

대용량 포집장치를 적용한 다이옥신 수질분석과정에서 측정불확도의 추정

최재원[†] · 문부식 · 이재희

한국수자원공사 수돗물분석연구센터

Uncertainty Assessment for PCDDs/Fs Measurement using Large Volume Sampler

Jaewon Choi[†], Bushik Moon, and Jaehee Lee

Water Analysis & Research Center, K water, ShintanjinRo 560, Daedeok-gu, Daejeon 306-711, Korea

Uncertainties in measurements of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient waters were estimated using large volume water sampler with polyurethane foam. According to the guidance of uncertainty measurement by International Standardization Organization, optimal procedure model was set up and then calculation and combination of each uncertainty source were performed. Factors affecting PCDD/F concentrations in ambient waters were selected as uncertainties of sampling, spike of internal standards, extraction of polyurethane foam (PUF), and instrumental analysis. The major factor for each uncertainty procedure was instrumental analysis, and in the order of extraction of PUF, spike of internal standards and sampling. Relative amount of the uncertainty in the present study was estimated to be 13% to the measured concentrations of PCDD/Fs, consistent with the values for serum analysis in an earlier study.

Key words: Uncertainty, Large volume sampler, PCDD/F, Water.

1. 서 론

환경매체중 다이옥신류의 측정분석 과정은 크게 시료채취, 추출, 정제, 기기분석 과정으로 나눌수 있으며, 탄소동위원소(¹³C)로 치환된 내부표준물질을 이용하여 동위원소희석법으로 정량하므로 환경분석 중에서 가장 정확한 정량방법으로 사용되고 있다. 환경매체중 저농도 물시료를 위한 다이옥신류 측정분석방법은 검출한계를 낮추기 위해 다량의 시료를 필요로 하므로 대규모 디스크타입 고상추출법 또는 대용량 포집장치를 이용한 현장형 여과방법이 대안으로 시도되고 있다.¹⁻⁵⁾ 그러나, 정수장로의 유입원수 또는 하천수 등 일반적인 물시료에 잔류하는 다이옥신농도는 ng/L~pg/L 이하의 범위로 매우 극미량인 것으로 알려져 있기 때문에, 동일한 시료라 할지라도 상이한 시험기관 또는 시험원마다 유사한 결과 값을 산출하기에는 적지 않은 어려움

이 예상된다. 따라서, 결과 값의 편차를 최소화하기 위해 시료채취, 전처리 과정을 포함한 숙련도 시험 및 기기분석을 통한 측정시 정밀성, 재현성, 안정성을 최대한 향상하기 위한 노력이 요구되고 있다.

측정결과의 신뢰성을 나타내기 위하여 지금까지는 오차, 정확도, 불확도 등의 여러 가지 용어들이 사용되어 왔으나, 분야에 따라 표현방법이 달라서 통일된 지침이 필요하게 되었다. 1993년 국제표준화기구(ISO)에서 측정불확도 표현 지침서(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)가 발행된 후, 이 지침서에 따라서 측정 불확도를 구하고 표현하는 방법이 전 세계적으로 많은 분야에 확산되어 사용되고 있다.^{6,7)} 측정불확도는 오차보다 과학적이고 객관적인 개념으로서, 환경분석에서의 불확도의 추정은 분석방법의 계통에 대한 불확실성을 살펴보고 측정값을 평가하는데 매우 중요한 요소로 사료된다. 따라서, 본 연구는 대용량

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choijw@kwater.or.kr

포집장치를 사용한 물시료의 극미량 다이옥신류 측정
에 있어서 측정불확도 개념의 적용가능성을 검토하기
위하여 불확도에 영향을 미치는 요인들을 파악하고,
실제 측정값에 적용하여 측정불확도를 추정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준물질

표준물질은 EPA Method 1613(1994)⁸⁾ 또는 JIS K0312(2005)⁹⁾ 규격의 검량선용, 정량용, 시린지 첨가용 표준원액(labelled compound stock solution, clean up standard spiking solution, internal standard spiking solution, precision and recovery stock solution)을 구입하였다(Wellington, ON, Canada). 아세트톤, 디클로로메탄, 헥산, 톨루엔 등의 유기용매 및 황산, 무수황산나트륨, 중성실리카겔, 22% 및 44% 황산 실리카겔, 2% KOH 실리카겔, 10% 질산은 실리카겔, 알루미늄, 실리카겔 매장형 활성탄 등 시약은 JT Baker(CA, USA)와 Wako(Tokyo, Japan)에서 각각 HPLC급 및 dioxin급으로 구입하였다.

