

폴리프로필렌 수지 중 카드뮴과 납 측정 숙련도시험

조경행* · 임명철 · 민형식 · 한명섭 · 송현주 · 박창준

한국표준과학연구원 삶의질표준부

(2007. 4. 30. 접수, 2007. 6. 8. 승인)

Proficiency testing of cadmium and lead in polypropylene resin

K. H. Cho*, M. C. Lim, H. S. Min, M. S. Han, H. J. Song and C. J. Park

Division of Metrology for Quality Life, Korea Research Institute of Standards and Science,

1 Doryong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-340, Korea

(Received April 30, 2007; Accepted June 8, 2007)

요 약: 최근의 전기전자제품 중 유해물질규제지침(RoHS)이나 폐전기전자제품 처리 지침(WEEE) 등의 각종 환경규제는 국제교역에 있어 실질적인 무역장벽으로 작용하고 있다. 한국표준과학연구원(KRISS)에서는 이와 같은 환경규제와 관련하여 국내시험연구기관 및 관련산업체시험실의 측정 신뢰성 확보를 위한 숙련도 시험을 실시하였다. 참여기관은 국내 전기전자 제품 및 자동차 관련 시험실 31개소이다. 숙련도시험용 시료는 pellet type 폴리프로필렌 소재 2 종이며, 측정대상원소는 유럽공동체의 RoHS 지침에서 규정하고 있는 6개 성분 중 카드뮴 (Cd)과 납 (Pb)이다. 시료는 2006년 9월 1일 각 참여시험실에 우편 송부하였으며 10월 10일까지 측정 결과를 접수하였다. 각 시험실의 측정 결과는 KRISS 기준값과의 비교, Robustic Z-score, Youden plot 등에 의해 비교 평가하고 전처리 방법에 따른 측정 결과도 비교 검토하였다. 전반적으로 기준값과의 10% 범위 내에서 일치되는 결과를 보고하였으나 일부 시험실은 심각한 bias를 보이고 있어 측정결과의 신뢰성 향상을 위한 품질보증 시스템을 갖추어야 할 필요가 있다

Abstract: The various environmental regulation directives such as RoHS (restriction of hazardous substances in electrical and electronic products) and WEEE (waste from electrical and electronic equipments) are practically used as the technical barrier in international trade (TBT) of vehicles and electrical and electronic products recently. Regarding such an environmental regulation, Korea Research Institute of Standards Science (KRISS) organized a proficiency testing scheme to establish the reliability of measurement results produced by the relevant research institutes and test laboratories in Korea. Participants were 31 laboratories related to production of the electrical and electronic equipments and mobile vehicles. Two polypropylene samples of pellet type were employed as the proficiency testing materials (PTMs). Cadmium and lead were the analytes chosen among six components regulated in European Union (EU) RoHS directive. The PTMs were sent to the participants by post on September 1st 2006, and deadline for results submission were October 10th 2006. The results of each laboratory were evaluated in comparison with KRISS reference values using Robustic Z-score and Youden plot methods. The results of the various sample digestion methods were also compared. Most of participants

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5363 Fax : +82-(0)42-868-5802

E-mail: chokh@kriss.re.kr

reported good agreement within 10 % range of reference values. However, results from several laboratories showed significant biases from reference values. These laboratories should establish the quality assurance system for improvement of the measurement reliability.

Key words : Proficiency testing, RoHS (restriction of hazardous substances), Polypropylene, Cadmium, Lead, Certified reference material, Robustic Z-score, Youden plot

1. 서 론

유럽연합 (EU)의 RoHS¹ 및 WEEE² 등을 비롯한 각국의 각종 환경규제는 국내 수출 주력 상품인 자동차 및 전기전자제품에 대한 기술무역장벽으로 작용하고 있다. 이들 제품의 주 소재는 금속과 플라스틱이며, 플라스틱의 경우 시료의 난분해성으로 인해 측정이 까다롭고 그 측정 결과의 신뢰성이 미흡한 실정이다.

화학측정에서의 숙련도시험은 실험실에서 생산되는 측정 결과에 대한 정기적, 객관적, 독립적인 평가를 통해 일상분석 데이터의 질(정확성)을 향상시키고자 하는데 주 목적이 있다.³ 이번 숙련도시험(시험번호 PT06-PP)은 플라스틱 중 RoHS에서 규정하고 있는 특정 유해금속에 대한 숙련도시험 (PT)을 통해 국내 실험실에서 생산하는 측정결과의 신뢰성을 확보하게 함으로써 국제교역에서 각종 환경규제로 인한 기술무역장벽을 극복하는데 도움을 주고자 수행되었다.

시료는 폴리프로필렌(PP) 수지 2종을 이용하였으며, 측정대상원소는 카드뮴(Cd)과 납(Pb) 이다. 참가기관은 사전조사를 통해 참가를 희망한 모든 기관을 대상으로 하였다. 참가 신청기관은 시험연구기관 17개소를 비롯하여, 전기전자제품 생산업체 실험실 10개소, 자동차 관련 실험실 2개소, 기타 실험실 3개소 등 32개 실험실이다. 이들 실험실 중 1개 실험실은 시료 접수 후 측정결과를 송부하지 않아 최종 참가기관은 31개소 이다. 참가기관에는 국내 주요 공인시험소인정 (KOLAS) 기관이 다수 포함되어 있다.

