

## 유해물질 규제법(RoHS)에 따른 휴대폰 내의 중금속 함유량 측정을 위한 스크리닝법 연구

김영혜 · 이재석 · 임흥빈\*

단국대학교 자연과학대학 화학과  
(2009. 7. 26. 접수, 2009. 12. 22. 승인)

### Study on the screening method for determination of heavy metals in cellular phone for the restrictions on the use of certain hazardous substances (RoHS)

Y. H. Kim, J. S. Lee and H. B. Lim\*

Department of Chemistry, Dankook University, 126, Jukjeon-dong, Suji-gu,  
Yongin-si, Gyeonggi-do, 448-701, Korea

(Received July 26, 2009; Accepted December 22, 2009)

**요 약:** 모든 전기전자제품에 대한 유해 중금속 규제법(RoHS)이 유럽과 중국 등 세계 각 나라에서 시작되면서 이에 대한 중요성이 대두되고 있다. 이와 관련하여, 현재 세계 전기전자 협회(IEC)에서 발표된 IEC 62321 문건은 기존의 표준 분석 규격들과 마찰이 있을 수 있다. 반면에, IEC기술위원회(TC 111)에서 발표된 시료 채취 및 처리 방법(sampling)에 관한 일반공개규격(Publicly Accessible Specification: PAS)은 기존 규격들과 상호보완적으로 응용될 수 있다. 이 실험에서는 PAS에 준하여 휴대폰시료를 분리 및 분해하는 방법을 찾고, 기존의 분석장치를 이용한 스크리닝방법과 비교하고자 하였다. X선 형광분석법(XRF)은 시료의 전 처리가 필요 없어서, 신속한 분석이 가능하므로 스크리닝에 탁월한 기능을 보여준다. 하지만 이 방법은 표면의 유해물질 정보만 알 수 있으며, 심각한 매트릭스 간섭과 정량을 위한 다양한 표준물질이 없다는 제약이 따르기 때문에, 이를 보완할 수 있는 방법이 필요하다. 본 연구에서는 레이저 박리 유도결합플라즈마 질량분석장치(LA-ICP-MS), 에너지 분산형 XRF (ED-XRF) 와 전자주사현미경 에너지분산 X선분광기(SEM-EDX)를 휴대폰 스크리닝에 적용하여 보았으며, 유해중금속이 검출된 일부 부품의 경우에는 흑연로 원자흡수분광분석법(GF-AAS)을 수행하여 농도를 측정하였다. 이 실험결과, 배터리 일부 부품의 경우, GF-AAS와 XRF의 Pb 측정결과는 각각 0.92%와 5.67%로서 차이가 많이 나는 것을 알 수 있었다. 또한, XRF의 상대편차 범위 23-168%는 LA-ICP-MS의 편차 범위인 1.9-92.3% 보다 월등히 큰 것으로 나타났다. 결론적으로, 스크리닝 목적으로 XRF 분석방법을 이용하였다 할지라도, 정확한 함량을 얻기 위하여 GF-AAS의 분석을 수행해야 할 것으로 판단된다. 그리고, 기존 IEC 문건의 스크리닝 방법에는 언급되어 있지 않으나, 본 연구에서는 LA-ICP-MS가 전기전자제품 내에 있는 유해물질들에 대한 정보를 신속하게 얻을 수 있는 스크리닝 방법으로 활용될 수 있음을 확인하였다.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-8005-3151 Fax : +82-(0)31-8005-3148

E-mail : hblim@dku.edu, plasma@dankook.ac.kr

**Abstract:** It is of importance that all countries in worldwide, including EU and China, have adopted the Restrictions on the use of certain Hazardous Substances (RoHS) for all electronics. IEC62321 document, which was published by the International Electronics Committee (IEC) can have conflicts with the standards in the market. On the contrary Publicly Accessible Specification (PAS) for sampling published by IEC TC111 can be adopted for complementary application. In this work, we tried to find a route to disassemble and disjoint cellular phone sample, based on PAS and compare the screening methods available in the market. For this work, the cellular phone produced in 2001, before the regulation was born, was chosen for better detection. Although X-ray Fluorescence (XRF) showed excellent performance for screening, fast and easy handling, it can give information on the surface, not the bulk, and have some limitations due to significant matrix interference and lack of variety of standards for quantification. It means that screening with XRF sometimes requires supplementary tool. There are several techniques available in the market of analytical instruments. Laser ablation (LA) ICP-MS, energy dispersive (ED) XRF and scanning electron microscope (SEM)-energy dispersive X-ray (EDX) were demonstrated for screening a cellular phone. For quantitative determination, graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) was employed. Experimental results for Pb in a battery showed large difference in analytical results in between XRF and GF-AAS, i.e., 0.92% and 5.67%, respectively. In addition, the standard deviation of XRF was extremely large in the range of 23-168%, compared with that in the range of 1.9-92.3% for LA-ICP-MS. In conclusion, GF-AAS was required for quantitative analysis although EDX was used for screening. In this work, it was proved that LA-ICP-MS can be used as a screening method for fast analysis to determine hazardous elements in electrical products.

**Key words:** RoHS, heavy metal, cellular phone, ICP-MS, XRF, screening

## 1. 서 론

현재, 세계 무역에서 거래되는 전기전자제품들 내에 존재하는 환경 유해물질들, 예를 들면, Pb, Cd, Hg, Cr<sup>6+</sup> 등은 RoHS(Restrictions on the use of certain hazardous substances)와 관련되어 규제를 받고 있다. 따라서 세계 각국은 각종 전기전자 제품의 환경규제 분석에 큰 관심을 두고 있고, 이 결과는 무역의 기술 장벽 도구로써 사용될 가능성도 배제할 수 없다. 각 규제 대상국 간의 유해물질 관리에 대한 개념 차이 때문에, 규제 내용 및 시험방법에 차이가 생길 수도 있으며, 이러한 상황에서 각 규제에 부합하면서, 다양한 시료에 적절한 맞춤형 시험 기술의 필요성이 대두되고 있다.

이러한 경우에 대비하여 국제전기전자위원회(IEC)에서는, IEC 62321 이라는 분석관련 규격과, 시료 채취 방법 및 정밀검사의 필요성을 간단히 확인하기 위한 스크리닝 절차가 포함된 IEC/PAS 62596 규격을 발표하였다. 이 두 개의 규격에 따르면, 스크리닝 장비로 X-선 형광 분광기(X-ray Fluorescence Spectrometer)를 이용을 하도록 언급하였다.<sup>1-3</sup> 그러나 에너지분산형

(ED) XRF의 분석결과는 일부 시료에 대하여, 유도결합플라스마 원자방출 분광분석기(ICP-AES)나 원자흡수 분광기(AAS) 등과 같은 정밀 분석장비의 분석결과와 차이가 발생할 수 있다.<sup>4-8</sup> 따라서, ED-XRF만을 이용하여 RoHS 전체에 대응을 한다는 것은 무리가 있고, 검사결과의 정확도가 현저히 떨어지는 경우가 발생할 수 있다. 특히 금속 소재에 대해서는 간섭물질에 따라 엄청난 결과 차이를 보일 수 있으므로, XRF는 정량적 측정이 아니라, 주로 스크리닝 목적으로 사용하도록 IEC 문건에 규정되어 있다. 그리고 XRF 측정 결과, 환경유해물질을 포함하는 것으로 의심되는 전기전자제품에 대해서는 앞서 언급한 정밀 분석장비 등을 이용하여 시료를 분리, 분해하여 측정하도록 되어 있다. 그러나 이러한 정밀 분해 측정법은 시간, 공간 및 노력이 많이 들어 실제로 환경규제에 신속하게 응용되는데 한계가 있다.

