

잔류성유기오염물질 공정시험기준

ES 10001.a

정도보증/정도관리

2018

(QA/QC)

1.0 개요

1.1 목적

잔류성유기오염물질의 정도보증/정도관리는 시험·검사 결과의 정밀도와 정확도를 관리하고 보증하여 국가적인 환경정책 결정, 산업체의 오염물질 관리 및 국민의 삶의 질 관리에 기여하는 것을 그 목적으로 한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 잔류성유기오염물질 공정시험기준의 시험분석 결과에 영향을 미치는 정도보증/정도관리 및 목표 설정의 일반적인 절차에 적용한다.

2.0 용어정의

2.1.1 표준물질 (reference material) 및 인증표준물질 (certified reference material)

표준물질은 기기의 교정이나 측정 방법의 평가를 위해 사용되는 것으로 하나 또는 그 이상의 특성값을 나타내는, 균일한 물질로서 순수한 또는 혼합된 기체, 액체 또는 고체의 형태를 가진다. 특히 표준물질 중 인증표준물질 (certified reference material, CRM)은 인증서가 수반되는 표준물질로 하나 또는 그 이상의 특성값에 대한 소급성과 불확도가 제시된 표준물질이다.

2.1.2 내부표준물질 (internal standard)

내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 성질을 가지며, 추출방법, 크로마토그래피 분리조건이 유사한 물질이나, 일반적으로 환경 시료에서는 발견되지 않는 물질로서 바탕시료, 검정곡선용 표준용액 및 시료 등에 첨가되어 시료의 채취 및 전처리부터 추출과 분석에 이르기까지 전반적인 과정에서의 회수율 평가를 통해 매질효과를 보정하거나 시험방법 및 분석능력을 평가할 수 있다.

동위원소 치환 내부표준물질(labelled internal standard)은 $^2\text{d-}$, $^{13}\text{C-}$, $^{37}\text{Cl-}$ 등의 동위원소로 치환된 물질로 만들어진 내부표준물질로 내부표준법에 의한 분석방법의 내부표준물질로 주로 사용된다.

첨가되는 내부표준물질은 그 주입 시기에 따라 시료채취용 내부표준물질, 정제용 내부표준물질 및 실린지 첨가용 내부표준물질로 구분된다. 시료채취용 내부표준물질은 시료채취 전에, 정제용 내부표준물질은 추출 또는 정제단계 이전에, 실린지 첨가용 내부표준물질은 최종 농축 후 기기분석 직전에 주입한다.

내부표준물질에 의한 회수율은 분석방법의 정확성을 평가하기 위해 주로 사용되는데, 최종에 주입하는 실린지 첨가용 내부표준물질을 기준으로 시료채취용 내부표준물질과 정제용 내부표준물질의 양을 계산하여 각각 시료채취 단계와 정제단계의 회수율로 산정할 수 있다.

[주 1] EPA method 1613B에서는 시료채취용 내부표준물질을 대체표준물질(surrogate standard)로, 정제용 내부표준물질을 내부표준물질(internal standard)로, 실린지 첨가용 내부표준물질을 회수용 표준물질(recovery standard)로 표현하고 있으며, 일부 시험기준에서는 이러한 표현들이 혼용되어 사용되기도 한다.

2.1.3 표준원액 (stock standard solution) 및 혼합표준원액

표준원액은 분석대상물질, 대체표준물질 및 대체표준물질의 고농도 용액으로, 고상 또는 액상의 순수 표준물질(pure reference materials)을 일정 용매에 용해시켜 제조하거나 시판되는 표준원액을 구입하여 사용가능하다. 혼합표준원액은 여러 분석대상물질의 표준물질들을 일정 용매에 용해시키거나, 시판되는 혼합표준원액을 구입하여 사용

가능하다.

2.1.4 표준용액 (primary dilution standard solution) 및 혼합표준용액

표준용액은 표준원액을 일정 용매로 희석하여 제조하며, 혼합표준용액은 분석대상물질들의 표준원액을 혼합, 희석한 용액으로 검정곡선 작성을 위한 작업용액 (working solution)을 만들기 위해 제조한다.

