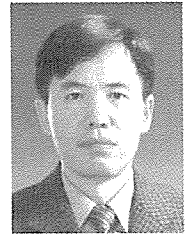


# 다이옥신 분석과정 중 불확도 요인 고찰 <1>



문동호 | 환경관리공단 중앙검사소 팀장

## 1. 서론

### 1.1 개요

폐기물 소각로, 연소시설, 기타 산업공정의 배출시설 등에서 배출되는 배가스중의 다이옥신을 분석할 경우에는 일반 대기오염물질 분석보다는 극미량의 농도를 측정하므로 이에 따라 여러 불확도 요인이 생기며 분석결과에 대한 불확도를 산출하여 명시할 필요성이 대두되고 있다.

종래 측정치의 신뢰성은 측정치와 참값과의 오차에 의해 평가되었지만, 참값을 정확히 알수 없기 때문에 오차에 의한 평가는 각국에 따라 다양한 방법으로 행하여져 왔다. 따라서, 측정의 신뢰성을 평가하는 방법을 통일하기 위해 1993년 ISO(국제표준화기구) 등의 국제기관 7개에서 「Guide to the expression of Uncertainty in Measurement」(이하 GUM이라 표시)을 도출해 ‘불확도’라고 하는 새로운 개념을 도입한 측정치의 신뢰성 평가방법이 대두되었다.<sup>1)</sup>

현재, ISO/IEC 17025 「시험기관및교정기관의자격에관한일반요구사항」<sup>2)</sup>에는 교정 및 시험기관은 측정불확도를 추정하는 절차를 보유하고 적용하여야 한다고 명시되어 있다.

이와 같은 불확도의 추정은 분석표준화를 위한 품질관리를 위해 반드시 필요한 절차이며<sup>3), 4)</sup>, 불확도 발생요인에 대한 검토를 통해 소급성 및 품질을 유지할 수 있다.

본 연구에서는 다이옥신 시료인 소각 비산재를 전처리하여 동위원소 희석법 및 고분해능질량분석기(HRGC/HRMS)를 사용하여 독성등가 농도로 최종정량결과를 제시하는데 있어 불확도 요인을 살펴보고 이에 따른 불확도를 산출하였다. 특히, 기존 연구에서 진행이 되었던 불확도 산정<sup>1), 5)</sup>과 달리 다이옥신류 17종 이성체에 대한 각각의 불확도를 산출하여 시료의 최종 불확도를 산출하였다.

### 1.2 불확도 평가의 단계

불확도의 구체적 평가순서는 GUM을 기본으로 해서 EURACHEM과 CITAC으로부터 발행된 Guide<sup>6)</sup>에 명시되어 있다. 이를 살펴보면 첫째, 측정대상, 측정순서 등을 명확히 한다. 둘째, 불확도와 관련된 각종 변수에 대해 가능한 요인을 선별한다. 셋째, 불확도성분을 정량화한다. 넷째, 합성불확도와 확장불확도를 계산한다. 즉, 측정순서에 대해 파악을 하고 해당 성분의 분석에 대한 모델식을 세워, 이에 따른 불확도 요인을 선정하고 통계적인 방법으로 표준불확도를 구한 뒤 각 불확도 요인의 단계별 합성불확도를 구하고 이 모든 합성불확도를 고려한 확장불확도를 계산하면 불확도를 산출할 수 있게 된다.

## 2. 실험 및 불확도 평가 방법

### 2.1 시료의 준비 및 분석방법

비산재 시료 약 3g을 취하여 적당량을 취하여 속실렛 추출한 후 시료의 검출농도가 적당하도록 분취한 후 정제용표준물을 첨가한 후 전처리 및 농축을 하여 HRGC / HRMS로 분석하였다.