시료는 2006년 9월 1일에 우편 송부하였으며, 각 실험실 결과는 2006년 10월 10일까지 접수하였다. 각 실험실의 측정결과는 robust statistics에 의한 실험실별 Z-scores 계산⁴과 Youden 도표⁵ 작성, 본 연구원 기준값과의 비교를 통해 각 실험실의 분석능력을 비교 평가하였다.

2. 숙련도시험용 시료

2.1. 시료의 개요

숙련도시험용 시료(PTM)는 RoHS와 관련하여 한국 표준과학연구원(KRISS)에서 유해금속 측정용으로 개발 중에 있는 5종의 PP 인증표준물질(CRM) 소재 중 균질도 조사 및 기준값이 정해진 2종을 사용하였다. 시료 중 측정 대상성분의 농도 수준은 Cd 15 mg/kg 과 100 mg/kg, Pb 150 mg/kg과 1000 mg/kg으로서 저농도 시료는 PPL, 고농도 시료는 PPH로 각각 표기하였다. 각 기관에 송부된 시료량은 20 g/종이다.

2.2. 시약

소재 중 유해 금속의 첨가를 위해 사용한 시약은 삼산화비소(As₂O₃, Alfa #43488), 황화카드뮴(CdS, Aldrich #208183), 바륨크로뮴산염(BaCrO₄, Alfa #14669), 납크로뮴산염(PbCrO₄, Alfa #14125), 황산수은(HgSO₄, Alfa #36288), 황화납(PbS, Alfa #88284), 황화아연(ZnS, Alfa #40091) 등 이다. 이들 시약은 플라스틱 성형 가공 시 착색제로 많이 사용되어왔던 안료들로서 순도 98 % 이상의 분말형태이다. 매질로서 (주) 효성의 PP분말을 사용하였다. 분산제로서 칼슘 스테아린산(>99 %, 송원산업, 한국)과 LDPE (low density polyethylene) 계열 wax L-C 102N™ (Lion Chemtech Co. LTD, 한국)을 사용하였다.

2.3. 시료의 제조 및 가공

CRM 소재에는 현행 RoHS 대상 유해금속 카드뮴(Cd), 크로뮴(Cr), 수은(Hg), 납(Pb) 이외에 앞으로 규제가 예상되는 비소(As), 바륨(Ba), 아연(Zn) 등도 포함되도록 제조하였다. 5종 PP CRM의 제조 목표 농도는 Table 1과 같다.

CRM 소재의 제조 및 가공 방법은 다음과 같다.

유해 금속의 첨가에 사용될 안료들을 제조 목표 농도 비율에 따라 취해 혼합하고 분산제로서 칼슘 스테아린산과 LDPE 계열 wax L-C 102N™을 각각 약

Table 1. Target concentration of PP CRM preparation

Element	Concentration, mg/kg (CRM No. 113-01-xx)				
	-P01	-P02	-P03	-P04	-P05
As, Cr, Hg, Pb, Zn	-	20	150	500	1000
Cd	-	2	15	50	100
S	-	1.5	15	40	85
Ba	-	40	400	100	2300

1.6% 및 19%(질량분율) 비율로 첨가한 다음 3-roll 분쇄기(봉신기계, 한국)를 이용하여 10 μm이하로 분쇄하였다. 이들 안료 혼합물을 일정량의 PP 분말에 첨가하고 50 L 용량의 con-mixer (MPC-50, 일본합리화기계)에서 1시간 이상 충분히 균질화시켰다. 이 혼합물을 압출기(TEK TWIN EXTRUDER, S. M. Eng., 한국)를 통해 설정온도 230 °C에서 압출하여 고농도 PP master batch (MB)를 제조하였다. 와이어 형태(직경 약 1.5 mm)로 가공된 압출품은 2~3 mm 크기의 pellet으로 절단한 후 혼합하였으며, MB의 균질성을 확보하기 위해 이상과 같은 혼합 및 압출 과정을 3회 반복하였다. CRM 소재는 이들 고농도 MB를 최종 제조 목표농도에 맞게 순수 PP 분말과 다시 일정 비율로 희석 혼합한 후 MB 제조에서와 같은 압출, 절단, 혼합 과정을 3회 반복하여 제조하였다. 최종 제조된 pellet 입자의 크기는 (직경 1.5×길이 2~3) mm로서 개당 입자 질량은 10 mg 내외이다. 이상의 PP CRM 소재는 MB 제조 전문 업체인 (주) NPK의 시설과 협

조를 얻어 제조하였다.

제조된 시료는 다시 20 L 폴리에틸렌 bag에 넣은 다음 2시간 이상 혼합하여 균질화한 후 rotary sample divider (FRITSCH, laboratte 27)를 사용하여 125 mL wide mouth 갈색 유리병(Fisher #02-911-440)에 50 g 씩 병입하였다. 각 농도 수준별 CRM소재 제조 수량은 300~450 병이다. PTM 시료는 이들 시료 병에서 15병을 선정하여 전량을 PP bag에 옮겨 넣고 혼합한 다음 125 mL 유리병에 20 g 씩 소분·병입하여 제조하였다.