2.2. 대용량 물시료 포집장치

본 연구에서는 대용량 물시료포집을 위해 폴리우레탄폼을 흡착재질로 사용한 장치로서 JIS K 0312(2005)⁹⁾에 등재되어있는 방식 중에서 Advantec(Tokyo, Japan)의 FS-142K를 사용하였다. 이 장치에서 사용된 폴리우레탄폼(polyuretane Form, PUF)은 100 mm inner diameter, 100 mm height, 유리섬유여지는 142 mm inner diameter, 0.45 μm pore size이었다. 포집장치(FS-142K)는 Fig. 1과 같이 시료도입(IN), 입자상 물질제거(A), 용존물질 흡착부분(B와 C)으로 나누어진 다. 시료채취시 유속은 약 1.6 L/min(허용유속 0.3~2.5 L/min)으로 200 L를 포집하였다.

2.3. 추출 및 정제

수분제거가 완료된 유리섬유여지 및 PUF는 고온가압추출장치로서 ASE 300(DIONEX, UT, USA)을 사용하여 추출하였으며, 추출조건은 EPA method 3545-A(1986)¹⁰⁾의 지침과 사전실험을 참고하여 160°C의 오븐온도에서 1,500 psi 압력으로 톨루엔을 사용하여 2회 추출하였다.¹¹⁾ 추출액의 정제는 다층실리카겔 컬럼과 활성탄 컬럼을 연결한 컬럼커플링방법을 사용하였다.^{2,3)} 이 단계에서 사용한 가압 펌프는 GL science(Tokyo,

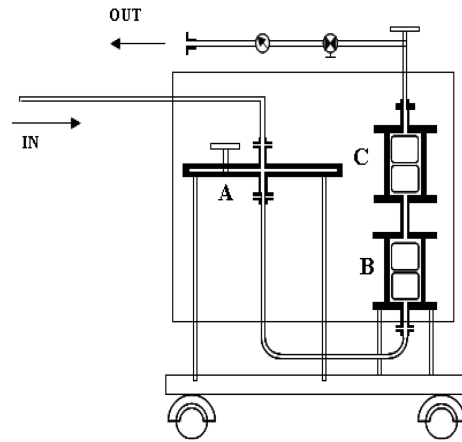


Fig. 1. Large volume sampler system FS-142K (Advantec, Tokyo, Japan).

Japan)의 DAC 695모델을 사용하였으며, 허용유속범위 0.1~5 mL/min에서 추출액 정제 시의 유속은 2.5 mL/min로 설정하였다.

2.4. 기기분석

시료의 최종농축액은 가스크로마토그래프-고분해능 질량분석기(GC-HRMS)를 이용하여 정성·정량을 실시하였으며 사용 기종은 TraceGC2000-Finnigan MAT95XP(Thermo, Bremen, Germany)이었다. 질량검정 물질은 퍼플로오로케로센(perfluorokerosene, PFK)을 사용하였으며, 분해능 10,000 이상에서 측정하였다(Table 1). 기기분석 후, 검출된 선택이온의 면적비, 체류시간 및 질량고정용 표준물질의 상태 등을 EPA method 1613(1994)⁸⁾ 및 JIS K 0312(2005)⁹⁾의 절차를 참고로 확인하였다. 확인한 선택이온에 대하여 동위원소희석법에 의한 상대검량선법으로 정량하였다.

