

퇴적물

2025

다환방향족탄화수소-기체크로마토그래프-질량분석법
(Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)
-Gas chromatograph-Mass spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

퇴적물 중 다환방향족탄화수소를 측정하기 위해 시료를 아세톤, 노말헥산 혼합용매로 추출한 후 추출액을 유분함유 유무에 따라 플로리실 컬럼으로 정제하고 실리카젤 컬럼을 통과시킨 다음 농축하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료 중 16종 다환방향족탄화수소 나프탈렌 (Naphthalene), 아세나프틸렌 (Acenaphthylene), 아세나프텐 (Acenaphthene), 플루오렌 (Fluorene), 페난트렌 (Phenanthrene), 안트라센 (Anthracene), 플루오란텐 (Fluoranthene), 피렌 (Pyrene), 벤조[a]안트라센 (Benzo[a]anthracene), 크리센 (Chrysene), 벤조[b]플루오란텐 (Benzo[b]fluoranthene), 벤조[k]플루오란텐 (Benzo[k]fluoranthene), 벤조[a]피렌 (Benzo[a]pyrene), 인데노[1,2,3-c,d]피렌 (Indeno[1,2,3-cd]pyrene), 디벤조[a,h]안트라센 (Dibenzo[a,h]anthracene), 벤조[g,h,i]페닐렌 (Benzo[g,h,i]perylene)] 분석에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 각 화합물별로 3.00 µg/kg(건조중량) 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원으로는 용매, 시약, 유리 기구 및 그 외 분석과정 중에 사용하는 모든 기구 등 이다. 이들은 크로마토그램상의 바탕선을

상승시키는 등 시료분석 과정에 영향을 줄 수 있으며, 분석 자료의 질을 저하시킬 수 있다. 따라서 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 사용한다. 각 실험실에서는 오염원으로 인한 영향 유무와 수준에 대해 실험실 바탕시료 (laboratory reagent blank)의 측정을 통한 평가가 필요하다.

1.3.2 유리기구류는 적절한 세척이 매우 중요하다. 잘못 세척된 유리 기구류는 분석과정 중 시료를 오염시킬 수 있으며 유리표면에 분석물질이 흡착될 경우 목적성분의 손실 우려가 있으므로 유리 기구류의 적합한 세척방법은 매우 중요하다.

1.3.2.1 유리기구류는 마지막 사용 용매로 한번 행구어 준 후, 바로 세제로 씻는다. 세제용액에 유리 기구를 넣고 30분간 초음파 세척한다.

1.3.2.2 세제로 세척한 후, 수돗물, 정제수 순으로 행군다. 열에 안정한 물질의 경우 정제수 세척만으로는 잘 제거되지 않기 때문에 다시 아세톤, 노말헥산의 용매 순으로 행군 후, 105 °C 건조기에서 1시간 이상 건조하여 사용한다.

1.3.3 분석에 사용되는 모든 물질은 처음과 시료군 마다 실험실 정제수 바탕시료의 측정을 통해 오염원으로 인한 간섭이 없음을 최대 20개의 시료마다 확인한다.

1.3.4 실험실 바탕시료 (laboratory reagent blank)는 시료에서 검출하고자 하는 물질의 검출한계 값보다 낮게 함유되어야 한다.

1.3.5 고농도 시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 고농도 시료의 영향 (cross-contamination)으로 다음의 시료에서 잘못된 결과를 얻을 수 있다. 따라서 고농도의 시료 측정 후에는 마지막에 사용되는 유기용매를 2 번 ~ 3 번 측정하고 다음 시료 분석을 수행한다.

1.3.6 시약이나 용매는 잔류농약 분석급 또는 특급 이상의 것을 사용하고, 필요한 경우 증류나 정제 과정을 통해 불순물의 방해로 인한 문제를 최소화 하도록 한다.

1.3.7 작업용 표준용액 (working standard solution)은 시료 전처리 시와 가능한 동일한 용매를 사용한다.

