

잔류성유기오염물질 공정시험기준
고상폐기물 중 과불화합물(PFCs)
시험기준-LC/MSMS

ES 10450.1

2017

(Official Method of Perfluorinated Compounds(PFCs) in Solid
Waste by LC/MSMS)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 하수처리장에서 배출되는 고상폐기물(슬러지, 탈수케익) 시료에서 잔류성유기오염물질 중 과불화합물(PFCs)을 측정 분석함에 있어, 시료채취, 추출, 정제 그리고 기기분석 등 제반 절차의 정확과 통일을 기하는 데 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 하수처리장에서 배출되는 고상폐기물(슬러지, 탈수케익) 시료 중 과불화합물(PFCs)을 액체크로마토그래프/질량분석계 (LC/MSMS, liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer)로 분석하는 방법에 적용한다.

1.2.2 과불화합물의 회수율은 $^{13}\text{C}_{12}$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFNA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFHxS는 60 % ~ 120 %, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFDA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFUnDA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFDODA는 40 % ~ 120 %의 범위를 만족하여야 하며 중간물질인 $^{13}\text{C}_{12}$ -8:2 FTUCA, $^{13}\text{C}_{12}$ -N-EtFOSAA는 20 % ~ 120 % 범위를 만족하고, 분석방법 검출한계 (MDL, method detection limit)는 10 ng/g 을 만족해야한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 모든 유리기구기는 꼼꼼하게 세척해야 한다. 유리기구 세척은 세제로 씻은 후에 수

돛물로 행구고 나서 증류수로 행군다. 부피를 측정하지 않는 유리기기의 경우에는 400 ℃로 가열하거나 유기용매로 세척할 수 있다. 부피측정용 유리기구에는 유기용매로 세척해야 하며, 120 ℃ 이상 가열하여서는 안된다. 세척한 유리기구는 보관할 때 거꾸로 두거나 마개를 닫아둔다. 과불화합물이 알루미늄 호일에서 유리기구로 전달될 수 있으므로 보관할 때 알루미늄 호일로 싸지 말아야 한다. 분석대상물질이 유리 표면에 흡착될 수 있으므로 과불화합물 표준물질, 추출액과 시료 등은 유리재질의 용기나 피펫 등을 이용하지 말아야 한다. 구입한 표준용액이나 내부표준용액 등이 담겨 있는 유리용기(앰플)는 허용되지만 희석할 때에는 폴리프로필렌 재질의 용기를 이용하여야 한다.

1.3.2 방해물질들은 용매에 포함된 오염물질, 시약(HPLC급 증류수 포함), 시료 용기와 뚜껑, 다른 시료처리 기구에서 비롯할 수 있으며 이들이 크로마토그램의 바탕선을 상승시킨다. 이 방법에 의한 분석대상물질은 일반적인 실험실 용품이나 장비, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 제품, 액체크로마토그래프(LC) 용매 라인, 메탄올, 알루미늄 호일, 고체상추출(SPE) 시료 이송 라인 등에서도 발견될 수 있다. 이와 같이 오염 가능성이 있는 모든 용기나 기구는 정기적으로 검사하여 방해물질이 실험실 공시료 수준 이하로 존재하도록 하여야 한다.

1.3.3 매트릭스 방해물질은 시료에서 분석대상물질과 같이 추출된 오염물질에 의해 나타난다. 매트릭스 방해물질의 정도는 수질시료의 종류에 따라 상당히 변할 수 있다. 휴믹산이나 폴브산이 고체상추출 과정에 같이 추출될 수 있고 높은 농도의 경우에는 이온화 소스에서 대상 화합물의 이온형성을 감소시킬 수 있으며 고체상추출의 회수율을 감소시킬 수 있다. 총유기탄소(TOC) 농도를 측정함으로써 시료에 포함된 휴믹질 함량을 판단할 수 있는 좋은 지표로 사용할 수도 있다.