2.1.5 내부표준용액 (internal standard solution) 및 혼합내부표준용액

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

3.0 정도관리 요소

3.1 시료분석 과정의 QA/QC

3.1.1 바탕시료

바탕시료 (blank sample)는 실험과정의 바탕값 보정과 실험과정 중 발생할 수 있는 오염을 파악하기 위해 사용되며, 용도에 따라 방법바탕시료 (method blank sample), 현장바탕시료 (field blank sample), 기구바탕시료 (equipment blank sample), 세척바탕시료 (rinstate blank sample), 운반바탕시료 (trip blank sample), 전처리바탕시료 (preparation blank sample), 매질바탕시료 (matrix blank sample), 검정곡선바탕시료 (calibration blank sample) 등이 있다.

3.1.1.1 방법바탕시료

방법바탕시료 (method blank sample)는 측정하고자 하는 물질이 전혀 포함되어 있지 않은 것이 증명된, 매질별 시료에 시험방법과 동일한 전처리와 절차에 따라 처리한 바탕시료를 말한다. 방법바탕시료는 시험과정에서의 시약, 기구 등에서의 오염유무를 확

인하기 위해 분석하며, 방법검출한계보다 반드시 낮은 농도로 검출되어야 한다. 이러한 목적으로 사용되는 방법바탕시료를 대상매질에 따라 정제수 바탕시료 (reagent water blank) 또는 실험실 바탕시료 (laboratory blank) 등으로 표현하기도 한다.

3.1.1.2 현장바탕시료

현장바탕시료 (field blank sample)는 시료채취 및 분석과정 (채취, 운송, 분석)에서 생기는 문제점을 찾는 데 사용된다. 현장바탕시료는 시료 한 세트 당 1개의 시료를 준비하며, 분석결과는 방법검출한계 미만으로 나타나야 한다.

3.1.1.3 검정곡선바탕시료

검정곡선바탕시료 (calibration blank)는 기기바탕시료 (instrument blank)로 표현되기도 한다. 검정곡선바탕시료는 분석 장비의 바탕값 (background level)을 평가하기 위한 것이다. 검정곡선바탕시료는 측정 성분이 포함되지 않은 용매를 시료와 같은 용량의 산 (전처리)을 주입하여 측정한다. 일반적으로 검정곡선바탕시료는 잡음과 같은 바탕값 평가에 사용 할 수 있으며, 검출한계 평가에도 사용할 수 있다. 검정곡선바탕시료는 검정곡선 작성 시마다 준비하며, 시료 분석 중간에 분석기기의 오염과 잔류량 평가 (memory effect)에 사용할 수 있다.

3.1.2 검출한계

검출한계 (detection limit)는 검출한계측정 항목이 포함된 시료에 대하여 통계적으로 정의된 신뢰수준 (통상적으로 99 %의 신뢰수준)으로 검출할 수 있는 최소 농도로 정의한다. 도출된 검출한계는 분석장비, 분석자, 시험분석방법에 따라 달라질 수 있고, 적용 방법에 따라 기기검출한계 (IDL, instrument detection limit), 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantification)로 구분할 수 있다.

3.1.2.1 기기검출한계

기기검출한계 (instrument detection limit)는 시험분석 대상물질을 기기가 검출할 수 있는 최소한의 농도 또는 양으로서, 일반적으로 S/N (signal/noise)비의 2 배 ~ 5 배 농도, 또는 바탕시료에 대한 반복시험·검사결과 표준편차의 3 배에 해당하는 농도, 분

석장비 제조사에서 제시한 검출한계값을 기기검출한계로 사용할 수 있다.

동위원소희석법에 의한 시험기준에서의 기기검출한계 (instrument detection limit)는 크로마토그램에서 대상물질의 신호 대 잡신호 비 (S/N, signal to noise ratio)가 2.5 배에 해당되는 이론적인 산출농도와 비교하여 달성여부를 확인할 수 있으며, 기기검출한계는 아래 식(1)에 의해 산출한다.

$$IDL = \frac{2.5 \times H_n \times Q_{IS}}{H_{IS} \times RRF_{avg.} \times Q_{AS}} \quad (\text{식 1})$$

여기서, IDL : 분석대상물질의 기기검출한계 (pg/(m³, L, kg) 또는 ng/(m³, L, kg))

H_n : 분석대상물질의 크로마토그램 피크의 높이 (Y축 수치값)