2.4. 시료의 균질도 조사 및 기준값

각 종별로 300~450 병씩 소분 제조된 CRM 소재 병에서 병입 순서에 따라 일정한 간격으로 총 10병씩을 선정하여 균질도 조사 및 기준값 측정용 시료로 사용하였다. 각 시료병에서 0.1 g의 시료 1개씩을 취하여 Fig. 1에서와 같은 방법으로 마이크로파 산분해를 실시한 다음 유도결합플라스마발출분광법(ICP/OES) 및 동위원소희석질량분석법(IDMS)를 이용하여 원소별 분석을 실시하였다. 10개 시료 측정의 상대표준편차 백분율(rsd %)은 최대 1.9% 이다. 기준값은 10개 시료 분석 결과의 평균값으로 하였으며, 확장불확도는 ISO 및 KRISS의 측정불확도 표현지침^{6,7}에 따라 95% 신뢰수준에서 산출하였다. PP 시료는 난분해성의 안정한 화합물이므로 시료 안정성에 의한 불확도는 고려하지 않았다. 시료 별 최종 기준값 및 불확도 산출 결과는 Table 2에 요약하였다. 참고로 Cd 측정농

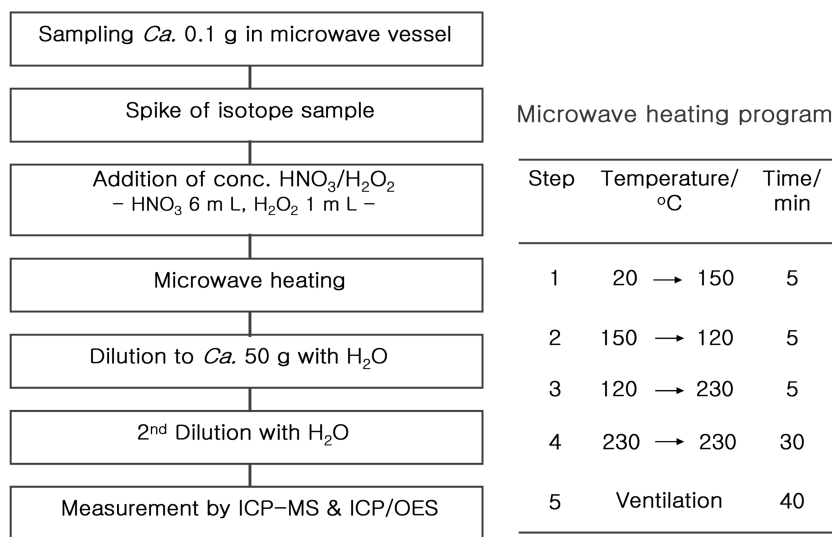


Fig. 1. Sample pretreatment procedure of PP resins for ID-ICPMS and ICP/OES.

Table 2. Homogeneity test results and reference values of PP PT samples

Sample	Element	Mean/ mg·kg ⁻¹	rsd %	k*	U**/ mg·kg ⁻¹	Prep. value /mg·kg ⁻¹	Recovery %
PPL	Cd	14.9	0.7	2.2	0.2	15	99
	Pb	144.3	0.8	2.2	2.7	155	93
PPH	Cd	98.2	1.8	2.3	4.0	100	98
	Pb	959	1.9	2.3	41	1032	93

*k; Coverage factor at 95% confidence level

**U; Expanded uncertainty

도는 Table 2의 회수율(recovery)에서 보이는 바와 같이 제조 목표농도와 잘 일치하고 있으나(98% 이상) Pb는 두 시료 모두 93%에 머무르고 있어 MB 제조를 위한 안료 혼합물 첨가 과정에서 일부 손실이 있었던 것으로 판단된다.

3. 숙련도시험 실시 결과 및 토의

이번 숙련도시험의 프로토콜 상에는 동일 항목에 대하여 3개 이상의 시험시료에 대한 측정결과와 함께 세부적인 시료 전처리 및 측정 방법, 불확도 산출결과 및 요인별 불확도 내역을 작성하도록 하였다. 그러나 대부분의 실험실에서 불확도를 산출하지 않았거나 불확도 산출 과정이 적절하지 않은 실험실이 많았다. 따라서 비교 평가의 통일을 기하기 위해 이번 숙련도시험 결과의 통계처리에서는 각 실험실에서 보고된 불확도 결과는 이용하지 않고, 각 실험실의 3~5회 측정된 결과의 표준편차만을 계산하여 이용하였다. 또한 기준값과 20% 이상 상대편차를 보이는 실험실의 결과는 최종 평균값 산출에서 제외하였다.

3.1. 기준값과의 비교

각 참가기관별 숙련도시험 결과를 요약하면 Table 3 및 Table 4와 같다. 이들 Table에는 각 기관의 평균값과 함께 기준값과의 상대편차를 백분율로서 나타내었다. 그리고 Fig. 2는 Table 3 및 Table 4의 결과를 도시한 그림으로서 각 실험실 별 결과의 오차 막대(error bar)는 표준편차를 나타낸다. 실선은 기준값이고 dash 선은 숙련도시험결과의 평균값, 그리고 상하 점선은 기준값의 확장불확도 범위이다.

