

고충격폴리스티렌 중 브롬계 난연제 숙련도시험 결과 평가

김달호* · 유제훈¹ · 최용욱²

한국표준과학연구원 분석화학표준센터,
¹바이오코어주식회사, ²전주대학교 환경보건학과
(2011. 11. 11. 접수, 2011. 11. 21. 수정, 2011. 11. 21. 승인)

Evaluation of the proficiency testing results for brominated flame retardants in high impact polystyrene

Dalho Kim*, Jehoon Ryu¹ and Yongwook Choi²

Center for Analytical Chemistry, Korea Research Institute of Standards and Science,
209 Gajeong-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-340, Korea

¹BioCore Co., Bioanalytical Research Team, 60-21 Gasan-Dong,
Gueemcheon-Gu, Seoul 150-023, Korea

²Department of Environmental Health Science, Jeonju University,
303 Chunjam-Ro, Wansan-Gu, Jeonju, 560-759, Korea

(Received November 11, 2011; Revised November 21, 2011; Accepted November 21, 2011)

요 약: 폴리 브롬화 디페닐 에테르류(PBDEs)는 난연제의 한 종류로서 인체와 생태계에 영향을 미치는 잠재적인 독성물질이며 최근 들어 관심의 대상이 되고 있는 화학물질이다. 유럽연합을 비롯하여 많은 국가들은 전기전자제품에 이 물질의 사용을 제한하고 있다. 이와 관련된 시험소인정을 지원하기 위해 고충격 폴리스티렌(HIPS) 중 PBDE류 측정을 위한 숙련도시험을 ISO/IEC 17043을 기초로 하여 수행하였다. 고충격 폴리스티렌에 포함된 4종의 PBDE류(PBDE-154, 183, 206, 209)를 측정 대상 물질로 하여 숙련도시험이 수행되었다. 10 g의 펠렛형 고충격 폴리스티렌 시료를 35개 참가실험실들에게 배포하였고 실험실들의 능력을 평가하기 위해 z-score를 사용하였다. 숙련도 시험의 결과 및 참가 실험실 평가결과를 기술하였다.

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a class of brominated flame retardants (BFRs) which have taken much interest recently due to their potential hazardous effects to human body and ecosystem. Many countries and European community prohibits the usage of certain BFRs in electronics and electronic devices (e.g. RoHS). In this perspectives, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS) has designed and practiced proficiency testing programs based on the ISO/IEC 17043 in order to assist laboratory accreditation activities. The programs for interlaboratory comparisons include congeners of PBDE (PBDE-154, 183, 206, 209) in high impact polystyrene (HIPS). A sample bottle that contains 10 g granular HIPS was distributed to 35 participating laboratories and the test results were calculated by the statistical procedure using z-scores to evaluate performance of each laboratory. The results and the laboratory's performance were discussed.

Key words : high impact polystyrene, proficiency test, flame retardants, PBDEs

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5356 Fax : +82-(0)42-868-5800

E-mail : dhkim@kriss.re.kr

1. 서 론

고충격 폴리스티렌(HIPS)은 전기전자제품의 케이스 및 부품 재료로 텔레비전, 컴퓨터, 냉장고 등 다양한 전기전자제품에 널리 사용되고 있다.¹ 가전제품 사용 중 발열 합선 등으로 인한 화재를 방지하기 위해 과량의 난연제가 플라스틱 제품에 첨가된다. 이 난연제들은 인체에 유해한 물질로 알려져 있으며 폐기된 생활용품이 분해되면서 토양이나 수자원등을 오염시키거나 생활환경에 가스 상으로 발산 되어 다양한 경로로 인체에 흡수된다.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 규제하고 있다.^{3,4} 이런 규제들은 그 제한 범위를 단계적으로 확대하고 있으므로 국제무역에 있어 환경을 생각하지 않은 제품수출은 매우 어렵게 되었다. 이에 따라 전기전자제품의 수출 비중이 높은 우리나라의 경우 주요 가전업체, 전기업체, 플라스틱 재료 생산업체 등은 이에 대한 대비를 확고히 하고자 노력하고 있다. 전기전자제품 중에 포함된 유해물질 측정서비스를 담당하고 있는 대부분의 시험소들은 자신들이 발행하는 시험성적서의 국제적 인정을 받기 위해 다양한 종류의 인증 표준물질(CRM) 뿐만 아니라 신뢰성 있는 시료를 이용한 숙련도 시험의 운영을 필요로 하고 있다.

