

잔류성유기오염물질 공정시험기준
환경대기 시료 중 유기염소계농약류 동시
시험기준-HRGC/LRMS

ES 10900.2

2017

(Official Method of Organochlorine Pesticides in Ambient
air by HRGC/LRMS)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준의 목적은 환경대기 중 잔류성유기오염물질 (POPs, persistent organic pollutants)을 동시 시험·검사함에 있어, 시료채취, 추출, 정제 그리고 기기분석 등 제반 절차의 정확과 통일을 기하는 데 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 환경 환경 대기시료 중 알드린(aldrin), 디엘드린(dieldrin), 엔드린(endrin), 클로르단(chlordane), 디디티(DDT), 헥사클로로벤젠(hexachlorobenzene), 헵타클로르(heptachlor), 마이렉스(mirex), 헥사클로로사이클로헥산(hexachlorocyclohexane), 펜타클로로벤젠(pentachlorobenzene) 및 엔도설판류(endosulfan) 등 유기염소계 농약 (OCPs, organochlorine pesticides) 11종 및 이성질체를 포함한 총 25종을 기체크로마토그래프/질량분석계 (HRGC/LRMS, high resolution gas chromatograph/low resolution mass spectrometer)로 분석하는 방법에 적용한다.

1.2.2 유기염소계 농약류 25종의 회수율은 50 % ~ 120 % 범위를 만족^{주1)}하고, 분석방법 검출한계 (MDL, method detection limit)는 표준상태(0 °C, 1기압)에서 20 pg/m³ ~ 50 pg/m³을 만족해야 한다.

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 등이다. 이들은 기체 크로마토그램상의 바탕선을 상승시키고, 시료분석과정에 영향을 미쳐 분석자료의 질을 저하시킬 수 있다. 따라서 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 사용한다. 반드시 각 실험실에서는 이들 오염원으로 인한 영향 유무와 수준을 실험실 정제수 바탕시료(laboratory reagent blank)의 측정을 통한 평가가 필요하다.

1.3.2 유리 기구류는 적절한 세척이 매우 중요하다. 잘못 세척된 유리 기구류는 분석과정 중 시료를 오염시킬 수 있으며 유리표면에 분석물질이 흡착될 경우 손실의 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 30분간 초음파 세척한다.

1.3.2.2 세제로 세척한 후, 뜨거운 물, 수돗물, 정제수의 순으로 행군다. 열에 안정한 물질의 경우 증류수 세척만으로는 잘 제거되지 않기 때문에 다시 아세톤, 헥세인의 용매 순으로 행군 후 105 °C 오븐에서 1시간 이상 건조하여 사용한다.

1.3.3 분석에 사용되는 모든 물질은 처음과 시료군마다 실험실 정제수 바탕시료의 측정을 통해 오염원으로 인한 간섭이 없음을 최대 20개의 시료마다 확인하여야 한다.

1.3.4 실험실 정제수 바탕시료(laboratory reagent blank)는 실제시료의 매질과 가능하면 같아야 하고 이 기준매질에는 검출하고자 하는 유기염소계 농약류가 검출한계 값보다 낮게 함유되어 있어야 한다.

1.3.5 고농도시료 측정 후 바로 다음시료 측정 시 고농도시료의 영향(carryover, cross-contamination)으로 뒤에 찍은 시료에서 잘못된 결과를 얻을 수 있다. 따라서 고농도의 시료 측정 후에는 마지막에 사용되는 유기용매를 2번 ~ 3번 측정한 후 다음 시료 분석을 시행한다.

1.3.6 잔류농약분석급 이상의 시약이나 용매를 사용하고, 필요한 경우 증류나 정제하는

과정을 통해 불순물들의 방해로 인한 문제를 최소화하도록 한다.

1.3.7 시료와 작업용 표준용액(working solution)은 전 처리 시 동일한 용매를 사용하고 같은 과정을 거친다.

