

정도관리 유의사항

2024

1.1 목적

시료에 포함되는 측정·분석 대상물질들은 각종 요인에 의해 다양한 정상 및 농도 분포로 되어 있다. 따라서, 측정·분석에 있어서 일정 정밀도를 확보하기 위해서는 시료채취부터 분석, 정량, 결과산출까지 정확한 정도관리가 이루어져야 한다. 이를 위하여 분석기관은 표준작업절차서 (SOP), 측정·분석기기의 성능의 평가와 유지관리, 내부정도관리, 표준물질의 관리, 인력관리, 교육, 데이터의 관리 및 평가, 측정신뢰성의 평가 등을 포함하는 정도관리계획을 수립하여 시행한다. 또한, 측정·분석방법의 정도 확인을 위하여 실제의 측정·분석에 앞서 그 타당성을 검증해 두어야 한다. 또한, 외부정도관리프로그램에 참여하여 측정·분석과정에 대한 정밀도 및 정확도를 평가하여야 한다.

1.2 내부정도관리 수행

측정·분석기기별로 내부정도관리방법에 따른 정도평가를 최소 연 1회 이상 실시한다. 평가결과 검출한계, 정밀도, 정확도, 직선성, 회수율 등 내부정도관리 기준을 만족하지 못한 결과를 얻었다면 당초의 측정시스템 구성과 측정·분석조건 등 측정·분석에 사용한 모든 조건을 데이터화하여 보관하고 측정·분석조건 및 방법을 개선하여 다시 내부정도관리방법에 따라 정도관리를 실시한다. 개선된 측정·분석조건에 대한 데이터는 당초 조건과 같이 보관한다. 측정·분석기기의 주요부품 교체, 수리, 분석자 변경 등이 발생한 경우에는 수시로 실시한다. 이러한 측정신뢰성의 평가를 통하여 악취측정방법의 정밀도를 확보하여야 하며 내부정도관리평가 결과의 근거가 요구된 경우에는 제출할 수 있도록 준비해 둔다.

1.2.1 바탕시료 측정

실험실바탕시료 (laboratory blank) 시험은 고순도 질소 혹은 공기 (순도 99.999 % 이상) 등에 대해서 각 측정 대상물질의 채취·측정 등의 조작을 하고 채취용기, 채취관 혹은 시험액의 조제 또는 측정·분석기기로의 시료의 주입 조작에 기인하는 오염을 확인하고,

시료의 분석에 지장이 없는 측정환경을 설정하기 위한 것이다.

1.2.2 현장바탕시료값의 측정과 측정값의 보정

현장바탕시료 (field blank) 시험은 시료채취 준비 시부터 시료의 측정·분석 시까지의 오염의 유무를 확인하기 위한 것으로, 시료채취 조작 이외에는 시료와 똑같이 취급하여 운반한 것을 분석했을 때의 값을 현장바탕시료의 값이라고 한다. 현장바탕시료는 일련의 시료채취에 있어서 시료수의 10 % 정도의 빈도로, 적어도 3개 시료 이상을 준비하여 측정한 다음, 평균값 ($\bar{e}$) 및 표준편차 (s)를 구해 다음과 같이 측정값을 보정한다.

1.2.2.1 이송 중에 오염이 없는 경우 (현장바탕시료값 < 조작바탕시료값)

현장바탕시료값의 평균 ($\bar{e}$)이 조작바탕시료값 (a)과 동등하다고 간주할 수 있을 ($a \approx \bar{e}$) 시에는 이송 중의 오염은 무시할 수 있다. 따라서, 측정값으로부터 조작바탕시료값 (a)을 공제하여 농도를 계산한다.

1.2.2.2 이송 중에 오염이 있는 경우 (현장바탕시료값 > 조작바탕시료값)

현장바탕시료값을 측정했을 때의 표준편차 (s)부터 구한 정량한계값 ($10s$)의 배출가스 농도로 환산한 값 (f)이 억제 기준값의 $1/10$ (c) 이하 ($f < c$) 일 때에는, 측정값으로부터 현장바탕시료값의 평균 ($\bar{e}$)을 공제해 농도를 계산한다.

현장바탕시료값에 의한 정량한계값 (f)이 억제 기준값의 $1/10$ (c) 보다 크고 ($f > c$), 시료의 측정값 (d)이 현장바탕시료값의 평균 ($\bar{e}$)의 정량한계값 이상 (f)일 때 ($d \geq f$)에는, 측정값 (d)으로부터 현장바탕시료값의 평균 ($\bar{e}$)을 공제해 농도를 계산한다.

현장바탕시료값에 의한 정량한계값 (f)이 억제 기준값의 $1/10$ (c)보다 크고 ($f > c$), 시료의 측정값 (d)이 현장바탕시료값에 의한 정량한계값 (f)보다 작을 ($d < f$) 경우에는 측정값의 신뢰성에 문제가 있다.

시료가 극히 고농도로 오염이 있어도 문제가 되지 않다고 생각되는 경우, 현장바탕시료의 확인을 생략할 수 있다.

시료채취 및 측정·분석에서의 종합적인 신뢰성을 확보하기 위해 동일조건으로 채취한 2곳 이상의 시료에 대해서 똑같이 분석하고, 정량한계 이상의 농도의 측정·분석 대상 물질에 대해 양자의 차가 30 % 이하임을 확인한다.

차가 클 때는 측정값의 신뢰성에 문제가 있기 때문에 원칙으로 잘못된 측정으로 취급한다. 이와 같은 경우에는 채취유속, 계의 누설유무, 측정·분석기기의 안정성 등 여러 가지 필요사항에 대해 점검, 개선한 후, 다시 한 번 시료를 측정한다.

1.3 외부정도관리 수행

분석기관은 외부정도관리 프로그램의 참여와 분석기관간 측정방법의 비교검토를 통하여 측정·분석의 정밀도 및 정확도의 향상에 노력하여야 한다.

1.4 감도 변동

하루에 1회 이상 정기적으로 검정곡선의 중앙부근 농도의 표준물질 또는 표준용액을 측정하고, 측정·분석 대상물질의 감도의 변동이 검정곡선 작성 시의 감도에 비해 $\pm 20\%$ 이내에 있는 것을 확인한다. 이 범위를 넘는 경우에는 장치의 조정 및 검정곡선의 작성부터 측정·분석을 다시 한다. 머무름 시간 (RT, retention time)에 있어서 컬럼의 악화 등의 요인에 의해 서서히 변화하는 경우에는 필요에 따라 대응해 주면 좋지만 비교적 짧은 사이에 변화 (보통 1일에 유지시간이 $\pm 5\%$) 할 때는 그 원인을 없애고 기기의 조정 및 검정곡선의 작성부터 다시 실시한다.