이번 숙련도시험 결과에서 기준값과 20% 이상의 편차를 보이는 기관의 결과를 제외할 때 성분별 전체 평균은 Cd의 경우 기준값과 2% 이내, Pb는 1.5% 이내에서 일치하고 있음을 알 수 있다. Cd의 경우 농도가 낮은 PPL 시료에서는 약 1/2에 상당하는 14개 실험실이

본연구원의 기준값과 10% 이상의 편차를 보이고 있으며, 이들 실험실 중 4개 실험실의 결과는 20% 이상의 편차를 보이고 있다. PPH 시료에서는 10개 실험실이 10% 이상의 편차를 보이고 있다. Cd보다 농도가 높은 Pb의 경우 PPL 시료와 PPH 시료 구분 없이 8개 실험실이 10% 이상의 편차를 보이고 있으며, 2개 실험실은 20% 이상의 편차를 보이고 있다. 전반적으로 처음으로 실시된 숙련도시험인 점을 감안한다면 우수한 결과라 판단된다. 측정원소의 농도가 높다고는 하지만 대상 시료가 난분해성 고분자수지라는 점도 고려되어야 할 것이다. 다만 기준값 또는 전체 실험실 평균값과 10% 이상의 편차를 보이는 실험실은 측정결과의 신뢰성 향상을 위한 개선 노력이 필요하다.

3.2. Robustic Z-score 도표 및 Youden plot에 의한 검토

각 원소별 Robustic Z-score 도표 및 Youden plot 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 각 도표의 x축 하단의 숫자는 해당 참가기관의 번호이다.

Z-score는 기준값보다는 전체 실험실 측정 결과의 median과의 상대적인 차이 및 분산 정도에 의해 결정되는 상대적인 값이다. 따라서 다른 실험실 측정 결과와의 상대적인 비교값이며, 두 개 시료 간의 재현성 정도를 나타내는 값이다. Robustic Z-score 도표에서 보면 실험실간 편차보다는 실험실 내 편차가 더 큰 것으로 나타났으며, Cd보다는 농도가 높은 Pb의 결과가 좋지 않다. Z-score가 2.0 이상인 실험실에서는 계통적 요인에 의한 bias 보다는 실험실 내의 우연적 오차 요인을 줄여 측정 재현성을 향상시키기 위한 노력, 즉 측정자의 숙련도를 높이고 오염이나 측정원소 손실을 줄이기 위한 실험실 환경 개선이나 측정방법의 재검토가 필요하다.

Youden plot에서 보면 대부분의 측정결과가 45° 선상에 위치하고 있어 우연적인 요인보다는 계통적 요

Table 3. Proficiency testing result of cadmium in PP samples (PT06-PP)

Lab. code	PPL-Cd			PPH-Cd		
	Results obtained /mg·kg ⁻¹		Deviation from reference value/%	Results obtained /mg·kg ⁻¹		Deviation from reference value/%
	Average	SD		Average	SD	
1	15.9	0.2	6.7	100.0	0.2	1.8
2	17.2	0.2	15	107.7	0.5	9.7
3	16.9	0.2	14	105.5	0.3	7.5
4	18.0	0.1	21	103.2	0.3	5.1
5	14.7	0.6	-1.6	94.0	1.0	-4.3
6	16.3	0.3	9.6	107.4	0.6	9.3
7	16.1	0.0	8.1	109.6	0.0	12
8	14.0	0.5	-6.2	91.2	4.0	-7.1
9	14.0	0.1	-6.1	93.2	0.5	-5.1
10	11.9	0.1	-20	92.9	0.5	-5.4
11	14.8	0.4	-0.7	98.4	0.9	0.2
12	13.6	0.0	-8.7	87.4	0.9	-11
13	16.9	0.4	13	113.8	3.3	16
14	8.91	0.12	-40	99.8	3.4	1.6
15	13.1	0.1	-12	85.6	0.5	-13
17	15.7	0.6	5.2	104.8	3.2	6.7
18	12.1	0.1	-19	93.3	1.0	-5.0
19	12.8	0.4	-14	91.2	2.0	-7.2
20	14.4	1.1	-3.3	90.4	7.6	-8.0
21	12.7	0.4	-15	85.7	1.0	-13
21	15.7	0.2	5.5	113.8	3.2	16
23	12.4	0.2	-17	83.7	4.9	-15
24	15.2	0.1	2.2	101.1	1.9	2.9
25	14.6	0.3	-2.2	101.4	0.6	3.2
26	15.1	0.1	1.4	99.9	2.2	1.7
27	17.2	0.2	16	107.7	5.3	9.7
28	14.1	0.2	-5.3	93.5	2.2	-4.7
29	15.0	0.6	0.4	103.0	1.6	4.8
30	16.0	0.2	7.0	112.4	7.3	14
31	17.4	0.1	17	113.8	0.4	16
32	18.3	0.1	23	117.4	1.5	20
Total Mean	15.0	1.6	0.4	100.1	9.0	1.9
Ref. val.	14.9 ± 0.2			98.2 ± 4.0		

인이 개선된다면 더 정확한 측정결과를 얻을 수 있을 것이다. 특히 26번 실험실 Pb의 경우 정확하지 않은 표준용액을 사용하였거나 표준용액의 희석 조제과정에서 심각한 오류가 없지 않았는지 검토할 필요가 있으며, 22번 실험실의 경우 측정자의 표준화 과정 및 숙련도 향상을 위한 교육 및 측정과정의 전반적인 검토가 필요하다.