H_{IS} : 분석대상물질에 상응하는 내부표준물질의 크로마토그램 피크의 높이
(Y축 수치값)

$RRF_{avg.}$: 검정곡선에 대한 분석대상물질의 평균 상대감응계수

Q_{IS} : 분석대상물질에 상응하는 내부표준물질의 양 (pg 또는 ng)

Q_{AS} : 일반적으로 분석에 사용하는 시료의 양 (m³, L, kg)

3.1.2.2 방법검출한계

방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 시료채취를 제외한 모든 시험절차를 독립적으로 거친 여러 개의 방법바탕시료를 측정하여 구하기 때문에 전체 시험절차에 대한 정도관리 상태를 나타낸다.

방법검출한계는 예측된 방법검출한계 농도의 3 배 ~ 5 배 농도로 첨가된 7 개의 매질시료에 대한 측정결과의 표준편차 (s)에 3.14를 곱한 값이다.

$$\text{방법검출한계} = 3.14 \times s \quad (\text{식 2})$$

[주 2] 방법검출한계는 각 시험기준에서 제시한 방법바탕시료에 일정량의 표준물질을 첨가하여 얻은 측정결과 및 각 실험실에서 일반적으로 채취하는 시료량을 이용하여 산출한다.

시험기준에 대한 수행 능력을 확인하기 위해 각 실험실은 사용되는 장비 및 방법에 따른 분석자별 방법검출한계 산정을 최소한 1 년마다 1 회씩 실시하여 그 결과를 보관하여야 한다. 또한 실험실 정도보증/정도관리에 중요한 변경사항 (분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험기준 변경 등)이 발생한 경우에도 실험실의 방법검출한계를 재시험하여 계산하고 문서화해야 한다.

분석자는 방법검출한계 계산에 사용된 시료와 같은 농도의 시료, 실험실관리시료를 시료의 실험 때마다 측정 분석하여 방법검출한계를 규칙적으로 확인한다. 특히, 방법검출한계를 계산하는 실험에서 정도관리를 위한 노력의 정도는 해당 분석자가 시료 분석에서 일반적으로 적용하는 수준에서 처리되어야 한다.

3.1.2.3 정량한계

정량한계 (LOQ, limit of quantification)란 시험분석 대상을 정량화할 수 있는 측정값으로서, 방법검출한계 산정 시 도출된 측정결과의 표준편차 (s)에 10 을 곱한 값을 사용한다.

$$\text{정량한계} = 10 \times s \quad (\text{식 } 3)$$

3.1.2.4 정량범위 (quantification range)

시험기준에서 분석대상 물질의 정량 가능한 범위를 말한다.

3.1.3 정확도

정확도 (accuracy)란 시험분석 결과가 참값에 얼마나 근접하는가를 나타내는 것으로 4 개 이상의 매질별 바탕시료에 정량한계 이상의 표준물질을 첨가한 시료를 분석하여 산출한다. 정확도는 첨가시료에 대한 평균측정값 (C_{AM})과 첨가하지 않은 시료의 평균 측정값 (C_S)과의 차이를 첨가 농도 (C_A)로 나누어준 후 100을 곱한, 상대백분율 (%) 또는 첨가된 표준물질에 대한 %회수율로 구한다.

$$\text{정확도 (\%, 회수율)} = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100 = \frac{C_M}{C_C} \times 100 \quad (\text{식 } 4)$$

동일한 매질의 인증표준물질을 확보할 수 있는 경우에는 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 구한다.

시험기준에 대한 수행 능력을 확인하기 위해 각 실험실은 실험실내의 정확도 확인을 최소한 1 년마다 1 회씩 실시하여야 한다. 또한 실험실 정도보증/정도관리에 중요한 변경사항 (분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험기준 변경 등)이 발생한 경우에도 실험실의 정확도를 확인하기 위해 실시하여야 한다.

