

퇴적물

2025

유기염소계농약류-DDTs-기체크로마토그래프-질량분석법
(Organochlorine Pesticides-DDTs-Gas chromatograph-Mass
spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

퇴적물 중 유기염소계농약류를 분석하는 방법의 하나로서, 퇴적물 시료를 아세톤, 노말헥산 혼합용매로 추출한 후 추출액을 유분함유 유무에 따라 플로리실/실리카젤 컬럼으로 정제하고 농축하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료 중 디클로로디페닐트리클로로에탄 (dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT : *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT)과 그의 분해산물인 디클로로디페닐디클로로에탄 (dichlorodiphenyldichloroethane, DDD : *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD) 및 디클로로디페닐디클로로에틸렌 (dichlorodiphenyldichloroethylene, DDE : *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE) 분석에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 각 화합물별로 1.00 µg/kg(건조중량) 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원으로는 용매, 시약, 정제수, 유리 기구 및 그 외 분석과정 중에 사용하는 모든 기구 등이다. 이들은 크로마토그램의 바탕선을 상승시키는 등 시료분석 과정에 영향을 줄 수 있으며, 분석 자료의 질을 저하시킬 수 있다. 따라서 모든 용매나 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려

하여 엄선하고 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 사용한다. 각 실험실에서는 오염원으로 인한 영향 유무와 수준에 대해 방법바탕시료의 측정을 통한 평가가 필요하다.

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

1.3.2.1 유리 기구류는 마지막 사용 용매로 한번 행구어 준 후, 바로 세제로 씻는다. 세제용액에 유리 기구를 넣고 30 분간 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, 100 °C 이상의 온도에서 1 시간 이상 건조하여 사용한다.

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

1.3.4 방법바탕시료는 실제시료의 매질과 가능하면 같아야 하고 이 기준 매질에는 검출하고자 하는 물질의 농도가 방법검출한계 이하이어야 한다.

1.3.5 고농도시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 오염영향 (memory effect)으로 다음의 시료에서 잘못된 결과를 얻을 수 있다. 따라서 고농도의 시료 측정 후에는 마지막에 사용되는 유기용매를 사용하여 2 번 ~ 3 번 측정하여 잔류물질을 충분히 제거한 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 solution)은 전처리한 시료의 최종 용매와 가능한 동일한 용매를 사용한다.

1.3.8 기체크로마토그래프 주입구 라이너의 오염상태는 20개 이상의 시료를 분석한 후

확인하여 필요 시 교체한다. 또한 라이너의 극성을 비활성화할 필요가 있을 때 MSTFA (N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)를 5 µL씩 3회 정도 주입한 후 주입구, 오븐, 인터페이스를 300 °C에서 약 30분간 유지하여 잔량의 MSTFA를 빼낸다.

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 (gas chromatograph, GC)는 모세관 컬럼 (capillary column)이 장착된 분할 (spilt) 또는 비분할 (splitless) 주입과 일정온도의 유지 및 설정 기능이 내재된 것을 사용하여야 한다. 컬럼은 내경 0.20 mm ~ 0.32 mm, 필름

두께 0.1 μm ~ 0.5 μm , 길이 15 m ~ 60 m의 Ultra-2, DB-1, DB-5 및 DB-608 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 분석물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨을 사용하고 시료도입부 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$ ~ 300 $^{\circ}\text{C}$, 오븐온도는 50 $^{\circ}\text{C}$ ~ 330 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절할 수 있어야 한다.

3.1.1.3 기체크로마토그래프 기기분석 조건은 표 3을 참조할 수 있다.

3.1.2 질량분석기

3.1.2.1 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하여 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV를 주로 사용한다.

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

3.1.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 scan mode를 이용한다. 각 물질별 선택 이온은 표 4를 참조할 수 있다.

3.1.3 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 연속 추출할 수 있고, 적은 용매를 사용하는 가압용매추출장치를 사용할 수 있다.