3.3. 시료 분해방법에 따른 비교

이번 숙련도시험을 위해 각 실험실에서 이용한 측

정방법을 보면 한국산업규격(KS M 3210, 1063, 3211)을 비롯하여 EPA 3051, 3052(B), 6010B, EN 1122, ISO 6101-2, IEC 62321, ASTM D 4004 등 매우 다양하다. 각 실험실에 갖추어진 분해 및 측정 장비가 동일하지 않기 때문에 서로 다른 방법을 사용할 수밖에 없겠지만 동일한 시료 및 측정 원소에 대해 현장 실험실에서 이와 같이 다양한 방법을 사용하고 있다는 것은 분해 및 측정방법에 대한 표준화가 필요하다는 것을 시사한다고 할 수 있다.

이번 숙련도시험에서의 시료 분해방법은 건조회화

Table 4. Proficiency test result of lead in PP samples (PT06-PP)

Lab. code	PPL-Pb			PPH-Pb		
	Results obtained/mg·kg ⁻¹		Deviation from reference value/%	Results obtained/mg·kg ⁻¹		Deviation from reference value/%
	Average	SD		Average	SD	
1	150.2	0.1	4.1	946.2	0.9	-1.3
2	158.4	3.2	9.8	948.9	6.9	-1.1
3	153.3	3.1	6.2	974.7	9.2	1.6
4	155.2	0.7	7.6	971.7	3.0	1.3
5	141.3	6.7	-2.1	920.0	8.2	-4.1
6	150.6	2.0	4.3	981.6	4.6	2.3
7	153.3	0.0	6.2	984.1	0.0	2.6
8	143.4	2.9	-0.6	936	12	-2.4
9	139.7	1.4	-3.2	926.5	3.4	-3.4
10	137.9	0.7	-4.5	847.1	7.6	-12
11	146.0	4.0	1.2	942.0	7.2	-1.8
12	143.7	0.5	-0.4	933.6	8.0	-2.7
13	141.4	3.1	-2.0	949	19	-1.0
14	159.6	1.5	11	1021	22	6.5
15	155.7	0.5	7.9	1053	6	9.7
17	133.6	2.3	-7.4	927	17	-3.3
18	129.5	0.5	-10	949.2	5.2	-1.0
19	131.8	3.1	-8.7	919	17	-4.2
20	144.9	3.4	0.4	947	26	-1.3
21	127.4	3.4	-12	853.6	9.1	-11
22	274.3	2.2	90	1250	14	30
23	125.0	9.9	-13	851	26	-11
24	149.7	3.2	3.7	1007	6	5.0
25	118.9	1.5	-18	936	17	-2.5
26	75.1	3.3	-48	491	24	-49
27	158.3	1.6	9.7	1068	18	11
28	144.0	2.0	-0.2	948.3	7.5	-1.1
29	140.4	1.0	-2.7	939.2	0.9	-2.1
30	147	13	1.8	1070	120	12
31	160.5	0.5	11	1066	4	11
32	145.8	1.4	1.1	974	12	1.5
Total Mean	144.2	11.0	1.7	958.8	59.8	1.7
Ref. val.		144.3±2.7			959±41	

방법(dry ash method), 마이크로파 산 분해법, 상압분해법(open method) 등이다. 숙련도시험결과를 이들 분해방법에 따라 구분하여 정리하면 Table 5와 같다. 비교 데이터의 수가 적고, 같은 분해방법에서도 사용한 산의 종류가 매우 다양하기 때문에 통계적인 단순 비교는 유의하지 않을 수도 있다. 그러나 건조회화에 의한 전처리인 경우 Cd와 Pb 모두 다른 방법에 비해 낮

은 결과를 보이고 있으며, 상압분해법인 경우에도 Pb의 결과가 상대적으로 작은 값을 보이고 있다. 따라서 건조회화나 상압분해법인 경우 전처리 과정에서의 측정원소 손실가능성이 있음을 유의해야 할 것이다.