이에 본 연구는 전기전자제품에 대한 각국의 환경규제 RoHS에 관하여, IEC 62321과 연계하여 만들어진 시료 채취방법(sampling)인 IEC/PAS 62596 문건의 내용을 보완하기 위하여 휴대폰의 분해과정을 보여주 고자 하였다. 또한, 스크리닝에 사용될 수 있는 다양

한 측정방법들을 핸드폰 스크리닝에 적용하여 각각의 분석방법에 대한 특징, 장점 또는 문제점을 보여줌으로써 사용자들이 좀더 편리하고 정확한 시료 처리를 할 수 있도록 정보를 제공하고자 하였다. 특히, 기존의 관련회의 또는 문헌에서 전혀 언급되지 않은 레이저 박리 유도결합플라즈마 질량분석기(LA-ICP-MS) 장치를 이용한 스크리닝 방법을 제시하였다.

전기전자제품에서 시료를 채취하여 측정 할 때, 시료의 종류 및 간섭물질 등이 정확히 일치하지는 않지만 비교적 근접된 분석방법들이 기존의 표준 규격에 많이 나와 있다. 현재 발표된 IEC62321 문건은 이러한 관점에서 보면, 기존의 분석 규격들과 많은 마찰이 있을 수 있다. 반면에 시료 처리 방법은 이들과 상호 보완적으로 응용될 수 있다. 그러므로 분석에 있어서 정확하고 정밀한 측정에 직접 영향을 미치는 시료 처리 방법의 좀더 정확한 이해와 기술의 확보가 향후 전기전자제품의 유해물질 분석규정인 RoHS에 대응하기 위하여 필수적이다.

본 실험에서는 시료 처리에서 가장 중요한 분리(disjointment) 또는 분해(disassembly) 및 스크리닝 방법에 대한 근본적인 상태파악을 위하여, 국내 전기전자제품관련 기업들의 주력 제품중의 하나인 휴대폰을 대상으로 시료 처리 과정에 대한 연구를 수행하였다. 회사 및 제품의 보호를 위하여 RoHS의 규제시점 이전의 휴대폰을 구하여 시료로 사용하였다. 우선 휴대폰의 분리를 수행하고, 이어서 많이 사용되는 ED-XRF와 주사형 전자현미경-에너지분산X선형광기(SEM-EDX) 뿐만 아니라, 스크리닝 및 반 정량 분석이 가능한 LA-ICP-MS로 측정하여 앞의 두 방법들과의 장단점과 특징들을 비교하고자 하였다. LA-ICP-MS는 기존의 ICP-MS 장치와는 달리 시료 전처리 없이 대기압 상태

에서 바로 분석 할 수 있는 장점을 지니고 있기 때문에 표면 분석에 유리하다.<sup>9-15</sup> 마지막으로 스크리닝에서 유해물질을 포함하고 있는 것으로 의심되는 일부 시료들을 산으로 전처리하여 후연로 원자흡수분광분석기(GF-AAS)로 분석하여 스크리닝용 분석방법으로 얻어진 추정 값들과 비교해 보았다. 참고로 본 연구는 스크리닝에 대한 비교 분석 연구이므로, IEC/PAS 62596 문건의 본래 목적에 맞게 반 정량(Semi quantitative analysis)의 형태로 진행을 하였다.

이러한 기본적인 과정들을 정리하면, 주요한 전기전자제품인 휴대폰에 대한 일반적인 시료 처리 및 분석 방법의 가이드라인을 마련할 수 있으며, 이와 관련된 분석업무를 수행하는 기관 또는 회사에서는 산업규격의 보완방법으로 활용할 것으로 기대된다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

ED-XRF 그리고 SEM-EDX로 스크리닝 할 경우에는 실험 시약이 필요하지 않았다. LA-ICP-MS로 시료를 측정할 때에는 인증기준물질(Certified Reference Material, CRM)이 필요하기 때문에, 본 실험에서는 미국표준기술연구소의 인증기준물질(NIST CRM 612)을 사용하였다. GF-AAS로 유해물질을 측정하기 위해서는 시료 전처리가 필요하므로 시료의 종류에 따라 다양한 산을 사용하였다. 실험에 사용된 산은 염산(Hydrochloric acid, 36%, Dong Woo FineChem.), 질산(Nitric acid, 69~71%, Dong Woo FineChem.), 황산(Sulfuric acid, 95~97%, Dong Woo FineChem.), 브롬화수소산(Hydrobromic acid, 47~49%) 등이다. 또한, GF-AAS에서 검정곡선을 작성할 때 역시 표준용액이

Table 1. ED-XRF operating condition

Company/Model		Elvatech LTD/Elvax
Main technical data	Range of detected elements	From Mg (Z=12) up to U (Z=92)
	Measuring time	200 s
	Detection limit	0.001 wt.%
X-ray tube	Type	BX-9, W (Ti, Rh)-anode, 140 μm Be Window, air-cooled
X-ray generator	Voltage	4-50 kV, adjustable in 50 V steps
	Beam Current	0-100 μA adjustable in 0.1 μA steps, Max power 5 W
	Stability	0.1% over 8 hours
X-ray detector	Type	Semiconductor Si-pin-diode with thermoelectrically cooling
	Active area	5.5 mm <sup>2</sup>
	Energy resolution	180 eV at Fe 5.9 keV

Table 2. SEM-EDX operating condition

FE-SEM	
Company/Model	Thermo Keytek/JSM-7000F
Resolution	1.2 nm (30 kV), 3.0 nm (1 kV)
Magnification	×10~5000,000
Probe current	1×10 <sup>-12</sup> A to 2×10 <sup>-7</sup> A
Acc. Voltage	0.5 kV to 30 kV
Beam Stability	1% in 10 hour
Electron Gun	Schottky type field emission (T-FE) gun
EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)	
Company/Model	Oxford/Inca
Resolution	133 eV (Mn-STD, 20 kV (K $\alpha$ ))
Light element analysis	Be to U

Table 3. Laser ablation ICP-MS operating condition

ICP-MS	
Company/Model	Thermo/Axion
RF Power(W)	1350 W
Plasma gas (Ar) flow rate (L/min)	14.0 L/min
Auxiliary gas (Ar) flow rate (L/min)	0.9 L/min
Carrier gas (Ar) flow rate (L/min)	0.8 L/min
dwel time(s)	30 s
Scan Mode	1600 points
Measuring number	3
Laser	
Company/Model	CETAC/LSX-500
Type	Solid state type
Wavelength(nm)	266 nm
Energy(J)	9 mJ
Spot size ( $\mu$ m)	200 $\mu$ m
Frequency (Hz)	10 Hz
Pulse Energy (%)	100%
Laser Mode	Single shot mode

필요하므로 납, 카드뮴 표준 용액은 시그마-알드리치의 표준용액을 폴리에틸렌 부피플라스크에 희석하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 증류수는 18.2 M $\Omega$  탈이온수(Millipore-Q, USA)를 사용하였다.