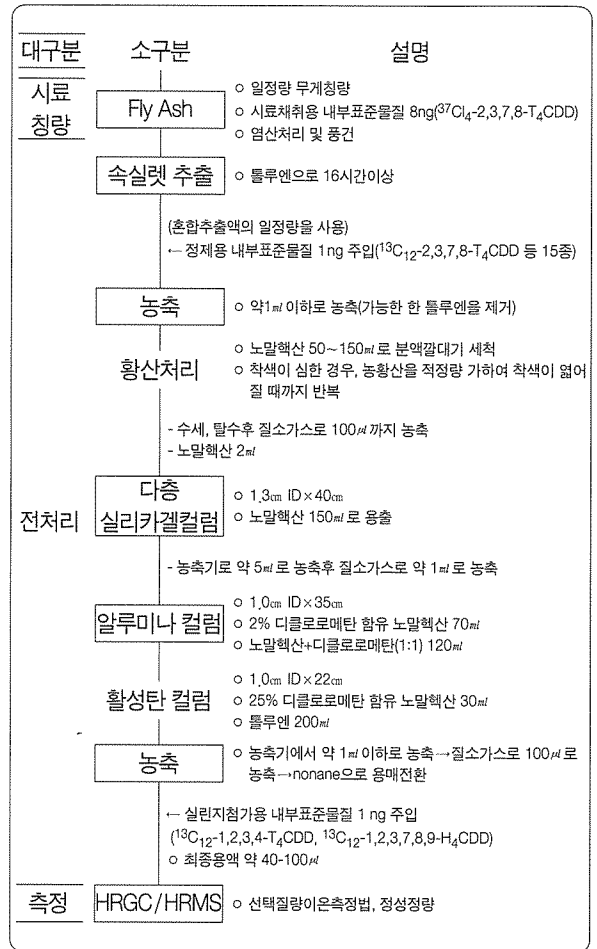
단계별 시험방법<sup>7)</sup>을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

비산재 시료 약 3g을 칭량 후 시료채취용 표준물 8ng을 주입하고 염산처리를 한다. 처리된 시료는 풍건 후 톨루엔으로 속실렛추출을 하고 액상은 액추출을 하여 두 추출액을 합친 후 농축 등을 통해 적당한 양을 분취한다.

분취된 시료에 정제용표준물질 1ng을 주입하고 황산처리, 실리카겔 컬럼, 알루미나 컬럼, 활성탄 컬럼 등의 정제과정을 거친 후 최종농축 후 회수율 측정용 표준물을 주입하고 최종시료 20 $\mu$ l로 농축하여 시료를 고분해능 질량분석기에 주입하여 정량한다. 분석컬럼은 강극성 컬럼인 SP2331을 사용하였으며 분석기기는 Micromass사의 고분해능질량분석기를 사용하였다.

이에 대한 분석흐름을 그림 1에 나타내었다.

그림 1. 다이옥신 전처리 및 분석 흐름도



## 2.2 불확도 평가 순서

### 2.2.1 분석 모델식 설정

농도계산은 아래의 수식으로 나타낼 수 있으며 각 단계에서 나타날 수 있는 불확도 요인을 표에 요약하였다.

$$C = \sum_{i=1}^{17} C_{di} f_{TEQi} \quad \text{식(1)}$$

$C_{di}$ : 각 이성체의 건상태 다이옥신 검출량(ng/g)

$C$ : 건시료중 다이옥신 검출량(ng-TEQ/g)

$f_{TEQi}$ : 각 이성체의 TEF factor

$$C_{di} = d \times \frac{C_{wi}}{M} \times \frac{1}{f} \quad \text{식 (2)}$$

$d$ : 시료희석배수

$M$ : 분석에 사용된 시료량(g)

$f$ : 습시료중의 건시료 비율

$C_w$ : 습시료중 다이옥신 검출량(ng)

$C_{di}$ : 건시료중 다이옥신 환산농도(ng/g)

$$C_{wi} = \frac{A_{xi}}{A_{li}} \times \frac{C_{li}}{RRF_i} \quad \text{식 (3)}$$

$A_{xi}$ : 시료에 함유된 이성체 선택이온의 피이크면적

$A_{li}$ : 시료에 첨가된 내부표준물질 선택이온의 피이크면적

$C_{li}$ : 시료에 첨가된 내부표준물질의 양(ng)

$RRF_i$ : 상대반응계수

$C_{wi}$ : 각 이성체의 다이옥신 검출량(ng)

$$C_{li} = V_{mp} \times C_{ISi} \quad \text{식 (5)}$$

$V_{mp}$ : 정제용 내부표준물질 주입에 사용된 micro

pipette 용량 ( $\mu\ell$ )

$C_{ISi}$ : 정제용 내부표준물질 주입량(ng/ml)

위의 식(1) ~ (5)을 정리해보면 다음과 같다.