1.3.8 기체크로마토그래프 주입구의 라이너는 20개 이상의 시료를 분석한 후 바꿔주어야 한다. 또한 라이너의 극성을 비활성화 시키기 위하여 MSTFA(*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)를 15 μ L 정도 넣어준 후 주입구, 오븐, 인터페이스를 300 $^{\circ}$ C에서 약 30분간 유지하여 잔량의 MSTFA를 빼낸다. 시험항목인 엔드린(endrin)의 경우 라이너의 유리와 강하게 흡착되어 분석의 재현성이 떨어지므로 비활성화 과정을 시행하는 것이 좋다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액 및 내부표준원액

표준원액 (SSS, stock standard solution) 및 내부표준원액은 시약회사를 통해 구입한 고체상이나, 액상의 순수 표준물질(pure analyte, reference materials)또는 단일 또는 몇 가지물질을 일정 용매에 용해시킨 고농도의 표준용액이다.

2.2 혼합표준용액 및 혼합내부표준용액

혼합표준용액 (PDS, primary dilution standard solution) 및 혼합내부표준용액은 검정곡선 작성을 위한 작업용액(working solution)을 만들기 위해 제조되는 혼합표준용액을 말하며, 분석대상물질과 내부 표준물질의 표준원액을 혼합·희석하여 제조한다.

2.3 검정곡선 표준용액

검정곡선 표준용액(calibration standard solution)은 표준용액 또는 혼합표준용액을 혼합, 희석하여 조제한 것으로, 분석대상물질에 대한 기기의 감응도 평가를 위한 검정곡선 작성에 이용한다.

2.4 동위원소 치환 내부표준물질

동위원소 치환 내부표준물질(^2H -, ^{13}C -labelled internal standard)은 동위원소로 치환된 물질로 만들어진 표준물질로 내부표준법에 의한 분석방법에 사용된다.

2.4.1 시료채취용 내부표준물질

시료채취용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 시료채취방법의 신뢰성을 알아보기 위해 시료채취 직전에 첨가하여 사용한다.

2.4.2 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.

2.4.3 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 시료전처리 후 기기분석 이전에 첨가하여 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 추출장치

3.1.1 속슬레 추출장치

속슬레 추출장치(soxhlet extraction device)는 유리재 여과조(thimble), 냉각장치, 추출

플라스크 및 가열장치 등으로 구성되어야 한다.

3.1.2 액체-액체 추출장치

액체-액체 추출장치(liquid-liquid extraction device)는 수직 진탕기와 분별깔때기로 이루어져 있으며, 수직 진탕기는 여러 개의 분별깔때기를 한꺼번에 수직으로 진탕할 수 있는 것으로 진탕속도 및 시간 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.2 농축장치

3.2.1 회전증발 농축기

회전증발 농축기는 증류플라스크, 농축수기, 물중탕기(± 2 °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 수기 연결부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 예방한다.

3.2.2 질소 농축기

질소 농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 테플론으로 코팅된 바늘, 기체의 유량조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어야 한다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 예방하고, 농축 시 질소가스의 세기에 의해 시료가 시료용기의 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

3.3 정제용 컬럼장치

3.3.1 플로리실 컬럼

플로리실 컬럼(florisil column)은 사용하기 전에 200 °C에서 약 18시간 건조하여 활성화한 것을 사용하며 2 g의 무수황산나트륨을 노말-헥세인에 현탁시켜 컬럼의 하단에

충전하고 10 g의 활성화된 플로리실을 노말-헥세인으로 습식 충전한 후 상단에 무수황산나트륨 2 g을 충전하여 사용한다.

3.3.2 실리카겔 컬럼

사용하는 실리카겔(silica-gel)의 총 무게에 대하여 황산용액을 약 20 %(w/w)가 되도록 첨가한 황산실리카를 제조하여 24시간 안정화한 것을 사용하며, 컬럼에 무수황산나트륨 1 g을 충전하고 상단에 약 20 % 황산실리카를 2 g 충전한 후 다시 무수황산나트륨을 1 g 충전하여 사용한다.

3.4 분석용 저울

0.0001 g 까지 정확하게 칭량할 수 있는 저울을 사용한다.

3.5 미량주사기

1 μ L ~ 500 μ L 용량의 미량주사기(micro syringe)를 사용한다.