1.3.8 기체크로마토그래프 주입구 라이너의 오염상태는 20개 이상의 시료를 분석한 후 확인하고, 라이너를 꺼내어 확인한 경우 교체하는 것이 바람직하다.

2.0 용어 정의

2.1 동위원소 치환 내부표준물질

동위원소 치환 내부표준물질 (^2H -labelled internal standard)은 중수소로 치환된 물질로 만들어진 표준물질로 내부표준법에 의한 정량분석 방법에 사용된다.

2.1.1 정제용 내부표준물질

정제용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 분석방법의 신뢰성을 알아보기 위해 시료처리나 추출 이전에 첨가하여 사용한다.

2.1.2 실린지 첨가용 내부표준물질

실린지 첨가용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 분석방법의 재현성 및 정확성을 알아보기 위해 시료 전처리 후 기기분석 이전에 첨가하여 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석기기

3.1.1 기체크로마토그래프

3.1.1.1 기체크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)는 모세관 컬럼 (capillary column)이 장착된 분할 (split) 또는 비분할 (splitless) 주입과 일정온도의 유지 및 설정 기능이 내재된 것을 사용하여야 한다. 컬럼은 내경 0.20 mm ~ 0.53 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 0.5 μm , 길이 15 m ~ 30 m의 Ultra-2, DB-1, DB-5 및 DB-608 등의 모세관이

나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.1.2 운반기체는 부피백분을 99.999 % 이상의 헬륨을 사용하고 시료도입부 온도는 250 °C ~ 300 °C, 오븐온도는 50 °C ~ 330 °C로 조절할 수 있어야 한다.

3.1.1.3 기체크로마토그래프의 분석은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.1.2 질량분석기

3.1.2.1 질량분석기 (mass spectrometer)는 매스 스캐닝 (mass scanning)이 가능한 전자 충격 이온화방식 (EI)의 것을 사용한다.

3.1.2.2 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole)의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 달 수 있는 저울을 사용한다.

3.2 분석기구

3.2.1 추출장치

3.2.1.1 속슬렛 추출장치

속슬렛 추출장치 (soxhlet extraction device)는 유리재 여과조 (thimble), 냉각장치, 추출 플라스크 및 가열장치 등으로 구성되어야 한다.

3.2.1.2 가압용매추출장치 (PLE, pressurized liquid extractor)

추출시간이 오래 걸리고, 용매의 사용량이 많아 운영비가 많이 드는 속슬렛 추출을 대신해 고온과 고압에 의해 목적성분을 짧은 시간에 자동 추출할 수 있고, 적은 용매를 사용하는 가압용매추출장치를 사용할 수 있다.

3.2.2 농축장치

3.2.2.1 회전증발 농축기

회전증발 농축기는 증류플라스크, 농축수기, 물중탕기($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절 가능한 것), 냉각장치 등으로 구성되어야 한다. 농축하고자 하는 용매의 특성(끓는점)을 고려하여 물중탕기의 온도를 설정한다. 농축하는 동안 냉각수 순환장치를 이용하여 냉각수를 흘려주며, 냉각수 순환장치가 없는 경우 수돗물을 계속해서 흘려보내준다. 시료의 농축에 앞서 농축기와 수기의 연결부분을 아세톤 및 노말헥산으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 예방한다.

3.2.2.2 질소농축기

질소농축기는 질소기체가 연결될 수 있는 미세관과 테프론으로 코팅된 바늘, 가스의 유량조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어 있다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘부분은 아세톤 및 노말헥산으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지하고 농축 시 질소가스의 세기에 의해 시료가 시료용기의 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

3.2.3 미량주사기

1 μL ~ 500 μL 용량의 미량주사기 (microsyringe)를 사용한다.

3.2.4 정제용 컬럼장치

3.2.4.1 플로리실 컬럼

플로리실 컬럼 (florisil column)은 사용하기 전에 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 18시간 건조하여 활성화한 것을 사용하며, 정제용 컬럼(15 mm $\times$ 300 mm)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산소듐 1 g, 활성화된 플로리실 5 g, 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 노말헥산과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.2.4.2 실리카겔 컬럼

0.063 mm ~ 0.200 mm(70 ~ 230 mesh)의 것을 130 °C에서 18시간 이상 건조 후, 데시케이터 안에서 약 30분간 방냉하여 바로 사용하며, 정제용 컬럼(15 mm × 300 mm)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산소듐 1 g, 활성화된 실리카겔 6 g, 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 다이클로로메테인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

노말헥산으로 세정한 정제수를 사용한다.

