 작성하고 PE9-5EP의 시료를 측정하면 인증값과 근사한 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이는 다른 인증표준물질로 작성된 검량곡선에서 각 인증표준물질을 측정할 결과도 유사한 경향을 보인다. 하지만 파우더 형태의 폴리에틸렌 인증표준물질로 작성된 EM 법의 검량곡선은 디스크 형태의 폴리에틸렌 및 파우더 형태의 폴리프로필렌 인증표준물질의 측정결과가 인증값과 다소 차이가 남을 알 수가 있다. 파우더, 디스크 및 펠렛 형태의 인증표준물질을 모두 사용하여 검량곡선을 작성한 EM 법은 약간의 차이를 보이는 경우도 있지만 전체 시료에 대하여 인증값과 유사하다는 것을 알 수 있다. 이 검량곡선의 경우 상관계수 R^2 값이 각각의 인증표준물질의 검량곡선에 비하여 낮았지만, 인증값과 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 실제 현장에서 분석하는 경우에는 다양한 종류와 형태의 플라스틱 시료와 규제 원소 외에 함유한 다른 원소에 의한 간섭이나 여러 인자의 영향이 클 것이라고 여겨지며, 이를 모두 충족하기 위해서는 많은 시료의 측정 결과를 이용하여 데이터 베이스화하여 최적의 분석 검량곡선 작성이 선행되어야 할 것이다. FP 법으로 측정된 결과는 검량곡선을 작성하여 측정된 EM 법의 결과보다 인증값과 다소 차이를 보이지만, Hg와 같이 여러 측정방법에서 상이한 값을 나타내는 경우를 제외하고는 인증값과 유사한 경향을 나타내었다. 같은 매질의 시료를 사용하여 검량곡선을 작성한 EM 법으로 같은 매질의 시료를 측정할 경우를 제외하고는 다른 매질의 다른 원소들을 함유하는 시료는 EM 법 보다는 FP 법이 더 좋은 결과를 얻었다. 또한, FP 법의 경우 시료에 대한 정보를 얼마나 많이 가지고 있는냐에 따라 데이터 결과에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

휴대형 XRF의 경우 검출한계가 탁상형 보다 높음을 알 수 있다. 25 mg/kg 이하의 시료는 측정이 불가능하며, 아주 유사한 값을 갖지는 않더라도 경향성 있게 인증값의 농도에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 60초라는 짧은 시간으로 빠르게 분석할 수 있는 장점

과 더불어 EM 법의 CRM을 사용하여 측정하는 방법 보다는 부정확하더라도 근사값을 나타낸다는 점과 다양한 시료를 측정하여도 대부분 근소한 값을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 휴대형 XRF가 플라스틱 중의 RoHS 규제 물질의 스크리닝 방법으로 간단하게 사용하기에 적합하다고 여겨진다.

3.4. 탁상형 및 휴대형 XRF에 의한 시료 비교분석

KRISS에서 구입한 폴리프로필렌 3종과 NMII사에서 구입한 ABS 2종, 그리고 성형 하기전의 펠렛 형태의 A사의 폴리프로필렌, B사의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 그 외의 여러 회사의 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 등 10종의 시료에 대하여 파우더, 디스크 및 펠렛 형태의 인증표준물질을 사용하여 검량곡선을 작성한 탁상형 XRF의 EM 법, FP 법 및 휴대형 XRF로 Cr, Br, Cd, Hg 및 Pb의 5종의 유해원소를 비교 분석한 데이터를 Table 4에 나타내었다. 그러나 5종의 유해원소가 검출되지 않은 시료는 표에 나타내지 않았다.

