

다이옥신 숙련도 시험용 비산재 시료의 불확도 평가에 관한 연구

김남찬[†] · 임창인

광운대학교 환경공학과

A Study on Uncertainty Estimation of Fly Ash for Dioxin Proficiency Testing

Nam-Chan Kim[†] and Chang-In Ihm

Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

Received December 17, 2012/Revised February 1, 2013/Accepted February 14, 2013

Fly ash samples collected from municipal waste incinerator were prepared for proficiency testing of dioxin analysis. They were used to evaluate the homogeneity and stability through the several steps. Specially, one way ANOVA was used as analysis method in this study. In case of identified samples, measurement model equation of target isomer in analysis were formulated. Then uncertainties of results were calculated by selection of uncertainty cause and by calculation of uncertainty quantification, synthesis uncertainty, and expansion uncertainty. The portions of the uncertainties resulted from the amount of internal standard, the separation rate of sample, the relative reaction factor (RRF) of GC/MS, and efficiency of sample extraction were 35.6%, 35.0%, 25.6%, 3.7%, respectively.

Key words: Dioxin, Proficiency testing, Fly ash, Uncertainty, RRF

1. 서 론

다이옥신을 포함한 잔류성 유기오염물질 관리가 커다란 사회문제로 부각되면서 다이옥신 분석과정에서 분석결과의 신뢰도를 높이기 위한 분석기술의 발달뿐만 아니라 정도관리에 대한 중요성이 강조되고 있다. 분석결과의 신뢰성을 확보하기 위하여 분석기술자의 높은 기술력을 필요로 하지만 무엇보다도 객관적인 평가가 필수적이다.¹⁾ 시료량이 한정되어 있거나 다이옥신과 같이 분석에 장시간이 소요되는 실험의 경우, 측정결과의 신뢰도를 높일 수 있는 방안으로 측정과정에서 흔히 나타나는 중요한 오차 요인들을 반영하여 계산하는 불확도의 개념을 적용하는 것이 타당하다.

불확도란 제시된 측정방법을 이용한 측정량의 95%가 명기된 불확도 범위 내에 존재함을 나타내는 것으로, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML의 7개 국제기구에서 1993년 합동으로 발간한 GUM²⁾

에 따르면 “측정결과에 관련하여 측정량을 합리적으로 추정된 값들의 분산특성을 나타내는 파라미터”라고 규정하고 있다. 객관적인 실험실의 신뢰성 확보를 위하여 최근 ISO/IEC 17025에 의한 시험소인정제도에 포함되어 있는 숙련도 시험에 관한 관심이 증가하고 있으나 숙련도시험을 위한 시료의 개발은 균질성 및 안정성의 평가가 수행되어야 한다.³⁾

숙련도 시험용 시료의 제조에서는 안정성, 균질성 등을 통한 평가를 통해 시험용 시료로서의 적합성을 점검해 보고 분석절차를 통해 불확도 요인에 대한 정량화를 실시하여 측정량 즉, 분석된 수치에 대해 불확도를 표시한다. 해당되는 측정불확도 계산절차를 이용하기 위하여 먼저 해당 분석절차의 유효성이 검증 및 평가되어야 하며 이와 관련된 불확도가 산출되어야 한다.

본 연구에서는 도시폐기물 소각시설의 비산재를 이용하여 다이옥신 숙련도 시험용 시료를 표준물질의 제조 및 인증을 위한 기술적 원칙에 대한 지침서인 ISO

[†]To whom correspondence should be addressed.

Guide 35⁴⁾에 따라 제조하고 균질도 및 안정성 평가^{5,6)}를 거친 후, 제조된 시료에 대해 GUM 및 EURACHEM과 CITAC으로부터 발행된 Guide⁷⁾를 이용하여 불확도를 평가하고 다이옥신 분석에 있어서의 불확도 평가에 대한 연구결과 산출된 상대 합성표준불확도를 활용하여 신뢰성 평가의 지표를 마련하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료제조 및 분석방법

숙련도 시험용 시료의 제조와 농도계산을 위한 분석 모델식의 설정은 선행 연구⁸⁾와 동일하게 하였으며, 불확도 평가를 위한 시료의 준비와 분석방법은 다음과 같다.

