

토양/퇴적물 시료 중 유기염소계 농약류 동시 시험기준-HRGC/HRMS

2022

(Official Method of Organochlorine Pesticides in Soil and
Sediment by HRGC/HRMS)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양/퇴적물 시료에서 잔류성유기오염물질 (POPs, persistent organic pollutants)인 유기염소계 농약류 (OCPs, Organochlorine pesticides)를 동시 시험·검사함에 있어, 시료 채취, 추출, 정제 그리고 기기분석 등 제반 절차의 정확과 통일을 기하는 데 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 토양/퇴적물 시료 중 유기염소계 농약류인 알드린 (aldrin), 디엘드린 (dieldrin), 엔드린 (endrin), 클로르데인 (chlordane), 디디티 (DDT), 헥사클로로벤젠 (hexachlorobenzene), 헵타클로르 (heptachlor), 미렉스 (mirex), 헥사클로로사이클로헥산류 (α -HCH, β -HCH, γ -HCH (린덴, lindane), δ -HCH), 펜타클로로벤젠 (pentachlorobenzene), 엔도설판 (endosulfan), 클로르데콘 (chlordecone) 및 디코폴 (dicofol)을 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기 (HRGC/HRMS, high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer)로 분석하는 방법에 적용한다.

1.2.2 유기염소계 농약류의 회수율은 50 % ~ 120 % 범위를 만족하여야 한다. 다만 헥사클로로벤젠의 회수율은 40 % ~ 120 %, 알드린 및 클로르데콘의 회수율은 30 % ~ 120 %로 할 수 있다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 0.02 ng/g ~

0.1 ng/g을 만족하여야 한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석 결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원으로는 용매, 시약, 유리 기구 및 그 외 분석과정 중에 사용하는 모든 기구 등이다. 이들은 크로마토그램 상의 바탕선을 상승시키는 등 시료 분석과정에 영향을 줄 수 있으며, 분석 자료의 질을 저하시킬 수 있다.

1.3.2 잘못 세척된 유리 기구류는 분석과정 중 시료를 오염시킬 수 있으며 유리 표면에 분석물질이 흡착될 경우 손실의 우려가 있으므로 유리 기구류는 적절한 세척이 매우 중요하다. 유리 기구류는 마지막 사용 용매로 한번 헹구어 준 후 바로 세제로 씻는다. 세제 용액에 유리 기구를 넣고 30 분간 초음파 세척한다. 세제로 세척한 후, 뜨거운 물, 수돗물, 정제수 순으로 행군다. 열에 안정한 물질의 경우 정제수 세척만으로는 잘 제거 되지 않기 때문에 다시 아세톤, 노말-헥세인, 다이클로로메테인의 용매 순으로 각각 3회 행군 후 105 °C 오븐에서 1시간 이상 건조하여 사용한다.

1.3.3 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고, 일반적으로 잔류농약 분석 급 이상의 시약이나 용매를 사용한다. 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 불순물들의 방해로 인한 문제를 최소화하도록 한다.

1.3.4 실험실에서는 실험실 정제수 바탕시료 (laboratory reagent blank)의 측정을 통해 정제수, 시약 또는 용매 등의 오염 영향 유무와 수준을 평가해야 한다.

1.3.5 분석에 사용되는 모든 물질은 오염원으로 인한 간섭이 없음을 시료 분석 이전과 시료 군마다 (최대 20개) 확인하여야 한다.

1.3.6 방법바탕시료 (method blank sample)는 실제 시료의 매질과 가능하면 같아야 하고, 검출하고자 하는 물질의 농도는 방법검출한계 값 이하로 검출되어야 한다.

1.3.7 고농도의 시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 고농도의 시료에 의한 오염 영향 (carryover)으로 잘못된 결과를 얻을 수 있다. 따라서 고농도의 시료 측정 후, 마지막에 사용된 유기용매를 2번 ~ 3번 측정한 후 다음 시료를 분석한다.

1.3.8 기체크로마토그래프 주입구 라이너는 비활성 처리된 라이너를 사용하고, 일정한 개수의 시료를 분석한 후 정기적으로 바꿔주어야 한다. 또한 라이너의 극성을 비활성화시키기 위하여 N-메틸-N-(트리메틸시릴)트리플루오로아세트아미드 (MSTFA, N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)를 10 μ L ~ 15 μ L 정도 넣어준 후 주입구, 오븐, 인터페이스를 300 $^{\circ}$ C에서 약 30분간 유지하여 잔량의 MSTFA를 빼낸다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액 (stock standard solution) 및 혼합표준원액

표준원액은 분석대상물질 및 내부표준물질의 고농도 용액으로, 고상 또는 액상의 순수 표준물질 (pure reference materials)을 일정 용매에 용해시켜 조제하거나 소급성이 있는 표준원액을 구입하여 사용가능하다. 혼합표준원액은 여러 분석대상물질의 표준물질들을 일정 용매에 용해시키거나, 소급성이 있는 혼합표준원액을 구입하여 사용가능하다.

2.2 표준용액 (primary dilution standard solution) 및 혼합표준용액

표준용액은 표준원액을 일정 용매로 희석하여 조제하며, 혼합표준용액은 분석대상물질들의 표준원액을 혼합하여 희석·조제하거나 또는 혼합표준원액을 희석하여 사용한다.

2.3 내부표준용액 (internal standard solution) 및 혼합내부표준용액

내부표준용액은 내부표준물질 표준원액을 일정 용매로 희석하여 조제한다. 혼합내부표준용액은 분석 시 사용되는 내부표준물질의 표준원액을 혼합하여 희석·조제하거나 또는 내부표준물질의 혼합내부표준원액을 희석하여 사용한다.

2.4 동위원소 치환 내부표준물질

D-, ^{13} C- 등의 동위원소로 치환된 물질로 만들어진 표준물질로, 상대검정곡선법 또는 동위원소희석법 (isotope dilution method)에 의한 분석 방법의 내부표준물질로 주로 사용된다.

2.4.1 시료 채취용 내부표준물질

시료 채취용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 시료 채취 방법의 신뢰성을 알기 위해 시료 채취 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, 분석 방법의 신뢰성을 알아보기 위해 시료 처리 시 추출이나 정제단계에 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 분석 방법의 재현성 및 정확성을 알아보기 위해 시료 전처리 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 초음파 추출장치

토양 용출시험이 가능한 초음파 조사기 혹은 초음파 세척기를 활용한다.

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 순환 장치를 이용하여 냉각수를 흘려주며, 냉각수 순환 장치가 없는 경우 수돗물을 계속해서 흘려 보내준다. 시료의 농축에 앞서 농축기와 수기 연결부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지한다.

3.2.2 질소 농축기

질소 농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 코팅된 바늘, 기체의 유량조절이 가능한 유량계, 시료 용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어야 한다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘 부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지하고, 농축 시 질소가스의 빠른 유속에 의해 시료가 시료 용기 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

3.3 정제용 컬럼 및 카트리지

3.3.1 실리카겔/플로리실 컬럼

플로리실과 실리카겔 0.063 mm ~ 0.200 mm (70 mesh ~ 230 mesh)은 사용하기 전에 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 18시간 이상 건조 후, 데시케이터에 약 30분간 방치하여 냉각한 것을 사용한다. 정제용 컬럼 ($\phi 15\text{ mm} \times 300\text{ mm}$)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산나트륨 2 g, 활성화된 플로리실 5 g, 활성화된 실리카겔 5 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 노말-헥세인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.3.2 실리카겔 컬럼

3.3.2.1 산성 실리카겔 (22 % H_2SO_4) 컬럼

활성 실리카겔 사용량의 무게비로 22 %가 되도록 황산을 첨가하여 혼합한 후, 바로 사용한다. 정제용 컬럼은 하단에 유리섬유를 채운 후 무수황산나트륨 1 g, 산성 실리카겔 2 g, 무수황산나트륨 1 g을 순차적으로 충전하여 사용한다. 또는 활성 실리카겔 100 g에 대하여 황산 28.2 g (22 %)을 넣어 혼합 후, 바로 사용한다. 단, 바로 사용하지 않는 경우에는 밀폐 후 데시케이터에 보관하여 사용한다.