3.1.4 정밀도

정밀도(precision)는 참값에는 상관없이 반복된 측정값들의 일치 정도로, 정확도 산출시 도출된 측정결과로부터 아래 식과 같이 평균측정값($\bar{x}$)과 표준편차(s)로 구한다.

$$RSD = CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

시험기준에 대한 수행 능력을 확인하기 위해 각 실험실은 실험실 내의 정밀도 확인을 최소한 1 년마다 1 회씩 실시하여야 한다. 또한 실험실 정도보증/정도관리에 중요한 변경사항(분석자의 교체, 분석장비의 교체, 시험기준 변경 등)이 발생한 경우에도 실험실의 정밀도를 확인하기 위해 실시하여야 한다.

3.1.5 검정곡선의 작성

특정의 기기 또는 시험방법은 측정 대상 항목의 양이나 농도를 직접 나타내지 않고, 상응하는 반응값을 나타내게 된다. 따라서 이 반응값을 측정 대상의 양이나 농도로 환산하기 위해서 교정을 수행한다. 교정은 이용하는 표준의 양 또는 표준기준물의 숫자에 따라서 한 점 교정, 두 점 교정 및 다점 교정으로 구분하며, 일반적으로 시험분석에서는 다점 교정으로부터 얻은 측정량과의 관계 곡선을 검정곡선이라 한다.

검정곡선의 작성법은 절대검정곡선법 (external standard calibration), 표준물첨가법 (standard addition method), 상대검정곡선법 (internal standard calibration) 등이 있다.

3.1.5.1 감응계수

교정 과정에서 바탕선을 보정한 직선 교정식의 기울기, 즉 표준물질의 값 (C)에 대한 반응값 (R)을 감응계수 (response factor, RF)라고 하고, 1 개 농도의 표준물질을 사용하여 교정하는 경우 다음과 같이 구한다.

$$RF = \frac{R}{C} \quad (\text{식 } 6)$$

하나 이상의 농도의 표준물질을 사용하여 교정하는 경우, 감응계수는 기울기에 해당한다.

3.1.5.2 절대검정곡선법

절대검정곡선법은 시료의 농도와 지시값의 상관성을 검정곡선 식에 대입하여 작성하는 방법이다. 잔류성유기오염물질 공정시험기준에서 절대검정곡선법은 제조된 검정곡선 작성용 시료의 감응계수를 평가하기 위해 주로 사용되며, 검정곡선 작성용 시료는 시료와 유사하게 수준으로 매질을 조정하여 제조하여야 하며 시험 절차는 다음과 같다.

[주 3] 절대검정곡선법 (external standard calibration)은 검정곡선법 또는 외부표준물질법이라고도 한다.

3.1.5.2.1 검정곡선의 직선이 유지되는 경우 검정곡선 작성용 시료는 (4 ~ 5) 개, 그렇지 못한 경우에는 분석 범위 내에서 (5 ~ 6) 개를 사용한다.

3.1.5.2.2 이와 같이 제조한 n 개의 검정곡선 작성용 시료를 분석기기 또는 시스템으로 측정하여 지시값과 제조 농도의 자료를 각각 얻는다.

3.1.5.2.3 n 개의 시료에 대하여 제조 농도와 지시값 쌍을 각각 (x1, y1), ..., (xn, yn)라 하고, 그림 1과 같이 농도에 대한 지시값의 검정곡선을 도시한다.

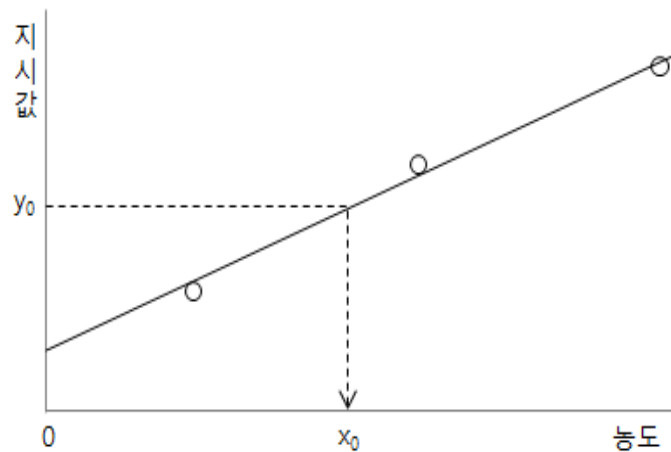


그림 1. 절대검정곡선법에 의한 검정곡선

3.1.5.2.4 검정곡선 작성용 시료의 농도와 지시값의 상관성이 1차식으로 표현할 수 있는 경우, 다음과 같이 1차식의 검정곡선식을 설정한다.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x \quad (\text{식 7})$$