3.4. 전처리용 산에 따른 결과 비교

시료분해에 사용된 산의 종류에 따른 비교도 데이

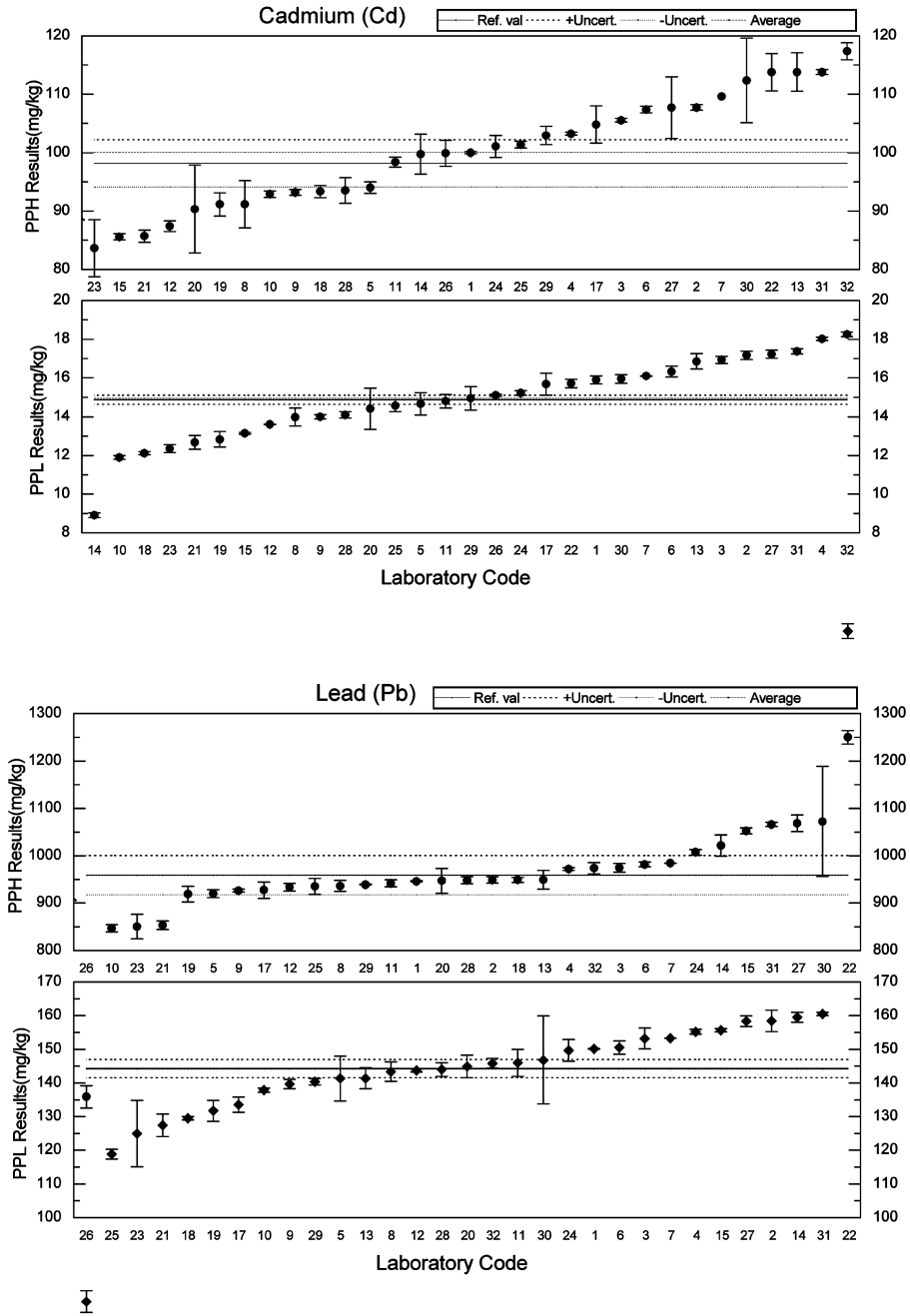


Fig. 2. Proficiency testing result of PP samples (PT06-PP).

터 수가 부족하고 분해방법도 다르기 때문에 단순비교는 통계적인 의미는 떨어진다고 할 수 있다. 분해용 산 종류에 따라 이번 숙련도시험 결과를 구분하여 정리하면 Table 6과 같다. Table 6에서 보이는 바와 같이 시료 분해를 위해 매우 다양한 산 및 혼합산을 사용

하고 있다. 가장 많이 이용된 산은 질산과 과산화수소 혼합산이며, 황산을 사용한 경우 황산과 함께 여러 가지 산을 다양하게 혼합하여 사용하고 있다. 황산을 사용한 경우 더 세분화기가 곤란하여 Table 6에서는 하나의 방법으로 취급하여 결과를 집계하였다. 그림에서