2.5. 정량 및 결과표시

측정값 및 독성등가환산농도(Toxic Equivalent, TEQ)은 식 (1)~(4)의 수식으로 정량과정을 나타내었다.

$$C = \sum_{i=1}^{17} C_i f_{TEQ_i} \quad (1)$$

C : 다이옥신 독성등가환산농도(pg-TEQ/L)

C_i : 각 이성체의 다이옥신 농도(pg/L)

f_{TEQ_i} : 각 이성체의 독성등가환산계수(Toxic Equivalent Factor, TEF)

Table 1. Instrumental conditions of gas chromatograph with high-resolution mass spectrometer (GC-HRMS) for the analysis of PCDD/Fs

		Condition
GC	Column	SP2331, 60 m × 0.25 mm I.d. × 0.2 μm film thickness
	Carrier gas	He : 1.0 mL/min
	Injection port temp. Injection mode	255°C Splitless 3 min, Purge off time : 3 min
Oven temp. ramping		120°C (2 min) → 20°C/min → 220°C (0 min) → 2°C/min → 260°C (28 min)
MS	Interface temp.	260°C
	Ionization mode	EI
	Electron energy	42 eV
	Ion source temp.	255°C
	Detection mode	SIM (3 function)

$$C_i = \frac{A_{x_i}}{A_{l_i}} \times \frac{C_{l_i}}{RRF_i} \times \frac{1}{W_l} \quad (2)$$

C_i : 각 이성체의 다이옥신 검출량(pg)
 A_{x_i} : 시료에 함유된 이성체 선택이온의 피크면적
 A_{l_i} : 시료에 첨가된 내부표준물질 선택이온의 피크면적
 C_{l_i} : 시료에 첨가된 내부표준물질의 양(pg)
 RRF_i : 검량선의 상대감도계수
 W_l : 분석에 사용한 시료의 양

$$C_i = V_{sr} \times C_{IS_i} \quad (3)$$

V_{sr} : 정제용 내부표준물질 주입에 사용된 시린지 용량(μL)
 C_{IS_i} : 정제용 내부표준물질 주입량(pg/μL)

위의 식 (1)~(3)을 요약하면, 다이옥신 분석은 17개의 이성체를 각각 정량하고 최종적으로 독성등가값으로 변환된 각각의 이성체 값을 합산하는 방법으로 이루어지므로 개별이성체에 대한 식은 식 (4)와 같이 표현된다.

$$C = \frac{V_{sr}}{W} \left(\frac{A_x}{A_l RRF} \times C_{IS} \times f_{TEQ} \right) \quad (4)$$

2.6. 불확도 추정에 필요한 절차와 순서

불확도의 추정에는 우선 불확도의 요인별 관계식의 설정이 필요하다. 이를 위하여 대용량 포집장치에 의한 포집단계에서 GC-HRMS 측정에 이르는 과정을 Fig. 2에 요약하였다. 이 과정은 FS-142K에 의한 시료포집 및 ASE 300에 의한 추출, 텐덤컬럼정제 등으로 구성

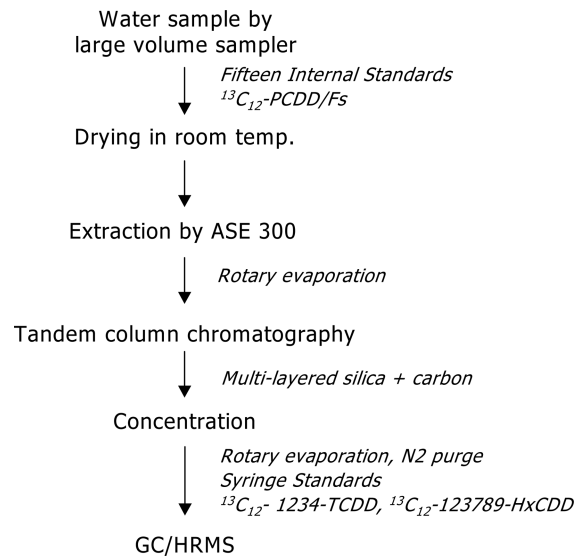


Fig. 2. Procedures for PCDD/F analysis in ambient water sample using large volume sampler.