여기서, y 는 지시값, x 는 농도이고, a_0 , a_1 는 계수로서 회귀식의 계산 절차에 따라 다음과 같은 식으로부터 산출한다.

$$a_0 = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{식 8})$$

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{식 9})$$

[주 4] 일반적인 n 차식의 검정곡선식은 다음과 같으며, 컴퓨터 전용 계산표 (spreadsheet) 프로그램을 이용하여 검정곡선의 계수를 구하여 적용한다.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots \dots a_n \cdot x^n$$

3.1.5.2.5 .검정곡선을 작성하는 경우, 검정곡선의 적합한 정도를 결정계수 (coefficient

of determination, R^2)로 표시하며 계산방법은 다음과 같다. 결정계수는 상관계수의 제곱으로 계산되며, 0 ~ 1 사이의 값을 가지고, 검정곡선에 잘 맞는 경우 1의 값을 가진다.

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (\text{식 } 10)$$

여기서, $SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

$\hat{y}_i$: 표준물질과 검정곡선식으로부터 역으로 계산하여 추정 한 반응값

$\bar{y}$: 반응값의 총 평균

[주 5] 일반적으로 결정계수는 컴퓨터 전용 계산표 (spreadsheet) 프로그램을 이용하여 적용한다.

[주 6] 상관계수 (r)는 결정계수의 제곱근으로서, -1 에서부터 1 까지의 값을 갖는다.

3.1.5.3 상대검정곡선법

상대검정곡선법 (또는 내부표준법, internal standard calibration)은 검정곡선 작성용 표준용액과 시료에 동일한 양의 내부표준물질을 첨가하여 시험분석 절차, 기기 또는 시스템의 변동으로 발생하는 오차를 보정하기 위해 사용하는 방법이다. 내부표준물질로는 일반 환경에서 통상적으로 검출되지 않으며 시험 분석하려는 성분과 물리·화학적 성질은 유사한 것을 선정한다. 일반적으로 내부표준물질로는 분석하려는 성분에 동위원소가 치환된 것을 많이 사용하며, 절차는 다음과 같다.

3.1.5.3.1 동일한 양의 내부표준물질을 분석 대상 시료와 검정곡선 작성용 표준용액에 각각 첨가한다. 내부표준물질의 농도는 분석 대상 성분의 기기 지시값과 비슷한 수준이 되도록 한다.

3.1.5.3.2 분석기기를 이용하여 시료와 검정곡선 작성용 표준용액의 내부표준물질과 측정 성분의 지시값을 각각 구한다.

3.1.5.3.3 검정곡선 작성을 위하여 가로축에 성분 농도 (C_x)와 내부표준물질 농도 (C_s)의 비 (C_x/C_s)를 취하고 세로축에는 분석 성분의 지시값 (R_x)과 내부표준물질 지시값 (R_s)의 비 (R_x/R_s)를 취하여 그림 3과 같이 작성한다.

3.1.5.3.4 시료를 분석하여 얻은 분석 성분의 지시값 (R_x')과 내부표준물질 지시값 (R_s')의 비 (R_x'/R_s')를 구한 후 검정곡선에 대입하여 분석 성분 농도 (C_x')와 내부표준물질 농도 (C_s')와의 비 (C_x'/C_s')를 구한다.

3.1.5.3.5 분석 성분 농도 (C_x')와 내부표준물질 농도 (C_s')의 비 (C_x'/C_s')에 첨가한 내부표준물질 농도 (C_s')를 곱하여 시료의 농도 (C_x')를 구한다.