4.1.2 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3OCH_3 , 분자량 : 58.08) 100 mL를 취하여 농축해서 약 1 mL로 한다. 이 액 2 μL 를 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 표준물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 노말헥산

노말헥산 (n-hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.18) 100 mL를 취하여 농축해서 약 1 mL로 한다. 이 액 2 μL 를 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 표준물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.4 디에틸에테르

디에틸에테르 (diethyl ether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 분자량 : 74.12) 100 mL를 취하여 농축해서 약 1 mL로 한다. 이 액 2 μL 를 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 표준물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.5 다이클로로메테인

다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.93) 100 mL를 취하여 농축해서 약 1 mL로 한다. 이 액 2 μL 를 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 표준물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.6 펜탄

펜탄 (pentane, C_5H_{12} , 분자량 : 72.15) 100 mL를 취하여 농축해서 약 1 mL로 한다. 이 액 2 μL 를 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 표준물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.7 15 % 디에틸에테르/노말헥산

디에틸에테르 (diethyl ether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 분자량 : 74.12) 150 mL와 노말헥산 (n-hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.18) 850 mL를 섞어 사용한다.

4.1.8 다이클로로메테인/펜탄(2:3)

다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.93) 400 mL와 펜탄 (pentane, C_5H_{12} , 분자량 : 72.15) 600 mL를 섞어 사용한다.

4.1.9 무수황산소듐

잔류농약 분석급 이상의 것으로 무수황산소듐 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04) 100 g에 크로마토그래프용 노말헥산 50 mL를 흔들어서 섞고 여과한다. 잔사에 크로마토그래프용 노말헥산 25 mL를 섞고 여과하여 풍건한다. 또는 사용하기 전에 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 이상 구워서 사용할 수 있다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준용액 및 혼합표준용액

표준물질은 분석물질이 함유된 순수한 물질로써, 표준용액은 용매에 녹아 고농도로 제조된 것을 구입하여 사용한다. 분석대상물질이 모두 혼합되어있는 혼합 표준용액을 구입하여 사용하거나, 개별항목의 표준용액을 구입하여 혼합하여 사용한다.

4.2.2 내부표준용액 및 혼합내부표준용액

내부표준용액은 내부표준물질 표준원액을 일정 용매로 희석하여 제조한다. 혼합내부표준용액은 분석 시 사용되는 내부표준물질의 표준원액을 혼합하여 희석·제조하거나 또는 내부표준물질의 혼합표준원액을 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 준비

ES 04160.1 퇴적물 채취 및 분석용 시료조제에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도의 측정방법과 내부정도관리 주기는 ES 04001 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

6.3 방법바탕시료의 측정

퇴적물 시료 분석을 위한 방법바탕시료는 주로 상업용 해사(sea sand) 등을 세정한 후 사용한다. 방법바탕시료는 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선은 정량범위 내 5개의 농도 (CS1~CS5)로 시료군 마다 작성하고, 직선성 결정

계수 (R^2 , 상관계수의 제곱값)는 0.98 이상 또는 CS1~CS5의 상대감응계수 (RRF, relative response factor)의 상대표준편차는 25 % 이내이어야 한다. 그 허용범위를 벗어나면 다시 작성한다. 분석 종료 후 검정곡선의 중간농도 (CS3)에 해당하는 표준 용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 25 %를 벗어나면 재시험한다.