3.6 기체크로마토그래프/질량분석계

3.6.1 기체크로마토그래프

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.

3.6.2 모세관 컬럼

모세관 컬럼(capillary column)은 모든 대상물질이 적절하게 분리 가능한 모세관 컬럼을 분석목적에 따라 선정하여 사용한다.

3.6.3 권장 컬럼

모세관 길이 50 m 이상, 내경 0.2 mm 이상의 것으로 아래 컬럼 또는 이와 유사한 것을 사용한다. 예로는 Ultra-2, DB-5MS, DB-624, HT-8 등이 있다.

3.6.4 질량분석기

질량분석기(mass spectrometer)는 70 eV의 전자에너지를 이용하여 1초 미만의 스캔 사이클 타임(scan cycle time)으로 35 amu ~ 500 amu까지 매스 스캐닝(mass scanning)이 가능한 전자 충격 이온화방식(EI)의 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 운반 기체

운반 기체(carrier gas)는 헬륨(helium) 99.999 % 이상의 것을 사용한다.

4.1.2 바탕시료

바탕시료(reagent blank)로 사용되는 재료 및 기구는 6.0 QA/QC에서 제시한 시료채취 준비 및 7.1항에서 전처리 등의 부분에서 제시한 사항을 만족하는 재료 및 기구를 사용하여 본 실험조건에서 대상물질이 검출되지 않아야 한다.

4.1.3 정제수 : 노말-헥세인으로 세정한 증류수를 사용한다.

4.1.4 아세톤(C_3H_6O , MW 58.1) : 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.5 톨루엔(C_7H_8 , MW 92.14) : 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.6 노말-헥세인(C_6H_{14} , MW 86.2) : 잔류농약 분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.7 무수황산나트륨(Na_2SO_4 , MW 142.0) : 유해중금속분석급 이상의 것을 사용한다.

4.1.8 황산(H_2SO_4 , MW 98.0) : 유해중금속분석급 이상의 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준물질

유기염소계 농약류 표준물질은 Accustandard, Supelco, Chem. service사의 제품 혹은 이와 동등한 제품을 사용하며, 정제용 내부표준물질은 pyrene- d_{10} 을, 실린지 첨가용 내부표준물질로는 phenanthrene- d_{10} 을 사용한다. 실험에 사용된 모든 혼합표준용액은 적합한 작업 농도범위(working range)로 희석하여 사용한다.

4.2.2 표준용액 및 내부표준용액

순수한 물질로 구입한 표준물질은 노말-헥세인을 이용하여 1,000 mg/L의 표준용액으로 만든 후 -20 °C에 보관한다. 순수한 물질이 없는 표준물질은 가급적 가장 높은 농도의 표준용액을 구입한다.

정제용 내부표준물질 pyrene- d_{10} 과 실린지 첨가용 내부표준물질 phenanthrene- d_{10} 은 순수물질로 구입하며 표준물질과 동일한 방법으로 만든 후 -20 °C에 보관한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 10100 환경대기의 시료채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 확인

방법검출한계 및 정량한계는 ES 10001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 측정한

방법검출한계는 시험기준에 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도 및 정확도 확인

6.2.1 정밀도 및 정확도는 ES 10001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다.

6.2.2 정확도는 정제용 내부표준물질의 회수율로 확인한다. 정제용 내부표준물질로 pyrene- d_{10} 을 이용하고 실린지 첨가용 내부표준물질 phenanthrene- d_{10} 으로 보정한다. 회수율이 50 % ~ 120 %의 벗어나면 재정제하여야 한다. 정제용 표준물질의 회수율은 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석결과와 함께 제시한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선은 정량범위 내 5개의 농도(CS1 ~ CS5)로 시료군 마다 작성하고, 직선성 결정계수 (R^2 , 상관계수의 제곱값)는 0.99 이상이어야 하고, CS1 ~ CS5의 상대감응계수(RRF)의 상대표준편차(RSD)는 ± 15 % 이내로 하며 그 허용범위를 벗어나면 재 작성한다. 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도(CS3)에 해당하는 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 ± 20 % 를 벗어나면 재시험한다.