이런 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 PBDE 류 측정을 위한 균질하고 안정한 고충격폴리스티렌 숙련도시료를 제조한 후 각 대상성분의 농도를 ISO가이드 35에⁵ 따라 인증하였으며 그 인증값을 설정값으로 하여 ISO/IEC 17043에⁶ 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 35개 시험소가 참여하였다. 본 숙련도시험 시료에는 브롬계 난연제 이성체 BDE-154, 183, 203, 206, 209 등이 다양한 농도로 포함되어있는 실제시료와 동일한 시료이다. 또한 숙련도시료의 설정값은 순도분석 및 각국의 표준연구소간 국제비교를 통해 소급성 및 국제적 동등성이 입

증되었다. 따라서 본 숙련도시험은 지금까지 실시한 어떤 숙련도 시험보다도 설정값의 소급성, 이성체의 수, 규제농도로 오염된 실제시료에 가까운 이성체들의 농도분포, 신뢰성 면 등에서 의미가 있다.

2. 실험 및 방법

2.1. 숙련도시료의 제조

난연제 이성체(BDE-154 (hexa), BDE-183 (hepta), BDE-203 (octa), BDE-206 (nona), BDE-209 (deca))들을 포함하며 총 BDE의 농도가 0.1% (w/w)범위인 CRM을 제조하기 위해 FR-1208 (octabromo diphenyl oxide technical mix, Dead Sea Bromine Co.)과 기타 플라스틱 제조 시 첨가제로 사용되는 calcium stearate 및 Sb₂O₃ 일정량을 분쇄한 HIPS 수지와 균질하게 혼합 후 압출법을 사용하여 마스터 배치시료를 제조하였다. 이 마스터 배치시료를 재 회석 압출하여 약 20 kg의 펠렛형 고충격 폴리스티렌 CRM 후보물질을 제조하였다. 제조된 CRM 후보물질은 약 10 g 단위로 갈색 병에 1200개를 포장하였으며 다시 알루미늄 봉지에 넣어 밀봉 후 24개씩 박스에 넣어 3 °C 조건에서 냉장 보관하였다.

2.2. 균질도, 안정도 조사 및 설정값 산출을 위한 분석법

제조한 HIPS 시료 약 2.5 g을 취해 냉동 분쇄한 후 50 mg을 취하여 ¹³C 이 치환된 각각의 BDE 내부표준물질을 증량법에 의해 시료에 가하였다. 준비된 시료는 톨루엔/테트라하이드로퓨란(THF) (1:1 v/v) 혼합용매 6 mL를 가한 후 10분간 초음파 추출하고 15분간 강하게 흔들어 용해하였다. 용해된 시료에 메탄올 7 mL를 가한 후 HIPS를 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 9 분 간 유지하는 조건을 사용하였으며 총 분석시간은 22 분 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.

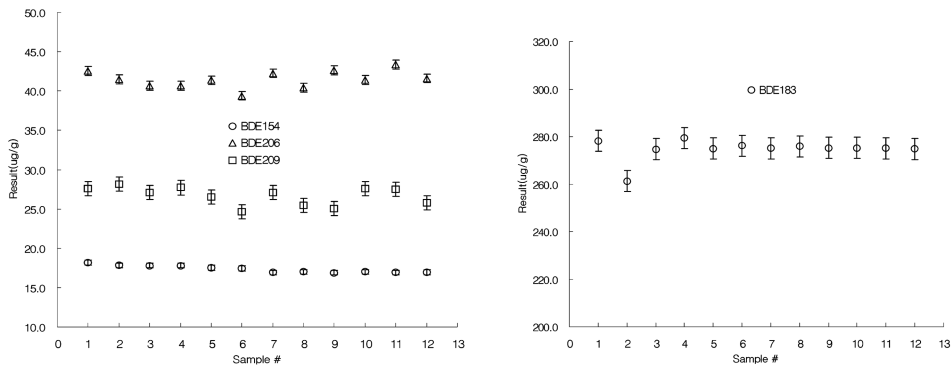


Fig. 1. Graphical illustration of homogeneity of the HIPS sample.

2.3. 통계분석 및 평가기준

각 참가시험소의 수행도 분석은 ISO/IEC 17043에 따라, 설정값에 대한 참여 실험실 결과의 상대 편차 백분율과 z-score 방법을 사용하였다.