7.0 분석 절차

7.1 추출

7.1.1 속슬렛 추출

7.1.1.1 체거름한 건시료 10 g ~ 30 g을 취하여 분말형태로 유지되도록 무수황산소듐을 적당량(1:1) 넣어 잘 흔들어 섞은 다음, 속슬렛 유리재 여과조에 넣고 정제용 내부표준 물질을 일정량을 주입한다. 단, 습시료를 사용 할 경우에는 물이 흐르지 않도록 무수황산소듐을 충분량을 첨가하여 분말형태가 유지되도록하고, 함수율을 따로 측정하여 건조중량 기준으로 농도를 계산해야 한다.

[주 1] 시료의 특성을 고려하여 분석대상물질의 함량이 충분히 높은 경우, 분석 가능 범위에서 최소 시료량을 적용할 수 있다.

[주 2] 시험과정의 단계별 회수율을 확인하기 위해 정제용 내부표준물질은 추출단계 또는 정제단계에서 추가할 수 있다.

7.1.1.2 1 개 ~ 2 개의 비등석을 넣은 500 mL 둥근바닥플라스크 (round bottom flask, RBF)에 아세톤/노말헥산(1 : 1) 300 mL를 넣고, 이 RBF를 추출장치에 부착시켜 시간당 4 사이클 ~ 6 사이클을 유지하면서 16시간 동안 추출한 후 방냉한다.

7.1.1.3 추출액은 회전증발농축기 또는 질소농축기를 이용하여 5 mL 정도로 농축한 다음, 수기에 옮긴 후 질소가스를 불어넣어 최종 액량을 1 mL가 되도록 농축한다.

7.1.2 가압용매 추출

7.1.2.1 체거름하여 분쇄한 건시료 10 g ~ 30 g을 취하여 추출용 셀에 옮긴다. 이때 시료의 건조 상태를 유지하고, 셀 내 간극을 매우기 위해 무수황산소듐 또는 기기제조사에서 권장하는 깨끗한 모래 (clean sand) 등을 사용한다. 정제용 내부표준물질을 일정한 양을 주입한다.

[주 3] 시료의 특성을 고려하여 분석대상물질의 함량이 충분히 높은 경우, 분석 가능 범위에서 최소 시료량을 적용할 수 있다.

[주 4] 시험과정의 단계별 회수율을 확인하기 위해 정제용 내부표준물질은 추출단계 또는 정제단계에서 추가할 수 있다.

7.1.2.2 추출액은 회전증발농축기 또는 질소농축기를 이용하여 5 mL 정도로 농축한 다음, 수기에 옮긴 후 질소가스를 불어넣어 최종 액량을 1 mL가 되도록 농축한다.

7.2 정제

추출한 시료에 유분이 있는 경우 플로리실 컬럼과 실리카젤 컬럼으로 정제하고, 유분이 없다고 판단될 경우 극성화합물을 제거하기 위하여 실리카젤 컬럼으로 정제한다. 정제가 완료된 후에 실린지 첨가용 내부표준물질 적당량을 주입한 것을 기기분석용 시료로 한다.

7.2.1 플로리실 정제

7.2.1.1 용매로 세정한 안지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 컬럼에 노말헥산을 컬럼 상단 부까지 채운 후 무수황산소듐 약 1 g, 플로리실 5 g, 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 습식 충전한다. 충전이 완료된 플로리실 컬럼에 15 % 디에틸에테르/노말헥산을 40 mL를 넣고 하단의 콕을 열어 액면이 무수황산소듐의 상단에 이르면 콕을 잠근다. 이때 충전 부분에 균열이 있거나, 다소 변색된 경우는 사용하지 않는다.

7.2.1.2 농축된 시료를 피펫을 이용하여 컬럼 기벽에 묻지 않고, 상단의 무수황산소듐이 흘러지지 않도록 조심스럽게 주입한다. 15 % 디에틸에테르를 포함하는 노말헥산으로 RBF 내벽을 세척 후 피펫을 이용하여 플로리실 컬럼에 주입한 후 15 % 디에틸에테르를 포함하는 노말헥산용액 250 mL를 넣고 하단의 콕을 열어 매초 1방울 속도로 유출시킨다.

7.2.1.3 유출액을 농축기로 약 5 mL로 농축한 다음 수기에 옮긴 후 질소가스를 불어넣어 최종 액량을 약 1 mL가 되도록 한 후 실리카젤 정제용 시료로 한다.