되어 있고, 각 단계별 유효성은 내부표준물질을 이용하여 검증하였다.¹¹⁾ 다음으로 각 과정에서 발생하는 불확도를 인과요인 분석기법(fish bone diagram)으로 정리한 후, 각 불확도 요소별 측정값과 표준불확도(standard uncertainty)를 계산하고, 요소별 합성표준불확도(combined standard uncertainty)를 산출하였다. 최종적으로는 측정 전과정에서 각 이성체에 대한 확장불확도(expanded uncertainty)를 산출하였으며, 자유도와 신뢰수준에 따른 t값을 구하여 k값으로 이용하며, 자유도가 충분히 클 때 약 95%의 신뢰수준에서 k=2를 사용하였다. 본 분석방법을 이용하여 분석한 시료의 최종 농도는 TEQ로 환산하지 않은 상태인 pg/L 로서 산출

한 불확도와 함께 표현하였다. 시료 측정값의 불확도는 처리수 시료에 대해 본 분석방법을 적용하였을 때 검출된 이성체를 동위원소희석법으로 정량한 결과를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다이옥신류 수질분석에서 불확도 인자의 결정

탄소동위원소(¹³C)로 치환된 내부표준물질을 사용하여 동위원소 희석법으로 정량하는 다이옥신 측정에서 다음과 같은 불확도 요소는 측정값에 미치는 영향이 매우 적은 것으로 나타나 생략하였다. 첫째, 탄소동위원소(¹³C)가 사용되는 정제용 내부표준물질을 첨가한 이후 과정에서 정제용 내부표준물질과 측정대상성분(¹²C)이 동일한 거동을 나타내므로 정제과정에서의 불확도 요인은 고려하지 않는다. 둘째, GC-HRMS 측정에 있어서 주입량의 변동 및 감도변동은 정량 및 주입량 보정용 내부표준물질과 측정대상성분이 동일한 거동을 나타내므로 불확도를 고려하지 않는다. 또한 다이옥신의 정량에서는 검량선의 변동요인 등을 상대감도계수인

(relative response factor, RRF)가 대신하므로 검량선의 불확도는 RRF값의 상대표준편차를 이용한다. 그 외에 실험실 환경조건은 항온항습상태를 유지하는 규격의 환경에서 실험하였으므로 온도에 의한 부피팽창 등의 영향이 극히 적은 요인은 불확도 산정에서 고려하지 않는다. 이상의 요인들을 요약하여 Fig. 3에 인과요인 분석기법(fish bone diagram)으로 나타내었으며, 각각의 인자를 검토하여 요소별 불확도 요인을 Table 2에 정리하였다.

3.2. 각 요소별 측정값과 표준불확도

각 요소별 표준불확도는 다음과 같이 산출하였으며 상대표준불확도로 최종 표기하였다.

3.2.1. 대용량 포집장치에 대한 불확도 $[u(S)]$

본 실험에서 사용한 대용량 포집장치는 FS-142K 로서 폴리우레탄폼을 이용한 여과방식 포집장치장치이며, 교정기관의 최근 측정결과(07.7.11)에 근거, 시료에 적용한 유량인 약 1.6 L/min에서 유량계의 확장불확도는 0.7%이므로 직사각형분포로 가정하여 B형 표준불

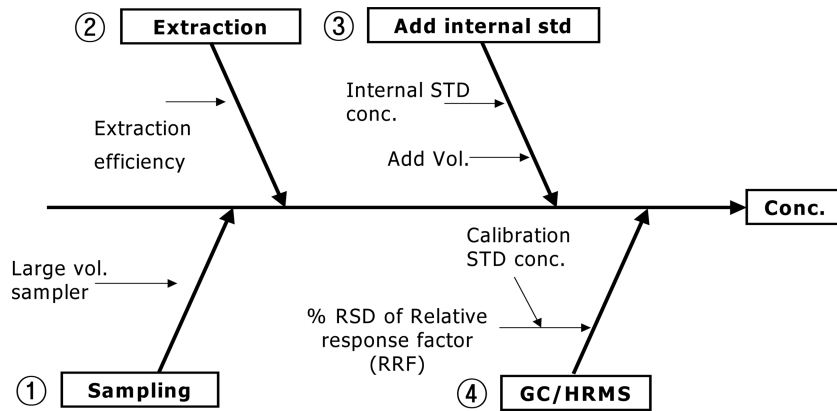


Fig. 3. Fish bone diagram of the uncertainty factors of PCDD/F measurement using large volume sampler.