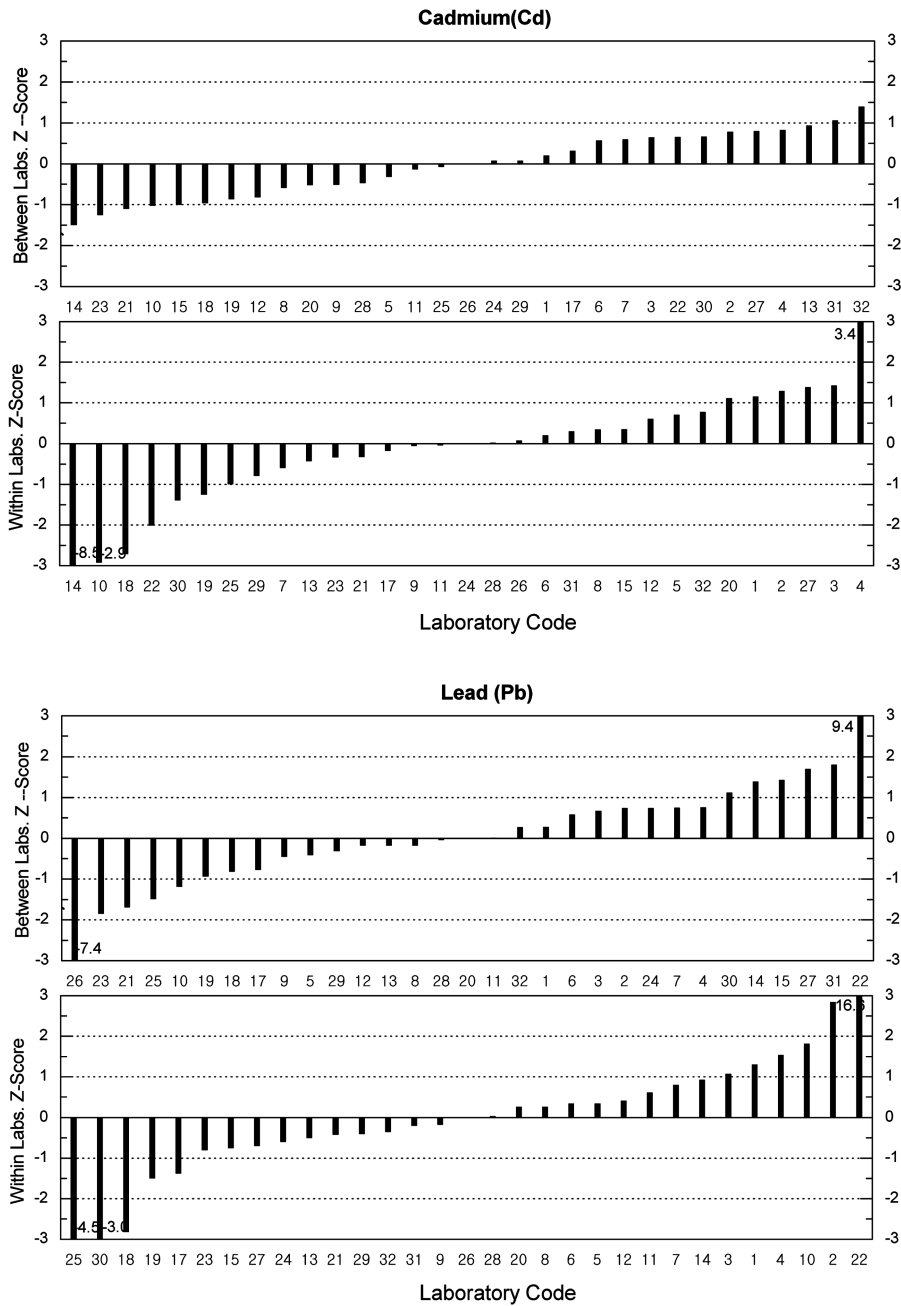


Fig. 3. Robustic Z-score plot for PT results of PP samples (PT06-PP).

보이는 바와 같이 질산과 과산화수소 및 불산의 혼합물을 사용하는 경우 Cd과 Pb 모두에서 비교적 기준값과 유사하거나 다소 높은 측정 결과를 보이고 있다. 질산만을 사용하는 경우에도 유사한 경우를 보이고 있는데 비해 염산과의 혼합산인 경우에는 낮은 결과

를 보이고 있음은 더 검토되어야 할 사항이다. 염산 단일 산에 의한 분해의 경우 시료의 완전 분해가 이루어지지 않아 낮게 측정된 것으로 보인다. 황산과 혼합산에 의한 분해인 경우 Pb에서 보다는 Cd 측정결과에서 낮은 결과를 보이고 있어 이 농도 수준에서는

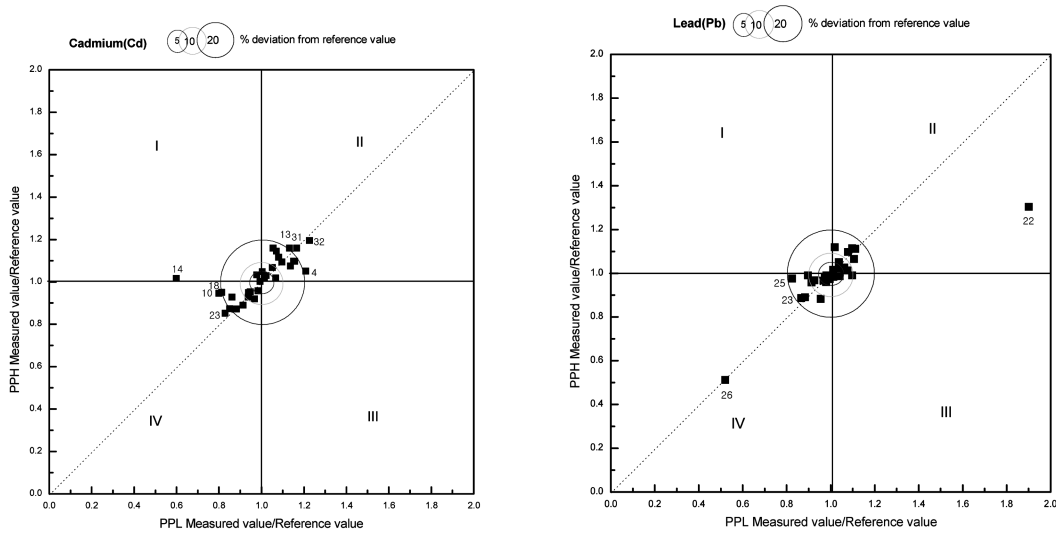


Fig. 4. Youden plot for PT results of PP samples (PT06-PP).