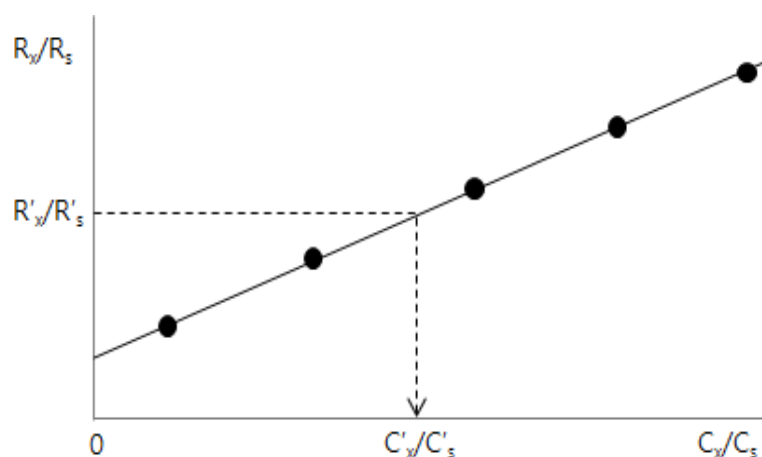


그림 2. 상대검정곡선법에 의한 검정곡선

3.1.5.4 동위원소희석법

동위원소희석법 (isotope dilution method)은 상대검정곡선법의 하나로서 분석물질의 동위원소 화합물을 내부표준물질로 사용하는 방법을 말한다. 분석절차는 다음과 같다.

3.1.5.4.1 질량설정

고분해능 질량분석기는 분해능 10,000 (10 % 계곡 (valley) 기준) 이상의 상태를 유지해야 하며 선택이온법으로 각 동족체마다 2 개 이상의 선택이온 (selected ion), 즉 분자질량 (M^+) 이온 및 감도가 높은 질량 ($(M+2)^+$ 또는 $(M+4)^+$) 이온을 소수점 넷째 자리까지 이용한다.

3.1.5.4.2 검정곡선 작성

동위원소희석법에 의한 “검정곡선 표준용액 (calibration standard solution)”은 분석대상 물질을 농도별로 조제한 용액에 동위원소 치환 내부표준물질이 일정농도가 되도록 혼합 조제한 것이며, 분석대상물질에 대한 기기의 반응도 평가를 위한 검정곡선 작성에 이용한다.

시료를 분석하기 전에 5단계 이상의 검정곡선 작성용 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.

$$\text{상대감응계수(RRF)} = \frac{(A1_n + A2_n)}{(A1_{IS} + A2_{IS})} \times \frac{(C_{IS})}{(C_n)} \quad (\text{식 11})$$

여기서, $A1_n$, $A2_n$: 표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

$A1_{IS}$, $A2_{IS}$: 정량용 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

C_{IS} : 정량용 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 농도

C_n : 정량용 표준물질의 농도

상대감응계수 (RRF)값을 구한 다음, 아래 식과 같이 평균 상대감응계수 ($RRF_{avg.}$)를 구하고, 이로부터 표준편차 및 상대표준편차 (RSD)를 계산한다.

$$RRF_{avg.} = \frac{\sum_{i=1}^n}{n}, \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - RRF_{avg.})^2}{n-1}}, \quad RSD = \frac{SD}{RRF_{avg.}} \times 100 \quad (\text{식 12})$$

CS1 ~ CS5의 농도별 상대감응계수 값에 대한 상대표준편차 (RSD)가 $\pm 15 \%$ 이내인 경우는 평균 상대감응계수를 사용하여 시료를 정량하고, $\pm 15 \%$ 를 초과하면 모든 검정곡선 표준용액을 다시 측정하여 새로운 평균 상대감응계수를 구하여야 한다. 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도 (CS3)에 해당하는 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간

농도 검정곡선 상대감도계수의 상대표준편차가 $\pm 20\%$ 를 벗어나면 재시험한다.

3.1.5.4.3 정성분석

분석하기 위해 질량수 및 질량 형태를 구분하고 선택한 각 분석 물질별 두 개의 m/z 이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

시료 추출물에서 각 분석물질들을 검출하기 위하여 기체크로마토그래프의 피크에 대한 신호 대 잡신호 비 (S/N, signal to noise ratio)는 2.5 보다 커야 한다.