Table 2. Summary of uncertainty factors in the PCDD/Fs measurement for ambient water

Procedure	Uncertainty factor	Method of uncertainty measurement	Type
① Sampling $u(S)$	Flow meter of LV smapler $u(S)$	Provided value by manufacturer	B
② Extraction $u(E)$	Recovery rate of ASE $u(e)$	Cited value from reference	B
③ Internal standard $u(C_j)$	Concentration of IS $u(c)$	Provided value by manufacturer	B
	Micro syringe $u(w)$	Repeated measurements	A
	Balance $u(Mw)$	Provided value by calibration report	B
④ Averaged RRF of Calibration $u(GC)$	Conc. of calibration standard $u(Cvs)$	Provided value by manufacturer	B
	Calibration curve $u(RRF)$	RSD from RRF calculation	A

확도를 다음과 같이 산출하였으며 이 때 자유도는 B형 불확도를 따르므로 무한대이다.

$$\frac{u(E)}{E} \cdot 0.007/2 = 0.0035$$

3.2.2. 추출효율에 대한 불확도 [u(E)]

제조사의 제공 자료¹²⁾에 근거하여, 추출효율의 상대 표준편차는 이성체별로 2.6~11%이고, 시료의 검출성분인 2,3,7,8-TCDF에 대한 상대표준편차는 5.4%로서 직사각형분포로 가정하여 B형 표준불확도를 산출할 수 있으며 자유도는 B형 불확도를 따르므로 무한대이다.

$$\frac{u(E)}{E} = \frac{0.054}{\sqrt{3}} = 0.031$$

3.2.3. 내부표준물질주입에 의한 합성표준불확도 [u(C_I)]

내부표준물질 주입시 불확도는 식 (3)에 의해서 $C_I = C_{IS} \times V_{IS}$ 이므로 각각의 불확도 요인을 구한 후 합성한다. 우선, 내부표준물질 농도의 표준불확도($u(C_{IS})/C_{IS}$)는 시판의 표준물질을 구매하여 희석없이 사용하였다. 표준물질의 순도 및 확장불확도는 제공사의 certificate에서 얻을 수 있고 B형의 불확도를 가정한다(자유도는 무한대). 측정에 사용한 제조사의 표준물질 규격은 100 ng/mL ± 5%이므로, 아래와 같이 산출하였다.

$$\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}} = 0.05/2 = 0.025$$

다음으로, 시린지 사용에서의 상대불확도 ($u(V_{SP})/V_{SP}$)는 10 μL 시린지를 이용하여 시험자의 숙련도에 의한 30회 반복 측정불확도와 측정에 사용된 저울의 교정불확도를 활용하여 산정하였다. 따라서 A형 불확도로 분류되며 시린지 반복측정결과 평균값은 9.961 mg, 표준편차는 0.119 mg이었으며 시린지의 표준불확도는 0.004로 나타났다. 또한 저울 사용에 따른 불확도 ($u(M_w)/M_w$)는 사용한 저울의 분해능이 0.01 mg이었으며 교정성적서 (NANO-E-07-0367-05)에 따라 신뢰수준 95%, $k=2$ 에서 확장불확도는 0.00021 g이므로 표준불확도는 0.0001로 산정하였다. 이상의 3가지 요인을 합성하여, 다음과 같이 산출하였다. 한편, 유효자유도는 Welch-Satterthwaite 식⁶⁾에 의해 무한대이다.

$$\frac{u(C_I)}{C_I} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}}\right]^2 + \left[\frac{u(W)}{W}\right]^2 + \left[\frac{u(M_w)}{M_w}\right]^2}$$

$$= \sqrt{[0.025]^2 + [0.004]^2 + [0.0001]^2} = 0.025$$

3.2.4. 기기분석 대한 합성표준불확도 [u(GC)]

GC-HRMS 분석에서 기인하는 불확도는 검량선작성용 표준용액의 불확도 요인과 평균 RRF를 구하는데 있어서 발생하는 RRF의 불확도 요인으로 나눌 수 있다. 우선, 시판되는 표준물질을 구매하여 희석없이 사용하였을 때, 정량용표준물의 농도에 대한 표준불확도 ($u(C_{VS})/C_{VS}$)는 인증서에서 얻을 수 있고 B형의 불확도를 산출하였다. 제조사의 표준물질의 농도는 최대 불확도를 5%로 표시하고 있으므로 직사각형분포를 가정하여 다음과 같이 산출하였으며 자유도는 무한대이다.