Table 5. Dependence of PT results on sample digestion methods

Element	Sample	Mean value/mg·kg ⁻¹				Digestion methods
		A	M	O	Total mean	
Cd	PPL	14.6	15.2	14.7	15.0	A: Ash M: Microwave O: Open
	PPH	95.6	103	104	100	
	No. of data	9	18	4	31	
Pb	PPL	146	143	145	144	
	PPH	947	968	947	959	
	No. of data	11	18	2	31	

Table 6. Dependence of PT results on acids used for sample digestion

Element	Sample	Mean value/mg·kg ⁻¹							Total mean
		1	2	3	4	5	6	7	
Cd	PPL	15.3	11.9	12.3	15.8	15.3	14.1	14.3	14.8
	PPH	106	92.9	92.2	105	108	93.5	94.2	99.5
	No. of data	3	1	2	11	2	1	11	
Pb	PPL	139	138	131	148	140		146	144
	PPH	964	847	934	983	939		954	959
	No. of data	3	1	2	10	2		12	
Acids		1: HNO ₃ , 2: HCl, 3: HNO ₃ + HCl, 4: HNO ₃ + H ₂ O ₂ , 5: HNO ₃ + HF, 6: HNO ₃ + HCl + H ₂ O ₂ , 7: H ₂ SO ₄ + (HNO ₃ + HCl + H ₂ O ₂ + HI)							

PbSO₄ 침전에 의한 손실보다는 Cd 손실에 더 주의를 기울여야 하는 것으로 판단된다.

3.5. 측정방법에 따른 비교

대부분의 실험실에서 유도결합플라즈마방출분광법(ICP/OES)을 사용하였으며, 원자흡수분광법(AAS)을

사용한 실험실은 4 개소뿐이다. Table 7에서 보이는 바와 같이 Cd의 경우 ICP/OES가, Pb의 경우 AAS가 다소 높은 결과를 보이고 있으나 이러한 차이는 측정 방법에 의한 영향이라기보다는 시료 전처리 과정에서 의 요인에 의한 영향이 더 크게 작용할 것이므로 측정방법에 따른 결과 비교는 의미가 없다고 할 수 있

Table 7. Dependence of PT results on measurement methods

Element	Sample	Mean value/mg·kg ⁻¹		
		AAS	ICP/OES	Total mean
Cd	PPL	14.3	14.9	15.0
	PPH	94.9	101	100
Pb	PPL	149	144	144
	PPH	975	956	959
No. of data		4	27	

다. 또한 각 측정 결과에서 측정방법에 따른 반복성의 차이는 볼 수 없었다.

4. 결론 및 향후 계획

이번 숙련도시험은 RoHS와 관련하여 국내에서 처음으로 실시된 유해금속 측정 숙련도시험이다. 측정원소의 농도가 높다고는 하지만 난분해성 고분자수지라는 점을 고려한다면 전반적으로 우수한 결과를 보였다. 기준값과 20% 이상의 편차를 보이는 일부 실험 결과 제외한다면 각 성분별 전체 참가기관 측정 결과의 평균이 기준값과 2% 이내에서 일치하고 있다. 기준값 또는 다른 실험실의 결과와 상당한 편차를 보인 실험실들은 측정결과의 신뢰성 향상을 위한 개선 노력이 필요하다.

이번 숙련도시험에서 의외로 많은 실험실이 측정의 소급성(traceability)과 방법의 유효성 평가(method validation), 불확도 평가 및 산출에 대한 개념이 미비하거나 알지 못하고 있는 것으로 나타났다. 이번 숙련도시험 시료에서와 같이 시료분해 절차가 복잡하고 표준화 방법이 미비한 매질시료인 경우에는 측정결과의 정확성을 관리하기 위한 인증표준물질의 병행분석이 필수적이다. 이번 숙련도시험에서 보면 12개 실험실에서만 정확도 관리용 시료 분석을 병행하였으며, 2개 실험실에서는 표준용액 사용 기록도 보고되지 않았다. 화학측정에서는 CRM 이용을 통한 소급성 확립과 측정 결과의 분산성에 대한 과학적 제시로서 국제적으로

인정되는 시험결과를 산출할 수 있으며, 이것이 RoHS와 관련된 기술무역장벽 극복방안이 될 것이다.

숙련도시험은 실험실 품질관리를 위한 기본 요건 중 하나이다. 주기적으로 실시되고 참여하여야 한다. KRISS에서는 RoHS 관련 유해성분에 대한 주기적 숙련도시험을 계획하고 있다. 한편 이번 숙련도시험 시료로 사용되었던 폴리프로필렌 시료는 CRM으로 보급될 것이며, 화학분석용인 pellet type과 더불어 XRF와 같은 기기분석에서의 검정곡선 작성용인 disc type도 보급될 것이다.

참고문헌

1. Official Journal of the EU, 2003 *Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the Use of Hazardous Substances (RoHS) in Electrical and Electronic Equipment* L37/19 (2003).
2. EC Environment Directorate-General XI, 1998 *Proposal for a Directive on Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE) 3rd draft version* (1998).
3. Richard. E. Lawn, Michael Thompson and Ronald F. Walker, "*Proficiency Testing in Analytical Chemistry, ISBN 0-85404-432-9*", Laboratory of the Government Chemist (LGC) by The Royal Society of Chemistry, UK (1997).
4. Phillip Briggs, "Final report for the APLAC T001 Metals in Waters proficiency testing program", APLAC (1996).
5. W. J. Youden and E. H. Steiner, "*Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists, ISBN 0-935584-15-3*", AOAC International (1975).
6. "*Guide to the Expression of Uncertainties in Measurement, ISBN 92-67-10188-9*", 1st edition. ISO, Geneva, Switzerland (1993).
7. "측정불확도 표현 지침", KRISS-99-070-SP, 한국표준과학연구원 (1999).