1.3.4 상대적으로 많은 양의 시약이 시료에 첨가되는데 이들 시약에서 미량의 오염물질이 포함될 수 있다. 시약을 새로 구입하게 되면, 이들에 의한 방해물질 존재여부를 실험실 공시료를 이용하여 검사하여야 한다.

1.3.5 고체상추출 용기도 방해물질의 원인이 될 수 있다. 현장 공시료와 실험실 공시료를 분석하면 이러한 방해물질의 존재여부를 검사할 수 있다. 사용하는 고체상추출 용기의 제조사와 제조번호에 따라서도 달라질 수 있으므로 확인하는 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 내부표준 물질의 표준원액을 혼합, 희석하여 조제한다.

2.3 검정곡선 표준용액

동위원소 희석법에 의한 검정곡선 표준용액(calibration standard solution)은 분석대상 물질을 농도별로 조제한 용액에 동위원소 치환 내부표준물질이 일정농도가 되도록 혼합 조제한 것으로, 분석대상물질에 대한 기기의 감응도 평가를 위한 검정곡선 작성에 이용한다.

2.4 동위원소 치환 내부표준물질

동위원소 치환 내부표준물질(^2H -, ^{13}C -, ^{18}O -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.

2.5 고체상추출법

고체상추출법 (SPE, solid phase extraction)은 분석대상물질의 물리·화학적 특성에 따라 고체 또는 반고체 불순물을 제거하는 분리방법으로 시료의 정제 및 농축에 사용된다. 이 방법은 액체 이동상에 용해된 분석대상물질이 고체상 고정상을 통과하면서 상호작용의 차이에 의해 불순물과 분리되며 액체/액체 추출법과 비교하면 불완전한 상 분리, 회수율 저하 등 단점이 없는 효과적인 추출·정제방법이다. 고정상으로 사용되는 고체상 흡착제는 분자간 상호작용에 따라 극성, 비극성, 이온성 등이 있으며, 주로 실린지형 카트리지 또는 평면형 디스크로 실용화되어 있다. 카트리지 또는 디스크를 이용한 고체상추출법은 비교적 소량의 용매를 이동상으로 사용하므로 신속·간편하게 분석대상물질과 불순물을 분리할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료용기

시료용기는 폴리프로필렌 재질의 스크류뚜껑이 있는 500 mL 폴리프로필렌 일회용 용기, 4 mL 폴리프로필렌 용기, 원심분리관, 또는 폴리프로필렌 재질의 스크류뚜껑이 있는 폴리프로필렌 자동시료주입기 용기를 사용한다.

[주 1] 일반적으로 액체크로마토그래피용 바이알 뚜껑에 있는 테플론 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질은 오염의 원인이 될 수 있다.

3.2 부피플라스크

폴리프로필렌 재질의 부피플라스크를 이용한다.

3.3 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 칭량할 수 있는 저울을 사용한다.

3.4 시료농축장치

고체상추출법으로 추출한 시료를 농축하기 위해 질소를 이용한 농축장치나 감압에 의한 농축장치를 사용한다.

3.5 고체상 추출장치

3.5.1 고체상추출(SPE) 카트리지

폴리머 또는 코폴리머 재질의 카트리지 (Waters Oasis HLB, 200 mg / 6cc 또는 동등 이상)를 이용한다.

- styrenedivinybenzene(SDVB) 흡착제를 함유한 Varian 1225-5021 또는 동등 이상의 제품
- Oasis WAX(Waters) 또는 동등 이상의 제품
- Oasis HLB(Waters) 또는 동등 이상의 제품
- Sep-Pack tC18(Waters) 또는 동등 이상의 제품
- Chromabond HR-P(Macherey-Nagel) 또는 동등 이상의 제품

3.5.2 진공 추출용 매니폴더

많은 양의 시료를 전처리할 수 있는 진공추출용 매니폴더(Supelco 57030, 57275 또는 동급)를 사용한다.

3.6 초음파 추출장치

토양 용출시험이 가능한 초음파 조사기 혹은 초음파 세척기를 활용한다.