$$C = \frac{d \times V_{mp}}{E \times M \times f} \sum_{i=1}^{17} (x_i \times C_{ISi} \times f_{TEQi}) \quad \text{식 (6)}$$

$$\text{여기서 } x_i = \frac{A_{xi}}{A_{li} RRF_i}$$

다이옥신 분석은 17개의 이성체를 각각 분석하고 최종적으로 독성등가값으로 변환된 각각의 이성체 값들을 합산하는 방법으로 이루어지므로 개별이성체에 대한 식은 다음과 같이 표현된다.

$$C = \frac{d \times V_{mp}}{M \times f} \left( \frac{A_x}{A_{li} RRF} \times C_{IS} \times f_{TEQ} \right) \quad \text{식 (7)}$$

식 (7)에 의하면 다음의 실험값들을 이용하여 농도값을 계산한 예를 표1에 나타내었다.

표 1. 다이옥신 농도 계산의 예

구분	실험값	단위	계산
$d$	100	-	$C = \frac{d \times V_{mp}}{M \times f} \left( \frac{A_x}{A_{li} RRF} \times C_{IS} \times f_{TEQ} \right)$ $= \frac{100 \times 10}{3.1461 \times 0.9981} \left( \frac{6.9 \times 10^5}{1.6 \times 10^7 \times 0.9826} \times 100 \times 0.1 \right)$ $= 139.7674 \text{ pg/g}$ $= 0.140 \text{ ng/g}$
$V_{mp}$	10	$\mu\ell$	
$M$	3.146 1	g	
$f$	0.998 1	-	
$A_x$	$6.9 \times 10^5$	-	
$A_l$	$1.6 \times 10^7$	-	
$RRF$	0.982 6	-	
$C_{IS}$	100	pg/ $\mu\ell$	
$f_{TEQ}$	0.1	-	

### 2.2.2 불확도 인자의 결정

이 분석에 의해 발생하는 불확도 요인을 보면 다음 그림 2와 같다.

본 연구의 불확도 산출시 표에서 보는바와 같은 각종

불확도 요인중 분석 방법의 특성 및 영향이 대단히 적은 인자를 고려하여 다음과 같이 단순화시킬 수가 있다.

실험실의 환경조건은 20°C 상온상태로 가정하여 온도에 의한 부피팽창 등의 요인은 불확도 산정에서 제외한다.

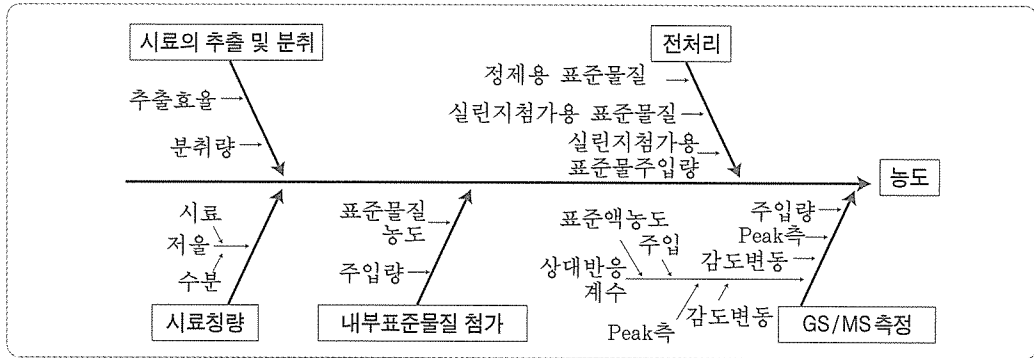


그림 2. 불확도 요인의 fishborn diagram

정제용 표준물질로 첨가한 내부표준물질 외에는 시료의 농도산정에 관련이 없으므로 불확도 요인에서 고려하지 않는다.

정제용 표준물질을 첨가한 이후의 과정에서는 정제용 내부표준물질과 측정대상성분이 동일한 거동을 나타내므로 부피 및 질량에 대한 불확도 요인은 고려하지 않는다.

GC/MS 측정조작에 있어서 주입량의 변동 및 감도변동은 정제용 내부표준물질과 측정대상성분이 동일한 거동을 나타내므로 불확도를 고려하지 않는다.

다이옥신 분석에서는 검량선을 RRF가 대신하므로 불확도는 표준물질 RRF값의 불확도로 한다.