첫째, 국가표준에 소급성이 있는 표준물질을 사용하여 결정한 설정값에 대한 각 참여 실험실의 상대편차 백분율(percent difference)을 다음 식을 사용하여 결과를 분석하였다.

$$\text{상대편차백분율} = \frac{\text{결과} - \text{설정값}}{\text{설정값}} \times 100$$

둘째, 숙련도 시험에 참가한 실험실 결과들의 표준편차와 국가표준에 소급성이 있는 표준물질을 사용하여 결정한 설정값(인증값)을 다음과 같이 식에 의해 z-score를 산출한 후 분석하였다.

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

숙련도시험 결과의 평가는 숙련도시험의 목적에 따라 달라질 수 있다. 본 숙련도 시험의 목적은 전기 전자제품 중 유해물질규제 및 각종 제품 환경 관련 규제에 적절히 대응할 수 있도록 일반 시험소들의 능력을 비교 평가하는데 있다. 대부분의 참여 시험소들이 일정 수준 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.

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 12개(시료관리번호 3, 74, 145, 217, 312, 400, 528, 626, 700, 865, 980, 1122)를 취하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 각 시료의 측정결과들은 목적한 측정결과와 불확도 범위 내에 있었으므로 숙련도시험 시료가 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 HIPS 숙련도시료는 측정 후 2개월 동안 실온에 보관하였으며 그 후 6개월 동안은 3 °C에 냉장보관한 후 다시 측정함으로써 시료가 안정함을 확인하였다.

3.3. 숙련도시험 시료의 설정값 및 불확도

숙련도시험 시료의 설정값 결정에 사용된 표준용액은 한국표준과학연구원이 고순도물질의 순도를 분석 후 중량법에 의해 제조하고 검증한 후 유지하는 일차 표준물질(PRM, primary reference material)을 사용하였다. 또한 이 PRM은 국제도량형국(BIPM) 물질량표준위원회(CCQM)에서 실시하는 국가표준기관(NMI, national metrology institute) 간(KRISS(한국표준과학연구원), NIST(미국), IRMM(EU ERM), NMIJ(일본), NIM(중국), BAM(독일) 등 참여) 측정비교 (CCQMP114, PBDEs in Polypropylene, 2008.5)를 통해 국제적 동등성이 입증되었으며 한중일 3국 표준기관(KRISS, NMIJ, NIM)간의 ACRM프로그램을 통해 또한 동등성이 입증되었다. 이와 같이 본 숙련도시험의 설정값은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 측정의 소급성 및 국제적 동등

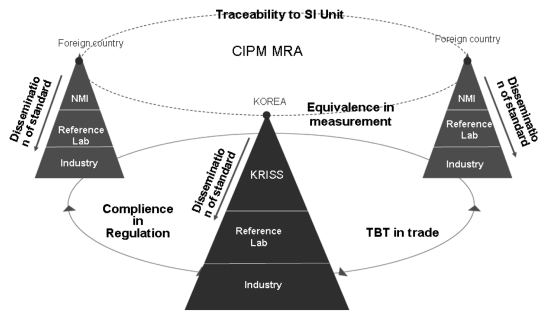


Fig. 2. Links of routine measurements to international standard. CIPM: Comité international des poids et mesures, MRA: mutual recognition arrangement, NMI: national measurement institute, TBT: technical barrier to trade.

Table 1. Assigned values and their uncertainties for each PBDEs in HIPS sample

Assigned value (mg/kg)	BDE154	BDE183	BDE206	BDE209
u	0.4	11.2	1.0	1.1
k_{95}	2.4	2.1	2.1	2.1
U_{exp}	1.0	24.1	2.1	2.3

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

성이 반영된 신뢰할 수 있는 값이며 따라서 이 숙련도시험 결과는 국제적인 적합성평가에 유용하게 사용될 수 있다. Table 1에 설정값과 불확도를 정리하였다.