7.2.2 실리카젤 정제

7.2.2.1 용매로 세정한 안지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 컬럼에 다이클로로메테인을 컬럼 상단 부까지 채운 후 무수황산소듐 약 1 g, 실리카젤 6 g, 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 습식 충전한다. 충전이 완료된 실리카젤 컬럼에 다이클로로메테인/펜탄 (2 : 3)을 40 mL를 넣고 하단의 콕을 열어 액면이 무수황산소듐의 상단에 이르면 콕을 잠근다. 이때 충전 부분에 균열이 있거나, 다소 변색된 경우는 사용하지 않는다.

7.2.2.2 농축된 시료를 피펫을 이용하여 컬럼 기벽에 묻지 않고, 상단의 무수황산소듐이 흩어지지 않도록 조심스럽게 주입한다. 소량의 다이클로로메테인과 펜탄 혼합용매(2 : 3, v/v)으로 RBF 내벽을 세척 후 피펫을 이용하여 실리카젤 컬럼에 주입한 후 다이클로로메테인/펜탄(2 : 3) 용액 250 mL를 넣고 하단의 콕을 열어 매초 1방울 속도로 유출시킨다.

7.2.2.3 유출액을 농축기로 약 2 mL ~ 3 mL로 농축한 다음 수기에 옮긴 후 질소가스를 불어넣어 최종 액량을 1 mL가 되도록 한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 검정곡선의 작성을 위해 시료와 동일한 양의 정제용 내부표준물질과 실린지 첨가용 내부표준물질이 첨가된 검정곡선 작성용 표준용액을 조제한다. 내부표준물질의 농도는 검정곡선의 중간 농도 단계에 맞추도록 한다.

7.3.2 5단계 이상의 검정곡선 표준용액 (CS1 ~ CS5)을 분석하여 각 선택이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 표준물질 (native)의 면적과 이에 대응하는 동위원소 치환 내부표준물질의 피크 면적으로부터 상대감응계수 (RRF)를 구한다. 아래 식에 의해 상대감응계수 (RRF)를 얻을 수 있다.

$$\text{상대감응계수} \quad (RRF) = \frac{(A_n)}{(A_I)} \times \frac{(C_I)}{(C_n)} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_n : 표준물질의 측정된 정량이온의 피크 면적

A_I : 표준물질에 첨가된 정제용 내부표준물질의 측정된 정량이온의 피크 면적

C_I : 표준물질에 첨가된 정제용 내부표준물질의 양 (ng)

C_n : 표준물질의 양 (ng)

위의 식에 의해 농도별 상대감응계수 (RRF) 값을 구한 다음, 평균 상대감응계수 ($RRF_{avg.}$)와 상대표준편차 (RSD)를 계산한다.

$$RRF_{avg.} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n}, \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - RRF_{avg.})^2}{n-1}}, \quad RSD = \frac{SD}{RRF_{avg.}} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

농도별 상대감응계수 값에 대한 상대표준편차가 25 % 이하인 경우는 평균 상대감응계수를 사용하여 시료를 정량하고, 25 %를 초과하면 모든 검정곡선 표준용액을 다시 측정하여 새로운 평균 상대감응계수를 구하여야 한다.

7.4 측정법

7.4.1 기기분석용 시료 일정량 (2 μL)을 미량주사기로 기체크로마토그래프에 주입하여 작성한 크로마토그램으로부터 각 다환방향족탄화수소에 해당되는 체류시간(retention time)에 대하여 피크의 면적과 내부표준물질의 피크의 면적을 구한다.

7.4.2 시료 추출물에서 각 분석물질들을 검출하기 위하여 기체크로마토그래프의 피크에 대한 신호 대 잡신호 (signal to noise, S/N)의 비는 3보다 커야 하며, 각 다환방향족탄화수소의 정량이온과 확인이온에 대한 자연 존재비 (isotope ratio)와 비교하여 $\pm 15 \%$ 이내에 있는 것으로 한다.