비산재 시료 약 3g을 칭량 후 시료채취용 표준물질 8ng을 주입하고 염산처리를 한다. 처리된 시료는 풍건 후 톨루엔으로 속실텍 추출을 하고 액상은 액액추출을 하여 두 추출액을 합친 후 농축 등을 통해 적당한 양

을 분취한다. 분취된 시료에 정제용 표준물질 1ng을 주입하고 황산처리, 실리카겔 컬럼, 알루미늄 컬럼, 활성탄 컬럼 등의 정제과정을 거친 후 최종 농축하여 회수를 측정용 표준물을 주입하고 최종시료 20 μ l로 농축하여 시료를 고분해능 질량분석기에 주입하여 정량한다. Blank 시료로는 도시쓰레기 조각의 비산재 주요성분인 SiO₂를 함유하고 있는 실리카겔을 이용하여 비산재 시료와 동일한 전처리 과정을 거쳐 실험한다.

분석은 EPA 1613(USEPA, 1994)의 방법과 내분비계장애물질 측정분석방법⁹⁾에 의해 전처리하고 SP-2331 컬럼을 장착한 HRGC/HRMS(VG Ultima, micromass, UK)로 분석한다. 표준물질은 Wellington사의 제품을 사용하며, 결과의 통계처리를 위하여 공개용 통계프로그램인 KESS를 사용한다. 입도분석¹⁰⁾은 해양환경공정시험방법에 의해 실시한다. 다이옥신류의 분석 대상물질로는 PCDDs 7종, PCDFs 10종 등 총 17종을 채택하였으며, 다이옥신류의 기기분석 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analytic condition of HRGC/HRMS for PCDDs/PCDFs

Condition		
GC	· column	- SP2331, 60 m×0.32 ID×0.2
	· carrier gas	- Helium : 1mL/min
	· injection port temp.	- 260
	· injection mode	- Splitless 60sec, Purge Off Time : 60sec
	· oven temp. programing	- 120(1min)10/min200(2min) 3/min260(20min)
MS	· interface temp.	- 275
	· ionization mode	- EI
	· electron energy	- 32 eV
	· ion source temp.	- 270
	· detection mode	- SIM 4 function

Table 2. Uncertainty factor in dioxin analysis

step	uncertainty factor	evaluation method	type
sample extraction	extraction efficiency	reference documents	B
	balance calibration result	calibration certificate	B
sample weight	balance readability	specification from maker	B
	balance stability	repeatability of analyst	A
	volumetric flask	calibration certificate	B
sample divide		repeatability of analyst	A
		calibration certificate	B
		repeatability of analyst	A
standard spike	concentration of standard solution	certificate from maker	B
		calibration certificate	B
	disposable micropipette	repeatability of analyst	A
mean RRF*	Calibration standard	certificate from maker	B
	mean RRF	SD of RRF	A

*RRF: Relative reaction factor

2.2. 불확도 인자

비산재의 다이옥신을 분석하기 위한 방법을 확립하기 위하여 EURACHEM 가이드¹¹⁾에서 권고한 유효화 인자들 중 분석방법의 특성 및 영향이 대단히 적을 것으로 판단된 인자를 제외하고 최종적으로 고려하여야 할 불확도인자를 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분산 분석

균질도의 확인을 위하여 임의로 선정된 두 집단의 결과범위가 동일함을 증명하여야 하며 이 때 일원배치 일변량 분산분석(one way ANOVA)을 주로 이용한다. Table 3에 분산분석 결과를 나타내었으며, 이로부터 병내 시료와 병간 시료의 두 집단을 분산 분석한 F-검정은 균질성 결과가 유의하지 않은 시료임을 알 수 있다 (F < Fcrit, alpha=5%에서 기각치).^{4,12)} 병간 시료 및 병내 시료가 상의하지 않은 시료집단임이 증명되었으므로 전체 측정값의 집단으로써 반복측정에 의한 각 이성체별 신뢰구간을 구하였다. 그 결과 시료는 95% 신뢰구간에서 30.567± 2.012 ng-TEQ/g의 범위에서 균질한 것으로 평가되었다.

3.2. 불확도 성분의 정량화

3.2.1. 시료 추출효율에 의한 상대표준불확도

속실렛 추출효율의 불확도는 ±2%¹³⁾이므로 직사각형 분포로 가정하여 B형 상대표준불확도를 산출할 수 있다. 시료 추출효율에 의한 상대표준불확도는

$$\frac{u(E)}{E} = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.001547$$

이고, 이때 불확도의 자유도는

$$\nu_i \approx \frac{1}{2} \left(\frac{100}{R} \right)^2 = 3,750$$

여기서, R은 상대불확도를 백분율로 나타낸 값으로 R값이 작다는 것은 표준불확도에 대한 신뢰성이 크다는 것을 의미한다.