3.4. 숙련도시험 결과 평가

본 숙련도시험에는 대상물질별로 33~35개의 실험실들이 참여하였다. 각 실험실들은 측정방법으로 IEC

62321을⁷ 가장 많이 사용하였고 기타 자체 유효화된 분석법 및 EPA 3540C등을⁸ 사용하는 것으로 나타났다. 대상 PBDE 측정을 위해 GC/MS (EI)가 주로 사용되었으며 시료 사용량은 시료의 농도에 따라 0.1~0.5 g을 사용하였으며 일부 실험실은 그 보다 많은 1~2 g을 사용하는 경우도 있었다. 시료 중 PBDE 추출방법으로는 완전 용해 후 용해도 차이에 의해 침전시키는 방법 또는 속실텐 방법을 사용하였고 용매는 톨루엔 또는 톨루엔-테트라하이드로 퓨란(1:1, v/v)를 사용한 것으로 조사되었다. 기기의 교정을 위해서는 시판되는 표준용액을 가장 많이 사용하였고 일부는 표준과학연구원 의 표준용액을 사용하였다. 대부분의 실험실들이 내부 표준물질을 이용한 검정법을 사용하였고 일부는 동위원소가 치환된 내부표준물질을 사용하거나 외부 표준물질법을 사용하였다.

각 PBDE들의 설정값(인증값)과 불확도를 Table 1에 정리하였다. 이 설정값에 대한 각 참여 실험실의 상대편차 백분율은 BDE-154의 경우 0.6~119%이었으며 “Grubbs' Test”에⁹ 의한 이상치 검정결과, 실험실 2번 결과가 다른 결과들에 비해 약간 차이가 있었지만 이상치는 검출되지 않았다. BDE-154 결과들의 전체평균은 14.6 mg/kg, 표준편차는 4.0 mg/kg이었으며 전체실험실 중위수(median)는 14.7 mg/kg으로서 설정값 11.4 mg/kg 보다 약간 높은 결과를 보였다.

BDE-183의 경우 상대편차 백분율은 1~30%이었으며 실험실 20번 결과가 다른 결과들에 비해 약간 차이가 있었지만 이상치는 검출되지 않았다. BDE-183 결과들의 전체평균은 481 mg/kg, 표준편차는 48 mg/kg이었으며 전체실험실 중위수는 485 mg/kg 으로서 설정값 454 mg/kg 보다 약간 높은 결과를 보였다.

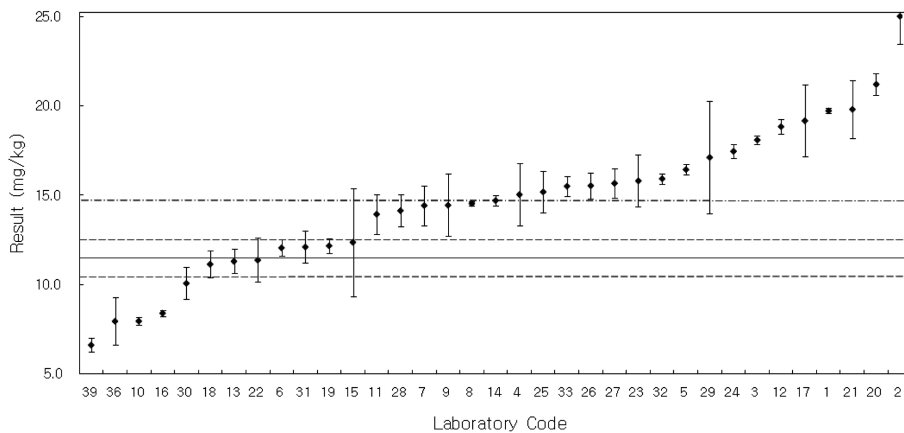


Fig. 3. Comparison of the participant's results and the assigned value for PBDE-154 in HIPS sample.

BDE-206의 상대편차 백분율은 1~331%이었으며 “Grubbs' Test”에 의해 15번 실험실의 결과는 이상치로 판정하여 계산에서 제외하였다. 이상치를 제외한 BDE-206 결과들의 전체평균은 21 mg/kg, 표준편차는

6 mg/kg이었으며 전체 실험실 중위수는 20 mg/kg 으로서 설정값 20 mg/kg과 잘 일치하는 결과를 보였다.

