

유해물질 사용제한지침(RoHS)의 6개원소 특성 및 분석에 대한 기술동향

소진중, 심대섭, 김규섭, 변우봉
한국전기연구원

Technical trend of Restriction of Hazardous Substances Directive(RoHS)

Jin Joong Soh, Dae Sub Shim, Kyu Sub Kim, Woo bong Byun
KERI

Abstract - 유해물질 제한지침(Restriction of Hazardous Substances Directive)은 유럽연합(EU)에서 시행되며 해로운 물질을 사용한 전자제품이나, 전기기기를 제한하는 지침이다. 일반적으로 RoHS(알오에이치에스)라고 적는다. 2003년 2월에 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)에 의해 제정 공포되고 2006년 7월 1일 발효되어 카드뮴, 납, 수은, 6가 크롬, 브롬계 난연제(PBBs, PBDEs)의 사용이 금지되었다. 중국에서도 이와 비슷한 제도 RoHS(일명 China RoHS)를 시행을 하고 있어 유럽에서 정한 6가지 품목과 규제 대상이 아니지만, 과학기구나 의 확장비도 중국의 RoHS에는 규제 대상에 포함되어 있다.

1. RoHS의 목적

전기/전자 기기에 사용하는 유해물질의 사용제한에 관한 가맹 각국의 법률의 절차를 없애고, 인류의 건강 보호와 WEEE의 환경부하의 삭감(친환경적인 회수), 처분에 기여하기 위함이다.

2. 대상이 되는 전기 전자기기의 범위

WEEE 지령(2002/96/EC)에 의해서 대상이 되는 카테고리 10개에 적용되지만 실제로는 모든 전기 제품에 포함시키고 있다.

1. 대형 가정용 전기기구(냉장고, 세탁기, 전자렌지, 에어컨 등)
2. 소형 가정용 전기기구(전기 청소기, 다리미, 헤어 드라이브, 토스터, 시계 등)
3. IT 및 통신장치(PC, 프린터, 복사기, 전화기 등)
4. 소비자 일반기기(예 ; 라디오, TV, 오디오앰프, 악기 등)
5. 조명기구(예 ; 형광등, 낮은 압력 나트륨 램프, 저에너지 전구와 통상의 전구는 제외)
6. 전기·전자공구(예 ; 전기드릴)
7. 완구, 레저용 기기(예 ; 비디오 게임세트, 슬롯머신 등)
8. 의료장비(예 ; 투석장치, 방사선 요법기기, 심전도 측정기, 인공호흡기 등, 감열 및 이식 제외)
9. 검사·제어장치(예 ; 화재탐지기, 자동온도 조절기 등)
10. 자동 판매기

3. 6대원소의 특성

3.1 카드뮴(Cd, Cadmium)

3.1.1 성질 및 특성

- 비중 : 8.64, 끓는점/녹는점 : 767/320.9 (°C)
- 산화상태가 +2가인 금속(아연과 비슷한 성질)
- 대기 중의 카드뮴은 입자형태(산화카드뮴(CdO)이 주요구성원)
- 할로겐 및 산과 반응하기 쉬움, 단, 알칼리축과는 반응이 어려움
- 화합물중에는 Cd²⁺로 존재

3.1.2 사용용도

- 단체 : 축매(아크릴로니트릴의 합성)
- 합금 : 저융합점 합금, 고급땀납, 가마합금, 접점합금
- 카드뮴 및 화합물 : 안료(황화카드뮴, 황셀렌화 카드뮴), 염화 비닐의 안정제(스테아린 산 카드뮴)
- 금속성 : 항공기의 다리, 원자로 제어봉, 원자로 몸체의 차폐제, 통신 시설의 옥외 안테나, Ni-Cd 축전지
- 비금속성 : 광전소자(노출계, 자동점멸기, 건식복사기, 태양전지) 수지 및 유리 착색제, 사진, 브라운관, 가스검지기

3.1.3 유해성

- 급성증상 : 구토 등 소화기 증상, 기관지염, 폐기종, 빈혈, 신장결석 등
- 신장피질 축적 : 당뇨, 단백뇨, 아미노산뇨, 이티아이타이빙
- 저농도 장기노출 : 고혈압
- 고농도 노출 : 기형유발, 돌연변이, 발암성

3.2 수은(Hg, Mercury)

3.2.1 성질 및 특성

- 비중 : 13.6, 끓는점/녹는점 : 356.7/-38.9 (°C)
- 은백색의 금속광택이 나는 무거운 액체
- 고체로는 주석백색의 금속광택
- 전성, 연성이 크고 팽창률이 높음
- 철, 니켈, 코발트, 마그네슘 등을 제외한 대부분의 금속과 아말감 형성
- 염산에는 녹지 않지만, 질산에는 녹아 질산수은(HgNO₃) 형성