6.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료(method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5 실험실 내부정도관리

잔류성 유기오염물질을 시험·검사하는 실험실에서는 분석 방법검출한계와 정밀도/정확도를 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 석영섬유필터

석영섬유 필터는 원형으로 말아 원형의 속슬레 필터에 삽입하고 아세톤용매 150 ~ 300 mL를 사용하여 16시간 ~ 24시간 속슬레 추출을 실시한다.

7.1.2 폴리우레탄폼

PUF은 유리홀더에서 꺼내어 속슬레 추출장치에 삽입하고 아세톤용매 200 mL ~ 2,000 mL로 16시간 이상 속슬레 추출한다.

7.1.3 활성탄 펠트

활성탄 펠트(ACF)또는 XAD수지는 원형의 속슬레 필터에 삽입하여 아세톤용매 150 mL ~ 300 mL로 1시간 속슬레 추출을 실시하고, 용매를 교체하여 톨루엔 150 mL ~ 300 mL로 16시간 속슬레 추출을 실시한다. 각각의 시료로부터 추출된 용액을 무수황산나트륨으로 탈수하고 노말-헥세인으로 전환하여 최종액량 5 mL ~ 10 mL까지 농축한다. 이때 휘발의 우려가 있으므로 농축기의 수조온도관리와 고착화를 방지하기 위하여 각별히 주의를 요한다. 이상의 추출조작을 실시한 시험용 시료를 정제용 시료로서 사용한다.

7.2 정제방법

7.2.1 7.1의 과정을 거친 속슬레 추출액은 3.3.1절의 플로리실 충진컬럼을 사용하여 정제한다.

7.2.2 노말-헥세인으로 컬럼을 세정하고 컬럼의 용리액을 무수황산나트륨 층의 상단에 맞추도록 하여 시료액을 부하한다. 이때, 정제과정의 회수율을 확인하기 위하여 일정량의 정제용 내부표준물질을 정제용 시료에 주입하고 균질화하여 정제용 시료로 한다.

7.2.3 정제용 시료액 용기 및 컬럼의 내벽을 여러 번 반복 세정하여 컬럼에 부하한다. 5 % 에테르/노말-헥세인 100 mL로 용출한 제1분획(DDT류, 클로르단류, 알드린, 헥사클로로벤젠, 헵타클로르 및 에폭사이드, 마이렉스, 엔도설판)과 20 % 에테르/노말-헥세인 100 mL로 용출한 제2분획(엔드린, 디엘드린)으로 하여 1분획 및 2분획을 합쳐 분석용 시료로 한다. 단, DDT류의 방해물질이 확인되는 경우에는 산성 실리카겔 컬럼으로 정제과정을 추가하며 30 mL 헥세인으로 용출하여 분석용 시료로 사용한다.

7.2.4 분석용 시료는 회전증발 농축기를 사용하여 농축하며, 과도한 농축으로 인하여 시료의 휘발이 발생하지 않게 주의하며, 노말-헥세인으로 치환하여 5 mL 시험관에 부하하고, 실린지 첨가용 내부표준물질을 첨가한 후 최종 액량이 50 μ L ~ 500 μ L가 되게 한다.

7.3 기기분석방법

분석은 기체크로마토그래프/질량분석계의 전자충격 이온화방식의 분석방법을 사용하며, 정성분석은 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)과 선택이온 머무름 시간으로 하고, 정량분석은 그 선택이온의 면적비를 이용하여 내부표준법으로 정량한다.

7.3.1 기체크로마토그래프 분석조건

각각의 화합물의 분리가 잘되고 감도가 최적화 되도록 기체크로마토그래프의 조건을 결정하고 이 최적의 조건을 사용하여 분석에 사용하는 모든 시료(표준용액, 바탕시료, 실제시료)에 대해 동일하게 적용해서 사용한다.

7.3.2 질량분석기 분석조건

7.3.2.1 질량설정

질량분석기는 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)으로 각 동족체마다 2개 ~ 3개의 선택이온(selected ion), 즉 base의 질량 이온 및 높은 감도를 나타내는 질량을 모니터한다. 표 3에 각 대상물질에 대한 선택이온들의 질량을 선택한다.