BDE-209의 상대편차 백분율은 0~144%이었으며 8번 실험실의 결과는 이상치로 판정하여 계산에서 제

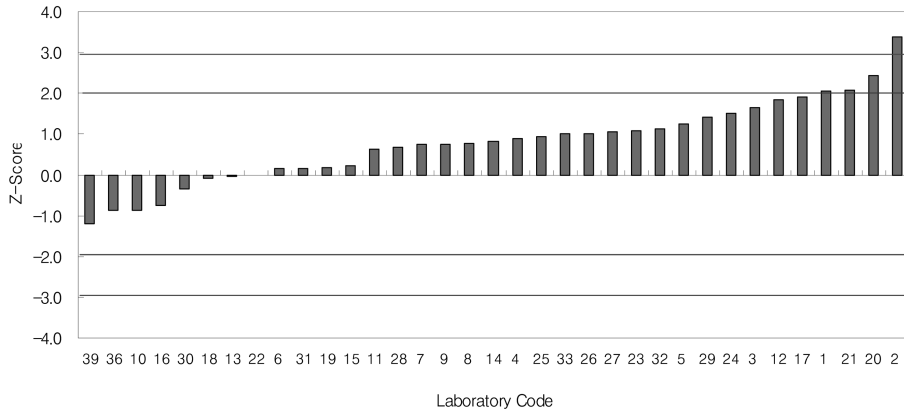


Fig. 4. Z-scores of the participant's results for PBDE-154 in HIPS.

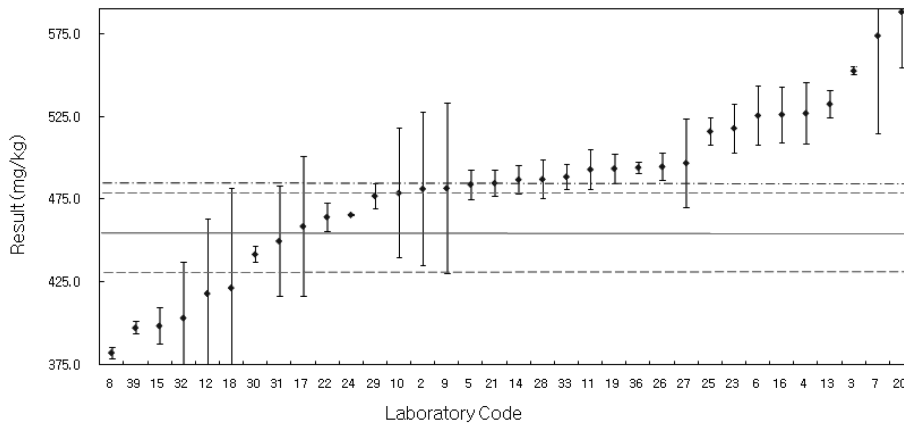


Fig. 5. Comparison of the participant's results and the assigned value for PBDE-183 in HIPS sample.

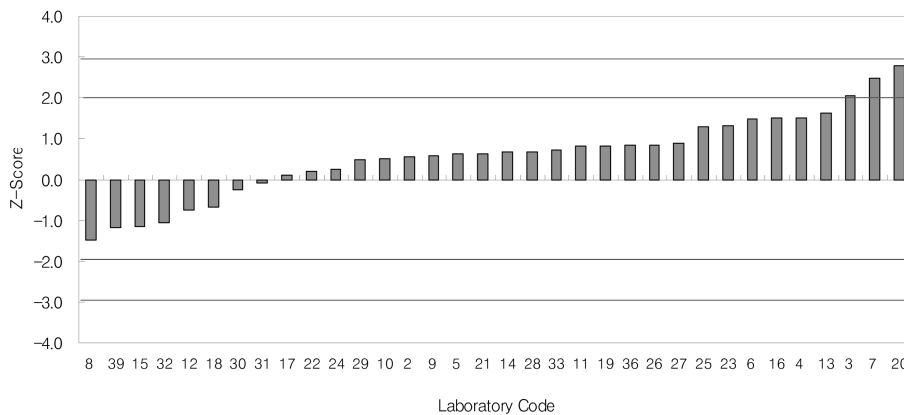


Fig. 6. Z-scores of the participant's results for PBDE-183 in HIPS.