3.2.2. 시료 칭량에 의한 상대표준불확도

비산재 3.1461 g을 칭량하기 위한 불확도평가는 저울의 교정성적서, 해독도, 안정도에 의해 실시한다.

(1) 전기식 지시저울의 교정성적서에 의한 표준불확도 교정성적서에 의한 B형 불확도이며, 성적서에서 95% 신뢰구간의 확장불확도가 0.25 mg이고 포함인자 k가 2이므로

$$u(b_1) = \frac{0.00025}{2} = 1.25 \times 10^{-4} \text{ g}$$

이고, 이때 불확도의 자유도는

$$\nu_i \approx 3.167 \times 10^8$$

(2) 저울의 해독도에 의한 표준불확도

제작사의 사양에서 주어진 수치는 0.00001 g이며 B형 불확도로서 직사각형 분포를 보이므로

$$u(b_2) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.7735 \times 10^{-6} \text{ g}$$

이고, 이때 불확도의 자유도는

$$\nu_i \approx 1.485 \times 10^{11}$$

(3) 저울의 반복측정에 따른 안정성에 의한 표준불확도 시료 칭량용 용기의 10회 반복 측정된 표준편차를 구하였으며 이 표준편차를 저울의 반복성에 의한 B형 불확도로서 계산하였으며, 자유도는 9이다.

$$u(b_3) = 3.5 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Table 3. The result of ANOVA for homogeneity evaluation

	n	mean	SD	deviation	
Between-bottle	5	30.3566	3.4476	11.8857	
Within-bottle	6	30.7422	2.8895	8.3490	
Source of variation	SS	MS	F ratio	P-value	F _{crit}
Between groups	0.4054	0.4054	0.0409	0.8443	5.1174
Within groups	89.2879	9.9209			
Total	89.6933				

(Remarks) SD: standard deviation, SS: sum of squares, MS: mean square

(4) 시료 칭량에 의한 상대 합성표준불확도

위의 3가지 표준불확도를 합성한 합성표준불확도 $u_c(b)$ 를 다음 식에 의해 산출할 수 있다.

$$u_c(b) = \sqrt{[u(b_1)]^2 + [u(b_2)]^2 + [u(b_3)]^2} = 1.299 \times 10^{-4} \text{ g}$$

이 과정에서의 유효자유도 $\nu_{b,eff}$ 는 Welch-Satterthwaite 식¹⁴⁾으로 구하면 1,709이다.

실제 시료의 무게는 시료를 담기 전후의 용기 무게를 측정하여 그 차이로부터 구한다. 따라서, $W_{vial+sample}$ 과 W_{vial} 의 불확도가 각각 u_b 와 같으므로 W_{sample} 의 합성표준불확도 $u_c(W)$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} u_c(W) &= \sqrt{[u(b_{vial+sample})]^2 + [u(b_{vial})]^2} \\ &= 1.838 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

따라서, 시료 1 g 무게의 불확도는 0.0001838 g이다.

시료로서 3.1461 g의 비산재를 사용하였으므로 시료 무게에 대한 상대 합성표준불확도는 다음과 같다.

$$\frac{u_c(W)}{W} = 5.841 \times 10^{-5}$$

이때의 유효자유도는 3.42×10^3 이다.

3.2.3. 시료 분취에 의한 상대표준불확도

시료를 100배 희석하기 위해 초기 추출농축액을 10 mL volumetric flask를 2번, 1 mL pipette을 2번 이용하여 분취하였다 사용된 첫 번째 플라스크 및 두 번째 플라스크를 각각 f_1 , f_2 라고 하고 사용된 첫 번째 및 두 번째 피펫을 각각 p_1 , p_2 라고 하면 분취에 의한 시료희석배수 d 는 다음과 같다.

$$d = \frac{f_1}{p_1} \times \frac{f_2}{p_2}$$

즉 시료분취의 불확도는 100배 희석할 때 1/10로 두 번 반복하여 분취한다. 희석에 사용한 기구에 대한 불확도는 부피에 영향을 미칠 수 있는 2가지 인자인 교정성적서와 반복측정을 고려하여 산출하였다.