3.7 원심 분리기

4 °C 이하 및 1,500 rpm 이상으로 원심분리가 가능한 것을 사용한다.

3.8 액체크로마토그래프/질량분석계

3.8.1 HPLC 시스템

5 μ L ~ 10 μ L 용량의 시료를 반복적으로 주입할 수 있어야 하며, 농도 기울기 조절이 가능하고 분석 유량(0.2 mL/min)을 일정하게 유지할 수 있는 이성분(binary) 펌프가 있는 시스템이 요구된다. 액체크로마토그래프 시스템은 오염의 원인이 될 수 있는 기포제거장치(degasser)가 없이도 용매를 일정하게 조절할 수 있어야 한다.

3.8.2 LC/MSMS

액체크로마토그래프(LC)에서 분석하는 유량(0.2 mL/min) 근처에서 음이온 전자분사이온화(ESI)가 가능한 장비이어야 한다. 적절한 정밀도를 유지하기 위해서 크로마토그램 상의 피크당 10번 이상의 스캔을 할 수 있어야 한다.

3.8.3 권장 컬럼

적절한 분해능, 피크 모양, 정확도 및 정밀도를 가지는 역상 C₁₈ 액체크로마토그래프 컬럼(2.0 X 150 mm, 3 μ m 또는 동급 이상)을 사용한다.

3.8.4 이동상

이동상은 과불화합물 분리에 적절하도록 선택한다. 이동상 A는 5 mM 암모늄아세테이트가 포함된 증류수, 이동상 B는 메탄올을 이용하여 분리하고 방해물질과 분석대상물질의 피크가 최대한 겹치지 않는 경사용매조성법(gradient mode)을 이용한다. 또한 이동상의 유량은 컬럼의 분리효율이 최대가 되는 200 μ L/min으로 하고 시료 주입량은 3 μ L로 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 증류수

HPLC급 이상의 증류수를 이용하여야 한다. 분석대상물질의 피크가 검출한계의 1/3 이상 발견되지 않아야 한다. 실험실에서 제조된 3차 증류수의 경우 제조시 18 MΩ 이상의 저항값을 유지하도록 관리해야 하며, 공시료 및 시료의 전처리 및 분석에 이용하기 전에 고체상추출용 카트리지를 통과시켜야 한다.

4.1.2 유기용매(메탄올, 아세토니트릴)

ACS 급 이상의 메탄올 및 아세토니트릴을 이용하여야 한다. 신규로 구입하였을 경우에는 방해물질의 존재여부를 검사하여야 한다.

4.1.3 암모늄아세테이트($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, CAS# 631-61-8 또는 동급)

고순도를 사용하여야 하며, 사용하기 전에 방해물질이 없음을 검사하여야 한다.

4.1.4 질소기체

질량분석기(MSMS) 장비에서 이온분사 및 충돌, 커튼가스의 역할로 이용되며, 시료의 전처리과정에서 농축에 이용될 수 있다.

4.2 표준용액

4.2.1 동위원소 치환 내부표준물질

본 분석법에서는 8종의 ^{13}C 로 치환된 과불화합물과 2종의 ^2H 및 1종의 ^{18}O 로 치환된 과불화합물의 전구물질에 대한 내부표준물질을 이용한다. 이 물질들은 내부표준법에 의한 검량선의 작성과 시료의 전처리 전에 첨가하여 추출효율을 보정하는 데 이용되므로 가능한 다양한 종류의 동위원소 치환 내부표준물질을 이용하는 것이 좋다.

4.2.2 분석대상 표준물질

분석대상 표준물질은 제조나 판매사로부터 용액 상으로 앰플에 담겨진 것이나 순수한 물질로 된 제품을 구입하여 이용한다. 본 분석법 작성에 이용된 11종의 과불화합물 표준물질과 3종의 전구물질에 대한 표준물질처럼 웰링턴 사에서 제공하는 50 µg/mL ~ 100 µg/mL 농도의 용액이 포함된 앰플을 구입하면 표준물질을 녹이는 과정이 필요 없다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 10104 폐기물의 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. 측정된 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 시료채취용 내부표준물질과 정제용 내부표준물질의 회수율로 확인하며, 각 물질에 대한 회수율 계산은 다음과 같은 방법에 따른다.