전혀 다른 매질인 ABS의 경우 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 인증표준물질로 작성한 검량곡선을 사용하는 탁상형의 EM 법에서 Cr과 Cd의 경우 비교적 인증값과 잘 맞는 경향을 보이지만, Br, Hg 및 Pb의 경우 저농도에서는 잘 맞지만 고농도에서는 맞지 않는다는 것을 알 수 있다. 전반적으로 휴대형 XRF의 측정값은 인증값과 유사한 경향을 나타내었다. FP 법에서 Cd는 인증값의 농도보다 낮게 나왔지만, 그 외의 원소에서는 유사한 값을 나타내는 것을 확인하였다.

저농도에서 고농도로 이루어진 폴리프로필렌의 경우 탁상형 XRF의 EM 법에서 Hg는 저농도와 중간농도에서 인증값 보다 훨씬 높은 값을 나타내지만 고농도에서는 인증값과 상당히 유사하며, 그 외의 다른 원소에 대해서는 거의 일치하는 데이터를 얻을 수 있었다. FP 법에서는 ABS와 마찬가지로 Cd의 값이 항상 낮게 나타나는 경향을 보였다. 휴대형 XRF에서는 EM 법처럼 인증값과 비슷한 값을 가지지는 않지만 근사값을 가지며, 인증값 보다 전반적으로 낮게 나타났다.

성형 전의 펠렛 형태의 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시료에서 5종의 규제 원소를 측정할 결과 두 시료 모두 탁상형 XRF의 EM 법에서는 Br이 전혀 나오지 않았지만, FP 법과 휴대용 XRF에서는 수 %로 존재하였다. 탁상형의 EM 법에서 작성한 검량곡선의 범위는 1,200 mg/kg까지이며, 이 범위 보다

Table 4. Analytical results of hazardous material in plastic sample by bench-top and portable XRF

Sample	Certified Value (mg/kg)	Bench-Top XRF				Portable XRF		
		EM method (PE9, PE disc, PP) (mg/kg) (SD)		FP method (mg/kg) (SD)		Plastic mode (mg/kg) (SD)		
ABS 8112-a	Cr	94	83	1.26	95	1.95	96	5.23
	Br	-	294	0.86	233	7.89	311	3.99
	Cd	9	7	0.66	4	0.34	-	-
	Hg	94	195	4.18	87	1.98	107	2.47
	Pb	95	95	1.15	92	2.8	102	2.89
ABS 8113-a	Cr	944	910	46.68	848	49.78	776	11.36
	Br	-	135	3.72	79	7.71	82	5.72
	Cd	94	107	2.97	43	1.08	90	6.5
	Hg	942	1297	9.41	883	23.8	916	15.7
	Pb	945	680	3.01	903	37.59	926	10.7
PPL	Cr	146	149	2.99	141	2.01	209	41.72
	Br	-	9	1.6	11	0.74	14	3.58
	Cd	15	15	0.75	5	0.27	-	-
	Hg	140	255	6.51	115	2.47	146	8.42
	Pb	144	194	4.16	128	2.2	142	11.37
PPM	Cr	482	455	5.16	478	7.68	523	8.23
	Br	-	33	2.48	39	1.93	43	2.74
	Cd	50	44	0.52	18	0.65	46	5.88
	Hg	483	703	8.87	440	16.73	476	11.05
	Pb	476	554	6.93	459	14.4	467	9.99
PPH	Cr	976	920	10.02	899	3.39	900	15.22
	Br	-	70	5.38	78	1.87	99	3.18
	Cd	98	89	1.08	36	0.39	74	9.91
	Hg	944	939	9.66	828	9.34	831	11.55
	Pb	959	941	16.17	884	12.72	891	21.15
PP(SS)	Cr	-	0	0.21	0	0	-	-
	Br	-	-	-	42949	1734.33	203981	7093.06
	Cd	-	-	-	11	0	-	-
	Hg	-	0	0	0	0	-	-
	Pb	-	51	7.14	0	-	-	-
PET	Cr	-	0	0	13	3.35	-	-
	Br	-	-	-	14719	802.59	54433	882.45
	Cd	-	-	-	-	-	-	-
	Hg	-	0	0	0	0	-	-
	Pb	-	16	2.45	11	3.06	-	-