(1) 첫 번째 1 mL volumetric pipette의 1/10 분배 상대표준불확도

교정성적서에 의해 주어진 pipette의 규격이 1 ± 0.005 mL이다. 이 값은 신뢰도가 $k=2$ 인 경우이므로 이에 대

한 상대표준불확도를 산출한다.

$$\frac{u(p_{1,cal})}{p_{1,cal}} = \frac{(0.005/2)}{1} = 0.0025$$

이때의 자유도 ν_i 는 8×10^4 이다.

1 mL volumetric pipette를 이용한 실험자의 반복측정에 의한 불확도는 실험으로 구한다. 추출이 완료된 시료의 분배에 이용되는 용매를 이용하여 10회 반복하여 무게를 측정된 결과 표준편차는 0.0255 mL이므로 이에 대한 상대표준불확도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{u(p_{1,Repeat})}{p_{1,Repeat}} = \frac{(0.0255)}{1} = 0.0255$$

이때의 자유도는 10회 측정했으므로 9가 된다.

위의 두 가지 요인에 의한 피펫사용의 상대 합성표준불확도는 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{u_c(p_1)}{p_1} = \sqrt{\left[\frac{u(p_{1,cal})}{p_{1,cal}}\right]^2 + \left[\frac{u(p_{1,Repeat})}{p_{1,Repeat}}\right]^2} = 0.025622$$

위의 합성표준불확도의 유효자유도는 Welch-Satterthwaite 식에 의해 9이다.

(2) 최초 10mL volumetric flask의 1/10 분배 상대표준불확도

10 mL volumetric flask의 교정성적서에 의한 규격은 10 ± 0.02 mL이고 $k=2$ 이므로 상대표준불확도는

$$\frac{u(f_{1,cal})}{f_{1,cal}} = \frac{(0.02/2)}{10} = 0.001$$

이고, 교정성적서에 의한 불확도의 자유도는 $\nu_i \approx 5 \times 10^5$ 이다.

10 mL volumetric flask를 이용한 실험자의 반복측정에 의한 불확도 또한 실험으로 구한다. 추출이 완료된 시료의 분배에 이용되는 용매를 이용하여 10회 반복하여 무게를 측정된 결과 표준편차는 0.00388 mL이므로 이에 대한 상대표준불확도는 아래 식으로 구해지며, 이때의 자유도는 9이다.

$$\frac{u(f_{1,cal})}{f_1} = \frac{0.00388}{10} = 0.000388$$

위의 두 가지 요인에 의한 피펫사용의 상대 합성표준불확도는 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{u_c(f_1)}{f_1} = \sqrt{\left[\frac{u(f_{1,cal})}{f_{1,cal}}\right]^2 + \left[\frac{u(f_{1,Repeat})}{f_{1,Repeat}}\right]^2} = 0.001073$$

위 합성표준불확도의 유효자유도는 Welch-Satterthwaite 식에 의해 522이다.

(3) 두 번째 피펫의 1/10 분배 상대표준불확도
동일 제조사, 동일 규격의 피펫을 사용하므로 같은 방법으로

$$\frac{u_c(p_2)}{p_2} = 0.025622$$

이때의 자유도는 9이다.

(4) 두 번째 플라스크의 1/10 분배 상대표준불확도
동일 제조사, 동일 규격의 플라스크를 사용하므로 같은 방법으로

$$\frac{u_c(f_2)}{f_2} = 0.001073$$

이때의 자유도는 522이다.

(5) 시료 분취에 의한 상대 합성표준불확도
불확도 전파에 의하여 시료 분취에 의한 상대 합성표준불확도는

$$\begin{aligned} \frac{u_c(d)}{d} &= \sqrt{\left[\frac{u(p_1)}{p_1}\right]^2 + \left[\frac{u(f_1)}{f_1}\right]^2 + \left[\frac{u(p_2)}{p_2}\right]^2 + \left[\frac{u(f_2)}{f_2}\right]^2} \\ &= 0.036267 \end{aligned}$$

이 과정에서의 유효자유도는 Welch-Satterthwaite 식으로 구하면 18이다.

3.2.4. 내부 표준물질 주입에 의한 상대표준불확도

$C_l = C_{IS} \times V_{mp}$ 이므로 각각의 불확도 요인을 구한 후 합성하여 구한다.