## 2.2. 실험 장치 및 기기

본 실험에서 사용한 장비들은 대표적인 표면 분석 장비인 에너지 분산형 X-선 형광 분광기와 전계 방사 주사전자현미경(SEM, JSM-7000F, Thermo Keytek)-EDX (Inca, Oxford) 이다. 또한, IEC 62321 및 IEC/PAS 62596에서 유일하게 스크리닝 방법으로 언급한 XRF

Table 4. GF-AAS operating condition

Company/Model	Thermo/GF95
Graphite Cuvette type	ELC
HCL	Pb (Uncoded) Cr (coded)
Sample injection volume	20 $\mu$ L
Gas Type (Ar)	2 Inert
Gas Flow (Ar)	0.2 L/min
Abs. signal	Area
Measuring number	3

이외에, LA-ICP-MS (Thermo/Axion, Bremen, Germany) 를 사용하여, 스크리닝에 적용하여 보았다. 마지막으로 일부 시료부품들을 스크리닝하여 얻은 반 정량 결과를 정확한 값과 비교하기 위하여, 시료를 산으로 전처리 한 다음 흑연로 원자 흡수 분광기(Solaar GF95, Thermo elemental)를 사용하였다. 이때 사용한 각각의 장비들의 제원 및 작동 조건은 Table 1-4와 같다.

## 2.3. 측정 방법

PAS에서 서술된 실험을 진행하는 순서를 요약하면 다음과 같다.

분해가 끝난 시료는 XRF를 이용하여 스크리닝을 하고 측정의 결과가 명확하다고 판단되면 부합화 여부를 결정할 수 있으며, 명확하지 않거나 의심스러운 내용이 있을 경우, 시료전처리를 한 후, GF-AAS를 이용하여 분석을 수행하였다.

우선, 선정된 휴대폰 시료를 스크리닝하기 위하여 시료 분해를 하였다. 분해된 휴대폰 부품의 중금속 검출을 위한 실험순서는 다음과 같다(Fig. 2). 먼저, 각 시료 표면에서 존재하는 중금속을 확인하기 위하여 ED-XRF 방법을 사용하였다. 다음으로, 작은 크기의 시료에서 미세부분을 측정해야 하는 몇 개의 시료를 선별하여 FE-SEM-EDX로 스크리닝하였다. 언급한 두 장비로 스크리닝하여 납과 크롬의 농도가 검출된 시료부품을 선별 후, LA-ICP-MS로 스크리닝 측정을 수행하였다. 그 결과를 바탕으로 유해물질의 농도가 높게 나온 일부 시료를 선택하여 GF-AAS로 정량분석을 수행하였다.

## 2.4. 시료측정 및 처리

시료는 배터리에서 3개, LCD에서 6개, 주 몸체에서 1개, 키패드에서 1개를 채취하였으며, 따라서 측정할 총 시료의 개수는 11개이다. 스크리닝 후, GF-

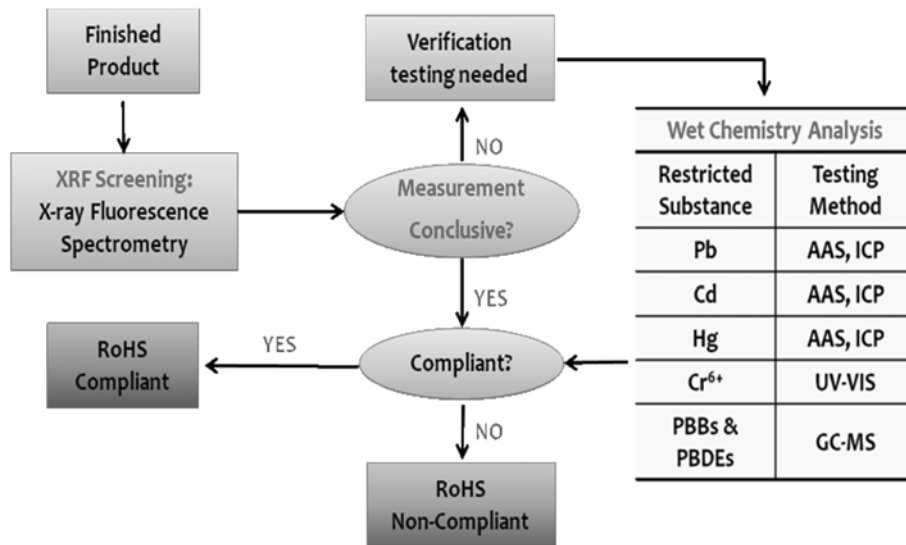


Fig. 1. Flow chart of test procedure.

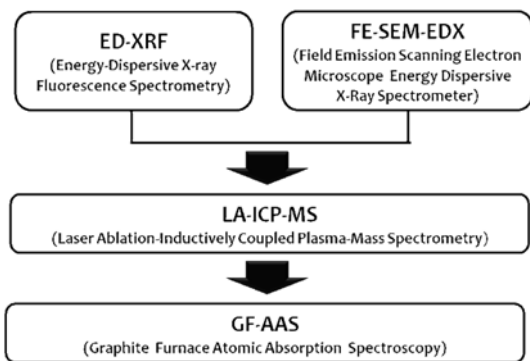


Fig. 2. Experimental procedure of a cellular phone.

AAS 를 이용한 정량 분석을 위하여, 각각의 시료를 산으로 녹이는 전처리 과정을 다음과 같이 수행하였다. 우선, 시료 LCD5 (1.15337 g), LCD6 (0.44427 g), MB1 (0.03753 g), Key1 (0.00074 g)을 각각 비커에 넣고 혼합산(염산:질산:증류수=2:1:2) 20 mL를 가한 후 시계접시를 덮고 용해될 때까지 가열하였다. 실온으로 냉각 후, 시계접시 안쪽과 비커 기벽을 증류수로 씻어낸 다음, 100 mL PE (Polyethylene) 재질의 부피 플라스크에 넣고 100 mL 표시 선까지 희석하였다.

또한, 시료 BAT2 (0.03107 g)는 FE-SEM-EDX 결과 주석이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 따라서, 이 시료들을 비커에 넣고 혼합산2(염산:질산=3:1) 10 mL를 소량 첨가한 후, 시계접시를 덮고 약하게 가열하여 완전히 용해시켰다. 마찬가지로 시계접시 안쪽과 비커

기벽을 증류수로 씻어낸 다음, 황산 10 mL를 가하고 백연이 발생될 때까지 가열하였다. 몇 분 동안 냉각한 후, 브롬화수소산 20 mL를 가하고 백연이 생성될 때까지 가열하여 증발 시킨 후, 질산 10 mL를 가하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 100 mL PE 부피 플라스크에 넣고 100 mL 표시 선까지 증류수로 희석하였다. 오차를 줄이기 위해서 바탕용액도 위와 같은 방법으로 산을 넣어서 만들었다. 검정곡선을 그리기 위하여 표준물질은 10 ng/mL, 30 ng/mL, 그리고 50 ng/mL를 준비하였다. 만든 시료들은 각각 농도가 다르므로, 각각의 농도를 검정곡선의 범위 내, 즉 10 ng/mL에서 50 ng/mL 사이로 알맞게 희석하였다. 측정은 표준물질과 시료 모두 3번씩 측정하여 평균을 내었다. 매 측정마다 들어간 시료의 부피는 20 µL이고, 납의 흡수파장은 217 nm, 크롬은 360.3 nm에서 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 논의

#### 3.1. 시료 전처리를 위한 분해 단계

시료는 칼이나 소형 절단기로 최대한 균일하게 분해하였다. 특히, 분해과정은 PAS에 실려있는 Fig. 3의 절차에 따라서 수행하였다.