7.3.2.2 머무름 시간 확인 및 선택이온검출법 그룹 조건

분석하고자 하는 목적에 따라 검정곡선을 작성하며, 표준물질이나 시료를 분석하여 각 대상물질의 머무름 시간을 확인한 다음 이를 토대로 선택이온검출법에 사용할 그룹의 수와 각 선택한 이온의 검출시간 등을 설정한다.

7.3.2.3 질량 조정

질량분석기의 질량 조정(mass tuning)은 주로 PFTBA(perfluorotributylamine)를 사용하며 사용하는 기종에 따라 기준되는 값을 만족하여야 한다(예, m/z 69(100 %), m/z 219(> 50 %), m/z 502(> 3 %) 등).

7.3.2.4 검정곡선 작성

각 시료 매질에 유기염소계 농약류의 혼합표준용액을 20 pg ~ 400 pg 되게 첨가하여 추출과 정제과정을 통해 전처리한 후 기체크로마토그래프/질량분석계로 분석하여 검정곡선을 작성한다(검정곡선은 최소 5점 이상의 농도를 선택하도록 한다).

시료 분석시 매번 교정용 표준물질을 사용하여 검정곡선을 작성해야 한다. 각 성분과 내부 표준물질과의 피크 면적의 비로부터 표준물질의 검정곡선을 작성하고 시료를 정량한다. 검정곡선을 이용하는 경우에는 표준물질의 농도에 대한 기기의 감도정도의 선형회귀 분석으로 얻어질 수 있다. 이때 기기감도 정도는 의존변수인 y 를 사용하고 독립변수 x 로는 농도를 사용한다. 이 회귀분석은 기울기와 절편으로 된 선형식을 사용한다.

$$y = ax + b \quad (\text{식 1})$$

여기서, y = 기기감도(피크의 면적이나 높이)

a = 기울기

x = 교정용 표준물질의 농도

b = 절편

이 선형회귀방법을 사용할 때 검량 표준물의 농도보다 낮은 농도로 검출된 시료에서

는 사용할 수 없다. 회귀 계산은 검량 결과가 선형에 얼마나 적합한지를 판단하는 결정계수(R^2)를 구해야 한다. 이 값이 1이라면 선형과 결과가 완벽하게 일치하는 것이고, 정량의 목적이라면 R^2 값이 0.99보다 커야 한다.

7.4 시료분석

7.4.1 7.3.1과 7.3.2절의 방법에 따라 기체크로마토그래프/질량분석계 분석조건을 만든다.

7.4.2 바탕시료에 표준물질을 첨가하여 시행한 추출 효율성 실험을 통해 얻어진 최적 전처리 조건에 따라 실제시료를 처리한다. 이때 각 시료에 내부 표준물질을 일정 농도로 첨가한 후 앞과 동일한 실험과정을 통해 처리된 시료를 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.5 시료분석결과

7.5.1 정성분석

7.5.1.1 각 분석물질별 두 개의 m/z 이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

7.5.1.2 시료 추출물질에서 각 분석물질들을 검출하기 위해서 기체크로마토그래프 피크에 대한 신호 대 잡신호 비 (S/N, signal to noise ratio)는 2.5보다 커야 한다.

7.5.2 정량분석

7.5.2.1 검정곡선 방법을 사용해서 내부표준물질에 대한 추출물질의 농도를 정량한다. 아래와 같이 앞 절에서 작성한 검정곡선식을 재배열할 수 있다.

$$\frac{A_s C_{is}}{A_{is}} = a C_s + b \quad (\text{식 2})$$

여기서, A_s = 교정용 표준물질로 사용한 분석물질의 피크 면적

A_{is} = 내부표준물질의 피크 면적

C_s = 교정용 표준물질로 사용한 분석물질의 농도

Cis = 내부표준물질의 농도

a = 직선의 기울기

b = 절편

내부표준물질을 사용하여 시료농도를 계산할 때, 유기염소계 농약들의 농도를 계산하기 위해 아래와 같이 회귀식을 다시 재배열해서 농도를 계산한다.

$$C_s = \frac{\left[\frac{A_s C_{is}}{A_{is}} - b \right]}{a} \quad (\text{식 3})$$

7.5.2.2 위에서 계산된 농도를 사용하여 다음 식으로부터 표지된 대체 내부표준물질의 회수율을 계산한다.