훨씬 많은 양이 함유되어져 있다. FP 법과 휴대용 XRF의 데이터는 정확히 일치하지는 않았지만 RoHS의 규제 농도인 1,000 mg/kg 보다 높은 Br 농도값을 나타내므로 GC-MS를 이용하여 PBB나 PBDE를 분석하여 규제 농도 이하로 존재하는지 정밀 분석이 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서 정립한 XRF의 최적 분석조건에서 측정된 플라스틱 중의 Cr, Br, Cd, Hg, Pb 등 5종의 규제 원소의 함량은 같은 형태의 같은 매질로 이루어진 시료에 대해서는 탁상형 XRF의 EM 방법이 정확한

결과값을 나타내었다. 그러나 조금이라도 매질이 다르거나 함유된 원소가 다르면 이에 대한 영향으로 전혀 다른 값이 나타나며, 이런 시료의 경우 탁상형 XRF의 FP 법과 휴대용 XRF가 탁상형 XRF의 EM법 보다 인 중값과 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 휴대용 XRF의 국산화를 성공적으로 수행하기 위해서는 다양한 형태 및 종류의 플라스틱 시료에 대하여 정확한 값을 얻을 수 있도록 플라스틱 모드의 개발이 요구되어지며, 이를 위해 알고리즘의 이해 및 플라스틱 시료에 대한 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 환경부에서 시행하는 차세대 핵심기술 개발사업(2009-10002-0063-0)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Directive 2002/95/EG: Restriction of the Use of Certain hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS).
2. C. Mans, S. Hanning, C. Simons, A. Wagner, A. Janßen, and M. Kreyenschmidt, *Spectrochimica Acta Part B*, **62**, 116-122 (2007).
3. M. Pöhlein, A. S. Llopis, M. Wolf, and R. van Eldik, *J. Chromatogr. A*, **1066**, 111-117(2005).
4. E. E. Ferg and N. Rust, *Polym. Test.*, **26**, 1001-014 (2007).
5. A. H. Hu, C. W. Hsu, T. C. Kuo and W. C. Wu, *Expert Systems with Applications*, **36**, 7142-147(2009).
6. E. Dimitrakakis, A. Janz, B. Bilitewski and E. Gidakos, *Waste Manage.* **29**, 2700-706(2009).
7. E. Dimitrakakis, A. Janz, B. Bilitewski and E. Gidakos, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 913-19(2009).
8. IEC 62321 RoHS Test Method.
9. F. L. Melquiades and C. R. Appoloni, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **262**, 533-541(2004).
10. M. Bounakhla, K. Embarch, F. Zahry, E. Bilal and P. Kump, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **275**, 467-478(2008).
11. C. Vanhoof, V. Corthouts and K. Tirez, *J. Environ. Monit.*, **6**, 344-350(2004).
12. M. Pouzar, T. Cernohorsky, A. and Krejcova, *Talanta*, **54**, 829-835(2001).
13. M. O. Stallard, S. E. Apitz and C. A. Dooley, *Mar. Pollut. Bull.*, **31**, 297-305(1995).
14. S. J. Goldstein, A. K. Slemmons and H. E. Canavan, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2318-2321(1996).
15. S. J. Choi, C. H. Kim and S. G. Lee, *Anal. Sci & Tech.*, **22**(4), 293-301(2009).
16. S. J. Choi, C. H. Kim, S. G. Lee and D. P. Kim, *Anal. Sci & Tech.*, **22**(5), 422-431(2009).
17. D. J. Kalnickya and R. Singhvi and *J. Hazard. Mater.*, **83**, 93-122(2001).
18. J. Enzweiler and M. A. Vendemiatto, *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28**, 103-112(2004).
19. V. Ya. Borkhodoev, *X-ray Spectrom.*, **31**, 209-218(2002).