이 분해과정은 4가지 세분화된 단계로 구성되어 있으며, 필요 할 경우, 반복될 수 있도록 설계되어 있다. 처음 단계는 단순 분리이며, 두 번째 단계에서는 미세 분리를 하고, 세 번째 단계는 단순 분해를 수행하며, 네 번째 단계에서는 미세 분해를 수행하도록 되어있

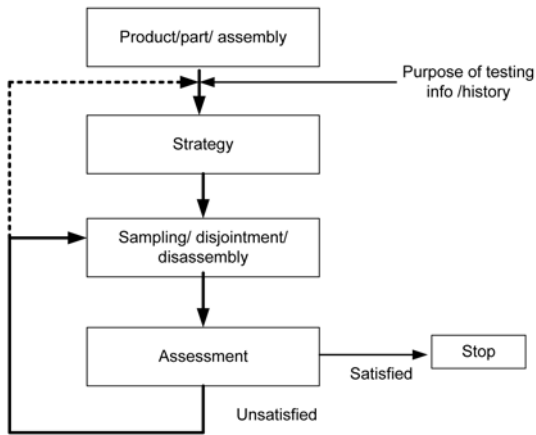


Fig. 3. Generic procedure for sampling and disjointment.  
(인용처: IEC/PAS 62596)

다. 여기서 정의된 분리와 분해는 구분을 지어서 생각해야 할 필요가 있다. 우선, 분리는 손이나 도구 등으로 시행하여 다시 원상태로 돌아가서 작동될 수 있는 것을 말하며, 분해는 완전 해체하여 원 상태로 돌아갈 수 없는 것을 말한다. 따라서 분리를 수행한 후, 분해를 하는 것이 순서임을 알 수 있다.

본 실험에서 사용된 시료인 핸드폰의 경우, 배터리만 분리가 가능하고, 나머지 부품들의 스크리닝을 위하여 분해를 수행해야만 했다. 수행된 분리, 분해 결과는 다음과 같다. 시료는 크게 배터리 부분, 액정 부분, 액정 케이스 부분, 본체 부분, 키패드 부분 그리고 기타 부분으로 분리, 분해를 하였고(Fig. 4) 이것을 다시 세분화하여 분해를 하였다. 그 결과 배터리 부분 3개(Fig. 5), 액정 부분 18개(Fig. 6), 액정 케이스 부분

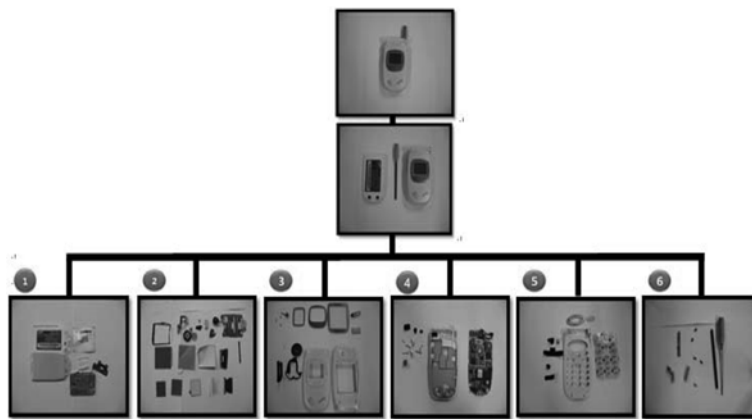


Fig. 4. Light and heavy disassembly for cellular phone.

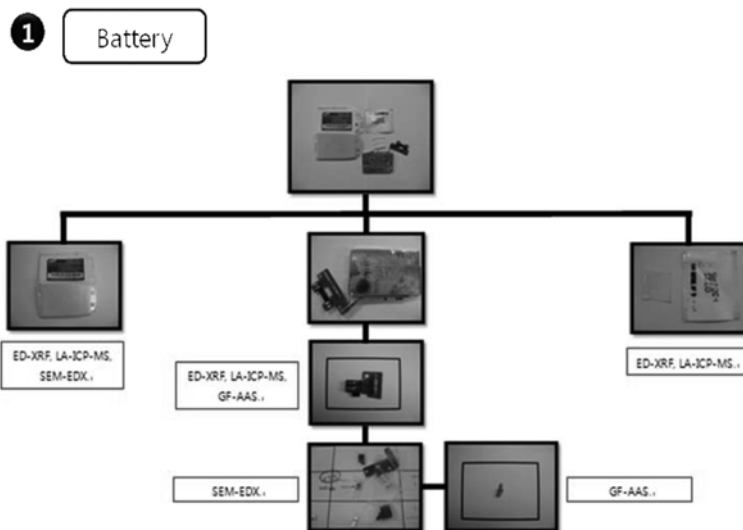


Fig. 5. Heavy disassembly and light disjointment for battery of cellular phone.

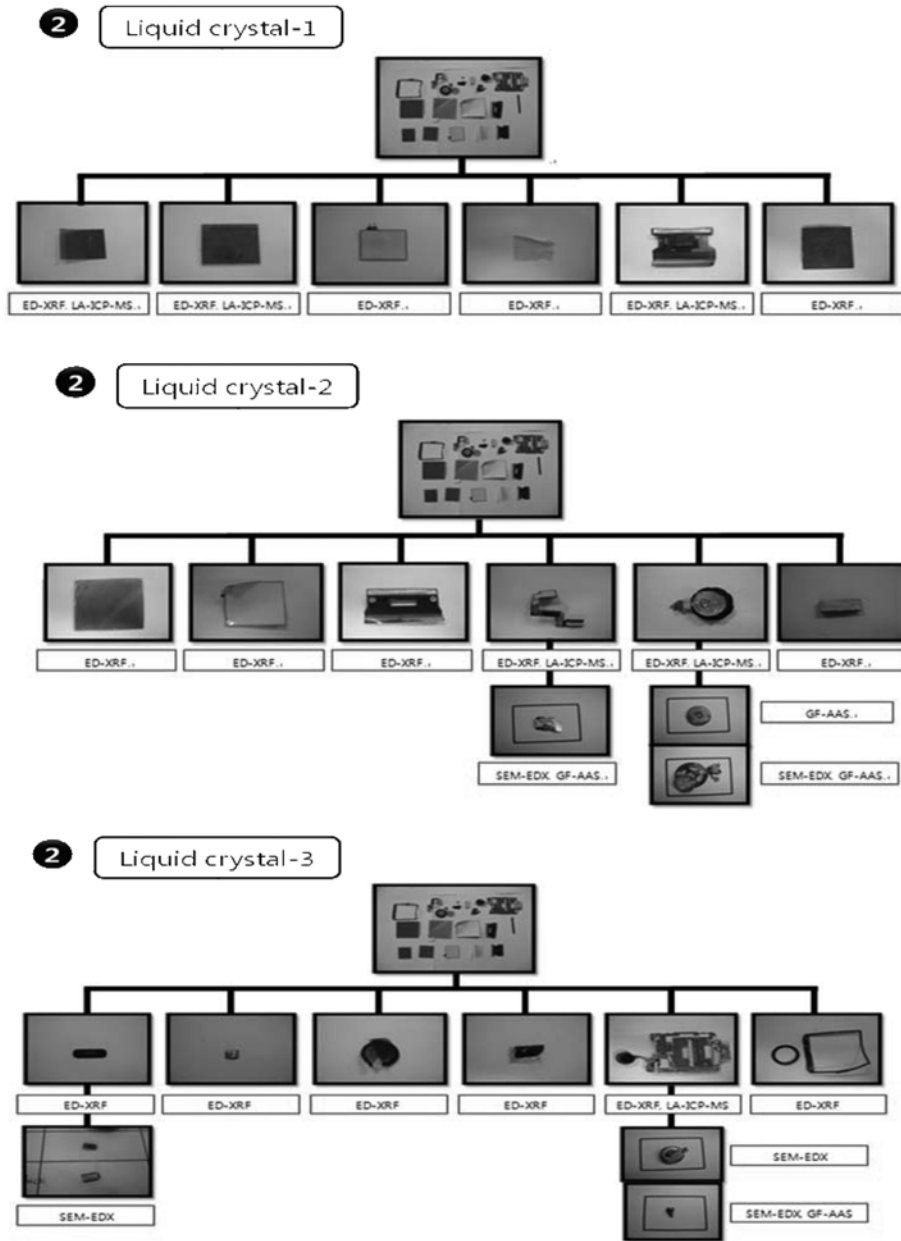


Fig. 6. Heavy disassembly and light disjointment for liquid crystal of cellular phone.