8.0 결과보고

8.1 정량 분석

8.1.1 정량은 검출된 분석물질과 동위원소 치환 내부표준물질의 상대비율로 정량하는 내부표준법으로 상대감응계수 (RRF)법에 의해 정량한다. 농도계산 방법은 아래와 같다.

$$C = \frac{(A_s)}{(A_i)} \times \frac{(I_i)}{(RRF_{avg})} \times \frac{1}{W} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 시료 중 농도 (ng/g)

A_s : 시료에 함유된 분석물질의 측정된 정량이온의 피크 면적

A_i : A_s 에 대응하는 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 측정된

정량이온의 피크 면적

I_i : 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 양 (ng)

RRF_{avg} : 평균 상대감응계수

W : 시료량 (g)

8.2 내부표준물질의 회수율

8.2.1 내부표준물질의 회수율이라 함은 시료 정제용 내부표준물질의 회수율을 말하며 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석결과와 함께 제시한다.

8.2.2 검정곡선 작성용 표준용액을 분석하여 얻은 각 시료 정제용 내부표준물질과 실린지 내부표준물질간의 상대감응계수 (RRF)를 이용하여 시료에서의 내부표준물질의 회수율을 아래와 같이 계산하며 50 % ~ 120 % 범위를 만족하여야 한다.

8.2.3 검정곡선 자료를 이용하여 정제용 내부표준물질의 각각의 상대감응계수 (RRF_{IS})를 계산한다.

$$RRF_{IS} = \frac{A_{IS}}{A_{RS}} \times \frac{C_{RS}}{C_{IS}} \quad (\text{식 4})$$

여기서, A_{IS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 정제용 내부표준물질의 측정된
정량이온 피크 면적

A_{RS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의
측정된 정량이온 피크 면적

C_{RS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 양 (ng)

C_{IS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 정제용 내부표준물질의 양 (ng)

**8.2.4 정제용 내부표준물질의 각각의 계산된 RRF_{IS} 값과 시료분석 자료를 이용하여
정제용 내부표준물질의 각각의 회수율을 계산한다.**

$$\text{회수율}(\%) = \frac{(A'_{IS})}{(A'_{RS})} \times \frac{I}{RRF_{IS}} \times \frac{(C'_{RS})}{(C'_{IS})} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, A'_{IS} : 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 측정된 정량이온의 피크 면적

A'_{RS} : 시료에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 측정된 정량이온의 피크 면적

C'_{RS} : 시료에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 양 (ng)

C'_{IS} : 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 양 (ng)

RRF_{IS} : 검정곡선의 정제용 내부표준물질 상대감응계수

8.3 시료채취 관련 자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자, 시료채취 장소, 시료채취 방법, 시료채취 양, 시료의
운반과 보관 방법 등을 기록, 보관한다.

8.4 분석방법 자료

분석일자, 시료량, 추출과정, 농축과정, 농축량, 분석기기 및 조건, 사용한 표준원액 등에
대한 자료를 기록, 보관한다.

8.5 결과 보고 양식

8.5.1 시료 분석결과 실측농도는 $\mu\text{g/kg}$ 로 표기하며, 정량한계와 같은 자릿수 또는 물
환경 측정망 운영계획에 규정된 자릿수까지 보고한다.

8.5.2 정량한계는 각 물질의 정량한계를 따르며 정량한계 미만은 불검출 (N.D.)로 표

시하고 정량한계 값을 같이 제시한다.

9.0 참고자료

9.1 물환경종합평가방법 개발 조사연구 (III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법 (안), 국립환경과학원, 2006

9.2 하천호소퇴적물 모니터링시범사업 (I), 국립환경과학원, 2008

9.3 하천호소퇴적물 모니터링시범사업 (II), 국립환경과학원, 2009

9.4 잔류성유기오염물질 공정시험기준, 환경부, (2022)

9.5 해양환경공정시험기준, 국립수산과학원, (2023)

9.6 US EPA Method 8270, “Gas chromatographic mass spectrometry for semivolatile organics: Capillary column technique”, EPA, (1986)