3.3.2.2 산성 실리카겔 (44 % H_2SO_4) 컬럼

활성 실리카겔 사용량의 무게비로 44 %가 되도록 황산을 첨가하여 혼합한 후, 바로 사용한다. 정제용 컬럼은 하단에 유리섬유를 채운 후 무수황산나트륨 1 g, 산성 실리카겔 2 g, 무수황산나트륨 1 g을 순차적으로 충전하여 사용한다. 또는 활성 실리카겔 100 g에 대하여 황산 78.9 g (44 %)을 넣어 혼합 후, 바로 사용한다. 단, 바로 사용하지 않는 경우에는 밀폐 후 데시케이터에 보관하여 사용한다.

3.3.3 고체상 카트리지

3.3.3.1 플로리실 카트리지

플로리실 카트리지는 5 g/ 20 mL 또는 이와 동등한 성능을 가진 카트리지를 사용한다. 카트리지는 10 mL 노말-헥세인으로 활성화시킨다.

3.3.3.2 활성탄 카트리지

활성탄 카트리지는 0.25 g/ 3 mL 또는 이와 동등한 성능을 가진 카트리지를 사용한다. 카트리지는 10 mL 노말-헥세인으로 활성화시킨다.

3.4 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 칭량할 수 있는 저울을 사용한다.

3.5 미량주사기

1 μL ~ 500 μL 용량의 미량주사기 (microsyringe)를 사용한다.

3.6 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기

3.6.1 기체크로마토그래프

기체크로마토그래프 (GC, gas chromatograph)는 모세관 컬럼 (capillary column)으로 분할 (split) 혹은 비분할 (splitless) 주입 또는 컬럼 내 (on-column) 주입이 가능하며 일정온도의 유지 및 승온 조작을 통해 온도 설정이 가능한 것을 사용한다. 기체크로마토그래프의 운반 기체 (carrier gas)는 헬륨 (helium) 99.999 % 이상의 것을 사용한다.

3.6.2 모세관 컬럼

모세관 길이 30 m 이상, 내경 0.2 mm 이상의 것으로 유기염소계 농약류 (OCPs) 30 종을 포함한 모든 동질체의 분리가 양호하고 각 동질체의 크로마토그램 상 용출 순위를 판명할 수 있는 컬럼을 사용하되, 그 분리효율을 입증할 수 있는 자료를 시료분석결과와 함께 제시하여야 한다.

3.6.3 고분해능 질량분석기

고분해능 질량분석기 (HRMS, high resolution mass spectrometer)는 이중 집속형 (double focusing type)으로 분해능 10 000 이상 (10 % 계곡 (valley) 기준)을 가지는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수 : 노말-헥세인으로 세정한 정제수를 사용한다.

4.1.2 아세톤 (acetone, C_3H_6O , 분자량 : 58.08) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.3 데케인 (decane, $C_{10}H_{22}$, 분자량 : 142.29) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.4 톨루엔 (toluene, C_7H_8 , 분자량 : 92.14) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.5 노말-헥세인 (n-hexane, C_6H_{14} 분자량 : 86.17) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.6 다이에틸 에터 (diethyl ether, $C_4H_{10}O$, 분자량 : 74.1) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.7 다이클로로메테인 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , 분자량 : 84.9) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.8 황산 (Sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.1) : 유해중금속 분석급 이상을 사용한다.

4.1.9 무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04) : 잔류농약 분석급 이상을 사용한다.

4.1.10 노네인 (nonane, C_9H_{20} , 분자량 : 128.3) : 잔류농약 분석급 이상의 노네인을 사용한다.

4.1.11 황산구리 (copper sulfate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 249.7) : 정밀분석용 (ultra fine grade) 이상의 시약을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 질량검정용 표준물질

퍼플루오로케로센 (PFK, perfluorokerosene) 또는 동등 이상의 질량분석용 물질로 끓는점이 높은 것을 사용한다.

4.2.2 표준용액 및 혼합표준용액

표준원액 또는 표준용액은 용매에 녹아 고농도로 제조된 것을 구입하여 사용한다.

4.2.3 내부표준용액 및 혼합내부표준용액

정제용 내부표준물질 및 실린지 첨가용 내부표준물질은 동위원소 ^{13}C 와 D로 치환된 질량분석기용 내부표준용액을 사용한다. 정제용 내부표준물질 및 실린지 첨가용 내부표준물질은 단일 용액 또는 혼합표준용액 상태의 앰플로 구입하여 냉동 보관하며, 사용 직전 개봉한다.

정제용 내부표준물질 및 실린지 첨가용 내부표준물질은 실험 직전에 작업 농도 범위에 맞게 노말-헥세인 또는 노네인으로 혼합·희석하여 필요한 양의 혼합내부표준용액을 만들어 사용한다.

4.2.4 검정곡선 표준용액

검정곡선 표준용액은 분석물질에 대한 기기의 감응도 평가를 위하여 변질과 오염이 없는 표준용액 및 내부표준용액을 혼합 및 희석하여 농도별로 조제하며, 분석대상물질에 대한 기기의 감응도 평가를 위한 검정곡선 작성에 이용한다.

동위원소 희석법에 의한 검정곡선 표준용액 (calibration standard solution)은 농도별로 조제한 혼합표준용액에 혼합내부표준용액이 일정 농도가 되도록 혼합한 용액으로 5 개 이상의 농도 (CS1 ~ CS5)로 조제한다.[주 1]

[주 1] 클로르데콘 및 디코폴은 기기분석 시 감도가 다른 유기염소계 농약류에 비해 낮게 나타나므로 별도의 검정곡선 표준용액을 조제하는 것이 바람직하다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 10103.a 토양/퇴적물의 시료채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계는 ES 10001.a 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 측정된 방법검출한계는 시험기준에 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

토양/퇴적물 시료 분석을 위한 방법바탕시료는 주로 산업용 sea sand 등을 세정한 후 사용한다. 방법바탕시료는 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료 군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.3 정확도 및 정밀도

정확도 및 정밀도는 ES 10001.a 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정확도는 인증표준 물질을 4회 이상 분석하거나 또는 바탕시료에 표준물질을 첨가한 4개 이상의 첨가시료를 분석하여 첨가된 양에 대한 측정값들의 평균 %회수율로부터 도출하며, 정밀도는 그 측정 평균값과 표준편차로부터 계산된 상대표준편차 (RSD, relative standard deviation)로부터 산출한다.

6.4 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선은 정량범위 내 5개의 농도 (CS1 ~ CS5)로 시료군 마다 작성하고, 직선성 결정계수 (R^2 , 상관계수의 제곱값)는 0.99 이상 또는 CS1 ~ CS5의 상대감응계수 (RRF, relative response factors)의 상대표준편차는 15 % 이내이어야 한다. 그 허용범위를 벗어나면 다시 작성한다. 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도 (CS3)에 해당하는 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 20 %를 벗어나면 재시험한다.

6.5 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기 정도관리

6.5.1 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기의 분해능은 10 % 계곡에서 10 000 이상을 유지해야 한다.

6.5.2 선택이온에 대한 크로마토그램의 피크와 체류시간이 같은 2개 선택이온의 피크 면적비를 염소 원자 수에 의한 동위원소 치환체 피크의 자연 존재비 (isotope ratio)와 비교하여 $\pm 20\%$ 이내에 있으면 정량하고, $\pm 20\%$ 를 넘으면 선택 이온과 동일한 시간대의 피크면적이 방법검출한계의 3배 이상인 경우에만 재정제하여 정량하며, 다시 $\pm 20\%$ 를 넘는 경우에는 정량하지 아니한다.

6.5.3 각 그룹별 이온의 잠금질량 (lock mass)이 초기 값에서 $\pm 20\%$ 이상 불안정성이 나타나면, 시료를 재정제하는 등의 간섭물질 영향을 제거하는 절차를 수행하고 재분석한다.