3.1.5.4.4 정량분석

정량은 검출된 분석물질과 동위원소 치환 내부표준물질의 상대비율로 정량하는 동위원소희석법으로 한다. 농도계산 방법은 다음 식과 같다.

$$C = \frac{(AI_s + A2_s)}{(AI_{IS} + A2_{IS})} \times \frac{(I_{IS})}{(RRF_{avg.})} \times \frac{1}{W} \quad (\text{식 13})$$

여기서, C : 시료 중 농도 (pg/m^3 또는 ng/m^3 , ng/L , ng/g)

$A1_s$, $A2_s$: 시료에 함유된 이성체의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

$A1_{IS}$, $A2_{IS}$: $A1_s$ 와 $A2_s$ 에 대응하는 시료에 첨가된 내부표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

I_{IS} : 시료에 첨가된 내부표준물질의 양 (pg 또는 ng)

$RRF_{avg.}$: 평균 상대감응계수

W : 시료량 (m^3 , L, g)

3.1.5.4.5 내부표준물질의 회수율

시료채취용 내부표준물질 또는 정제용 내부표준물질에 대한 회수율은 실린지 첨가용 내부표준물질을 이용하여 구한다.

검정곡선 자료를 이용하여 실린지 첨가용 내부표준물질에 대한 시료채취용 및 정제용 내부표준물질의 상대감응계수 (RRF_{IS})를 다음과 같이 계산한다.

$$RRF_{IS} = \frac{(A1_{IS} + A2_{IS})}{(A1_{RS} + A2_{RS})} \times \frac{(C_{RS})}{(C_{IS})} \quad (\text{식 14})$$

여기서, $A1_{IS}$, $A2_{IS}$: 시료채취용 또는 정제용 표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

$A1_{RS}$, $A2_{RS}$: 실린지 첨가용 내부표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

C_{RS} : 실린지 첨가용 내부표준물질의 농도

C_{IS} : 시료채취용 또는 정제용 표준물질의 농도

계산된 내부표준물질의 상대감응계수, RRF_{IS} 값과 시료분석 자료를 이용하여 다음과 같이 계산한다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{(A1_{IS} + A2_{IS})}{(A1_{RS} + A2_{RS})} \times \frac{1}{RRF_{IS}} \times \frac{(C_{RS})}{(C_{IS})} \times 100 \quad (\text{식 15})$$

여기서, $A1_{IS}$, $A2_{IS}$: 시료채취용 또는 정제용 표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

$A1_{RS}$, $A2_{RS}$: 실린지 첨가용 내부표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

C_{RS} : 실린지 첨가용 내부표준물질의 농도

C_{IS} : 시료채취용 또는 정제용 표준물질의 농도

RRF_{IS} : 내부표준물질의 상대감응계수

3.2 분석기기의 QA/QC

3.2.1 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계

3.2.1.1 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계의 분해능은 10 % 계곡에서 10,000 이상을 유지해야한다.

3.2.1.2 선택이온에 대한 크로마토그램의 피크와 체류시간이 같은 2 개 선택이온의 피크 면적비를 염소 원자수에 의한 동위원소 치환체 피크의 자연 존재비 (isotope ratio)와 비교하여 ± 20 % 이내에 있으면 정량하고, ± 20 %를 넘으면 선택이온과 동일한 시간대의 피크면적이 방법검출한계의 3 배 이상인 경우에만 재정제하여 정량하며, 다시 ± 20

%를 넘는 경우에는 정량하지 아니한다.

3.2.1.3 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계 사용시 각 그룹에 대한 잠금질량(lock mass)이 초기 값에서 $\pm 20\%$ 이상 불안정성이 나타나면, 시료를 재 정제하는 등의 간섭물질 영향을 제거하는 절차를 수행하고 재분석한다.

3.2.1.4 기체크로마토그래프의 주입구는 항상 청결하게 유지되어야 하며 기체가 새는 것을 방지해야 한다. 따라서 격막은 너무 느슨하게 조여 쥐서는 안 되며, 반대로 너무 강하게 조여 주사기 주입이 어려워도 안 된다. 격막의 교체 시기는 컬럼 교체시나 라이너 교체 시 항상 같이 갈아 주는 것이 바람직하다. 라이너의 경우 시료분석이 20 개 ~ 30 개 정도 (1 batch) 분석 후에는 교체하는 것이 바람직하다. 유기염소계 농약류를 분석하는 경우에는, 라이너 교체 후 노말-메틸-노말-(트리메틸시릴)트리플루오로아세트아미드(MSTFA, *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) 등으로 10 μ L ~ 15 μ L 정도 주입하여 라이너의 유리내벽을 비활성화 시켜 주거나 비활성 처리된 라이너를 사용한다.