6.2.3 회수율은 실린지 첨가용 내부표준물질 $^{13}\text{C}_{12}$ -PFOA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFOS, $^3\text{d-N-MeFOSAA}$ 로 보정하며 $^{13}\text{C}_{12}$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFNA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFHxS는 60 % ~ 120 %, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFDA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFUnDA, $^{13}\text{C}_{12}$ -PFDODA는 40 % ~ 120%의 범위를 만족하여야

하며 중간물질인 $^{13}\text{C}_{12}$ -8:2 FTUCA, $^{13}\text{C}_{12}$ -N-EtFOSAA는 20 % ~ 120 %를 만족하여야 한다. 또한 정제용 내부표준물질에 대한 회수율은 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석결과와 함께 제시되어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선 작성을 위해 시료추출용 고체상추출 카트리지를 통과한 3차 증류수에 표준용액을 농도에 맞게 첨가하여 시료분석과 같은 방법으로 전처리하여 분석한다. 검정곡선은 정량범위 내 5개 ~ 8개의 농도로 시료군마다 작성하고, 직선성 결정계수(R^2 , 상관계수의 제곱값)는 0.99 이상이어야 하고, 검정곡선 각 농도의 정확도는 ± 20 % 이내 (80 % ~ 120 %)로 하며 그 허용범위를 벗어나면 재작성한다. 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도에 해당하는 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선에서의 값과 비교하여 ± 20 %를 벗어나면 재시험한다.

6.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5 실험실 내부정도관리

잔류성유기오염물질을 측정분석하는 실험실에서는 분석 방법검출한계와 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 시료의 준비

7.1.1 5일 혼합시료(5-day composite sample)는 동일한 시료채취 장소에서 5일 연속으

로 채취한 시료를 각 요일의 유입유량에 비례하여 혼합하여 하나의 시료로 조제한다.

7.1.2 이 PFCs 분석용 혼합시료 0.1 g에 100 pg/μL ~ 500 pg/μL 농도의 정제용 내부 표준물질 혼합액 50 μL를 주입하여 최종 농도가 50 ng/g ~ 250 ng/g이 되도록 한다.

7.2 시료전처리 및 추출 방법

7.2.1 15 mL 폴리에틸렌 시험관에 준비된 각각의 시료에 수산화나트륨용액(1 M) 5 mL를 첨가하고 잘 섞일 수 있게 혼합한 후 30분간 가열하며 초음파추출기로 반응시킨다. 이후 추가적인 반응을 위해 12시간 이상 정치시킨다.

7.2.2 수산화나트륨에 의해 전처리된 시료 혼합액을 염산용액(1 M) 5 mL를 첨가하여 중화시킨다. 이후 3,000 rpm으로 2분간 원심분리하여 상등액을 50 mL 폴리에틸렌 원심분리관에 옮겨 담는다.

7.2.3 상등액을 옮긴 후 남은 시험관에 아세토니트릴 : 메탄올(50 : 50) 혼합용매 7.5 mL를 넣어 잘 섞고 1시간 동안 혼합하여 추출한다. 이후 3,000 rpm으로 2분간 원심분리하여 상등액을 7.2.2의 50 mL 폴리에틸렌 원심분리관에 옮겨 담는다. 이 추출과정을 반복한다.

7.2.4 상등액을 옮긴 후 남은 시험관에 아세트산용액(1 %) 10 mL를 넣어 세척한 후 7.2.2의 50 mL 폴리에틸렌 원심분리관에 옮겨 혼합한다.