추출효율은 toluene으로 24시간이상 속실험 추출을 하였을 경우 98%이상의 추출효율이 나온다는 경험상의 문헌기록<sup>8)</sup>에 의하여 불확도를 고려하지 않는다.

저울은 측정불확도가 1mg미만인 화학천칭을 사용하는 것으로 하여 무게칭량에 기인한 측정불확도는 무시한다.

즉, 본 연구에서의 비산재 다이옥신 분석시 단순화한 불확도의 주요인자를 다음 3가지로 나누었다.

즉, 시료분취, 내부표준물질주입, 기기분석시 주입되는 정량용표준물질과 RRF 작성시 발생하는 불확도로 나누었으며 각 변수별 불확도 요인을 표2에 정리하였다.

표 2. 다이옥신분석시 각 단계별 불확도 요인

단계	불확도 성분	산출방법	평가방법
시료분취 $u(d)$	용량플라스크 $u(f)$	교정성적서값	B형
	피펫 $u(p)$	교정성적서값	B형
내부표준물질주입 $u(C_1)$	내부표준물질 농도 $u(C_{IS})$	제조사제공값	B형
	마이크로 피펫 $u(V_{mp})$	교정성적서값	B형
	실험자 숙련도 $u(w)$	반복측정불확도	A형
평균 RRF $u(GC)$	정량용표준물 $u(C_{PS})$	제조사제공값	B형
	검량선 불확도 $u(RRF)$	RRF 불확도	A형

### 2.2.3 불확도 성분 정량화

#### 1) 시료 분취에 의한 불확도 $u(d)$

시료를 희석하기 위해 사용된 volumetric flask와 volumetric pipette에 대한 불확도를 시료희석배수  $d$ 를

고려하여 교정성적서에 의한 B Type 합성표준불확도를 산출한다.

예를 들어 사용된 플라스크와 피펫을  $f_1, p_1, f_2, p_2$ 라 하면 시료분취에 의한 상대표준 불확도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{u(d)}{d} = \sqrt{\left[\frac{u(p_1)}{p_1}\right]^2 + \left[\frac{u(f_1)}{f_1}\right]^2 + \left[\frac{u(p_2)}{p_2}\right]^2 + \left[\frac{u(f_2)}{f_2}\right]^2}$$

이과정에서의 유효자유도  $V_{eff}$ 는 Welch-Satterthwaite 식으로 구할 수 있다.(이하의 모든 불확도 계산에서 자유도는 동일한 방법으로 산출한다.)

$$V_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[C_i u(X_i)]^4}{V_i}}$$

2) 내부표준물질주입에 의한 불확도  $u(C_i)$

식(5)에 의해서  $C_i = C_{IS} \times V_{mp}$  이므로 각각의 불확도 요인을 구한 후 합성한다. 내부표준물질의 농도에 의한 불확도  $[u(C_{IS})]$ 는 시판되는 표준물질을 구매하여 농도변화 없이 사용하고, 제품의 순도는 성적서에서 얻을 수 있으므로 B형의 불확도를 산출한다.

마이크로피펫 사용에서의 불확도  $[u(V_{mp})]$ 는 피펫 자체의 불확도와 사용자의 숙련도에 의한 불확도를 고려한다. 마이크로피펫의 부피에 대한 불확도는 교정성적서에 의해 주어진 값을 사용하여 B형의 상대표준불확도를 구한다. 시험자의 숙련도에 의한 불확도 산출은 반복실험을 통한 A형 평가를 수행한다.

위의 3가지요인을 합성하여 합성표준불확도를 산출한다.

$$\frac{u(C_i)}{C_i} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{mp})}{V_{mp}}\right]^2 + \left[\frac{u(W)}{V_W}\right]^2}$$

3) 기기분석 대한 불확도  $[u(GC)]$

기기분석에서 나타나는 불확도는 검량선작성용 표준용액에서 오는 불확도 요인과 평균  $RRF$ 를 구하는데 있어서 오는  $RRF$ 의 불확도 요인으로 나눌 수 있다. 정량용 표준물의 농도에 대한 불확도  $u(C_{IS})$ 는 시판되는 표준물질을 구매하여 농도변화 없이 사용하고 제품의 순도는

성적서에서 얻을 수 있으므로 B형의 불확도를 산출하고,  $RRF$  작성에서 오는 불확도  $u(RRF)$ 는 다이옥신분석에서는 검량선의 작성 대신에 5단계로 이루어진 정량용 표준물을 이용하여 5개의  $RRF$ 를 구한 후 평균  $RRF$ 를 구하여 정량에 이용하므로  $RRF$ 의 표준편차를 이용하여 표준오차를 구한 후 이를 불확도로 한다.