$$\frac{u(C_{VS})}{C_{VS}} = 0.05/2 = 0.025$$

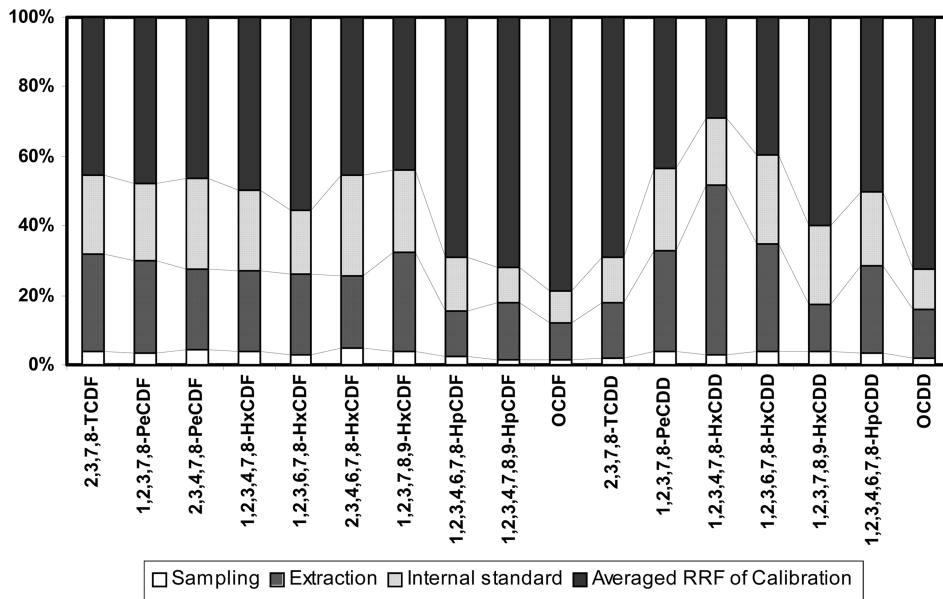
다음으로 RRF 작성의 표준불확도($u(RRF)/RRF$)는 검량선 측정 결과, 각 이성체에 대하여 기기에서 산출되는 RRF 및 표준편차를 이용하여, RRF의 상대불확도 $u(RRF)/RRF$ 를 산출한 후, 이들 요인을 합성하여, 각 이성체별 기기분석에 대한 합성불확도를 산출하였으며 Table 3에 나타내었다. 이를 통해 기기분석에서 기인하는 불확도는 이성체에 따라 0.039~0.219로 큰 편차를 보였으며 상대적으로 고염화 다이옥신의 불확도가 큰 것으로 나타났고 대부분은 10 이상의 자유도를 보였다.

3.3. 각 단계별 불확도의 합성 및 시료측정 결과의 측정불확도 표현

3.2에서 산출한 포집장치, 추출, 내부표준물질의 첨가 및 기기분석의 검량선에 관한 각각의 불확도를 합성한 측정값의 불확도를 Fig. 4에 도시하였다. 이 그림을 통해 알 수 있듯이, 측정값의 요소별 불확도 추정을 통해 각 요소별 불확도의 상대적 크기는 기기측정 > 시료추출 > 표준물질농도 > 포집단계 순으로 나타났으며 이는 물시료의 극미량 다이옥신 측정을 위한 분석시스템에서 중요한 요소로 우선 고분해능 질량분석장치의 측정과 추출단계의 정도관리가 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다. 최종적으로, 단계별 합성표준 불확도 산출 후, 여기에 포함인자(k)를 곱하여 확장불확도를 구하였다. 포함인자는 95% 신뢰수준에서 k 값으로 약 2를 적용하였다. 따라서 2.2~2.4의 절차를 통해 측정, 정량한 시료의 측정값은 확장불확도와 함께 Table 4에 나타내었다. 농도 표현은 시료의 측정결과 ± 확장불확도로