7.2.5 고체상추출을 진행할 때 부유물에 의해 카트리지가 막히는 현상을 줄이기 위해 7.2.4의 추출용액을 10,000 rpm으로 30분간 원심분리하고 상등액을 고체상추출 용기에 옮겨 담는다. 여기에 고체상추출용 카트리지를 통과시킨 3차 증류수를 첨가하여 총 부피가 100 mL가 되도록 한다.

7.3 고체상추출 방법

카트리지의 정제 및 활성화를 위해 각각의 카트리지를 메탄올 4 mL 및 증류수 4 mL로 씻어내린다. 7.2.5에서 준비된 시료를 10 mL/min ~ 15 mL/min의 유속으로 카트리지를 통과시킨다. 시료적재가 끝난 후 30초간 진공상태를 유지시킨 후 12 mL의 증류

수와 6 mL 메탄올용액(20 %)로 카트리지를 세척한다. 이후 카트리지에 남아있는 수분을 완전히 제거하기 위해 10분간 진공상태를 유지시킨다. 진공 매니폴더의 뚜껑을 열고 추출용액을 담은 15 mL 폴리프로필렌 재질의 원심분리관을 넣는다. 5 mL의 메탄올(0.1 % 암모니아 포함 용액)을 카트리지에 통과시켜 분석대상물질을 용출시킨다. 5 mL의 메탄올(0.1% 암모니아 포함 용액) 용액을 이용하여 다시 용출시킨다.

7.4 농축 방법

용출된 시료는 질소기체를 이용한 농축장치나 감압농축장치를 이용하여 40 °C ~ 50 °C로 가열하면서 최종 부피가 0.5 mL 이하가 되도록 농축시킨다. 여기에 메탄올을 첨가하여 최종부피가 0.5 mL가 되도록 한다.

7.5 기기분석방법

액체크로마토그래프/질량분석계 전자분사 이온화방식의 분석방법을 이용하여 과불화합물을 검출한다. 분석방법은 각 분석대상물질별로 모분자(Q1) 이온과 생성이온(Q3)을 결정하고 적절한 질량분석조건을 확립한 후 다중반응모드(MRM) 방법으로 분석한 후 정량이온의 머무름 시간과 면적비를 검사하여 각 물질들을 확인한 다음 내부표준법으로 정량한다.

7.5.1 액체크로마토그래프 분석조건

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

7.5.2 질량분석기 분석조건

7.5.2.1 질량분석기 최적화

각 물질의 질량분석기 조건을 최적화하기 위하여 실린지를 이용하여 메탄올용액(50 %)에 각 표준물질이 10 ng/mL ~ 50 ng/mL로 들어있는 용액을 10 µL/min의 유속으로 주입(infusion)하는 방법을 이용한다. manual tuning mode에서 분석대상물질의 m/z

[M-H]에 해당하는 피크를 확인한 후, 정량분석을 위한 최적화(quantitative optimization) 과정을 수행하여 모분자(parent ion) 및 생성이온(daughter ion)를 확인하고 분석대상 물질별 DP (declustering potential, V), EP (entrance potential, V), CE (collision energy, V), CXP(collision cell exit potential) 등을 확정한다.

7.5.2.2 검정곡선 작성

표준물질을 증류수에 첨가하여 시료의 분석방법과 같은 방법으로 전처리한 후 분석하여 검정곡선을 작성한다(검정곡선은 최소 5점 이상의 농도를 선택하도록 한다).

시료 분석시 검정곡선 작성용 표준액을 사용하여 검정곡선을 작성해야 한다. 각 분석대상물질과 정제용 내부표준물질과의 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 시료에서는 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.

7.6 시료분석

7.6.1 7.5절의 방법에 따라 액체크로마토그래프/질량분석계 분석조건을 만든다.

7.6.2 바탕시료에 표준물질을 첨가하여 시행한 추출 효율성 실험을 통해 얻어진 최적

전처리 조건에 따라 실제시료를 처리한다. 이때 각 시료에 내부 표준물질을 일정 농도로 첨가 한 후 앞과 동일한 실험과정을 통해 처리된 시료를 액체크로마토그래프에 주입한다.