6.5.4 기체크로마토그래프의 주입구는 항상 청결하게 유지되어야 하며 기체가 새는 것을 방지해야 한다. 따라서 격막 (septum)은 너무 느슨하게 조여 쥐서는 안 되며, 반대로 너무 강하게 조이면 주사기를 주입시키기 어렵다. 격막의 교체 시기는 컬럼 교체 시나 라이너 교체 시 항상 같이 갈아 주는 것이 바람직하다. 라이너의 경우 시료분석이 한 시료군 정도 (최대 20개) 분석된 후에는 교체하는 것이 바람직하다. 이때 교체 후에는 MSTFA 등을 10 μL ~ 15 μL 정도 주입하여 라이너의 유리 내벽을 비활성화 시켜 주거나 비활성 처리된 라이너를 사용한다.

6.5.5 표준물질들의 분해, 주입구 오염, 컬럼과 크로마토그래프 시스템의 활성 저하 등이 기기의 감도를 변화시킬 수 있다. 격막, 트랩, 주사기, 필라멘트 등을 교체했을 경우, 반드시 검정곡선을 재작성할 필요는 없지만 컬럼의 교체나 길이의 변화, 질량분석기 이온원의 세척, 전자증배관 검출기 (electron multiplier detector)의 교체, 주입구 교체를 했을 경우, 기기의 감도에 영향을 줄 수 있으므로 반드시 검정곡선을 재작성해야 한다.

6.6 실험실 내부정도관리

잔류성유기오염물질을 시험·검사하는 실험실에서는 방법검출한계, 정밀도 및 정확도를 연 1 회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요 부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리 기록부에 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 추출

추출은 7.1.1 또는 7.1.2 중 적당한 방법을 사용한다.

7.1.1 속슬레 추출

푼건한 토양 혹은 퇴적물 시료 10 g ~ 30 g[주 2]과 무수황산나트륨 10 g을 유리재 여과조에 넣고, 회수율을 확인하기 위하여 정제용 표준물질[주 3] 일정량을 주입 후 다이클로로메테인[주 4] 500 mL로 16시간 이상 속슬레 추출한다. 이때 내부표준물질의 조제 첨가 조작은 실험자의 안전을 위하여 (glove box) 안에서 하는 것을 원칙으로 한다.

[주 2] 시료의 특성을 고려하여 모든 동질체가 불검출될 우려가 있는 경우, 최대 시료량을 적용하도록 한다.

[주 3] 시험 과정의 단계별 회수율을 확인하기 위해 정제용 내부표준물질은 추출단계 또는 정제단계에서 추가할 수 있다.

[주 4] 추출 용매로 톨루엔을 사용할 수 있다.

7.1.1.1 시료로부터 추출된 용액은 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전증발 농축기를 이용하여 1 mL 정도로 농축한다.

7.1.1.2 추출된 시료는 노말-헥세인 2 mL로 용매를 전환하여 5 mL ~ 15 mL 시험관에 옮기고, 질소 농축기로 약 1 mL가 되게 농축한다.

7.1.2 초음파 추출

토양 혹은 퇴적물시료 30 g과 무수황산나트륨 10 g을 마개달린 원심관에 취하고 회수율을 확인하기 위하여 정제용 내부표준물질[주 3] 일정량을 주입하고 충분히 혼합하여 1시간 방치하고, 아세톤 25 mL를 넣어 10분간 진탕추출 후 초음파 조사기를 사용하여 10분간 초음파로 추출한다. 이때 내부표준물질의 첨가 조작은 실험자의 안전을 위하여 글러브박스 (glove box) 안에서 하는 것을 원칙으로 한다. 5 000 rpm에서 10분간 원심

분리하고 상등액을 취한다. 추출 분리 조작을 3회 반복하고, 추출액을 합하여 염화나트륨용액 (5 %) 250 mL를 넣어둔 500 mL의 분별 깔때기에 옮긴 후 노말-헥세인 50 mL를 넣고 5분간 진탕 추출한다.

7.1.2.1 추출조작을 2회 반복하고, 노말-헥세인층을 합하여 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전증발 농축기를 이용하여 1 mL 정도로 농축한다.

7.1.2.2 분석용 시료는 5 mL ~ 15 mL 시험관에 옮기고, 질소 농축기로 정제용 시료로 약 1 mL가 되게 농축한다.

7.2 정제

정제는 7.2.1 또는 7.2.2 중 적당한 방법을 사용한다.

7.2.1 실리카겔/플로리실 컬럼 정제

7.2.1.1 용매로 세정한 안지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 컬럼에 하단에서부터 무수황산나트륨 2 g, 활성 플로리실 5 g, 활성 실리카겔 5 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 충전한다. 이때 충전 부분이 변색된 경우는 사용하지 않는다.

7.2.1.2 노말-헥세인으로 실리카겔/플로리실 컬럼을 활성화한 후, 컬럼의 용출액을 무수황산나트륨 층 상단에 위치하도록 맞춘다. 농축된 시료를 컬럼 기벽에 묻지 않도록 주의하고, 상단의 무수황산나트륨이 흘러지지 않도록 주입한다. 정제용 시료 용기 및 컬럼 기벽을 노말-헥세인 소량으로 세정하여 컬럼에 추가 부하한다.

7.2.1.3 유기염소계 농약류 분석을 위한 용출액은 디에틸 에터 : 노말-헥세인 (5 : 95) 100 mL (1 분획)와 디에틸 에터 : 노말-헥세인 (2 : 8) 100 mL (2 분획)로 매초 1 방울 속도로 용출시킨다.[주 5] 이때 충전 부분이 많이 착색되었을 경우에는 재정제한다. 1 분획 용출액은 디디티, 클로르데인, 알드린, 헥사클로로벤젠, 헵타클로르, 미렉스, 엔도설판, 헥사클로로사이클로헥산류의 분석용 시료로 사용하며, 2 분획 용출액은 엔드린, 디엘드린 분석용 시료로 사용한다.[주 6] 클로르데콘 및 디코폴을 함께 분석할 경우 용출액을 변경한다.[주 7]

[주 5] 정제과정에서 사용하는 용매의 종류 및 양은 표준물질 등으로 분획 실험하여 미리 정한 것으로 한다.

[주 6] 디디티의 ^{13}C 내부표준물질에 대한 방해물질이 확인되는 경우에는 산성 실리카겔 컬럼으로 정제 과정을 추가하며 30 mL 노말-헥세인으로 용출하여 분석용으로 사용한다.

[주 7] 용출특성이 다른 클로르데콘 및 디코폴을 함께 분석할 경우, 노말-헥세인 100 mL (1 분획), 다이클로로메테인 : 노말-헥세인 (25 : 75) 100 mL (2 분획)로 용출한 후, 최종적으로 다이에틸 에터 100 mL (3 분획)로 용출한다.

1 분획 용출액은 디디티, 클로르데인, 알드린, 헥사클로로벤젠, 헵타클로르, 미렉스, 헥사클로로사이클로헥산류, 2 분획 용출액은 엔드린, 디엘드린, 엔도설판, 3 분획 용출액은 클로르데콘 및 디코폴 분석용 시료로 사용한다.

7.2.2 고체상 카트리지 정제

7.2.2.1 플로리실 카트리지에 무수황산나트륨 2 g을 충전한 후, 7.1 항의 과정을 거친 정제용 시료를 활성화된 플로리실 카트리지 기벽에 묻지 않도록 주의하고, 상단의 무수 황산나트륨이 흘러지지 않도록 주입한다. 정제 과정은 7.2.1.3 항과 동일한 조건에서 수행한다.

7.2.2.2 플로리실 카트리지 용출액은 7.2.1.3 항의 용출 조건과 동일하게 사용한다. 플로리실 카트리지의 2 분획 용출액은 농축 후 활성탄 카트리지를 이용하여 추가 정제한다. 활성탄 카트리지에는 노말-헥세인 15 mL로 용출하며, 플로리실 카트리지의 1분획 (노말-헥세인 100 mL)과 합하여 유기염소계 농약류 분석용으로 사용한다.