9.7 US EPA Method 8100, “Polynuclear Aromatic Hydrocarbons“, EPA, (1986)

9.8 US EPA Method 3540, “Soxhlet Extraction”, EPA, (1986)

9.9 US EPA Method 3630, “Silica Gel Cleanup”, EPA, (1986)

9.10 US EPA Method 3620B, “Florisil Cleanup“, EPA (1996)

9.11 US EPA Method 429, “Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Stationary Sources”, EPA (1997)

9.12 대기오염공정시험방법, “환경대기 중 다환방향족탄화수소류(PAHs)-기체크로마토그래피/질량분석법”, 국립환경과학원, (2024)

9.13 토양오염공정시험기준, “벤조(a)피렌-기체크로마토그래피-질량분석법”, 국립환경과학원, (2022)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	3.00 µg/kg (건조중량)
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RRF)의 상대표준편차 $\leq 25\%$
회수율	50 % ~ 120 % (정제용 내부표준물질)
정밀도	25 % 이내
정확도	65 % ~ 135 %

표 2. 가압용매추출장치 기기조건(예)

시료량	건중량 10 g ~ 30 g
추출시간 및 추출조건	pressure : 1 500 ~ 2 000 psi temperature : 140 °C heating time : 7 min static time : 5 min (after 5min pre-heat equilibration) cycle : 2 회 flush volume : 60 % of the cell volume purge time : 120 s at 150 psi
추출용매	Acetone : Hexane = 1:1

표 3. 다환방향족탄화수소의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항 목		조 건							
컬럼		DB-5MS (Cross-linked 5 %-Phenyl-methylpolysiloxane 60 m 길이 × 0.32 mm 내경 × 0.25 μm 필름두께)							
운반기체 (유속)		헬륨 (1.0 mL/min)							
분획비		비분할 (Splitless)							
주입구온도		290 ℃							
전달선 온도		290 ℃							
오븐온도	초기 온도 (℃)	초기 시간 (min)	승온 속도 (℃/min)	온도 (℃)	승온 속도 (℃/min)	온도 (℃)	승온 속도 (℃/min)	최종 온도 (℃)	최종 시간 (min)
	80	5	10	300	1	310	150	325	7

표 4. 각 물질별 선택이온(예)

대상물질	정량이온	확인이온
Naphthalene	128	127/129/64
Acenaphthylene	152	151
Acenaphthene	154	153
Fluorene	166	165/164
Phenanthrene	178	176/189
Anthracene	178	176/189
Fluoranthene	202	200/101
Pyrene	202	200/101
Benzo[a]anthracene	228	226
Chrysene	228	226
Benzo[b]fluoranthene	252	250/126
Benzo[k]fluoranthene	252	250/126
Benzo[a]pyrene	252	250/126
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276	277/138
Dibenzo[a,h]anthracene	278	139/279
Benzo[g,h,i]perylene	276	138/277
정제용 내부표준물질		
napthalene- d_8	136	108/68
acenaphthene- d_{10}	164	162
phenanthrene- d_{10}	188	187/94
chrysene- d_{12}	240	120
Benzo[a]pyrene- d_{12}	264	260/263
Indeno[1,2,3-cd]pyrene- d_{12}	288	289
실린지 첨가용 내부표준물질		
<i>p</i> -terphenyl- d_4	244	243

표 5. 정제용 내부표준물질별 정량에 사용되는 목적 대상 PAHs

정제용 내부표준물질	대상 PAHs
napthalene- d_8	Naphthalene
acenaphthene- d_{10}	Acenaphthylene
	Acenaphthene
	Fluorene
phenanthrene- d_{10}	Phenanthrene
	Anthracene
	Fluoranthene
	Pyrene
chrysene- d_{12}	Benzo[a]anthracene
	Chrysene
	Benzo[b]fluoranthene
	Benzo[k]fluoranthene
Benzo[a]pyrene- d_{12}	Benzo[a]pyrene
Indeno[1,2,3-cd]pyrene- d_{12}	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
	Dibenzo[a,h]anthracene
	Benzo[g,h,i]perylene