Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 23, No. 3, 247-254, 2010

폐절연유를 이용한 숙련도 평가용 PCBs 표준물질의 적용성 평가

김우일★ · 권명희 · 전태완 · 김동훈 · 전진원 · 심기태 · 연진모
국립환경과학원 화학물질거동연구과
(2010. 2. 10. 접수, 2010. 5. 7. 승인)

Estimation on the application of Reference Materials for PCBs Proficiency Testing from the transformer oil

Woo-Il Kim★, Myung-Hee Kwon, Tae-Wan Jeon, Dong-Hoon Kim, Jin-Won Chun, Ki-Tae Sim and Jin-Mo Yeon
National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-170, Korea
(Received February 10, 2010; Accepted May 7, 2010)

요 약: 본 연구는 폐기물분석전문기관이 신뢰성 있는 분석결과를 얻을 수 있도록 하기위한 폴리염화바이페닐(PCBs) 정도관리 숙련도 평가용 표준물질을 개발할 목적으로 수행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다. PCBs함유 절연유와 PCBs가 함유되지 않은 절연유(PCB free oil)에 PCBs 표준액을 첨가하여 조제한 표준물질로 PCBs에 대한 숙련도평가용 표준물질을 제조하였다. PCBs 표준액 첨가에 의한 균질화도를 검토한 결과, Arochlor 1254 (6 ppm)과 Arochlor 1254:1260(1:1) (5 ppm)을 첨가한 경우 최대 60일, Arochlor 1260 (3.5 ppm)을 첨가한 경우 최대 90일이 지나야 균질화되는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 표준물질을 10회 이상 반복 측정한 결과, PCBs 제조 표준물질은 상대표준편차 3.51~5.01%로 균질성이 있다고 판단되었으며, 일원분산분석법(one way ANOVA)에 따라 균질도를 평가한 결과 모든 시료가 균질하다고 판단되었다. 제조된 표준물질을 무작위로 10개의 선정하여 분석한 결과를 기준값으로 선택하였으며, 측정과정과 균질도에 의한 확장불확도값은 0.26~0.49로 조사되었다.

Abstract: This study was carried out to produce Reference Materials (RMs) for Proficiency Testing (PT) of PCBs in waste analytical laboratories. Two RMs were prepared from used transformer oil samples and PCB free transformer oil by spiking PCBs standard solutions. The spiked PCB RMs were homogenized by mixing and settling up to 90 days. Homogenized concentration of PCBs with Arochlor 1254 (6 ppm), 1254:1260 (1:1) (5 ppm) were observed in 60 days stationary phase but Arochlor 1260 (3.5 mg/L) were observed in 90 days stationary phase. One-way ANOVA test were carried out and showed that the RMs were suitably homogenized, which can be used for proficiency testing. The Relative Standard Deviations (RSDs) of analytical results were 3.51~5.01% for the PCBs RMs in 10 replicates. The expanded uncertainty of PCBs analytical procedure were 0.26~0.49.

Key words: PCBs, uncertainty, RMs, PT

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)32-560-7194 Fax : +82-(0)32-562-7330
E-mail : woo1r@korea.kr

1. 서 론

환경오염물질의 종류는 점차 다양화되는 추세이며, 국경을 넘어 장거리 이동하는 황사, 잔류성 유기오염물질(POPs, Persistent Organic Pollutants) 등의 환경문제는 국가 간 분쟁의 원인이 되고 있다. 또한, 세계무역기구(WTO, World Trade Organization)의 출범과 더불어 세계 각국에서는 자국에서 측정한 결과의 동등성과 소급성을 객관적으로 입증할 필요가 있으며, 특히 규제가 점차 강화되고 있는 전자제품, 식품, 의약품, 환경분야에서 신뢰할 수 없는 분석결과는 분쟁의 소지를 일으키거나 무역상 기술장벽으로 작용할 수 있기 때문에 분석결과의 신뢰성을 높일 수 있는 표준물질의 중요성은 점점 증가하고 있다.[1]

국제적으로도 표준물질에 대한 중요성이 인식되어 국제표준화기구(ISO, International Organization for Standardization)에서 표준물질위원회(REMCO, Comittee of Reference Materials)를 구성하여 세계적으로 통용될 수 있는 인증표준물질 개발에 대한 규격들을 확립하고 있다. 국제표준물질등록센터(COMAR, COde d'indexation des MAteriaux de Reference)를 통하여 각국 기관에서 생산 · 보급하고 있는 인증표준물질(CRM, Certified Reference Material)에 대한 서비스를 제공하고 있다. 2009년 10월 기준 11,484개의 인증표준물질이 등록되어 있으나 우리나라의 등록 인증표준물질은 360개로 대부분 화학적 조성, 물리적 특성, 공학적 특성에 대한 물질로 환경분야에 사용하는 인증표준물질은 전적으로 부족한 실정이다.[2,3]

세계 환경분야 시장이 개방되면서 분석결과에 대한 국가경쟁력 확보가 요구되고 있으며, 측정분석기관의 인정제도 확대와 함께 이들 기관의 효율적인 관리와 분석능력의 지속성 · 신뢰성 있는 측정분석결과의 확보를 위하여 숙련도평가가 더욱 중요하다.