3.2.2 농축장치

3.2.2.1 회전증발 농축기

회전증발 농축기는 냉각수를 이용하거나 감압을 이용하는 방법 등이 있다. 냉각수를 이용하는 경우 증류플라스크, 농축수기, 물중탕기 ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절 가능한 것), 냉각장치 등으로 구성되어야 한다. 농축하고자 하는 용매의 끓는점을 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 테프론 (PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 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 °C에서 약 18시간 건조하여 활성화한 것을 사용하며, 정제용 컬럼 (15 mm × 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 실리카젤 컬럼

0.063 mm ~ 0.200 mm(70 mesh ~ 230 mesh)의 것을 130 °C에서 18 시간 이상 건조 후, 데시케이터 안에서 4 시간 이상 방냉하여 사용하며, 정제용 컬럼(15 mm × 300 mm)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산소듐 1 g, 활성화된 실리카젤 6 g, 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 다이클로로메테인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.2.4.3 다층정제 컬럼

다층정제 컬럼은 안지름 15 mm, 길이는 300 mm로 된 유리컬럼을 사용한다. 유리솜 (혹은 세정된 탈지면), 무수황산소듐 1 g, 플로리실 6 g, 실리카젤 5 g 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 헥산과 함께 습식 충전하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 헥산 세정수

노말헥산으로 세정한 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.1.2 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3OCH_3 , 분자량 : 58.08)은 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.3 노말헥산

노말헥산 (n-hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.18)은 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.4 디에틸에테르

디에틸에테르 (diethyl ether, $C_2H_5OC_2H_5$, 분자량 : 74.12)은 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.5 다이클로로메테인

다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.93)은 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.6 펜탄

펜탄 (pentane, C_5H_{12} , 분자량 : 72.15)은 기체크로마토그래프에 주입하였을 때 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.7 15 % 디에틸에테르/노말헥산

디에틸에테르 (diethyl ether, $C_2H_5OC_2H_5$, 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 , 84.93) 400 mL와 펜탄 (pentane, C_5H_{12} , 72.15) 600 mL를 섞어 사용한다.

4.1.9 무수황산소듐

잔류농약 분석급 이상의 무수황산소듐 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04) 100 g에 크로마토그래프용 노말헥산 50 mL를 흔들어 섞고 여과한다. 잔사에 크로마토그래프용 노말헥산 25 mL를 섞고 여과하여 풍건한다. 또는 사용하기 전에 400 °C에서 4 시간 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 혼합 되어있는 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 결정계수 (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 표준용액을 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 체거름(0.1 mm)하여 분쇄한 건시료 10 g ~ 30 g을 취하여 분말형태로 유지되도록 무수황산소듐을 적당량(1 : 1) 넣어 잘 흔들어 섞은 다음, 속슬렛 유리재 여과조에 넣고 정제용 내부표준물질을 일정량을 주입한다.

[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 둥근바닥플라스크에 아세톤/노말헥산(1 : 1) 300 mL를 넣고 추출장치에 부착시켜 시간당 4 사이클 ~ 6 사이클을 유지하면서 16 시간 동안 추출한 후 방랭 한다.

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 옮겨 표 2를 참고하여 추출한다. 이때 시료의 건조 상태를 유지하고, 셀 내 간극을 매우기 위해 무수황산소듐 또는 기기제조사에서 권장하는 깨끗한 모래 (clean sand) 등을 사용한다. 회수율 확인을 위해 정제용 내부표준물질 일정량을 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 상단부까지 채운 후 무수황산소듐 약 1 g, 플로리실 5 g, 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 습식 충전한다. 충전이 완료된 플로리실 컬럼에 15 % 디에틸에테르/노말헥산 40 mL를 넣고 하단의 콕을 열어 액면이 무수황산소듐의 상단에 이르면 콕을

잠근다. 이때 충전 부분에 균열이 있다거나, 다소 변색된 경우는 사용하지 않는다.