7.2.2.3 용출특성이 다른 클로르데콘 및 디코폴을 함께 분석할 경우, [주 7]의 용출 조건을 사용하며, 3 분획도 추가 정제를 위해 용출액을 농축 후 활성탄 카트리지에 주입하고, 노말-헥세인 15 mL로 용출하여 사용한다.

7.2.3 모든 용출액은 회전 증발 농축기를 사용하며, 과도한 농축으로 인하여 시료의 휘발이 발생하지 않도록 주의한다. 각 농축액은 노말-헥세인[주 8]을 사용하여 5 mL ~ 15 mL 시험관에 모두 합친 후, 질소 농축기를 이용하여 100 μL 로 농축한다. 실린지 첨가용 내부 표준물질을 첨가하여 최종 액량이 20 μL ~ 100 μL 가 되게 한다.

[주 8] 노네인 또는 데케인으로 대신해도 좋다.

7.3 기기분석방법

기기분석은 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기의 전자충격 이온화 방식 (EI)을 사용하며, 정성분석은 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)과 선택 이온 머무름시간으로 하고 정량분석은 그 선택 이온의 면적비를 계산한 동위원소희석법 (또는 상대감응계수법)으로 한다.

7.3.1 기체크로마토그래프 분석조건

화합물의 분리가 잘되고 감도가 최적화되도록 기체크로마토그래프의 조건을 결정하고 이 최적의 조건을 사용하여 분석에 사용되는 모든 시료 (검정곡선 표준용액, 바탕시료, 시료)에 대해 동일하게 사용한다.

7.3.2 고분해능 질량분석기 분석조건

7.3.2.1 질량설정

고분해능 질량분석기는 분해능 10 000 (10 % 계곡 (valley) 기준) 이상의 상태를 유지해야 하며 선택 이온법으로 각 동족체마다 2개 이상의 선택 이온, 즉 분자질량이온 (M^+) 및 감도가 높은 질량 이온 [$(M+2)^+$ 또는 $(M+4)^+$]를 소수점 넷째 자리까지 이용한다.

7.3.2.2 질량검정

기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기는 시료 분석조건과 동일한 조건에서 분해능 10 000 이상으로 질량 조정 (mass tuning)한 다음, 염화물의 수에 따라 최소 그룹으로 나누어 마그네트 전환방식 (magnet switching)으로 PFK 또는 동등 이상의 물질에 대한 질량 검정을 하여야 한다. 각 그룹별 PFK 질량 검정 결과는 시료 분석 결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료 분석 결과와 함께 제시한다.

7.3.3 검정곡선 작성

7.3.3.1 동위원소희석법을 이용한 검정곡선의 작성을 위해 시료와 동일한 양의 정제용 내부표준물질 (또는 시료채취용 내부표준물질)과 실린지 첨가용 내부표준물질이 첨가된 검정곡선 작성용 표준용액을 조제한다. 내부표준물질의 농도는 분석 대상 성분의 피크 면적과 비슷한 수준이 되도록 한다.

7.3.3.2 5단계 이상의 검정곡선 표준용액 (CS1 ~ CS5)을 분석하고 각 선택 이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 표준물질 (native)의 면적과 이에 대응하는 동위원소 치환 내부표준물질의 피크 면적으로부터 상대감응계수 (RRF)를 구한다. 식 (1)에 의해 상대감응계수 (RRF)를 얻을 수 있다.

$$\text{상대감응계수 (RRF)} = \frac{(A_{1n} + A_{2n})}{(A_{1S} + A_{2S})} \times \frac{(C_{IS})}{(C_n)} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_{1n} , A_{2n} : 표준물질의 1, 2차 선택 이온의 피크 면적

A_{1S} , A_{2S} : 정제용 내부표준물질의 1, 2차 선택 이온의 피크 면적

C_{IS} : 표준용액에 첨가된 정제용 내부표준물질의 농도

C_n : 표준용액의 농도

7.3.3.3 상대감응계수 (RRF) 값을 구한 다음, 식 (2)와 같이 평균 상대감응계수 ($RRF_{avg.}$)를 구하고, 이로부터 표준편차 및 상대표준편차 (RSD)를 계산한다.

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

7.3.3.4 CS1 ~ CS5의 농도별 상대감응계수 값에 대한 상대표준편차가 (RSD)가 15 % 이내인 경우는 평균 상대감응계수를 사용하여 시료를 정량하고, 15 %를 초과하면 모든 검정곡선 표준용액을 다시 측정하여 새로운 평균 상대감응계수를 구하여야 한다.

7.3.3.5 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도 (CS3)에 해당하는 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 20 %를 벗어나면 재시험한

다.

7.4 시료분석

7.4.1 7.3.1 항과 7.3.2 항의 방법에 따라 분석기기의 조건을 설정한다.

7.4.2 바탕시료에 정제용 내부표준물질을 첨가하여 7.1 항과 7.2 항에 따라 수행한 추출 및 정제 효율성 실험을 통해 얻은 각 시료 매질별 최적 전처리 조건에 따라 실제 시료를 처리한다. 이때 각 시료에 실린지 첨가용 내부표준물질을 일정 농도로 첨가하여 바탕시료와 동일한 실험과정을 통해 처리된 시료를 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.5 시료분석결과

7.5.1 정성분석

7.5.1.1 정성분석을 위해 질량수 및 질량 형태를 구분하고, 각 분석물질별로 선택한 두 개의 m/z 이온이 정해진 머무름시간에서 나타나야 한다.

7.5.1.2 시료 추출물에서 각 분석물질들을 검출하기 위하여 기체크로마토그래프의 피크에 대한 신호 대 잡음 비 (S/N)는 2.5 보다 커야 한다.

7.5.2 정량분석

동위원소희석법에 의한 정량은 검출된 분석대상물질과 동위원소 치환 내부표준물질의 상대 비율을 사용하여 계산한다. 농도계산 방법은 식 (3)과 같다.

$$C = \frac{(A1'_n + A2'_n)}{(A1'_{IS} + A2'_{IS})} \times \frac{(I_{IS})}{(RRF_{avg.})} \times \frac{1}{V} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 시료 중 분석대상물질의 농도 (ng/g)

A1'_n, A2'_n : 시료 분석 시, 분석대상물질의 1, 2차 선택 이온 피크 면적

A1'_{IS}, A2'_{IS} : 시료 분석 시, A1_n와 A2_n에 대응하는 정제용 내부표준물질의 1, 2차 선택 이온 피크 면적

I_{IS} : 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 양 (ng)

$RRF_{avg.}$: 검정곡선의 표준물질 평균 상대감응계수

V : 시료량 (g)

7.5.3 내부표준물질의 회수율

내부표준물질의 회수율은 실린지 첨가용 내부표준물질에 대한 정제용 내부표준물질 또는 시료채취용 내부표준물질의 회수율로 나타내며, 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석결과와 함께 제시한다. 회수율은 50 % ~ 120 %의 범위를 만족하여야 하며 회수율이 범위를 벗어나면 재시험하여야 한다. 다만 헥사클로로벤젠의 회수율은 40 % ~ 120 %, 알드린 및 클로르데콘의 회수율은 30 % ~ 120 %로 할 수 있다.

7.5.3.1 회수율은 다음과 같이 도출한다.

① 검정곡선 자료를 이용하여 실린지 첨가용 내부표준물질인 $^{13}C_{12}$ -4,4'-DiCB (15), $^{13}C_{12}$ -2,3',4',5-TetraCB (70), D₈-Dicofol에 대한 정제용 내부표준물질의 평균 상대감응계수 ($RRF_{IS-avg.}$)를 식 (4)와 같이 계산한다.

$$RRF_{IS} = \frac{(A1_{IS} + A2_{IS})}{(A1_{RS} + A2_{RS})} \times \frac{(C_{RS})}{(C_{IS})}, \quad RRF_{IS-avg} = \frac{\sum_{i=1}^n}{n} \quad (\text{식 4})$$

여기서, $A1_{IS}$, $A2_{IS}$: 검정곡선 표준용액에 첨가된 정제용 내부표준물질의 1, 2차 선택 이온 피크 면적

$A1_{RS}$, $A2_{RS}$: 검정곡선 표준용액에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 1, 2차 선택 이온 피크 면적

C_{RS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 농도

C_{IS} : 검정곡선 표준용액에 첨가된 정제용 내부표준물질의 농도

② 계산된 $RRF_{IS-avg.}$ 값과 시료 분석자료를 이용하여 식 (5)와 같이 내부표준물질의 회수율을 계산한다.

