

잔류성유기오염물질 공정시험기준

ES 10903.2

하천수/호소수 시료 중 유기염소계 농약류
동시 시험기준-HRGC/LRMS

2017

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

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준의 목적은 하천수/호소수 시료에서 잔류성유기오염물질 (POPs, persistent organic pollutants)을 측정 분석함에 있어, 시료채취, 추출, 정제 그리고 기기분석 등 제반 절차의 정확과 통일을 기하는 데 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천수/호소수 시료 중 알드린(aldrin), 디엘드린(dieldrin), 엔드린(endrin), 클로르단(chlordane), 디디티(DDT), 헥사클로로벤젠(hexachlorobenzene), 헵타클로르(heptachlor), 마이렉스(mirex), 헥사클로로사이클로헥산 (hexachlorocyclohexane, HCH), 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 70 % ~ 120 % 범위를 만족하고, 분석방법 검출한계 (MDL, method detection limit)는 5.0 ng/L ~ 20 ng/L을 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 상승시키는 등 시료분석과정에 영향을 줄 수 있으며, 분석자료의 질을 저하시킬 수 있다. 따라서 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 사용한다. 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, 정제수 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 시료군 마다 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 낮아야 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 수행한다.

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 비활성화시키기 위하여 MSTFA(*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)를 15 μ L 정도 넣어준 후 주입구, 오븐, 연결부(interface)를 300 $^{\circ}$ C에서 약 30분간 유지하여 잔량의 MSTFA를 빼낸다. 분석항목인 엔드린의 경우 라이너의 유리와 강하게 흡착되어 분석의 재현성이 떨어지므로 비활성화 과정을 시행하는 것이 좋다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액

표준원액 (SSS, stock standard solution)은 액상의 순수 표준시약(pure reference materials)으로서 단일 또는 몇 가지 물질을 일정 용매에 용해시킨 고농도의 표준물질을 말한다.

2.2 표준용액

표준용액(standard solution)은 검정곡선 표준용액과 내부표준용액을 만들기 위한 혼합용액을 말하며 분석대상 물질 혹은 내부표준물질의 표준원액을 혼합, 희석하여 조제한다.

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 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.

2.4.2 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 시료전처리 후 기기분석 이전에 첨가하여 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 추출장치

3.1.1 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($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 산성실리카겔 컬럼

3.3.2 활성 실리카겔

0.063 mm ~ 0.200 mm (70 mesh ~ 230 mesh)의 것을 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 18시간 이상 건조 후, 데시케이터 안에서 약 30분간 방랭하여 바로 사용한다.

3.3.2.1 산성 실리카겔(22 % H_2SO_4)

활성 실리카겔 사용량의 무게비로 22 %가 되도록 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 혼합한 후, 바로 사용한다. 단, 바로 사용하지 않는 경우에는 밀폐하여 데시케이터에 보관하며 사용하되, 1주일 경과된 것은 사용하지 않는다. 정제용 컬럼($\phi 12\text{ mm} \times 300\text{ mm}$)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산나트륨 1 g, 산성 실리카겔 2 g, 무수황산나트륨 1 g을 순차적으로 건식 충전하여 사용한다.

3.3.3 플로리실 카트리지 컬럼

3.3.3.1 플로리실 카트리지(625 mg, Waters사 제품 또는 이와 동등한 제품)를 사용하기 전에 팩을 개봉하고 노말-헥세인 10 mL로 활성화 시킨다.

3.3.3.2 주사기는 시료와 용출 용매의 양에 따라 적절한 용량의 주사기를 사용한다.

3.3.3.3 개폐 밸브(stopcock valve)는 주사기와 어댑터에 연결되는 밸브로서 시료의 흡착 또는 용출시 유속을 조절하는 데 사용한다.

3.3.3.4 어댑터는 용출액 전액이 시험관에 모이도록 조절하는 데 사용한다.

3.3.3.5 진공펌프는 고체상 추출법 진공 지지대 안의 공기를 빼내어 진공상태를 만들어 주고, 용출액의 속도를 조절하는 데 사용된다.

3.4 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 칭량할 수 있는 저울을 사용한다.

3.5 미량주사기

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

3.6 분액 깔대기

외부 충격에 강한 1 L 용량의 유리재질과 테플론 재질의 코크를 사용한다.