Table 3. Relative response factors of each PCDD/F congener and uncertainties in GC-HRMS measurements

Congener	Ave. RRF	STD deviation u(RRF)	u(RRF)/RRF	u(GC)/GC	Degrees of freedom
2,3,7,8-TCDF	1.14	0.05	0.044	0.050	158
1,2,3,7,8-PeCDF	1.05	0.05	0.048	0.054	151
2,3,4,7,8-PeCDF	1.1	0.04	0.036	0.044	177
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.06	0.05	0.047	0.053	152
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.99	0.07	0.071	0.075	124
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.02	0.03	0.029	0.039	194
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.05	0.04	0.038	0.046	172
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.1	0.12	0.109	0.112	110
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.04	0.18	0.173	0.175	104
OCDF	0.46	0.1	0.217	0.219	102
2,3,7,8-TCDD	1.08	0.14	0.130	0.132	107
1,2,3,7,8-PeCDD	1.08	0.04	0.037	0.045	175
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.07	0.03	0.028	0.038	197
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.99	0.03	0.030	0.039	193
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.99	0.06	0.061	0.066	133
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.09	0.06	0.055	0.060	139
OCDD	1.23	0.19	0.154	0.156	105

**Fig. 4.** Relative proportions of the main uncertainties in PCDD/Fs analysis for ambient water.

나타내므로 여기에 TEF를 보정한 측정결과는 0.0160 ± 0.0021 pg-TEQ/L로서 표현됨을 알 수 있다.

3.4. 고찰

지금까지 국내에서 환경시료에 대한 다이옥신류의 불확도 측정사례는 비산재¹³⁾와 혈액시료¹⁴⁾에 대한 사례들로 제한적이며 수질분석에서 분석방법의 검출한계를

향상하기 위한 대용량 포집장치의 적용과 전처리를 거쳐 기기분석에 이르기까지의 과정에 대한 측정불확도의 추정에 대한 보고 사례는 본 논문이 최초의 사례로 판단된다. 폴리우레탄폼은 대기시료의 다이옥신 포집용 재질로 널리 사용되고 있으며 JIS의 다이옥신 측정규격 중 수질분석에 관한 규격인 K 0312에서는 2005년 개정 시에 저농도의 물시료에 적용할 수 있도록 고안된

Table 4. Concentrations, combined standard uncertainties and expanded uncertainties for individual congeners

Congener	Concentration (pg/L)	Combined standard uncertainties ($u(C)/C$)	Expanded uncertainties (confidence level 95%, $k=2$)
2,3,7,8-TCDF	0.160	0.065	0.021
1,2,3,7,8-PeCDF	0.000	0.066	0.000
2,3,4,7,8-PeCDF	0.000	0.056	0.000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.000	0.064	0.000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.000	0.085	0.000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.000	0.050	0.000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.000	0.060	0.000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.000	0.117	0.000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.000	0.181	0.000
OCDF	0.000	0.222	0.000
2,3,7,8-TCDD	0.000	0.138	0.000
1,2,3,7,8-PeCDD	0.000	0.059	0.000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.000	0.078	0.000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.000	0.055	0.000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.000	0.072	0.000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.000	0.072	0.000
OCDD	0.000	0.161	0.000
PCDFs	0.160		0.021
PCDDs	0.000		0.000
PCDFs+PCDDs	0.160		0.021

장치와 함께 적용성이 인정되었다. 본 연구에서 사용한 모델은 정수장과 같은 현장에서 적용이 용이하며 저속 유량계를 장착한 모델로서 각 공정별 처리수 포집과정에서의 유효성을 사전 검토¹¹⁾를 통해 평가하였다. 시료 포집시 발생가능한 불확도 요인은 유량계의 불확도로서 제조사 제공수치보다 최근에 교정을 실시한 국내 공인교정기관에 의한 불확도를 사용하였으며 교정시 사용하였던 0.3 L/min ~ 3.0 L/min 범위의 불확도 중에서 시료 포집 시 적용한 약 1.6 L/min의 불확도를 채택하였다. 또한, 본 실험에서 시료의 추출물은 전량을 전처리 단계에 사용하였으므로 분취에 따른 불확도는 생략하였다. 그 외의 주요 불확도 요소는 타 연구사례와 유사한 것으로 나타났으며, 측정값의 불확도에 미치는 영향이 극히 미미하여 간이화한 요소들을 제외하고 추출단계에서 발생하는 불확도, 표준물질의 첨가 시에 발생하는 표준물질의 농도와 사용한 시린지의 불확도의 합성, 그리고 기기측정시에 발생하는 불확도로서 표준물질의 농도와 상대감도계수인 RRF의 불확도를 합성한 값을 적용하는 것이 타당한 것으로 판단하였다.