11 개(Fig. 7), 몸체 부분 5 개 및 키 패드 부분 7 개(Fig. 8), 기타 부분 6 개(Fig. 9)로 분해하여, 최종적으로 얻어진 시료의 총 개수는 50 개였다. 언급된 그림들은 휴대폰분해 과정뿐 만 아니라, 50 개의 각 시료 사진 및 시료를 측정하는데 사용한 장비들을 표시하고 있다. 스크리닝 후에 육안으로 균질하지 않다고 판단되는 부분들은 좀 더 세분화하여 추가로 분해하였다.

### 3.2. 분해된 시료의 스크리닝 방법 논의

#### 3.2.1. ED-XRF

대부분의 원소의 분석 방법들과는 다르게 ED-XRF는 시료를 파괴하지 않고 측정할 수 있는 비파괴 분석방법으로써, 주기율표에 나와 있는 대부분의 원소를 정성 분석할 수 있다. 또한 한번에 많은 원소들의 동시 측정이 가능하여 분석에 소요되는 시간이 짧기 때문에

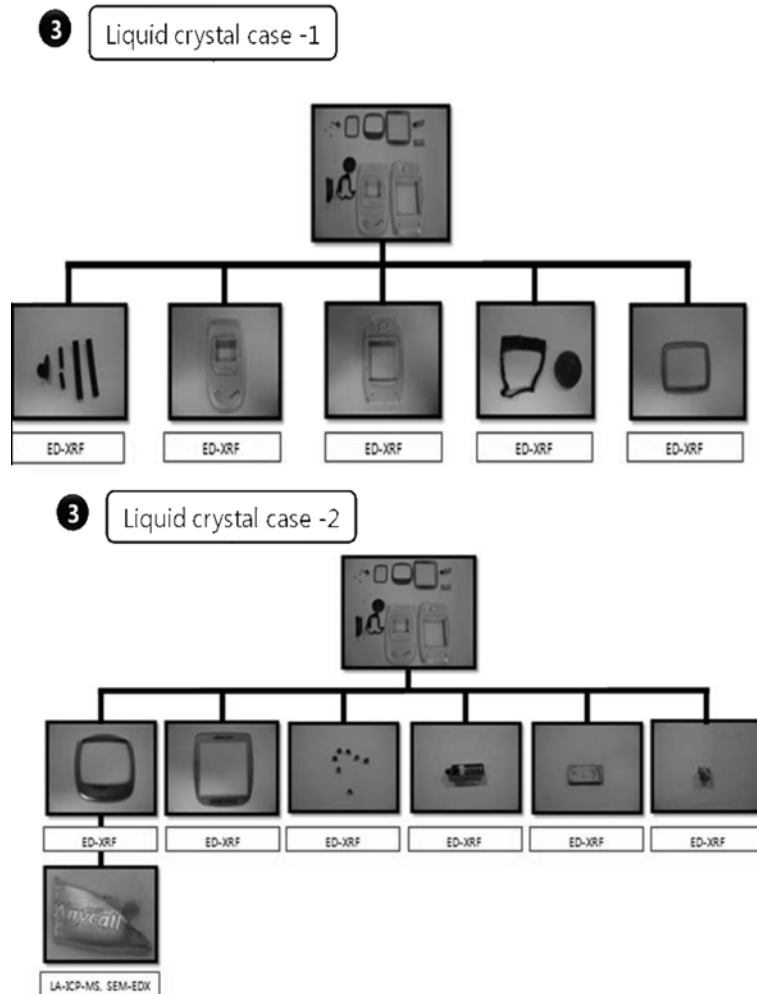


Fig. 7. Heavy disassembly and light disjointment for liquid crystal case of cellular phone.

현재 전세계적으로 많이 사용되어지고 있는 방법이다.<sup>16-17</sup> 먼저 납과 크롬 등 2 가지 원소를 포함하는 표준물질을 이용하여 검정 곡선을 작성하였다. 금속시료를 스크리닝하기 위하여 사용된 표준물질로서, 매트릭스가 정확하게 일치하지 않으나, 한국표준과학연구소에서 제작된 동합금인증시료(KSS 1121-KSS 1126)가 사용되었다. 분해된 시료 50 개는 모두 스크리닝되었으며, 그 중에 일부의 결과가 Fig. 10에 나타나 있다.

### 3.2.2. FE-SEM-EDX

FE-SEM-EDX를 사용하여, ED-XRF로 측정된 시료 중에서 납과 크롬의 농도가 높게 나타난 시료를 먼저 측정하였고, 재질이 같은 경우에는 하나의 시료만 선별하여 측정하였다. 결과적으로 총 7 개의 시료를 측

정하였으며, 그 결과는 Fig. 10에 나타나 있다. FE-SEM-EDX는 진공상태에서 측정하는 장비이므로 시료 크기에 제한이 있을 뿐만 아니라, 일정 배율로 확대된 표면적을 스크리닝하기 때문에, 시료들을 작게 만들어 측정할 수 밖에 없다. 따라서 작게 잘라도 균질하게 되지 않은 시료는, 농도가 높게 나온 부분 중 일부를  $\times 500$  배율과  $\times 10,000$  배율로 확대한 후, 선택적으로 스크리닝을 하였다. 반면에 시료 BAT1, BAT2, Key1은 균질한 부분으로 작게 나뉘어져 있기 때문에  $\times 500$  과  $\times 10,000$ 로 배율을 정하여 측정하였다. 이러한 스크리닝 기법은 결과적으로 국소부분의 정확한 정보를 얻을 수 있지만, 반면에 시료의 대표성에 문제가 생길 수 있다. EDX로 측정할 시료의 이미지는, 전자총에서 생성된 전자가 시료표면에 도달하였을 때 나오는 2차