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{\text{계산된표준용액농도}}{\text{첨가한표준용액농도}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

7.5.2.3 만약 시료 내 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽혀서 정량 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야 한다. 이때 내부표준물질은 희석하여 농도를 조절한 시료에 첨가하여야 하며, 희석에 의한 대상물질의 농도와 검출한계 등은 조절되어야 한다.

8.0 결과보고

8.1 분석결과 보고

시료의 측정 · 분석 후, 결과 보고 시에는 다음과 같은 목록을 보고하여야 한다.

8.1.1 시료채취관련자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자 및 기상사항, 시료채취 장소, 시료채취 유량, 시료채취 방법, 시료채취 양, 시료채취 과정, 시료보관 방법 등을 보고한다.

8.1.2 분석방법자료

분석일자, 시료량, 추출과정, 정제과정, 농축과정, 농축량, 분석기기 및 조건, 사용한 표준물질 등에 대한 자료를 보고한다.

8.1.3 분석결과자료

8.1.3.1 검정곡선 작성, 질량검정, 표준물질 및 바탕시료의 크로마토그램을 분석시료의 크로마토그램과 함께 보고한다.

8.1.3.2 방법검출한계, 방법정량한계 및 산출근거를 보고한다.

8.1.3.3 분석결과 농도 및 회수율을 보고한다.

8.2 결과보고 양식

8.2.1 시료 분석결과 실측농도는 표준상태(0 °C, 1기압)에서의 pg/m³ 또는 ng/m³으로 표기한다.

8.2.2 각 동질체의 분석결과는 총 합으로 제시하되, 모든 결과에 대한 수치의 표시자릿수는 소수 셋째자리로 한다. 단, 표시자릿수 이하 다음 자리의 수치가 5 이상이면 끊어 올리고, 5 미만이면 끊어버린다.

8.2.3 모든 농도결과는 방법검출한계를 적용하여 나타내고 검출한계 미만은 N.D로 표시하고 방법검출한계 값을 같이 제시한다.

8.2.4 결과보고 양식은 부록에 제시한 양식에 따른다.

9.0 참고문헌

9.1 Report on hormone-like effects exogenous substances, Japan Chemical Industry, Association, Vol 11, 1997.

9.2 US EPA, "EPA's Agency-wide Multimedia Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Pollutants Initiative"(EPA 743-R-00-003), 2000

9.3 Carter, D.S., Crawford, C.G., US. Geological Survey-Water Resources Investigation Report 94-4024, 1997-1992.

9.4 Food and Drugs Administration, Pesticide Analytical Manual 1, 1997.

10.0 부록

표 1. 잔류성유기오염물질 (POPs)규제대상물질

분 류	화 합 물
유기염소계 농약	Aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, mirex, toxaphene, endosulfan, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, hexachlorocyclohexane(α -HCH, β -HCH, γ -HCH), chlordecone
산업공정의 부산물	Dioxins, furans, hexachlorobenzene, pentachlorobenzene
산업용 화학물질	Polychlorinated biphenyls, PFOS, its salts & PFOS-F

표 2. 대상 표준물질 품명

표준물질종류		항 목
대상 유기염소계 농약 (총 25종)		Pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide, oxychlordane, trans-chlordane, o,p'-DDE, cis-chlordane, trans-nonachlor, p,p'-DDE, dieldrin, o,p'-DDD, endrin, p,p'-DDD, o,p'-DDT, cis-nonachlor, p,p'-DDT, mirex, α-HCH, β-HCH, γ-HCH(lindane), α-endosulfane, β-endosulfan, endosulfan sulfate
	정제용 내부표준물질	Pyrene- <i>d</i> ₁₀
내부표준물질	미세주사기 내부표준물질	Phenanthrene- <i>d</i> ₁₀