3.2.2 사용용도

- 금속상태 : 한라계, 기압계, 이화학 기계, 수은등, 정류기, 펌프
- 공업적 용도 : 식염수를 전해하여 수산화나트륨을 만들 때 수은법으로 사용, 의약품의 제조 원료, 치과용 아말감, 잉크, 촉매제, 도금, 부식 방지, 페인트, 염료

3.2.3 유해성

- 피부염, 호흡기 및 소화기 경로로 인체에 침입(80% 정도가 신장 및 간 등에 축적)
- 흡수 시 용해되지 않고 고도로 축적되어, 총 수은량이 30ppm 이상 시, 수은 중독현상, 운동장애, 언어장애, 난청발생
- 무기수은 : 만성적인 증상 발생(보통 뇨와 함께 배출)
- 메틸수은 : 일반적으로는 염화메틸수은을 가리키며, 강한 신경 독성, 어패류에 고농도로 축적, 중추신경계장애, 귀먹음, 기력감퇴, 지각수준 장애, 사망
- 급성영양 : 환각, 정신착란, 자살, 가슴통증, 호흡곤란, 기침, 폐기능 장애, 간질성 폐질환
- 만성질환(비발암성) : 신경과민, 흥분, 부끄러움 증가, 떨림, 감각이상, 시력감퇴, 불쾌감, 언어소통 장애

3.3 납(Pb, Lead)

3.3.1 성질 및 특성

- 비중 : 11.3, 끓는점/녹는점 : 1,744/327.5 (°C)
- 은처럼 생긴 청백색의 무른 금속
- 새로운 절단면은 금속광택(공기중에서는 녹슬어 둔탁한 빛깔)
- 할로겐, 황, 셀렌 등과는 직접 반응
- 묽은산에서는 일반적으로 잘 침식되지 않지만 질산과 같이 산화력이 있는 산에는 녹음
- 뜨거운 진한 황산에 용해하면 황산납으로 존재
- 알칼리에는 강하여 잘 침식되지 않은(금속 중에서 비중이 가장 큼)
- 가공이 용이, 내식성 우수

3.3.2 사용용도

- 가공성과 내식성 이용 : 연판, 연관
- 합금 : 활자합금, 이용합금, 베어링합금, 땀납
- 기타 : 축전지의 전극 방사선 방호제 페인트 안료, 도자기 유약

3.3.3 유해성

- 납의 체내 축적 : 전신이상, 신체마비, 빈혈, 구토(심한 경우 사망)

- 어린이의 경우 : 지능지수 및 주의력 저하, 읽기와 배우기 장애, 청각 장애, 비정상적인 과민증세 성장지연, 성격포악 등
- 납 중독의 초기증상 : 식욕부진, 변비, 복부 평만감, 급성복통 등
- 납 중독으로 인한 가장 큰 유해성 : 중추신경계 장애, 정신착란

3.4 6가 크롬(Cr⁺⁶, Chromate compound)

3.4.1 성질 및 특성

- 비중 : 7.2, 끓는점/녹는점 : 2,482/1,890 (°C)
- 크롬은 은백색의 단단한 금속으로 상온에서는 안정성이 높음
- 대기나 수중에서 산화되지 않음
- 원자가는 2, 3, 4, 5, 6으로 나뉘며, 인체의 건강보전에 관한 환경기준에서는 6가 만이 유해물질이며 기준치는 0.05ppm 이하

3.4.2 사용용도

- 합금 도금 촉매, 염료, 페인트, 잉크, 표면처리

3.4.3 유해성

- 피부접촉 : 피부염 케양
- 흡입 : 비중격천공, 폐암
- 3가 크롬도 만독성은 6가와 동일

3.5 폴리브롬화 비페닐(PBBs, Polybrominated Biphenyls)

3.5.1 성질 및 특성

- 불연성
- 가열, 냉각 시 성질불변
- 전기 절연성
- 산 및 알칼리에 불 침식, 물에 녹지 않음
- 유기용매에 잘 녹아 플라스틱과 잘 섞임

3.5.2 사용용도

- 난연제

3.5.3 유해성

- 환경호르몬 : 체내의 항상성 유지와 발달 과정을 조절하는 생체 내 호르몬의 생산, 분비, 이동, 대사 결합작용 및 배설을 간섭하는 외인성 물질, 내분비 기능에 변화를 일으켜 생체 또는 그 자손의 건강에 유해한 영향을 나타내는 외인성 물질로 정의
- 인체영향 : 간장에 영향을 초래하여 소량으로는 간장비대, 다량에서는 지방변성과 간 종양을 일으키며 피부에 대해서도 현저한 과각화 반응

3.6 폴리브롬화 비닐(PBDEs, Polubrominated Biphenylethers)