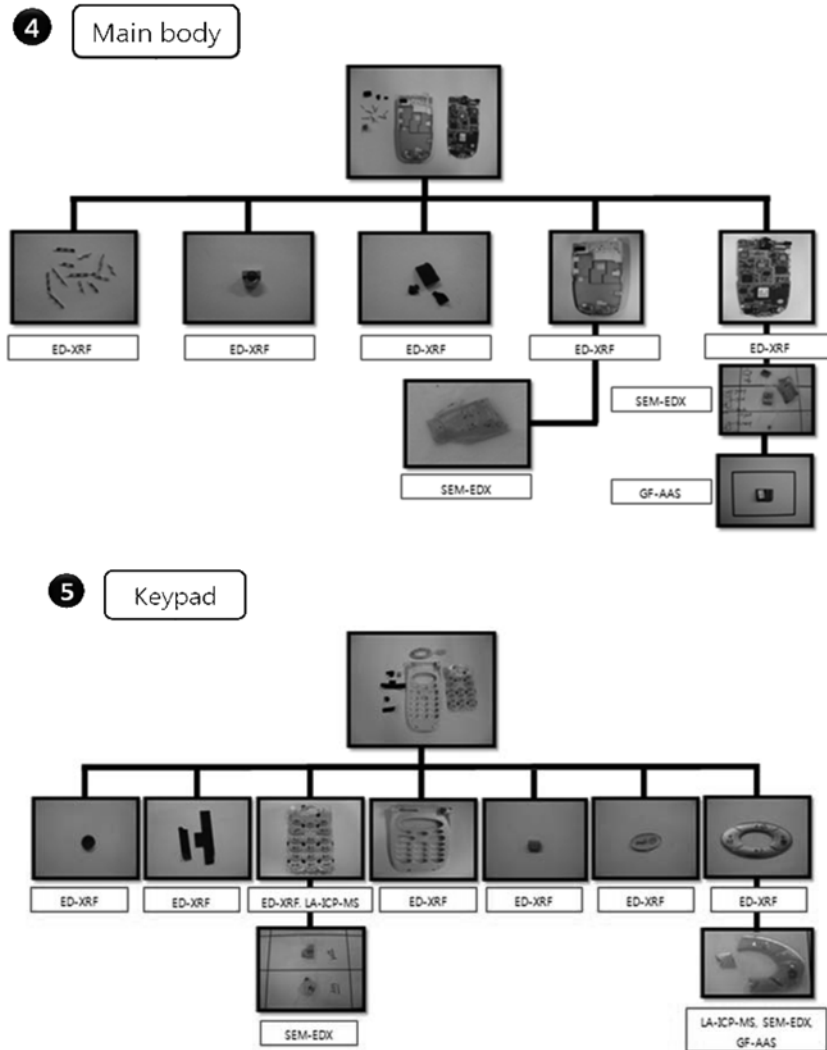


Fig. 8. Heavy disassembly and light disjointment for main body and keypad of cellular phone.

전자를 검출하여 형성되는 것이다. 따라서 2차 전자를 풍부하게 발생시켜, 선명한 이미지를 얻기 위하여 플라스틱 재질의 시료는 백금으로 표면을 코팅하여 측정하였다.

### 3.2.3. LA-ICP-MS

측정대상시료는 ED-XRF를 이용하여 얻은 결과를 바탕으로 선별하였다. 따라서, ED-XRF 측정결과 50개 중에서 납의 함유량이 낮거나 없다고 판단되는 시료를 우선적으로 측정하였다. LA-ICP-MS는 ED-XRF에 비하여 매우 높은 감도를 갖기 때문에 납땜부분과 같이 납의 농도가 집중되어 있는 부분을 스크리닝 할

경우 ICP-MS 내부에 오염이 발생할 수 있다. 이렇게 명백한 부분에 대한 스크리닝 방법은 별도로 IEC 62321에 규정되어 있다.

반면에 크롬의 함량은 납의 함량에 비하여 농도가 상대적으로 낮기 때문에 ED-XRF로 검출된 시료를 LA-ICP-MS로 스크리닝하였다. 결과적으로 총 11가지 시료를 선별하여 측정하였다. Laser ablation 장치로 측정할 수 있는 시료의 크기는 제한이 있으므로, 시료 준비 과정에서 크기가 큰 시료들의 균질한 부분을 선택하여, 작게 잘라서 측정하였다. 그리고 같은 시료 내에서도 매질이 다양할 경우에는 여러 부위를 선별하여 스크리닝 하여, 평균값을 얻는 것이 대표성을 확

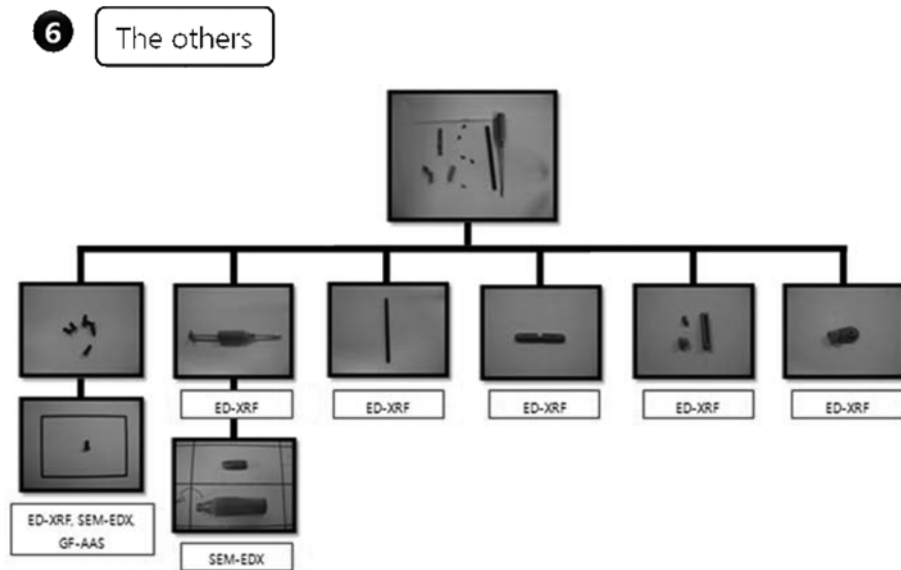


Fig. 9. Heavy disassembly and light disjointment for cellular phone.

보하는데 적당할 것으로 생각된다. 시료를 스크리닝하기 위한 표준물질로써 NIST glass standard 612를 사용하였는데, 납의 농도는  $38.57 \mu\text{g/mL}$ 이고, 크롬은  $50 \mu\text{g/mL}$ 이다. 표준물질의 매질은 시료의 매질과는 다르지만, 비교하여 예측이 가능한 농도 범위이므로 스크리닝의 목적에 크게 벗어나지는 않을 것으로 판단된다. 따라서 본 스크리닝 실험에서 한 개의 시료당 3 번 측정하여 평균을 내었고 표준물질과 비교하여 스크리닝된 시료내의 유해금속들의 농도를 얻었다.

### 3.3. 스크리닝 결과 및 논의

앞의 실험 준비 및 과정에서 분해된 11 개의 부품들을 ED-XRF, SEM-EDX, LA-ICP-MS 및 GF-AAS로 측정된 결과는 다음 도표에서 보는 바와 같다(Fig. 10).

균질한 물질로 간주되는 시료는 표면적이  $4 \text{ mm}^2$  이하의 크기로서, 이것보다 작은 시료의 경우에는 특수장비가 없는 일반실험실에서 더 이상 분해하기가 힘들 것으로 예측된다. 따라서, 일정크기 이상의 시료들만 분해가 가능하였으며, 특히,  $1 \text{ mm}$  이하의 두께를 갖는 다면층 시료의 경우에는 더 이상 분해를 수행할 수 없었다. 본 실험에서는 이러한 부품까지는 분해하지 않았으며, 이러한 시료의 경우, EDX나 XRF에서는 오차를 유발할 수 있다. 반면에, LA-ICP-MS를 이용하면, 각 층의 부분을 현미경으로 확인하면서 측정할 수 있으므로 편리하였고 면적이 작더라도 정확

히 목표 부분을 설정할 수 있을 뿐만 아니라, 측정 감도가 높아서 상대적으로 정확한 스크리닝 및 농도측정을 할 수 있었다.