3.7 기체크로마토그래프/질량분석계

3.7.1 기체크로마토그래프

기체크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)는 모세관 컬럼(capillary column)이 장착된 분할(split) 또는 비분할(splitless) 주입과 일정온도의 유지 및 설정 기능이 내재

된 것을 사용하여야 한다.

3.7.2 모세관 컬럼

모세관 컬럼(capillary column)은 모든 대상물질이 적절하게 분리 가능한 모세관 컬럼을 분석목적에 따라 선정하여 사용한다. 모세관 길이 50 m 이상, 내경 0.2 mm 이상의 것으로 다음 컬럼 또는 이와 동등한 것의 사용을 권장한다. 예로는 Ultra-2, DB-5MS, DB-624, HT-8 등이 있다.

3.7.3 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)는 바탕시료로 사용되는 재료 및 기구는 6항 QA/QC에서 제시한 시료채취 준비 및 7.1항 전처리 부분에서 제시한 조건을 만족하는 재료와 기구를 사용하여 본 실험조건에서 대상물질이 검출되지 않아야 한다.

4.1.3 노말-헥세인(C_6H_{14} , MW 86.2) : 잔류농약 분석급 이상을 사용하며 바탕시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 확인한다.

4.1.4 염화나트륨(NaCl, MW 58.4) : 정밀분석용(ultra fine grade) 이상의 시약을 사용한다.

4.1.5 무수황산나트륨(Na₂SO₄, MW 142.0) : 정밀분석용(ultra fine grade) 이상의 시약을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준물질

시약회사를 통해 순수한 물질 또는 고농도로 용매에 녹여 있는 것을 구입하여 사용한다. 본 방법에서는 유기염소계 농약류 표준물질을 준비하고, 정제용 내부표준물질은 pyrene-*d*₁₀ 혹은 이와 동등한 표준물질을 사용하며, 실린지 첨가용 내부표준물질로는 phenanthrene-*d*₁₀ 혹은 이와 동등한 표준물질을 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*₁₀과 실린지 첨가용 내부표준물질 phenanthrene-*d*₁₀은 순수물질로 구입하며 표준물질과 동일한 방법으로 만든 후 -20 °C에 보관한다.

4.2.3 혼합표준용액

4.2.2의 보관용 표준용액은 각각의 농도비에 맞게 노말-헥세인으로 혼합·희석하여 20 mg/L, 10 mg/L의 혼합표준용액을 만들어 -20 °C로 보관한다.

4.2.4 검정곡선 표준물질

저장용 표준용액(stock standard solution) 또는 일차 희석 표준용액(primary dilution standard solution)을 혼합·희석하여 조제한다. 분석물질에 대한 기기의 감도 평가를

위한 농도별 검정곡선을 작성 및 작업용액 조제에 이용한다. 20 mg/L의 일차 희석 표준용액(primary dilution standard)을 희석하여 1 mg/L 과 0.1 mg/L의 첫 번째 작성용 표준용액(1st working solution)을 만든 후 검정곡선 및 회수율 실험에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 10102 수질 시료채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 확인

법검출한계 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 70 % ~ 120 %를 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 재작성한다. 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도(CS3)에 해당하는 표준용액을 비교 측정하여

당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 $\pm 20\%$ 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

잔류성유기오염물질을 측정분석하는 실험실에서는 분석방법검출한계와 정밀도/정확도를 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

1 L 분액 깔대기에 물 시료 500 mL을 넣고 염석효과를 주기 위해 염화나트륨 30 g 및 정제용 내부표준물질(1 mg/L) 25 μ L를 첨가하고 충분히 녹인 다음 노말-헥세인 50 mL를 넣어 10분간 진탕하여 추출한다. 추출조작을 2회 반복하고, 노말-헥세인층을 합하여 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전식 감압농축기를 사용하여 1 mL까지 농축한다.

실제 하천수/호소수 시료 분석시 정제과정이 필요한 경우 아래의 7.2절의 정제방법을 이용하여 실험한다.

7.2 정제방법

7.2.1 플로리실 카트리지를 노말-헥세인 10 mL로 활성화 시킨 후 시료의 전처리액을 부하하고, 15 % 에틸아세테이트/노말-헥세인 20 mL로 유출시켜 분석대상물질을 용출한다. 용출액을 수 mL까지 농축하고 실린지 첨가용 내부표준물질(1 mg/L) 25 μ L를 첨가

한 후 질소가스를 불어넣어 0.5 mL까지 농축하여 기기분석용 시료액으로 한다. 단, DDT 류의 $^{13}\text{C}_{12}$ 의 방해물질이 확인되는 경우에는 산성 실리카겔 칼럼으로 정제과정을 추가하며 30 mL 헥세인으로 용출하여 분석용 시료로 사용한다.