(1) 내부 표준물질의 농도에 의한 상대표준불확도
내부 표준물질은 시판되는 표준물질을 구매하여 농도변화 없이 사용한다. 이 표준제품의 순도는 성적서에서 얻을 수 있고 B형의 불확도를 산출한다. 제조사의 표준물질의 규격은 $100 \text{ ng/mL} \pm 5\%$ 이므로 직사각형 분포를 가정하여

$$\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.028868$$

이 되고 이때의 자유도는 $\nu_i \approx 600$ 이다.

(2) 마이크로 피펫 사용에서의 상대표준불확도

피펫사용에 대한 불확도는 피펫 자체의 불확도와 사용자의 숙련도에 의한 불확도를 고려한다. 마이크로 피펫의 부피에 대한 불확도는 교정성적서에 의해 주어진 값을 사용하면 $10 \pm 0.3 \mu\text{l}$ 이며 $k=2$ 이므로 B형의 상대표준불확도를 구할 수 있다.

$$\frac{u(V_{mp,self})}{V_{mp,self}} = \frac{(0.3/2)}{10} = 0.015$$

이때의 자유도는 $\nu_i \approx 2.222$ 이다.

시험자의 숙련도에 의한 불확도 산출을 위하여 내부 표준물질 용매인 Nonane 동일 용량 $10 \mu\text{l}$ 를 10회 반복하여 취한 후 향후 숙련도 재평가 때까지 지속적으로 인용되므로 표준편차를 이용한 B형 평가를 하였다. 이때 $u(V_{mp,Repeat}) = 0.164991 \mu\text{l}$ 으로 상대표준불확도는

$$\frac{u(V_{mp,Repeat})}{V_{mp,Repeat}} = \frac{0.164991}{10} = 0.016499$$

이며, 이때의 자유도는 9이다.

위의 두 가지 요인에 의한 마이크로 피펫 사용의 상대 합성표준불확도는 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} \frac{u_c(V_{mp})}{V_{mp}} &= \sqrt{\left[\frac{u(V_{mp,self})}{V_{mp,self}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{mp,Repeat})}{V_{mp,Repeat}}\right]^2} \\ &= 0.022298 \end{aligned}$$

마이크로 피펫 사용에 의한 불확도의 유효자유도는 Welch-Satterthwaite 식으로 계산하면 30이다. 이상의 2가지 요인을 합성하면

$$\frac{u(C_l)}{C_l} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{mp})}{V_{mp}}\right]^2} = 0.036477$$

이며, 이 과정에서의 유효자유도 ν_{eff} 는 Welch-Satterthwaite 식으로부터 구하면 188이다

3.2.5. 기기분석에 대한 상대표준불확도

기기분석에서 나타나는 불확도는 검량선 작성용 표준용액에서 오는 불확도 요인과 평균 RRF 를 구하는데

있어서 오는 RRF 의 불확도 요인으로 나눌 수 있다.

(1) 정량용 표준물의 농도에 대한 상대표준 불확도
정량용 표준물질은 시판되는 표준물질을 구매하여 농도변화 없이 사용한다. 이 표준제품의 순도는 성적서에서 얻을 수 있고 B형의 불확도를 산출한다. 제조사의 표준물질의 규격은 최대 불확도를 5%로 표시하고 있으므로 직사각형 분포를 가정하여

$$\frac{u(C_{VS})}{C_{VS}} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.028868$$

이 되고 이때의 자유도는 $\nu_i \approx 600$ 이다.

(2) RRF 작성에서 오는 상대표준불확도

다이옥신 분석에서는 검량선의 작성 대신에 5단계로 이루어진 정량용 표준물을 이용하여 5개의 RRF 를 구한 후 평균 RRF 를 구하여 정량에 이용하므로 RRF 의 표준편차를 이용하여 평균오차를 구한 후 이를 불확도로 한다.

RRF_1	RRF_2	RRF_3	RRF_4	RRF_5
0.95	0.97	0.98	1.00	1.02

평균 RRF : (HRGC/HRMS 기기에서 계산)

표준편차 : (HRGC/HRMS 기기에서 계산)

평균오차 : $0.0107 = u(RRF) = \text{표준편차} / \sqrt{5}$

자유도 : 4

가 되므로 평균상대불확도 $u(RRF)/RRF = 0.010923$ 이다. 여기서 RRF 는 이성체별로 다르므로 각 이성체별로 각각 계산해주어야 한다. 이상의 2가지 요인을 합성하면

$$\frac{u(GC)}{GC} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{VS})}{C_{VS}}\right]^2 + \left[\frac{u(RRF)}{RRF}\right]^2} = 0.030865$$

이며, 이때의 유효자유도는 Welch-Satterthwaite 식에 의하여 192가 된다. Table 4에 항목별로 구한 불확도를 종합하여 나타내었다.