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{(A1'_{IS} + A2'_{IS})}{(A1'_{RS} + A2'_{RS})} \times \frac{1}{RRF_{IS-avg.}} \times \frac{(C'_{RS})}{(C'_{IS})} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, $A1'_{IS}$, $A2'_{IS}$: 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 1, 2차 선택 이온 피크 면적

$A1'_{RS}$, $A2'_{RS}$: 시료에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 1, 2차 선택 이온 피크 면적

C'_{IS} : 시료에 첨가된 정제용 내부표준물질의 농도

C'_{RS} : 시료에 첨가된 실린지 첨가용 내부표준물질의 농도

$RRF_{IS-avg.}$: 검정곡선의 정제용 내부표준물질 평균 상대감응계수

8.0 결과보고

8.1 분석결과 보고

시료의 시험·검사 후, 결과 보고 시에는 다음과 같은 목록을 보고하여야 한다.

8.1.1 시료 채취 관련 자료

시료 목록, 시료 번호, 시료 채취 일자 및 기상 사항, 시료 채취 장소, 시료 채취 유량, 시료 채취 방법, 시료 채취량, 시료 채취 과정, 시료 보관 방법 등을 보고한다.

8.1.2 분석 방법 자료

분석 일자, 시료량, 추출과정, 정제 과정, 농축과정, 농축량, 분석기기 및 조건, 사용한 표준물질 등에 대한 자료를 보고한다.

8.1.3 분석 결과 자료

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

8.1.3.2 방법검출한계, 정량한계 및 산출근거를 보고한다.

8.1.3.3 분석 결과 농도 및 내부표준물질의 회수율을 보고한다.

8.2 결과 보고양식

8.2.1 시료 분석 결과는 ng/g 또는 µg/kg 단위로 표기한다.

8.2.2 각 동질체의 분석 결과는 총합으로 제시하되, 모든 결과에 대한 수치의 표시자릿수는 소수 셋째 자리로 한다. 단, 표시자릿수 이하 다음 자리의 수치가 5 이상이면 끊어 올리고, 5 미만이면 끊어버린다.

8.2.3 모든 농도 결과는 방법검출한계를 적용하여 나타내고 방법검출한계 미만은 N.D. (not detected)로 표시하고 방법검출한계 값을 같이 제시한다.

8.2.4 결과 보고양식은 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.