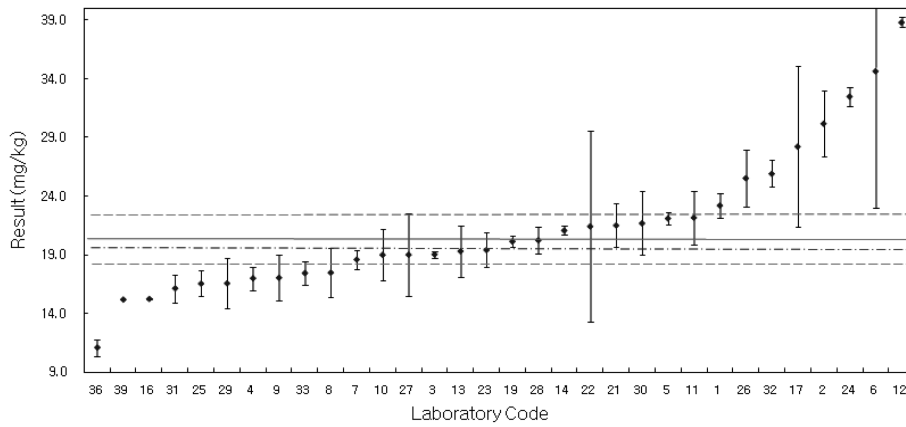


Fig. 7. Comparison of the participant's results and the assigned value for PBDE-206 in HIPS sample (the result of laboratory code 15 is not presented).

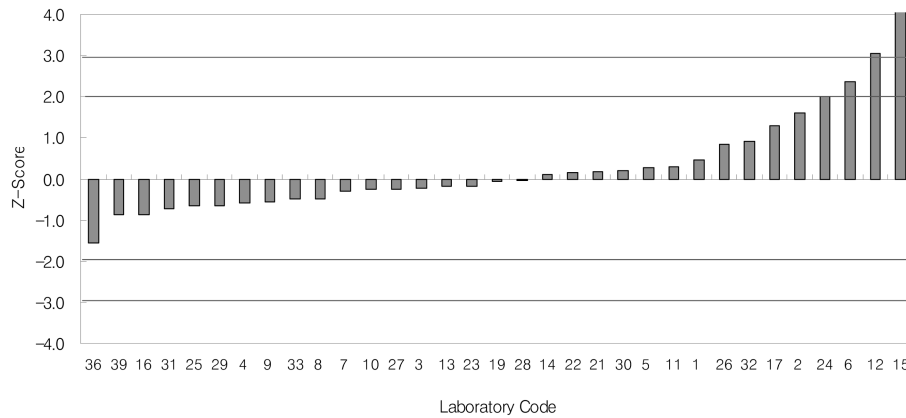


Fig. 8. Z-scores of the participant's results for PBDE-206 in HIPS.

외하였다. 이상치를 제외한 BDE-209 결과들의 전체 평균은 21 mg/kg, 표준편차는 5 mg/kg이었으며 전체 실험실 중위수는 20 mg/kg 으로서 설정값 20 mg/kg 과 잘 일치하는 결과를 보였다.

Fig. 3, 5, 7, 9는 각 대상물질별로 참가실험실들의 숙련도시험 결과를 설정값 및 중위수와 비교한 그래프로서 실선과 점선은 각각 설정값과 그 불확도를 나타내며 일점쇄선은 참가실험실 결과들의 중위수를 나타낸다. 각 실험실별 결과의 오차 막대(error bar)는 확장 불확도를 의미한다. 측정 대상 성분에 관계없이 모든 결과들은 사용한 방법이나 실험조건에 따른 특이성은 그리 크지 않았으나 숙실판추출법을 사용하는 경우 상대적으로 낮은 값이 산출되는 경향을 보였으며 일부는 높은 값으로 벗어나는 경향을 보였다. KRISS 표준물질을 사용하는 경우는 대체적으로 좋은 결과를 보였다. 또한 외부 표준물질법을 사용하는 경

우 높은 값을 나타내고 상대적으로 설정값에서 많이 벗어나는 경향을 보였다.

각 대상물질별로 참가실험실들의 z-score를 산출한 결과를 Fig. 4, 6, 8, 10에 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 인증표준물질을 사용해 평가해야 할 것이다. 이와 같이 숙련도시험에 사용하는 평가법들은 절대적 판정기준이 될 수 없으며 숙련도시험의 목적에 따라 평가기준이 달라질 수 있다.

본 숙련도 시험의 목적은 전기 전자제품 중 유해물질규제 및 각종 제품 환경 관련 규제에 적절히 대응할 수 있도록 일반 시험소들의 능력을 비교 평가하는