본 연구에서는 납과 총 크롬의 농도를 측정하였으며, 크롬 3가와 RoHS 규제 대상물질인 크롬 6가는 구분하지 못하였다. ED-XRF의 경우, 납의 농도가 약 0.01% 이상 되는 경우에는 쉽게 검출이 되며, 사용하는데 있어서 매우 편리하여 쉽게 분석할 수 있었다. 반면에 납의 농도가 0.01%보다 낮은 경우에는 감도가 떨어지고, 간섭현상이 심하여 확인하기가 어려웠다. EDX는 납과 크롬의 경우 ED-XRF와 비슷한 감도를 나타내지만, 이 장치는 진공 챔버 안에서 측정이 되어야 하므로 번거롭고 상대적으로 많은 시간이 소요된다. 또한 측정 할 수 있는 시료의 크기에 제한이 있으며 시료에 따라서 전처리과정이 필요한 경우도 있다. 따라서 스크리닝의 목적으로 사용하기에는 여러 가지 문제점이 있음을 알 수 있다.

LA-ICP-MS로 측정된 시료 중에서 정확한 정량분석이 필요하다고 생각되는 시료는 전처리 과정을 거쳐서 GF-AAS로 측정 하였으며, 그 결과가 Fig. 10에 나타나 있다. 그림의 결과에서 알 수 있듯이 EDX, XRF, LA-ICP-MS 등의 측정은 정량을 위한 측정이라기 보다는, 스크리닝을 위한 반 정량분석 방법으로 수행하였으므로, 측정결과들은 정확한 농도 값이라 할 수 없으며, 오차 범위도 상당히 크게 나타났다. 이러




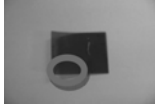



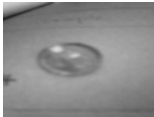



No.	XRF data		LA-ICP-MS picture	LA-ICP-MS data		SEM-EDX data		GF-AAS data	
	Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)		Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)	Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)	Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)
BAT1	1110.0 (34.9)	ND <sup>1)</sup>		52.0 (3.0)	33.9 (12.5)	ND	ND		
BAT2	567000 (168)	ND		Brown	Brown	ND	ND	92000 (1.2)	140 (2.4)
				16.3 (21.7)	9.8 (18.3)				
				Gold	Gold				
				3.1 (22)	8.8 (27)	8050 (36.0)			
				Black	Black	ND	ND		
				18.3 (14.7)	123 (12.6)				
BAT3	926.0 (30.9)	ND		1.0 (15)	27.4 (3.2)				
LCD1	1350.0 (23.0)	ND		1.7 (20.3)	17.7 (7.4)				
LCD2	1710 (32.5)	70.0 (173.2)		3.2 (92.3)	3.4 (31.6)				
LCD3	30900 (48.8)	ND		Silver 13900	Silver 17.4 (44.5)				
LCD4	70400 (74.7)	ND		Brown	Brown	125000 (38.0)	ND	44000 (15.0)	
				10.9 (7.5)	196 (6.1)				
				Green	Green				
				9.0 (22.0)	19.7 (12.5)				
				Black	Black				
				66 (42)	530 (1.9)				
				Silver 9400	Silver 2.5 (5.0)				

Fig. 10. Screening results of cellular phone using ED-XRF, LA-ICP-MS, FE-SEM-EDX, GF-AAS

No.	XRF data		LA-ICP-MS picture	LA-ICP-MS data		SEM-EDX data		GF-AAS data	
	Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)		Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)	Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)	Pb mg/mL (%RSD)	Cr mg/mL (%RSD)
LCD5	4.3×10 <sup>6</sup> (100)	3.6×10 <sup>8</sup> (160)		Brown	Brown				
				330 (27.3)	10.9 (6.7)		0.012 (19)	190 (3.5)	12.6 (5.9)
LCD6	18000 (44.5)	160.0 (97.2)		8.5 (28.1)	18562.7 (26.0)				
				Brown	Brown				
				107 (32.2)	25.2 (5.6)	ND		162000 (0.8)	2600 (1.9)
				Yellow	Yellow		162000		
				118 (14.3)	34.3 (22.8)	ND	(0.8)	2600 (1.9)	151000 (2.0)
Black	Black		ND						
167 (7.2)	96.6 (27.3)		ND						
Silver	Silver		ND						
96.7 (52.9)	13600 (10.3)		ND						
MB1	109000 (123.0)	ND		Green	Green	ND	ND		
				5.6 (48.6)	39.7 (13.9)	459000 (139)	ND		
Key1	33.3 (173)	38400 (126)		2.6 (22)	36800 (20.9)	ND	ND		

<sup>1)</sup> ND: not detectable.

Fig. 10. Continued.

한 원인들은, 이미 언급되었듯이, 매질 보정을 전혀 하지 않고 측정하여 매트릭스 간섭에 때문이라고 판단되며, 또한 측정 부분의 시료 균질성과 매질의 차이에 의한 것이라고 판단된다. 그리고 측정 방법의 차이도 그 원인이 될 수도 있다. 예를 들면, XRF의 경우에는 광원의 입사각도에 따라서 표면의 약 수 nm에서 수  $\mu\text{m}$  이하 깊이의 농도를 측정하며, LA-ICP-MS의 경우에는 시료의 물성에 따라 다르나 대개 수  $\mu\text{m}$  이상의 표면아래 부분의 시료를 측정하기 때문에 이에 따라서 발생할 수 있는 오차가 있을 수 있다. 반면에, GF-AAS의 경우에는, 시료 전체를 녹여서 농도를 측정 하였으므로 스크리닝 측정 농도 값과 차이가 날 수도 있다.

이러한 실험 결과를 요약하여 보면 다음과 같다. 우

선, LA-ICP-MS는 ED-XRF 보다 감도가 높아서, ED-XRF로 측정이 안 되는 농도의 시료들도 검출이 가능하였다. 또한, 현미경을 이용하면 작은 영역의 부분도 선택적으로 측정이 가능할 뿐만 아니라, 시료 표면 이하 수  $\mu\text{m}$  깊이까지도 측정이 가능함을 알 수 있었다. 따라서 LA-ICP-MS는 고감도 및 공간 분해능을 가지며 깊이 윤곽 분석도 가능하다고 할 수 있다. 반면에 시료에 대하여 파괴 분석이므로 사실상 같은 부품에 대한 재 실험이 불가능하며, 시료 처리 면적이 너무 작아서 측정 부분에 대한 대표성이 문제가 될 수 있다. 이러한 문제점은 Raster mode(횡선연속조사)로 측정하여 대표성을 향상시킬 수 있다. 일반적으로 간섭 현상이 적고 고감도이며, 원하는 곳을 적절하게 측정할 수 있는 장점이 있으므로 다른 분석방법들과 더불어

어 RoHS 분석을 위한 효과적인 스크리닝 기술이 될 수 있을 것이라 생각한다. 또한 어떠한 방법으로든 스크리닝 측정에서 검출이 되면, 정밀 정량 분석을 수행해야 한다.