7.7 시료분석결과

7.7.1 정성분석

7.7.1.1 각 분석대상 물질별 정량이온(Q1/Q3)이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

7.7.1.2 시료 추출물에서 각 분석물질들을 검출하기 위해서 크로마토그램 피크에 대한 신호 대 잡음 비(S/N, signal to noise ratio)는 3보다 커야한다.

7.7.2 정량분석

7.7.2.1 피크면적 적분

분석장비 프로그램에 내장된 소프트웨어를 이용하여 정량분석에 이용한다. 검출된 모든 피크의 적분을 모분자이온(Q1)>생성이온(Q3)과 머무름 시간(RT) 및 다양한 적분을 위한 변수를 포함하는 하나의 정량방법에 의해 정량하는 것이 이상적이다. 하지만, 방해물질의 존재 피크 모양의 뒤틀림 등이 나타나면 정해진 변수에 의해 제대로 적분되지 않을 수 있다. 피크 모양 자체가 방해물질과 섞여서 구별할 수 없을 때에는 재분석하도록 하고 정성분석에서 확실한 피크를 적분하지 않았을 때에는 수동으로 적분하도록 한다.

7.7.2.2 농도의 계산

분석된 시료 중의 분석대상물질의 농도는 검정곡선식(7.5.2.2, $y = ax + b$)에서 기울기 a 와 y 절편 b 값이 결정되면 계산할 수 있다. 일반적으로 LC/MSMS 시스템에 내장된 프로그램에 의해 검정곡선 작성과 정량분석을 동시에 진행할 수 있다. 농도가 계산되는 방식은 다음과 같다.

$$x = \frac{(y - b)}{a} \quad (\text{식 2})$$

여기서, x : 분석대상물질의 농도

a : 검정곡선식의 기울기

b : 검정곡선식의 y 절편

y : (분석대상물질의 피크면적) / (내부표준물질의 피크면적)

7.7.2.3 시료의 재분석

만약 시료 내 대상물질의 농도가 검정곡선의 정량범위를 넘어갈 경우, 시료를 묽히거나 사용하는 시료량을 조절하여 정량 범위 내에 들어오도록 농도를 조절해야한다. 이때 내부 표준물질은 희석하여 농도를 조절한 시료에 첨가하여야 하며, 희석에 의한 대상물질의 농도와 검출한계 등은 조절되어야 한다.

8.0 결과보고

8.1 분석결과 보고

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

8.1.1 시료채취관련자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자, 시료채취 장소, 시료채취 방법, 시료채취 양, 시료의 운반과 보관 방법 등을 보고한다.

8.1.2 분석방법자료

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

8.1.3 분석결과자료

8.1.3.1 검정곡선 작성, 질량 검정, 표준원액 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 ng/kg 또는 µg/kg 로 표기한다.

8.2.2 모든 농도결과는 방법검출한계를 적용하여 나타내고 방법검출한계 미만은 N.D.로 표시하고 방법검출한계값을 같이 제시한다.

8.2.3 결과보고 양식은 부록에 제시한 양식에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 ISO 25101: 2009(E), “Water quality–Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)–Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry”, (2009)

9.2 EPA Method 537, “Determination of selected perfluorinated alkyl acids in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MSMS)”, US EPA, (2009)

9.3 FDA: Validation of analytical procedures: Methodology, recommended for implementation at step 7 of the VICH process on 22 October 1998 by the VICH steering committee(64. guidance for industry), FDA, DHHS, (1998)

9.4 NIOSH, “Guidelines for air sampling and analytical method development and

evaluation(DHHS[NIOSH])” Pub. No. 95-117 .Cincinnati, OH: NIOSH, (1995)

9.5 OSHA, “Evaluation scheme for methods that use filters as collection medium” In OSHA analytical manual, 2ed ed. Salt Lake City: OSHA, (1990)