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

7.2.1.3 유출액을 농축기로 약 2 mL ~ 3 mL로 농축한 다음 수기에 옮긴 후 질소 가스를 불어넣어 최종 액량을 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 상단부까지 채운 후 무수황산소듐 약 1 g, 실리카젤 6 g, 무수황산소듐 1 g을 순차적으로 습식 충전한다. 충전이 완료된 실리카젤 컬럼에 다이클로로메테인/펜탄(2 : 3, v/v) 40 mL를 넣고 하단의 콕을 열어 액면이 무수황산소듐의 상단에 이르면 콕을 잠근다. 이때 충전 부분에 균열이 있다거나, 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)로 둥근바닥플라스크 내벽을 세척 하고 피펫을 이용하여 실리카젤 컬럼에 주입한 후 다이클로로메테인/펜탄(2 : 3) 용액 250 mL를 넣고 하단의 콕을 열어 매초 1 방울 속도로 유출시킨다.

7.2.2.3 유출액을 농축기로 약 2 mL ~ 3 mL로 농축한 다음 수기에 옮긴 후 질소 가스를 불어넣어 최종 액량을 약 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.

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

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 시료 일정량(1 μ L)을 미량주사기로 기체크로마토그래프에 주입하여 작성한 크로마토그램으로부터 각 DDTs에 해당되는 체류시간 (retention time)에 대하여 피크의 면적과 내부표준물질의 피크의 면적을 구한다.

7.4.2 기체크로마토그래프의 피크에 대한 신호 대 잡신호 (signal to noise, S/N)의

비는 3보다 커야 하며, 각 DDTs의 정량이온과 확인이온에 대한 존재비와 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.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{(A'_{IS})}{(A'_{RS})} \times \frac{1}{RRF_{IS}} \times \frac{(C'_{RS})}{(C'_{IS})} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

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 표시하고 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 모니터링 시범사업 (I), 국립환경과학원, 2008

9.3 하천호소퇴적물 모니터링 시범사업 (II), 국립환경과학원, 2009

9.4 잔류성유기오염물질 공정시험기준, 환경부, (2022)

9.5 해양환경공정시험기준, 국립수산과학원, (2023)

9.6 환경부, 하천·호수 등 퇴적물측정망 운영계획, 2011

9.7 US EPA Method 3540, “Soxhlet Extraction“, EPA, (1996)

9.8 US EPA Method 3630, “Silica Gel Cleanup“, EPA, (1996)

9.9 US EPA Method 3620C, “Florisil Cleanup“, EPA, (2014)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1.00 µg/kg
검정곡선	상대감응계수(RRF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
회수율	50 % ~ 120 %(정제용 내부표준물질)
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 가압용매추출장치 기기조건(예)

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

표 3. DDTs의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항 목		조 건									
컬럼		DB-5MS (Cross-linked 5 %-Phenyl-methylpolysiloxane									
운반기체 (유속)		60 m 길이 × 0.32 mm 내경 × 0.25 μm 필름두께)									
분획비		헬륨 (1.0 mL/min)									
주입구 온도		비분할 (Splitless)									
전달선 온도		280 ℃									
		280 ℃									
오븐온도	초기 온도 (℃)	초기 시간 (min)	승온 속도 (℃/min)	온도 (℃)	승온 속도 (℃/min)	온도 (℃)	시간 (min)	승온 속도 (℃/min)	온도 (℃)	시간 (min)	
	120	5	30	240	2	260	3	30	320	4	

표 4. 각 물질별 선택이온(예)

대상물질	분자량	선택 질량이온 (m/z)
<i>o,p'</i> -DDE	318.0	246, 248
<i>p,p'</i> -DDE	318.0	246, 248
<i>o,p'</i> -DDD	320.0	235, 237
<i>p,p'</i> -DDD	320.0	235, 237
<i>o,p'</i> -DDT	354.5	235, 237
<i>p,p'</i> -DDT	354.5	235, 237
정제용 내부표준물질		
<i>p,p'</i> -DDD- <i>d</i> ₈	320.0	243, 245
실린지 첨가용내부표준물질		
Pyrene- <i>d</i> ₁₀	212.3	212, 106