한편, 본 측정시스템에서 측정값에 미치는 불확도의 크기는 약 13%로서 혈액 9%~10%¹⁴⁾의 측정값 불확도와 유사한 범위에 있는 것으로 나타나, 저농도 시료

분석시의 측정불확도 범위에 속하는 것으로 판단되었다. 한편, 소각로 비산재 시료의 측정불확도 추정사례¹³⁾에서 불확도의 크기는 약 2%~4%로 작은 편이었으나 측정값이 고농도이고 추출단계의 불확도는 산출되지 않았으므로 측정값에 미치는 영향에 관한 직접적인 비교는 어렵다. 본 연구에서는 측정값의 요소별 불확도 추정을 통해 각 요소별 불확도의 크기는 기기측정 > 시료추출 > 표준물질농도 > 포집단계 순으로 나타났으며 물시료의 극미량 다이옥신 측정을 위한 분석시스템에서 중요한 요소는 우선 고분해능 질량분석장치의 측정기술과 추출단계의 정도관리가 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

4. 결 론

환경측정에서 최근 관심이 높아져 가고 있는 측정불확도 개념을 폴리우레탄폼을 장착한 대용량 포집장치를 적용한 다이옥신의 수질시료측정에 적용하였다. 본 측정과정에서 발생하는 주요 불확도 요인으로서 1) 시료포집, 2) 추출, 3) 표준물질의 첨가, 4) 기기측정으로 요약하였으며, 각 불확도 요인별 세부 요소들을 합성(combine)하여 시료포집에서 기기분석과정에 이르는 측

정불확도를 산출하였다.

그 결과, 독성등가량(TEQ)로 환산하였을 때 측정시료에 대한 불확도는 0.0160 ± 0.0021 pg-TEQ/L였으며 측정값에 미치는 불확도의 크기는 약 13% 인 것으로 나타났다. 또한 다이옥신류의 물시료 측정과 같은 극미량 분석에서 상대적인 불확도 요소의 크기는 기기측정 > 시료추출 > 표준물질농도 > 시료포집인 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. H. Otaka, H. Shimono, S. Hashimoto, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 1854-1860.
2. 최재원, 문부식, 김정희, 김순홍, 백경희, *한국물환경학회지*, **2006**, 22 (5), 879-886.
3. J.W. Choi, J.H. Lee, B.S. Moon, K.H. Baek, *J. Chromatography. A*, **2007**, 1157, 17-22.
4. H.K. Kim, H. Kazui, T. Matsumura, K. Ohno, T. Kamei, Y. Magara, *Org. Compd.* **2001**, 51, 135-140.
5. R. Gotz, P. Enge, P. Friesel, K. Roch, L.O. Kjeller, S.E. Kulp, C. Rappe, *Chemosphere*. **1994**, 28, 63-74.
6. Guide to the Expression of uncertainty in Measurements, ISO, **1993**.
7. 우진춘, *한국분석과학회지*, **2000**, 13 (2), 19A-26A.
8. Method 1613, US Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, **1994**.
9. JIS K 0312, Japanese Industrial Standards Committee (JIS), Tokyo, Japan, **2005**.
10. Method 3545-A, US Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, **1986**.
11. J.W. Choi, J.H. Lee, B.S. Moon, K. Kannan, *in press*
12. Application Note 323, DIONEX, **1999**.
13. 문동호, 이상원, 임창인, 황태웅, 황용열, 주창한, 김종상, 우진춘, *한국환경분석학회지*. **2005**, 8(3), 143-153.
14. 문수정, 김병훈, 우진춘, 장윤석, *한국분석과학회지*. **2003**, 16(6), 475-482.