3.2.6. 합성불확도와 확장불확도

항목별로 구한 불확도를 합성하여 측정값의 상대 합성표준불확도를 산출한 결과는 Table 5와 같다.

Blank값이 검출되었을 경우 불확도 전과법칙을 이용하여 합성표준불확도를 우선 산출한 다음 최종불확도를 산정한다. 각 이성체별로 산출된 시료의 상대 합성표준 불확도에 각 이성체별 농도를 곱하여 합성표준불확도를 계산함과 동시에 blank도 동일한 방식으로 합성표준불확도를 산출한 다음 불확도 전과법칙을 이용하여 합성표준불확도를 산출한다. 산출된 합성표준불확도에 포함인자를 곱하여 이성체별 최종 확장불확도를 산출하고, 아래와 같이 다이옥신류에 대한 농도와 불확도를 표시한다. 이때 합성불확도의 유효자유도는 Welch-Satterthwaite 식에 의하면 128이며 t -분포표를 이용하여 포함인자 k 값을 구하면 신뢰수준 95%일 때 $k=1.978$ 이 된다.

Table 4. The result uncertainty factor for dioxin analysis

step	uncertainty factor	evaluation method	type	relative standard uncertainty	degree of freedom	combined standard uncertainty	degree of freedom
sample extraction	extraction efficiency	reference documents	B	0.001547	3,750	0.001547	3,750
sample weight	balance calibration result	calibration certificate	B	3.973×10^{-5}	3.167×10^8	5.841×10^5	3.419×10^3
	balance readability	specification from maker	B	1.835×10^{-6}	1.485×10^{11}		
	balance stability	repeatability of analyst	B	1.112×10^{-5}	9		
sample divide	volumetric flask	calibration certificate	B	0.001	500,000	0.036267	18,412
		repeatability of analyst	B	3.886×10^{-4}	9		
	pipette	calibration certificate	B	0.0025	80,000		
		repeatability of analyst	B	0.0255	9		
standard spike	concentration of standard solution	certificate from maker	B	0.028868	600	0.036478	188
	disposable micro pipette	calibration certificate	B	0.015	2,222		
	repeatability of analyst	B	0.016499	9			
mean RRF	calibration standard	certificate from maker	B	0.028868	600	0.030865	192
	mean RRF	SD of RRF	A	0.010923	4		

Table 5. The uncertainty of instrument analysis for Dioxin

	Isomer	$u(E)/E$	$u(W)/W$	$u(d)/d$	$u(C_i)/C_i$	$u(GC)/GC$	$u(C'')/C''$
Furan	2,3,7,8-TCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0309	0.0611
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0298	0.0606
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0320	0.0617
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0304	0.0609
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0318	0.0616
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0303	0.0608
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0306	0.0610
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0308	0.0611
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0308	0.0611
	OCDF	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0451	0.0694
Dioxin	2,3,7,8-TCDD	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0329	0.0622
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0304	0.0608
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0313	0.0613
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0305	0.0609
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0314	0.0614
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0314	0.0614
	OCDD	0.0115	0.0001	0.0363	0.0365	0.0302	0.0608

$$C_{dioxin} = \left(\sum_{i=1}^{17} C_i \pm k \times \sqrt{\sum_{i=1}^{17} \left[\frac{u(C_i)}{C_i} \times C_i \right]^2} \right) \text{ ng-TEQ/g}$$

Table 6과 7에 나타내었다. 이 표의 수치를 이용해 다음과 같이 표시할 수 있다.