3.6.1 성질 및 특성

- 쉽게 증발하지 않음, 불에 쉽게 타지 않음
- 물에서 불용성
- 기름, 유기용매와 쉽게 섞임
- 브롬의 양에 따라 구분이 가능

3.6.2 사용용도

- 200°C에서 분해되며 진한 오렌지색을 띰
- 난연제 : 전자전기기관, 섬유 등 PBDEs는 컴퓨터 뿐만 아니라 TV, 라디오 등 다른 가전제품에도 널리 사용

3.6.3 유해성

- 환경호르몬 : PBBs와 같이 생체 내 호르몬에 영향을 끼침
- PBDEs는 자연의 갑상선 호르몬보다 7배가 강력하므로 갑상선 호르몬의 영향을 받는 뇌의 발달에 위협적

표 1 각사의 규제농도(ppm)

원소명	RoHS의 규제농도	Ericsson	Sony	Motorola	국내 가전사
Cd	100	100	5	100	100
Hg	1,000	100	사용금지	100	100
Pb	1,000	1,000	100	100	100
Cr ⁺⁶	1,000	1,000	100	100	100
PBBs	1,000	10	사용금지	1,000	100
PBDEs	1,000	10	사용금지	1,000	100

4. 분석방법

4.1 표준규격 : IEC/TC 111 2008 총회에서 IEC 62321 규격 통과됨
IEC 62321 : Electrotechnical products Determination of levels of six regulated substances(Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent chromium, Polybrominated biphenyl, Polybrominated diphenyl ethers)

4.2 시료 : 금속(metal), 고분자(polymer), 전자제품(electronics)

4.3 샘플링 : 시험방법을 적용하는 주체가 응용 가능한 표준문서를 반영하여 정의 한다.

- 균일물질(homogenous material)로 정의 내린 경우, 금속 또는 고분자 시험방법 적용
- 전자부품, 전자 조립품, 현장 교체형 장치로 정의 내린 경우, 전자제품 시험방법 적용

표 2 시험방법 - 순서도

단계	물질	고분자	금속	전자제품 (PWB/부품)
기계적 시료준비		직접측정 /분쇄	직접측정 /분쇄	분쇄
화학적 시료전처리		마이크로파 용해, 산용해, 건식회화 용매추출	마이크로파 용해, 산용해	마이크로파 용해, 산용해, 용매추출
분석기법 정의 (대표적인 오차율 포함)	PBB/PBDE	GC/MS	해당사항 없음	GC/MS
	Cr	알칼리 시료용해/비색법	Spot 시험법/끓는물 추출법	알칼리 용해
	Hg	ICP-AES, ICP-MS, CV AAS, AFS		
	Pb/Cd	ICP-AES ICP-MS, AAS	ICP-AES ICP-MS, AAS	ICP-OES ICP-MS, AAS

4.4 매질 보정 : 전자기기의 주요 물질(매질)은 고분자(대부분 첨가제 포함하고 때때로 코팅 표면을 갖는 고분자), 금속 또는 합금(코팅되어 있을 수 있음)의 전자제품이다.

- 분석대상물질의 농도가 주요 시료 구성 물질 또는 다른 화학물질, 화합물에 상대적으로 낮은 농도로 존재하기 때문에 시험방법은 물질 또는 매질에 따라 상이함

- 시험방법은 시료에 따라 조정되어야 함
바탕시료 및 매질이 보정된 검량시료의 도입
매질로 부터의 분석물질을 분리하는 전처리 방법

4.5 시험성적서 : 최소 기술 내용

- 분석을 실시한 실험실 이름, 주소 및 위치 그리고 시험자 이름
- 시료접수일자 및 시험 수행일
- 보고서 고유ID (예:일련번호) 및 보고서의 총페이지 및 개별페이지 수
- 시험시료를 채취하기 위해 수행된 제품 분해에 대한 설명을 포함해, 시료에 대한 설명과 확인
- 이 표준에 대한 참고, 사용된 방법 또는 성능기반 등가물(용해 방법과 장치를 포함)
- 검출 한계(LOD : Limit of Detection) 또는 정량 한계(LOQ : Limit of Quantification)
- 시험시료에 대해 mg/kg으로 나타낸 시험결과
- 이 표준에 명시되지 않은 임의의 세부사항(선택사항) 및 결과에 영향을 미칠 수 있는 기타 다른 인자들, 합의 또는 다른 방식을 통해, 여기서 명시된 시험절차에 대한 임의의 편차

[참고 문헌]

- [1] 산업자원부 기술표준원 이석우, “전기·전자 제품 내 유해물질 분석과 표준화 동향”, 2004.09
- [2] 지식경제부 KOLAS 사무국 이현자, “RoHS 분야 KOLAS 인정지침”