9.5 US EPA, Method 1699: Pesticides in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS (EPA-821-R-08-001), 2007.

9.6 US EPA, Method 8081B, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, 2007.

10.0 부록

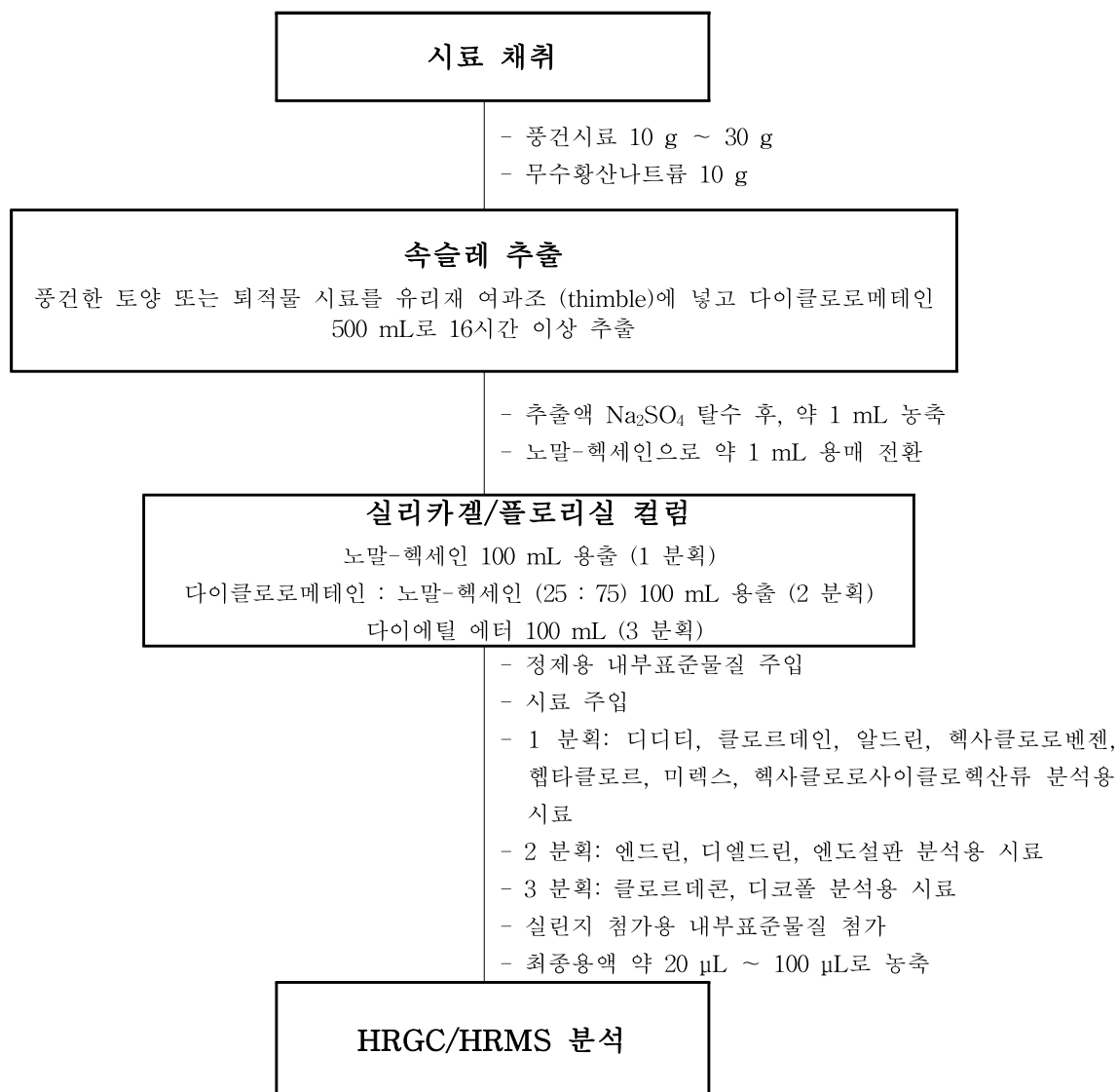


그림 1. 토양/퇴적물 시료 중 OCPs 전처리 흐름도 1

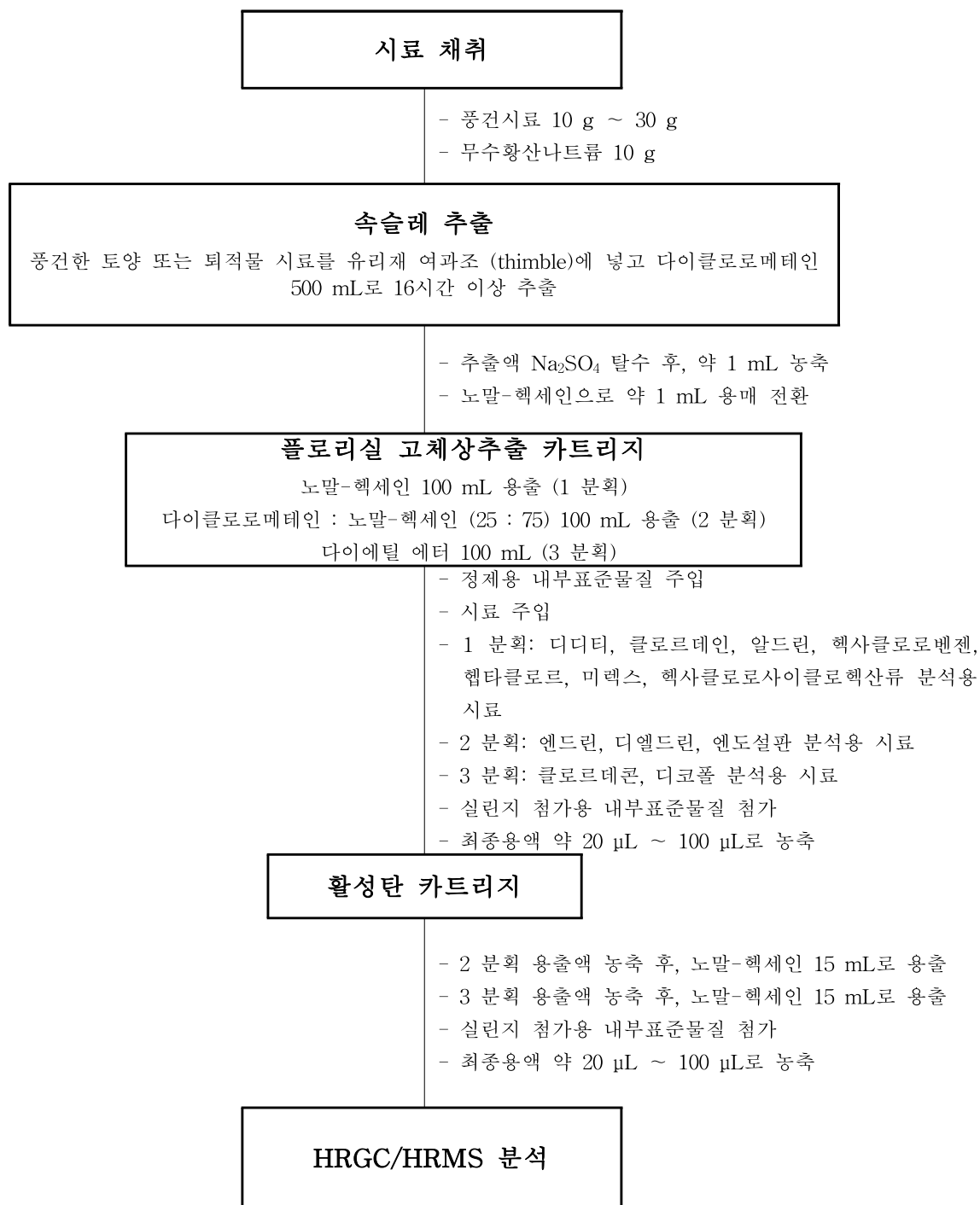


그림 2. 토양/퇴적물 시료 중 OCPs 전처리 흐름도 2

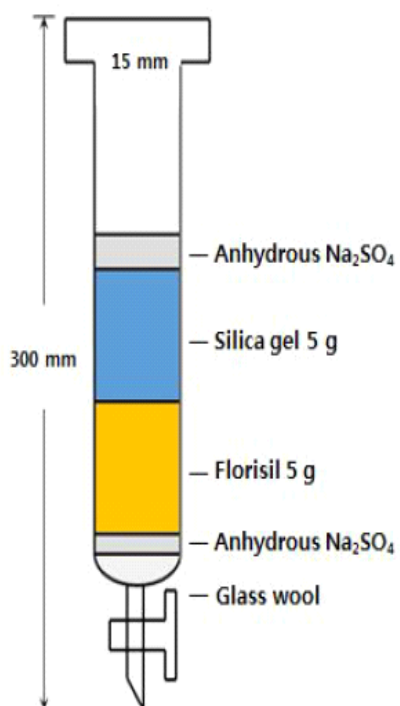


그림 3. 실리카겔/플로리실 정제 컬럼

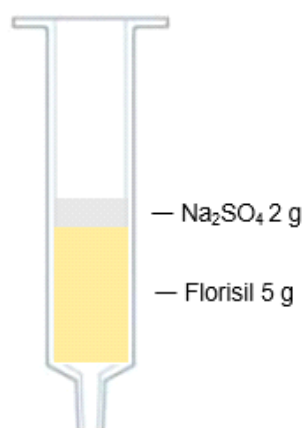


그림 4. 플로리실 카트리지

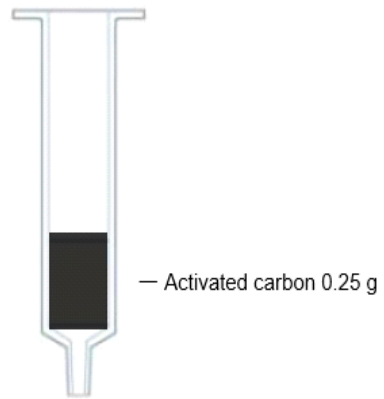


그림 5. 활성탄 카트리지

표 1. 유기염소계 농약류의 분석 대상물질

분 류	화 합 물
OCPs (30종)	알드린 (aldrin)
	디엘드린 (dieldrin)
	엔드린 (endrin)
	옥시클로르데인 (oxychlordane)
	트랜스-클로르데인 (trans-chlordane)
	시스-클로르데인 (cis-chlordane)
	트랜스-노나클로르 (trans-nonachlor)
	시스-노나클로르 (cis-nonachlor)
	o,p'-디디이 (o,p'-DDE)
	p,p'-디디이 (p,p'-DDE)
	o,p'-디디디 (o,p'-DDD)
	p,p'-디디디 (p,p'-DDD)
	o,p'-디디티 (o,p'-DDT)
	p,p'-디디티 (p,p'-DDT)
	헥사클로로벤젠 (hexachlorobenzene, HCB)
	헵타클로르 (heptachlor)
	시스-헵타클로르 에폭사이드 (cis-Heptachlor epoxide)
	트랜스-헵타클로르 에폭사이드 (trans-Heptachlor epoxide)
	미렉스 (mirex)
	알파-헥사클로로사이클로헥산 (alpha-HCH)
	베타-헥사클로로사이클로헥산 (beta-HCH)
	감마-헥사클로로사이클로헥산 (gamma-HCH)
	델타-헥사클로로사이클로헥산 (delta-HCH) ¹
	펜타클로로벤젠 (pentachlorobenzene, PeCBz)
	알파-엔도설판 (alpha-endosulfan)
	베타-엔도설판 (beta-endosulfan)
	엔도설판 설페이트 (endosulfan sulfate)
	클로르데콘 (chlordecone)
	o,p'-디코폴 (o,p'-dicofol)
	p,p'-디코폴 (p,p'-dicofol)

¹ : 스톡홀름협약 미등재 항목

표 2. 유기염소계 농약류 시험·검사를 위한 동위원소 치환 내부표준물질

정제용 내부표준물질	실린지 첨가용 내부표준물질
$^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$	
$^{13}\text{C}_{10}\text{-Heptachlor}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-Aldrin}$	
$^{13}\text{C}_{10}\text{-Heptachlor epoxide}$	
$^{13}\text{C}_{10}\text{-Oxychlordane}$	
$^{13}\text{C}_{10}\text{-trans-chlordane}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-o,p'-DDE}$	
$^{13}\text{C}_{10}\text{-trans-Nonachlor}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-p,p'-DDE}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-o,p'-DDD}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-Dieldrin}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-Endrin}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-p,p'-DDD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-4,4'-DiCB (15)}^1$
$^{13}\text{C}_{10}\text{-cis-Nonachlor}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3',4',5-TetraCB (70)}^1$
$^{13}\text{C}_{12}\text{-o,p'-DDT}$	$\text{D}_8\text{-Dicofol}$
$^{13}\text{C}_{12}\text{-p,p'-DDT}$	
$^{13}\text{C}_{10}\text{-Mirex}$	
$^{13}\text{C}_6\text{-alpha-HCH}$	
$^{13}\text{C}_6\text{-beta-HCH}$	
$^{13}\text{C}_6\text{-gamma-HCH}$	
$^{13}\text{C}_6\text{-delta-HCH}$	
$^{13}\text{C}_6\text{-PeCBz}$	
$^{13}\text{C}_9\text{-alpha-Endosulfan}$	
$^{13}\text{C}_9\text{-beta-Endosulfan}$	
$^{13}\text{C}_9\text{-Endosulfan sulfate}$	
$^{13}\text{C}_{10}\text{-Chlordecone}$	
$^{13}\text{C}_{12}\text{-p,p'-Dicofol}$	

¹ : IUPAC No.