10.0 부록

표 1. 과불화합물(PFCs) 분석을 위한 내부표준물질

분 류	분석물질	보정용 실린지첨가 내부표준물질
Perfluorocarboxylic acid (PFCAs)	PFHxA	IS#1
	PFHpA	IS#1
	PFOA	IS#1
	PFNA	IS#1
	PFDA	IS#1
	PFUnDA	IS#1
	PFDoDA	IS#1
	PFTTrDA	IS#1
Perfluoroalkyl sulfonate (PFSAAs)	PFHxS	IS#2
	PFOS	IS#2
	PFDS	IS#2
Intermediate	8:2 FTUCA	IS#3
	N-MeFOSAA	IS#3
	N-EtFOSAA	IS#3
정제용 내부표준물질	¹³ C ₂ -PFHxA	IS#1
	¹³ C ₅ -PFNA	IS#1
	¹³ C ₂ -PFDA	IS#1
	¹³ C ₂ -PFUnDA	IS#1
	¹³ C ₂ -PFDoDA	IS#1
	¹⁸ O ₂ -PFHxS	IS#2
	d5-N-EtFOSAA	IS#3
	¹³ C ₂ -8:2FTUCA	IS#3
실린지첨가용 내부표준물질	¹³ C ₄ -PFOA - IS#1	-
	¹³ C ₄ -PFOS - IS#2	-
	d3-N-MeFOSAA - IS#3	-

표 2. 과불화합물(PFCs) 분석을 위한 액체크로마토그래프/질량분석계의 기기 조건(예)

항목	조건
Column	Luna(Phenominex) C ₁₈ , 2.0 × 150 mm, 3.0 μm
Mobile phase	A : 2 mM ammonium formate in Water(pH 3) B : acetonitrile (A : B = 15 : 85)
Flow rate	200 μL/min
Injection volume	5 μL
Ionization mode	ESI negative
Curtain Gas	15 psi
Gas temperature	400 °C
Ion Spray Voltage	-4500 V
Ion Source Gas 1	40 psi
Ion Source Gas 2	60 psi
Collision Gas(CAD)	5

표 3. 과불화합물(PFCs) 분석을 위한 질량분석기 조건

Compound	Q1 Mass(amu)	Q3 Mass(amu)	DP	CE	CXP
PFHxA	313.0	268.9	-35	-12	-7
		119.0		-30	-5
PFHpA	363.0	318.9	-35	-14	-7
		168.9		-24	-9
PFOA	413.0	368.9	-40	-16	-9
		168.8		-26	-9
PFNA	463.0	418.8	-45	-14	-11
		218.9		-26	-13
PFDA	513.0	468.9	-45	-16	-13
		218.9		-26	-13
PFUnDA	562.9	518.9	-40	-18	-13
		268.8		-26	-17
PFDoDA	613.0	569.0	-35	-18	-15
		168.8		-40	-9
PFTrDA	663.0	619.1	-40	-16	-9
		168.9		-44	-9
PFTeDA	713.1	669.1	-50	-20	-9
		168.9		-44	-9
PFBS	298.9	79.8	-70	-60	-3
		99.0		-42	-5
PFHxS	399.0	79.9	-95	-78	-5
		98.9		-54	-5
PFHpS	449.0	79.9	-70	-80	-5
		99.0		-76	-7
PFOS	499.0	80.1	-105	-92	-5
		99.0		-70	-5
PFDS	599.0	79.9	-55	-120	-15
		98.9		-92	-5
PFOSA	498.0	78.0	-85	-70	-3
		168.7		-40	-9
MePFOSAA	570.0	418.8	-80	-28	-9
		482.8		-22	-15
EtPFOSAA	584.0	419.0	-60	-30	-9
		526.2		-26	-13
13C4-PFOA	417.1	371.9	-40	-16	-9
		168.8		-26	-9
13C4-PFOS	503.0	80.0	-110	-90	-5
		99.0		-76	-13

DP : declustering potential, CE : collision energy, CXP : collision cell exit potential