이상의 2가지요인을 합성하여 다음 식에 의해 합성표준불확도를 산출한다.

$$\frac{u(GC)}{GC} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}}\right]^2 + \left[\frac{u(RRF)}{RRF}\right]^2}$$

다이옥신은 17종의 이성체에 대해서는  $RRF$ 값이 다르므로 이 값을 적용하여 기기분석에 대한 불확도를 각각 계산한다.

2.2.4 합성불확도와 확장불확도 계산

항목별로 구하여진 불확도를 합성하여 측정값의 상대 합성표준불확도를 아래 식에 의해 산출한다.

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left[\frac{u(d)}{d}\right]^2 + \left[\frac{u(C_i)}{C_i}\right]^2 + \left[\frac{u(GC)}{GC}\right]^2}$$

각 이성체별로 산출된 상대 합성표준불확도에 각 이성체별 농도를 곱하여 합성표준불확도를 계산하고 여기에 신뢰도계수를 곱하여 이성체별 최종 확장불확도를 산출하고, 아래와 같이 다이옥신류에 대한 농도와 불확도를 표시한다.

$$C_{dioxin} = \left( \sum_{i=1}^{17} C_i \pm k \times \sqrt{\sum_{i=1}^{17} \left[ \frac{u(C_i)}{C_i} \times C_i \right]^2} \right)_{ng-TEQ/g}$$

(신뢰구간 95%, k=2)

3. 결과 및 고찰

### 3.1. 불확도평가 결과

본 연구의 불확도 산출은 각종 불확도 요인중 분석 방법의 특성 및 영향이 대단히 적은 인자를 고려하여 단순화시켜 시료분취, 내부표준물질주입, 기기분석시 주입되는 정량용표준물질과 RRF 작성시 발생하는 불확도로 나누었으며 각 변수별 불확도를 정량화하면 다음과 같다.

#### 3.1.1 불확도성분 정량화

1) 시료 분취에 의한 불확도  $[u(d)]$

시료를 100배 희석하기 위해 초기 추출 농축액을 10 ml volumetric flask를 2번 이용하고 1ml pipette을 2번 이용하여 분취 하였다 사용된 첫 번째 플라스크 및 두 번째 플라스크를 각각  $f_1, f_2$ 라고 하고 사용된 첫 번째 및 두 번째 피펫을 각각  $p_1, p_2$  라고 하면 분취에 의한 시료희석배수  $d$ 는 다음과 같다.

$$d = \frac{f_1}{p_1} \times \frac{f_2}{p_2}$$

즉 시료분취의 불확도는 100배 희석할 때 1/10으로 두 번 반복하여 분취한다. 첫 번째 및 두 번째 사용되는 플라스크, 첫 번째 및 두 번째 사용되는 피펫의 불확도는 교정

성적서에 의한 B Type 합성표준불확도를 산출하면 된다.

- 첫 번째 1ml volumetric pipette의 불확도  $u(P_1)$   
교정성적서에 의해 주어진 피펫의 규격이  $1 \pm 0.005$  ml 이다. 이 값은 신뢰도가  $k=2$  인 경우이므로 이에 대한 상대표준불확도를 산출한다.

$$\frac{u(p_1)}{p_1} = \frac{0.005}{2} = 0.0025$$

- 최초 10ml volumetric flask의 불확도  $u(f_1)$   
10 ml volumetric flask의 교정성적서에 의한 규격은  $10 \pm 0.02$  ml이고  $k=2$  이므로, 상대표준불확도는,

$$\frac{u(f_2)}{f_2} = \frac{0.02}{10} = 0.002$$

- 두 번째 피펫의 1/10 분배 불확도  $u(P_2)$   
동일 제조사, 동일규격의 피펫을 사용하므로 같은 방법으로,

$$\frac{u(p_2)}{p_2} = \frac{0.005}{2} = 0.0025$$

〈다음호에 계속〉

## 「2005년환경관계법규 최신판」 판매안내

법규 I(대기편), 법규 II(수질편), 법규 III(폐기물편)

• 정가 | 23,000원      • 구입문의 | 02) 852-2291(연합회 사무국)