표 3. 유기염소계 농약류 분석을 위한 검정곡선 표준용액 (예)

(Unit : ng/mL)

Standard	Compounds	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
표준용액	HCB	0.4	2	10	40	200
	Heptachlor	0.4	2	10	40	200
	Aldrin	0.4	2	10	40	200
	Heptachlor Epoxide	0.4	2	10	40	200
	Oxychlordane	0.4	2	10	40	200
	trans-Chlordane	0.4	2	10	40	200
	o,p'-DDE	0.4	2	10	40	200
	cis-Chlordane	0.4	2	10	40	200
	trans-Nonachlor	0.4	2	10	40	200
	p,p'-DDE	0.4	2	10	40	200
	o,p'-DDD	0.4	2	10	40	200
	Dieldrin	0.4	2	10	40	200
	Endrin	0.4	2	10	40	200
	p,p'-DDD	0.4	2	10	40	200
	cis-Nonachlor	0.4	2	10	40	200
	o,p'-DDT	0.4	2	10	40	200
	p,p'-DDT	0.4	2	10	40	200
	Mirex	0.4	2	10	40	200
	alpha-HCH	0.4	2	10	40	200
	beta-HCH	0.4	2	10	40	200
	gamma-HCH	0.4	2	10	40	200
	delta-HCH	0.4	2	10	40	200
	PeCBz	0.4	2	10	40	200
	alpha-Endosulfan	0.4	2	10	40	200
	beta-Endosulfan	0.4	2	10	40	200
	Endosulfan sulfate	0.4	2	10	40	200

(표 계속)

		(Unit : ng/mL)				
Standard	Compounds	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
	$^{13}\text{C}_6$ -HCB	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{10}$ -Heptachlor	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -Aldrin	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{10}$ -Heptachlor Epoxide	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{10}$ -Oxychlordane	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{10}$ -trans-Chlordane	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -o,p'-DDE	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{10}$ -cis-Chlordane	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -trans-Nonachlor	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -p,p'-DDE	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -o,p'-DDD	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -Dieldrin	20	20	20	20	20
정제용	$^{13}\text{C}_{12}$ -Endrin	20	20	20	20	20
내부표준용액	$^{13}\text{C}_{12}$ -p,p'-DDD	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{10}$ -cis-Nonachlor	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -o,p'-DDT	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -p,p'-DDT	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{10}$ -Mirex	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_6$ -alpha-HCH	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_6$ -beta-HCH	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_6$ -gamma-HCH	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_6$ -delta-HCH	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_6$ -PeCBz	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_9$ -alpha-Endosulfan	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_9$ -beta-Endosulfan	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_9$ -Endosulfan sulfate	20	20	20	20	20
실린지 첨가용	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DiCB (15)	20	20	20	20	20
내부표준용액	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TetraCB (70)	20	20	20	20	20

표 4 클로르데콘, 디코폴 분석을 위한 검정곡선 표준용액 (예)

(Unit : ng/mL)

Standard	Compounds	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
표준용액	Chlordecone	5	10	50	100	200
	o,p'-Dicofol	5	10	50	100	200
	p,p'-Dicofol	5	10	50	100	200
정제용	$^{13}\text{C}_{10}$ -Chlordecone	100	100	100	100	100
내부표준용액	$^{13}\text{C}_{12}$ -p,p'-Dicofol	100	100	100	100	100
실린지 첨가용	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DiCB (15)	20	20	20	20	20
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TetraCB (70)	20	20	20	20	20
	D ₈ -Dicofol	100	100	100	100	100

시판 혼합표준용액 구비 시 표3의 OCPs와 동시 분석 가능함

표 5. 유기염소계 농약류의 구분, 질량수, 질량 형태, 원소 조성 (예)

구분	질량수	질량 형태	원소 조성	물질명
1	218.9116	M+2	$C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	alpha-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	beta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	gamma-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	delta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$C_6H_4^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	alpha-HCH(-H ₂ Cl ₂)
	220.9086	M+4	$C_6H_4^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	beta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$C_6H_4^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	gamma-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$C_6H_4^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	delta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_4$	$^{13}C_6$ -alpha-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_4$	$^{13}C_6$ -beta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
	222.9346	M	$^{13}C_6H_4^{35}Cl_4$	$^{13}C_6$ -gamma-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_4$	$^{13}C_6$ -delta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_6$ -alpha-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_6$ -beta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_6$ -gamma-HCH(-H ₂ Cl ₂)
	224.931	M+2	$^{13}C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_6$ -delta-HCH(-H ₂ Cl ₂)
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	PFK
			$^{13}C_6H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -4,4'-DiCB
	230.9856	Lock	C_5F_9	
	234.0406	M	$^{13}C_{12}H_8^{35}Cl_2$	o,p'-DDD(-CHCl ₂)
			$C_{13}H_9^{35}Cl_2$	p,p'-DDD(-CHCl ₂)
	235.0081	M	$C_{13}H_9^{35}Cl_2$	o,p'-DDT(-CCl ₃)
			$C_{13}H_9^{35}Cl_2$	p,p'-DDT(-CCl ₃)
	236.0376	M+2	$^{13}C_{12}H_8^{35}Cl^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -4,4'-DiCB
			$C_{13}H_9^{35}Cl^{37}Cl$	o,p'-DDD(-CHCl ₂)
	237.0053	M+2	$C_{13}H_9^{35}Cl^{37}Cl$	p,p'-DDD(-CHCl ₂)
			$C_{13}H_9^{35}Cl^{37}Cl$	o,p'-DDT(-CCl ₃)
			$C_{13}H_9^{35}Cl^{37}Cl$	p,p'-DDT(-CCl ₃)
	246.0003	M	$C_{14}H_8^{35}Cl_2$	o,p'-DDE(-Cl ₂)
			$C_{14}H_8^{35}Cl_2$	p,p'-DDE(-Cl ₂)
			$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -o,p'-DDD(-CHCl ₂)
	247.0483	M	$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-DDD(-CHCl ₂)
			$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -o,p'-DDT(-CCl ₃)
			$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-DDT(-CCl ₃)
	247.9974	M+2	$C_{14}H_8^{35}Cl^{37}Cl$	o,p'-DDE(-Cl ₂)
			$C_{14}H_8^{35}Cl^{37}Cl$	p,p'-DDE(-Cl ₂)
			$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -o,p'-DDD(-CHCl ₂)
	249.0454	M+2	$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-DDD(-CHCl ₂)
			$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -o,p'-DDT(-CCl ₃)
			$^{13}C_{12}^{12}CH_9^{35}Cl^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-DDT(-CCl ₃)
	249.8490	M+2	$C_6H^{35}Cl_4^{37}Cl$	PeCBz
	249.9952	M	$C_{13}H_8^{35}Cl_2O$	o,p'-Dicofol(-CHCl ₃)
			$C_{13}H_8^{35}Cl_2O$	p,p'-Dicofol(-CHCl ₃)

(표 계속)