표 3. 분석대상물질과 내부 표준물질의 분자량 및 선택 질량이온과 머무름 시간

No.	대상물질	분자량	선택 질량이온 (m/z)	머무름 시간 (min)
1	Pentachlorobenzene	250.3	250, 252	9.27
2	Hexachlorobenzene	284.8	282, 284	13.17
ISTD-1	Phenanthrene- d_{10}	188.3	188, 94	14.46
3	α -HCH	290.8	181, 109	16.40
4	Heptachlor	373.3	272, 274	17.33
5	β -HCH	290.8	181, 109	17.85
6	Aldrin	364.9	263, 265	19.16
7	γ -HCH	290.8	181, 109	20.74
8	Heptachlor epoxide	389.3	353, 355	21.24
9	Oxychlordane	423.8	387, 389	21.29
10	trans-Chlordane(gamma)	409.8	373, 375	22.62
11	o,p'-DDE	318.0	246, 248	22.65
ISTD-2	Pyrene- d_{10}	212.3	212, 106	22.94
12	cis-Chlordane(alpha)	409.8	373, 375	23.44
13	α -Endosulfan	406.9	241, 339	23.64
14	trans-Nonachlor	444.2	407, 409	23.71
15	p,p'-DDE	318.0	246, 248	24.43
16	Dieldrin	380.9	263, 265	24.87
17	o,p'-DDD	320.0	235, 237	24.98
18	Endrin	380.9	263, 265	26.26
19	β -Endosulfan	406.9	241, 339	26.54
20	p,p'-DDD	320.0	235, 237	27.04
21	o,p'-DDT	354.5	235, 237	27.31
22	cis-Nonachlor	444.2	407, 409	27.53
23	p,p'-DDT	354.5	235, 237	29.41
24	Endosulfan sulfate	422.9	272, 387	29.63
25	Mirex	545.5	272, 274	33.73

표 4. 유기염소계 농약류 분석을 위한 기체크로마토그래프/질량분석계의 기기조건

		기기분석조건	
기 체 크 로 마 토 그 래 프	• 컬럼	Ultra-2 (Cross-linked 5 % Phenylmethylsilicon, 50 m x 0.2 mm I.D x 0.33 μ m, film thickness)	
	• 운반기체 • 주입부 온도 • 주입방식	He (99.9999 %) at 1.0 mL/min 260 °C Splitless (purge on at 0.5 min)	
	• 승온조건	50 °C (0.3 min) $\rightarrow$ (20 °C/min) $\rightarrow$ 200 °C $\rightarrow$ (2.5 °C/min) $\rightarrow$ 280 °C (1 min)	
질 량 분 석 기	• 연결부 온도 • 이온화 방식 • 이온화 전압 • 이온원 온도 • 검출기 형식 • 검출방식	280 °C Electron impact (EI) 70 eV 180 °C Quadrupole SIM mode	
	• 선택이온모니터링 (SIM)	시 간(min) 선택이온, m/z	5.0 (250, 252, 284, 286, 249, 188, 160, 181, 109) 18.0 (272, 274, 181, 109, 100, 263, 293, 91) 22.0 (353, 355, 263, 115, 185, 387) 23.8 (373, 375, 272, 246, 76, 318, 241, 339) 24.7 (373, 375, 272, 409, 407, 272, 212, 106) 25.9 (79, 318, 176, 263, 265, 277, 235, 237, 165, 241, 339) 27.4 (263, 317, 345, 235, 237, 165, 409, 407, 272, 272, 387) 30.3 (235, 237, 165) 35.0 (272, 274, 237)

표 5. 시료 분석결과보고 양식

항목		형식 및 단위
시료번호		# 000
시료분석일자		년 월 일
시료조제방법		000
시료추출방법		
시료채집		m ³
정제방법		
내부표준물질 사용량	채취용	ng
	정제용	ng
	실린지 첨가용	ng
분석기기조건	GC	
	MS	
분석결과	회수율	%
	농도	실측농도 및 환산농도

<붙임>

1. 분석크로마토그램
2. 각 이성체별 농도 및 회수율 결과 표