본 연구에 사용된 blank를 감안하지 않은 비산재의 최종측정값과 blank를 감안한 비산재의 최종측정값을

$$C' = (30.5669 \pm 1.2052) \text{ ng-TEQ/g}$$

(신뢰구간 95%, $k=1.978$)

Table 6. Expression of fly-ash concentration with uncertainty (except blank uncertainty)

	Isomer	concentration (ng-TEQ/g)	relative uncertainty $u(C'')/C''$	standard uncertainty $u(C')$	expanded uncertainty U ($k=1.978$)
Furan	2,3,7,8-TCDF	0.1616	0.0611	0.0099	0.0195
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.1746	0.0606	0.0106	0.0209
	2,3,4,7,8-PeCDF	2.7592	0.0617	0.1702	0.3366
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.6805	0.0609	0.0414	0.0819
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.6172	0.0616	0.0995	0.1969
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.3738	0.0608	0.1444	0.2856
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1462	0.0610	0.0089	0.0176
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.9899	0.0611	0.0604	0.1196
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2204	0.0611	0.0135	0.0266
	OCDF	0.1643	0.0694	0.0114	0.0225
Dioxin	2,3,7,8-TCDD	3.4142	0.0622	0.2122	0.4198
	1,2,3,7,8-PeCDD	5.9569	0.0608	0.3625	0.7169
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.5725	0.0613	0.0964	0.1907
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.3270	0.0609	0.1417	0.2803
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.3350	0.0614	0.1433	0.2834
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4.4147	0.0614	0.2709	0.5359
	OCDD	1.2589	0.0608	0.0765	0.1513
	PCDFs	9.2877		0.2563	0.5069
PCDDs	21.2792		0.5528	1.0934	
(PCDDs+PCDFs)	30.5669		0.6093	1.2052	

Table 7. Expression of fly-ash concentration with uncertainty (including blank uncertainty)

Isomer	concentration (ng-TEQ/g)		standard uncertainty		combined standard uncertainty	concentration & expand uncertainty	
	fly ash	blank	$u(C)$	$u_b(C)$	$u_c(C)$	$C \pm U$	
Furan	2,3,7,8-TCDF	0.1616	ND	0.0099	-	0.0099	0.1616±0.0195
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.1746	0.0010	0.0106	0.0001	0.0106	0.1736±0.0209
	2,3,4,7,8-PeCDF	2.7592	0.0220	0.1702	0.0014	0.1702	2.7372±0.3365
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.6805	0.0020	0.0414	0.0001	0.0414	0.6785±0.0819
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.6172	0.0040	0.0995	0.0002	0.0995	1.6132±0.1969
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.3738	ND	0.1444	-	0.1444	2.3738±0.2856
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1462	ND	0.0089	-	0.0089	0.1462±0.0176
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.9899	0.0010	0.0604	0.0001	0.0604	0.9889±0.1196
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2204	0.0010	0.0135	0.0001	0.0135	0.2194±0.0266
	OCDF	0.1643	ND	0.0114	-	0.0114	0.1643±0.0225
	Dioxin	2,3,7,8-TCDD	3.4142	ND	0.2122	-	0.2122
1,2,3,7,8-PeCDD		5.9569	ND	0.3625	-	0.3625	5.9569±0.7169
1,2,3,4,7,8-HxCDD		1.5725	ND	0.0964	-	0.0964	1.5725±0.1907
1,2,3,6,7,8-HxCDD		2.3270	ND	0.1417	-	0.1417	2.3270±0.2803
1,2,3,7,8,9-HxCDD		2.3350	ND	0.1433	-	0.1433	2.3350±0.2834
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		4.4147	0.0010	0.2709	0.0001	0.2709	4.4137±0.5359
OCDD		1.2589	0.0010	0.0765	0.0001	0.0765	1.2579±0.1513
PCDFs	9.2877	0.0310	0.2563	0.0014	0.2563	9.2567±0.5068	
PCDDs	21.2792	0.0020	0.5528	0.0001	0.5528	21.2772±1.0934	
(PCDDs+PCDFs)	30.5669	0.0330	0.6093	0.0014	0.6093	30.5339±1.2052	

note; C : (fly ash conc. - blank conc.), U : $k \times U_c(C)$ ($k=1.978$)

Blank값을 시료농도에서 제외할 경우, 본 연구에서는 blank농도가 0.033 ng/g의 낮은 농도이므로 blank값을 고려한 확장불확도의 값 1.2052 ng/g과 동일한 것으로 나타났다. Blank값이 검출되지 않은 경우에 나올 수 있었던 때의 측정결과 30.5339 ng/g과 확장불확도는 1.2043 ng/g으로 blank값이 검출된 경우의 확장불확도 1.2052 ng/g보다 약간 낮게 나타났다. Fig. 1에 불확도 요인별 기여율을 나타내었다. 불확도 요인 중 내부 표준물질 주입과 시료 분취에 의한 요인이 크게 작용하