구체적으로 보면 Fig. 10에서 보듯이 XRF, EDX 및 LA-ICP-MS 분석의 경우 표준시료가 없기 때문에 정확한 정량적인 결과에 대한 확신을 가질 수 없었다. 반면에, GF-AAS를 이용하여 표준물 첨가법으로 정량하면, 상대적으로 정확한 값을 얻을 수 있다. 이러한 결과들을 바탕으로 각각의 측정방법으로 얻어진 농도를 비교하여 보면 측정 부위에 따라서 많은 차이를 보이고 있다. 예를 들어 BAT2내의 Pb를 3번씩 측정할 경우, GF-AAS의 결과와 XRF의 측정결과는 각각 0.92%와 5.67%로 큰 차이를 보이고 있다. 매질이 다른 표준물질을 사용한 XRF의 측정값에 오차가 있는 것으로 추정되는 반면, GF-AAS는 내부표준물 첨가법으로 측정하여 매질 보정이 이루어졌다고 생각할 수 있다. 측정된 결과의 오차도 XRF는 168%의 상대편차를 보이나, GF-AAS는 3%이내의 결과를 보여주고 있다. 이와 같은 경향은 LCD4와 LCD5 시료에서도 BAT2에서도 유사한 경향을 나타내고 있다. XRF의 경우 LCD1이 가장 적은 상대편차를 나타내고 있으나, 그 값이 23%를 넘었으며, GF-AAS와 비교하였을 때 매우 높다. XRF의 상대편차 범위는 23-168%로서, LA-ICP-MS의 1.9-92.3% 보다도 월등히 높은 상태임을 알 수 있다. 또한 각 물질의 반 정량적 결과에서 LA-ICP-MS는 대부분 GF-AAS나 XRF보다는 상대적으로 매우 낮은 Pb 농도 값을 보여주고 있다. 따라서 스크리닝 목적으로 XRF 또는 LA-ICP-MS 분석방법을 이용할 수 있으나, 정확한 함량을 얻기 위하여 GF-AAS의 분석을 수행해야 할 것으로 판단된다.

### 3.4. 스크리닝 장비의 비교

결론적으로, ED-XRF는 매우 편리하며 손쉽게 사용할 수 있으며, 대기압 조건에서 간단한 조작으로도 스크리닝을 할 수 있다. 또한 파장분산형 WD-XRF를 이용하면 Matrix effect, Escape peak, Line overlap 등 정확한 함량분석을 위한 각종 보정 기능들을 사용할 수 있고, ED-XRF보다 높은 감도를 갖기 때문에 보다 정확한 측정을 할 수 있을 것으로 예측된다. 단, 이 방법은 간섭현상이 크고 재현성이 상대적으로 떨어지며, 표면만 측정하게 되므로 균질한 시료의 준비가 필수적으로 요구된다.

LA-ICP-MS는 고감도로 정밀한 측정이 가능하며,

공간 분해능(spatial resolution) 및 표면아래 일정 깊이까지 측정이 가능한 깊이 윤곽 분석(depth profile) 기능도 가지고 있어서 여러 가지로 유용한 면이 있다. 단, 파괴 시료 측정법이므로 시료의 반복측정에 문제가 발생할 수 있으며, 시료 채취영역이 매우 작으므로 대표성의 문제가 발생할 수 있다. ED-EDX는 사용 환경과 기능상의 여러 가지 점들을 고려할 때, 여러 가지 제약이 따르므로 스크리닝을 위하여, 간편하고, 효율적으로 사용되기 쉽지는 않을 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

일반 실험실에서 특별한 장비 없이 시료를 완전히 균일한 상태까지 분리, 분해하는 것은 어려움이 따른다. 예를 들어 배터리 또는 기관의 소형전자 부품들처럼 외관이 고분자나 특수 세라믹 재질인 경우, 균일한 상태로 분해하기 힘들 뿐 아니라 분리, 분해과정에서 시료의 손실 또는 오염이 발생할 수 있다.

분해한 시료를 XRF를 이용하여 스크리닝 할 경우에는, 측정 지점에 X-선이 정확히 조사되어야 정확한 결과를 얻을 수 있다. 또한 XRF 측정은 매트릭스 또는 다른 불순물 원소들에 의하여 간섭이 심하기 때문에, 정량분석에 한계가 있으므로 얻어진 결과값에 대한 신뢰도구간이 커진다. 파장 분산 형태의 XRF는 간섭을 줄이고 감도를 높일 수 있으며, ED 형태로 간편하게 사용할 수 있는 portable handgun type의 XRF는 현장에서 손쉽게 사용 될 수 있다. 이에 비하여, EDX는 진공상태에서 측정하여야 하므로 시료의 크기에 제한이 있을 수 있으며, ED-XRF 수준의 감도로 스크리닝 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

LA-ICP-MS는 IEC62321 또는 IEC/PAS 62596에 스크리닝 방법으로 명시되지는 않았으나, 본 연구결과, 시료의 측정하고자 하는 영역을 확인 후 신속하게 측정할 수 있으며, 다른 장비들에 비하여 높은 감도를 갖고, 필요 시 깊이 윤곽 분석도 가능하다는 특별한 장점들이 있어서, 향후 스크리닝 방법으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. L. Perring and D. Andrey, *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 4207-4212(2003).
2. D. Vantelon, A. Lanzirotti, A. C. Scheinost and R. Kretzschmar, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4808-4815(2005).

3. N. Bukowiecki, M. Hill, R. Gehrig, C. N. Zwicky, P. Lienemann, F. Hegedus, G. Falkenberg, E. Weingartner and U. Baltensperger, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5754-5762(2005).
4. S. M. Pyle, J. M. Nocerino, S. N. Deming, J. A. Palasota, J. M. Palasota, E. L. Miller, D. C. Hillman, C. A. Kuharic, W. H. Cole, P. M. Fitzpatrick, M. A. Watson and K. D. Nichols, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 204-213 (1996).
5. S. Sánchez Ramos, D. J. Yusá Marco, J. V. Gimeno Adelantado and A. Sánchez Agulles, *Spectroscopy Letters*, **39**, 457-472(2006).
6. J. Zieba-Palus and M. Kunicki, *Forensic Science International*, **158**, 164-172(2006).
7. O. A. A. Eletta, *International Journal of Physical Sciences*, **2(3)**, 56-60, March(2007).
8. E. Marguý, C. Fontas, K. van Meel, R. van Grieken, I. Queralt and M. Hidalgo, *Anal. Chem.*, **80**, 2357-2364 (2008).
9. A. J. Campbell and M. Humayun, *Anal. Chem.*, **71**, 939-946(1999).
10. K. W. Warnken, H. Zhang and W. Davison, *Anal. Chem.*, **76**, 6077-6084(2004).
11. L. Yang, R. E. Sturgeon and Z. Mester, *Anal. Chem.*, **77**, 2971-2977(2005).
12. H. R. Kuhn and D. Gunther, *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 1209-1213(2006).
13. W. K. Ryu, J. S. Kim, J. S. Lee, H. B. Lim and P. K. Jun, *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**, 623-629(2007).
14. M. Guillong, I. Horn and D. Gunther, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1224-1230(2003).
15. H. R. Kuhn, J. Koch, R. Hergenroder, K. Niemax, M. Kalbererc and D. Gunther, *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 894-900(2005).
16. G. W. Ewing, 'Analytical Instrumentation Handbook', 2<sup>nd</sup> Ed., Chapter 10, 557-586, M. L. Parsons, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A., 1997.
17. H. A. Strobel and W. R. Heineman, 'Chemical Instrumentation: A Systematic Approach', 3<sup>rd</sup> Ed., Chapter 21, 723-777, Wiley, New York, U.S.A., 1988.