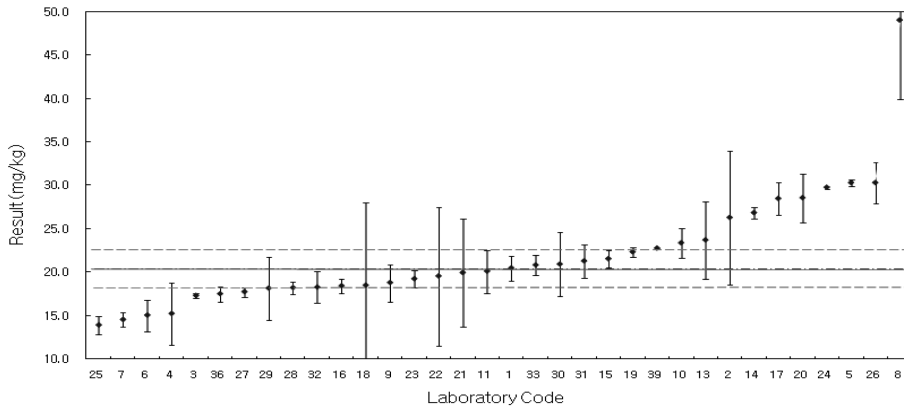


Fig. 9. Comparison of the participant's results and the assigned value for PBDE-209 in HIPS sample.

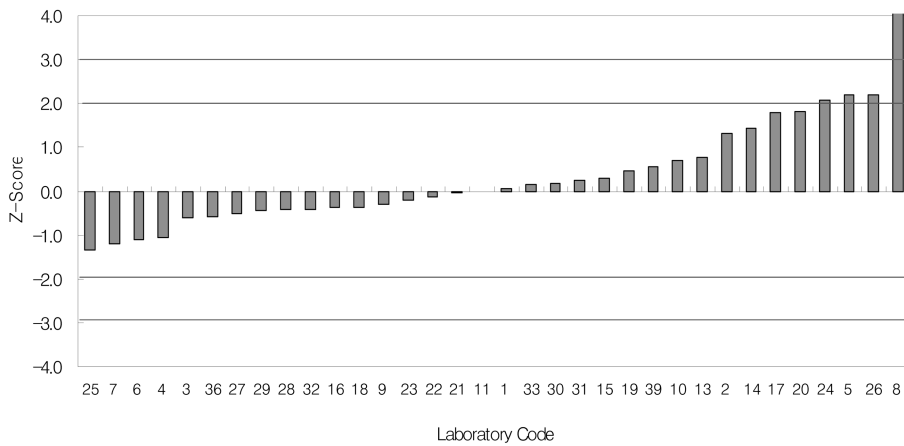


Fig. 10. Z-scores of the participant's results for PBDE-209 in HIPS.

데 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 설정하였으며 각 결과들은 최종적으로 z-score값에 의해 $|z| \leq 2$ 인 실험실들은 “만족”, $2 < |z| < 3$ 인 실험실은 “의심”, $|z| \geq 3$ 인 실험실은 “불만족”으로 평가 하였다.

4. 결 론

고충격 폴리스티렌에 포함된 4종의 PBDE류(PBDE-154, 183, 206, 209)를 측정 대상 물질로 하여 숙련도시험이 수행되었다. 총 35개의 실험실들이 참여하였으며 z-score를 사용하여 실험실의 능력을 평가하였다. z-

score계산에 사용되는 설정값은 표준과학연구원에서 인정한 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-154와 183은 설정값보다 높은 값을 보여 전체결과들이 설정값으로부터 편향된 결과를 보였으며 BDE-206과 209는 중위수와 설정값이 잘 일치하였다. KRISS에서 생산된 표준물질을 사용한 경우는 대체적으로 좋은 결과를 보였으므로 기기의 검정에 사용하는 표준물질이 결과에 영향을 미침을 알 수 있다. “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.

참고문헌

1. M. Riess and R. van Eldik, *J. Chromatogr. A*, **827**, 65-71 (1998).
2. A. Covaci, S. Voorspols and J. de Boer, *Envi. Inter.*, **29**, 735-756 (2003).
3. European Union, *Official J. European Union*, **L37**, 24-38 (2003).
4. European Union, *Official J. European Union*, **L37**, 19-23 (2003).
5. The International Organization for Standardization, ISO Guide 35, 'Reference materials-General and statistical principles for certification', 3rd Ed., 2006.
6. The International Organization for Standardization, ISO/IEC 17043, 'Conformity assessment-General requirements for proficiency testing', 1st Ed., 2010.
7. International Electrotechnical Commission, IEC 62321, 'Electrotechnical products-Determination of levels of six regulated substances', Edition 1.0, 2008.
8. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 3540C, 'Soxhlet extraction', Revision 3, 1996.
9. The International Organization for Standardization, ISO 5725-2, 'Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results-Part 2', 1st Ed., 1994.