구분	질량수	질량 형태	원소 조성	물질명
	251.8460	M+4	$C_6H^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	PeCBz
	251.9924	M+2	$C_{13}H_8^{35}Cl^{37}ClO$	o,p'-Dicofol(-CHCl ₃)
	255.8691	M+2	$C_{13}H_8^{35}Cl^{37}ClO$	p,p'-Dicofol(-CHCl ₃)
	257.8662	M+4	$^{13}C_6H^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_6$ -PeCBz
	258.0405	M	$^{13}C_6H^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_6$ -PeCBz
			$^{13}C_{12}^{12}C_2H_8^{35}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -o,p'-DDE(-Cl ₂)
			$^{13}C_{12}^{12}C_2H_8^{35}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-DDE(-Cl ₂)
	260.0376	M+2	$^{13}C_{12}^{12}C_2H_8^{35}Cl^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -o,p'-DDE(-Cl ₂)
			$^{13}C_{12}^{12}C_2H_8^{35}Cl^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-DDE(-Cl ₂)
	262.0355	M	$^{13}C_{12}^{12}C_1H_8^{35}Cl_2O$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-Dicofol(-CHCl ₃)
			$C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	Aldrin(-C ₅ H ₆ Cl)
			$C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	Dieldrin(-C ₅ H ₆ ClO)
	262.8569	M+2	$C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	Endrin(-C ₅ H ₆ ClO)
			$C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	alpha-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	beta-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	Endosulfan sulfate(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
	264.0328	M+2	$^{13}C_{12}^{12}CH_8^{35}Cl^{37}ClO$	$^{13}C_{12}$ -p,p'-Dicofol(-CHCl ₃)
			$C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	Aldrin(-C ₅ H ₆ Cl)
			$C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	Dieldrin(-C ₅ H ₆ ClO)
	264.8540	M+4	$C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	Endrin(-C ₅ H ₆ ClO)
			$C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	alpha-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	beta-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	Endosulfan sulfate(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
	269.8131	M	$C_5^{35}Cl_6$	Chlordecone(-C ₅ Cl ₄ O)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -Aldrin(-C ₅ H ₆ Cl)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -Dieldrin(-C ₅ H ₆ ClO)
	269.8804	M+2	$^{13}C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -endrin(-C ₅ H ₆ ClO)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_9$ -alpha-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_9$ -beta-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_9$ -Endosulfan sulfate(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$C_5^{35}Cl_5^{37}Cl_4$	Mirex(-C ₅ Cl ₆)
	271.8102	M+2	$C_5^{35}Cl_5^{37}Cl_4$	Heptachlor(-C ₅ H ₅ Cl)
			$C_5^{35}Cl_5^{37}Cl_4$	Chlordecone(-C ₅ Cl ₄ O)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -Aldrin(-C ₅ H ₆ Cl)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -Dieldrin(-C ₅ H ₆ ClO)
	271.8775	M+4	$^{13}C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -endrin(-C ₅ H ₆ ClO)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_9$ -alpha-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_9$ -beta-Endosulfan(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
			$^{13}C_7H_2^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_9$ -Endosulfan sulfate(-C ₂ H ₄ ClSO ₃)
	273.8072	M+4	$C_5^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	Mirex(-C ₅ Cl ₆)
			$C_5^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	Heptachlor(-C ₅ H ₅ Cl)
	274.8299	M	$^{13}C_5^{35}Cl_6$	$^{13}C_{10}$ -Chlordecone(-C ₅ Cl ₄ O)

(표 계속)

구분	질량수	질량 형태	원소 조성	물질명
3	276.8269	M+2	$^{13}\text{C}_5^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -Mirex(-C ₅ Cl ₆)
			$^{13}\text{C}_5^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -Heptachlor(-C ₅ H ₅ Cl)
			$^{13}\text{C}_5^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -Chlordecone(-C ₅ Cl ₄ O)
	278.8240	M+4	$^{13}\text{C}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{10}$ -Mirex(-C ₅ Cl ₆)
			$^{13}\text{C}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{10}$ -Heptachlor(-C ₅ H ₅ Cl)
	280.9824	Lock	C ₆ F ₁₁	PFK
	283.8102	M+2	$\text{C}_6^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	HCB
	285.8073	M+4	$\text{C}_6^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$	HCB
	289.8303	M+2	$^{13}\text{C}_6^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_6$ -HCB
	291.8273	M+4	$^{13}\text{C}_6^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_6$ -HCB
	301.9626	M	$^{13}\text{C}_{12}^{35}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_4$	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TetraCB
	303.9597	M+2	$^{13}\text{C}_{12}^{35}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TetraCB
	330.9792	Lock	C ₇ F ₁₃	PFK
	352.8442	M+2	C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	cis-Heptachlor epoxide(-Cl)
			C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	trans-Heptachlor epoxide(-Cl)
	354.8413	M+4	C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	cis-Heptachlor epoxide(-Cl)
			C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	trans-Heptachlor epoxide(-Cl)
	362.8778	M+2	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -cis-Heptachlor epoxide(-Cl)
	364.8748	M+4	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -cis-Heptachlor epoxide(-Cl)
	372.8260	M+2	C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	cis-Chlordane(-Cl)
			C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	trans-Chlordane(-Cl)
	374.8231	M+4	C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	cis-Chlordane(-Cl)
			C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	trans-Chlordane(-Cl)
	380.9761	Lock	C ₈ F ₁₅	PFK
	382.8595	M+2	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -trans-Chlordane(-Cl)
	384.8565	M+4	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{10}$ -trans-Chlordane(-Cl)
	386.8053	M+2	C ₁₀ H ₄ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO	Oxychlordane(-Cl)
	388.8024	M+4	C ₁₀ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂ O	Oxychlordane(-Cl)
	396.8387	M+2	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{ClO}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -Oxychlordane(-Cl)
	398.8358	M+4	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -Oxychlordane(-Cl)
	406.7870	M+2	C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl	cis-Nonachlor(-Cl)
			C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl	trans-Nonachlor(-Cl)
	408.7841	M+4	C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂	cis-Nonachlor(-Cl)
			C ₁₀ H ₅ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂	trans-Nonachlor(-Cl)
	416.8205	M+2	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -cis-Nonachlor(-Cl)
			$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_7^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{10}$ -trans-Nonachlor(-Cl)
	418.8175	M+4	$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{10}$ -cis-Nonachlor(-Cl)
			$^{13}\text{C}_{10}\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{10}$ -trans-Nonachlor(-Cl)

표 6. 염소원자수에 의한 동위치 피크의 자연존재비

염소 원자수	질량수							
	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
4	76.5	100	48.7	10.5	0.9			
5	61.5	100	65.0	21.1	3.5	0.2		
6	51.2	100	81.2	35.2	8.5	1.1	0.06	
7	43.2	100	97.5	52.8	17.1	3.3	0.36	0.02
8	33.8	87.9	100	65.0	26.4	6.8	1.1	0.10
9	27.1	78.1	100	74.7	35.8	11.5	2.4	0.3
10	21.7	69.5	100	85.3	47.8	18.3	4.9	0.9
	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14

표 7. 유기염소계 농약류 시험·검사를 위한 HRGC/HRMS 기기조건 (예)

항목	HRGC
컬럼	DB-5MS capillary column, 60 m × 0.25 mm I.D × 0.32 μm, film thickness
운반 기체	He (99.9999 %) at 1.0 mL/min
주입방식	비분할방식 (purge on at 6.0 min)
주입부 온도	260 °C
승온조건	100 °C for 1 min, 20 °C/min to 200 °C, 2.5 °C/min to 270 °C for 5 min
항목	HRMS
연결부 온도	260 °C
이온원 온도	260 °C
이온화 전압	35 eV
이온화 전류	500 μA
가속전압	10 kV
이온화 방식	전자충격이온화방식 (EI)
검출방식	선택이온검출방식 (SIM)
질량분해능	> 10 000 (10 % 계곡)

표 8. 시료 채취 결과 보고양식

항목	형식 및 단위
시료 번호	
시료 채취일자	년 월 일
기상 사항	
시료 채취장소	
시료 채취방법	
시료 채취시간	h
시료 채취량	g
시료의 운반과 보관방법	
기타 특이사항	

표 9. 시료 분석 결과 보고양식

항목	형식 및 단위
시료번호	
시료분석일자	년 월 일
시료조제방법	
시료추출방법	
시료추출량	g or kg
정제방법	
내부표준물질	시료채취용 ng
사용량	정제용 ng
	실린지 첨가용 ng
기기 분석조건	GC HRMS
분석결과	회수율 %
	농도 실측농도 및 환산농도

<붙임>

1. 분석크로마토그램
2. 각 동질체별 농도 및 회수율 결과 표 (방법검출한계 등 산출근거 함께 제시)