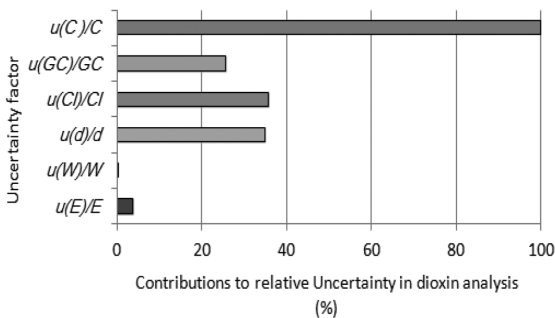
며, 시료칭량에 따른 불확도는 미미하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

불확도 요인을 파악하고 정량적으로 구하기 위하여 선행되어야 할 것은 최종 측정값을 산출하는데 관련된 여러 요인들을 포함하는 측정모델을 설정하고, 측정모델에 포함되는 각 입력량에 대한 불확도 요소들에 대해서 측정값을 구하고 그 값들에 대한 상대표준불확도를 계산하는 것이다. 본 연구에서는 다이옥신 이성체 17종에 대해 발생하는 불확도를 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 17종 이성체에 대한 상대 합성표준불확도는 0.0606 ~ 0.0694로 대상물질 사이에 커다란 차이를 보이지 않았다. 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 이성체의 합성표준불확도는 이성체 농도가 높아짐에 따라 다른 이성체의 불확도보다 높은 값을 나타내었다.

2. 가장 기여도가 높은 불확도 요인으로는 내부 표준

**Fig. 1.** Contributions to dioxin uncertainty.

물질 주입과 시료분취에 따른 불확도가 전체 상대 합성 표준불확도 대비 35% 정도로 서로 유사한 값을 보였다.

3. HRGC/HRMS의 RF의 RSD(%)가 20% 이하일 경우에만 농도계산을 하도록 분석방법에 규정되어 있으나 이 수치가 너무 높아 기기에 의한 농도 부정확성의 큰 부분을 차지할 수 있으므로 현재의 기준보다 더 강화된 보다 낮은 기준을 설정할 필요가 있다.

4. 고농도 시료의 분석 후 다음 시료를 분석하기 전에 다이옥신 성분이 기기에 잔류하고 있는지 확인하는 작업이 필수적이다. 이에 따른 농도영향을 줄이기 위하여 HRGC/HRMS 시료주입구에 들어가는 실린지가 충분히 셋길 수 있도록 용매세척 횟수를 조정할 필요가 있다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yoshio Iida, Hiroyuki Igaki, Kouichi Tanaka, Syouzou Asada, Yohichi Ishibashi, Kazutoshi Kakita, Akira Turuta, Mamoru Sakata, and Akihiro Ono, *BUNSEKI KAGAKU*, **2001**, 50(8), 571-576.
2. BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML, “측정 불확도 표현지침 (GUM)”, *KRISS/SP-2010-105, 2010: ISO/IEC Guide 98-3*, **2008**.
3. 한국교정시험인정기구, “숙련도시험 운영기준”, **2004**.
4. ISO Guide 35, “Reference materials-General and statistical principles for certification”, **2006**.
5. Xueli Cao, Xiaobai Xu, Wenxuan Cui, Zhiqun Xi, and Fresenius J., *Anal. Chem.*, **2001**, 370, 1035-1040.
6. R. Van Cleuvenbergen, G. N. Kramer, and E. A. Maier, *Chemosphere*, **1998**, 37, 2425-2438.
7. EURACHEM/CITAC Guide, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, **2000**, 2nd ed.
8. 문동호, 이상원, 임창인, 황태웅, 황용렬, 주창환, 김종상, 우진춘, *한국환경분석학회지*, **2005**, 8(3), 143-153.
9. 국립환경과학원, “내분비계장애물질 측정분석방법”, **2002**.
10. T. Allen, “Particle Size Measurement”, 5th ed., **1997**, 300-305, Chapman, London.
11. EURACHEM Guide, “The Fitness for Purpose of Analytical Methods-A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics”, **1998**.
12. 전치혁, 정민근, 이혜선, “공학응용통계”, **1998**, 135-155, POSTECH PRESS.
13. Joe M. Finkel, Ruby H. James, Kim W. Baughman, Jimmy C. Pau, Joe E. Knoll, and M. R. Midgett, *Chemosphere*, **1989**, 19, 67-74.
14. 최성운, *대한안정경영과학회지*, **2007**, 9(6), 193-196.