7.2.2 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 μL ~ 500 μL 가 되게 한다.

7.3 기기분석방법

기체크로마토그래프/질량분석계 전자충격 이온화방식의 분석방법을 이용하여 유기염소계 농약류를 검출한다. 분석방법은 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법(SIM)으로 검출하고, 그 선택이온의 머무름 시간과 면적비를 검사하여 각 물질들을 확인한 다음 내부표준법으로 정량한다.

7.3.1 기체크로마토그래프 분석조건

화합물의 분리가 잘되고 감도가 최적화되도록 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 2개의 선택이온(selected ion), 즉 base의 질량 이온 및 높은 감도를 나타내는 질량을 모니터한다.

7.3.2.2 머무름 시간 확인 및 선택이온검출 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

유기염소계 농약류 혼합표준용액 0.1 mg/L의 혼합표준용액 25 μ L ~ 50 μ L와 1 mg/L 표준혼합용액 10 μ L ~ 50 μ L를 첨가하여 각 시료 매질에서의 검정곡선 농도를 5 ng/L ~ 100 ng/L가 되도록 하며 액체-액체 추출과 정제과정을 통해 전처리한 후 기체크로마토그래프/질량분석기로 분석하여 검정곡선을 작성한다(검정곡선은 최소 5점 이상의 농도를 선택하도록 한다). 정제용 내부 표준물질과 실린지 첨가용 내부표준물질은 각 시료 매질에서의 농도가 50 ng/L이 되도록 모두 1 mg/L 표준용액 25 μ L를 첨가한다.

시료 분석시 검정곡선 작성용 표준액을 사용하여 검정곡선을 작성해야 한다. 각 성분과 내부 표준물질과의 피크 면적의 비로부터 표준물질의 검정곡선을 작성하고 시료를 정량한다. 검정곡선을 이용하는 경우에는 표준물의 농도에 대한 기기의 감도정도의 선형회귀 분석으로 얻어질 수 있다. 이때 기기감도 정도는 의존변수인 y 를 사용하고 독립변수 x 로는 농도를 사용한다. 이 회귀 분석은 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 교정용 표준물질의 농도보다 낮은 농도로 검출된 시료

에서는 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 7.3절의 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 내부표준물질을 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 추출물에서 각 분석물질들을 검출하기 위해서 크로마토그램 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 추출물의 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

C_{is} = 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 정제용 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 내부 표준물질은 희석하여 농도를 조절한 시료에 첨가하여야 하며, 희석에 의한 대상물질의 농도와 검출한계 등은 조절되어야 한다.

8.0 결과보고

8.1 분석결과 보고

하천수/호소수 시료에 함유되어 있는 잔류성유기오염물질 중 유기염소계 농약 분석결과 보고 시에는 다음과 같은 목록을 보고하여야 한다.

8.1.1 시료채취관련자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자 및 기상사항, 시료채취 장소, 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 보고하여야 한다.

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 액상시료의 분석결과 농도는 ppt(ng/L) 혹은 ppb(ug/L)단위로 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 방법검출한계 미만은 N.D로 표시하고 방법검출한계값을 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- d_{10}
미세주사기 내부표준물질	Phenanthrene- d_{10}

표 3. 분석대상물질과 내부표준물질의 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- <i>d</i> 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- <i>d</i> 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	
· 컬럼	Ultra-2 (Cross-linked 5 % Phenylmethylsilicon, 50 m x 0.2 mm I.D x 0.33 µm, film thickness)
기 체 크 · 운반기체	He (99.9999 %) at 1.0 mL/min
로 마 토 · 주입부 온도	260 °C
그래프 · 주입방식	Splitless (purge on at 0.5 min)
· 승온조건	50 °C (0.3 min) → (20 °C/min) → 200 °C → (2.5 °C/min) → 280 °C (1 min)
· 연결부 온도	280 °C
· 이온화 방식	Electron impact (EI)
· 이온화 전압	70 eV
· 이온원 온도	180 °C
· 검출기 형식	Quadrupole
· 검출방식	SIM mode
질 량 분 석 기	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)
	· 선택이온모니터링 (SIM)
	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		
시료 부피		mL
정제방법		
내부표준물질 사용량	채취용	
	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