현재, 국립환경과학원에서는 「환경기술 개발 및 지원에 관한 법률」 및 「측정분석기관 정도관리의 방법 등에 관한 규정에 따라 환경오염물질 측정분석기관의 정도관리 숙련도평가를 매년 실시하고 있다. 이때 사용하고 있는 평가용 시료는 대부분 외부기관에서 시료를 조제하여 공급받아 사용하고 있으며, 평가항목도 중금속 등 무기물질과 휘발성 유기물질, 유기인계농약류로 대부분 환경매질 특성을 충분히 반영하지 못하고 있다. 또한, 폐기물시료 중 다이옥신 및 폴리염화바이페닐(PCBs, Polychlorinated Biphenyls) 항목은 2008년도에 정도관리 숙련도평가 예비항목이었으나 2009년부터 정식항목으로 지정이 되어 숙련도 평가용 시료를 제조하여야 하나 분석이 까다롭고 제조할 수 있는 기관 중 다이옥신 및 PCBs를 분석할 수 있는 기관이 많지 않아 기준값을 확보하는데 어려움이 있다.[4]

또한, 상용표준물질의 경우 내부정도관리용, 시험방법 검증용으로 사용되므로 알려져 있는 기준값을 활용할 수 있으나 외국의 상용화된 PCBs 표준물질을 사용할 경우 우리나라와 분석방법이 달라서 분석결과의 검증이 어려운 실정이다. 숙련도 평가용 시료는 국제적으로 통용되는 제조 및 평가방법이 정립되어 있지 않아서 ISO Guide 35[5], 43-1[6] 및 43-2[7]를 참고하여 각 제조기관별로 상용표준물질을제조하고 있는 실정이다.[8]

따라서 본 연구에서도 ISO Guide를 참고하여 절연유 중 PCBs 표준물질을 국내 환경분석에 적합한 정도관리 숙련도평가용 표준물질로 사용이 가능한지를 평가하였다.

2. 연구방법 및 실험방법

2.1. 표준물질 제조 방법

표준물질 생산기관에 대한 인정 및 표준물질의 인증에 대한 국제적인 규격은 ISO Guide 30~35와 43-1, 43-2에 수록되어 있고,[5-7,9-13] 숙련도시험 프로그램에서 얻은 자료를 분석하는 통계적 방법은 ISO 13528에 언급되어 있다.[14] 이 규격들은 국가적 또는 국제적인 범주에서 측정결과의 정확성 및 소급성을 보장하는 참고자료로서 인증표준물질의 가능성을 확인하는데 유용하다. PCBs 표준물질의 제조 및 평가방법은 일본 국가표준측정기관(NMIJ, National Metrology Institute of Japan)의 CRM 7902-A의 인증서를 참고하였다.

2.2. 표준물질 제조용 시료채취

PCBs를 함유한 폐변압기에서 채취한 폐절연유를 이용하고, 또 다른 한 방법은 PCBs가 없는 절연유에 PCBs 표준용액 Arochlor 1254 및 1260을 첨가하여 숙련도평가용 표준물질을 제조하였다. PCBs를 함유한 절연유 표준물질은 폐변압기에서 채취한 폐절연유 중 기준값 근처의 것을 사용하였으며, 표준용액첨가 표준물질은 새절연유를 구입하여 기준값 농도로 제조하였다.

2.3. 전처리 방법

폐기물공정시험기준[15] 제 14항 'B. 액상폐기물 중의 PCB'에 따라 *Fig.* 1과 같이 전처리하였다. 절연유시료

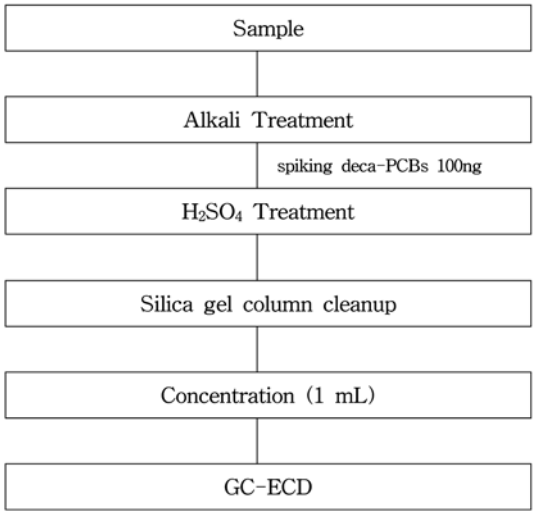

Fig. 1. Flow chart for PCBs analysis.

의 경우 유분함량이 많으므로 시료를 0.1 mL 취하여 0.1 M KOH로 1시간 알칼리 분해하여 유분을 제거한 후, 노말헥산으로 추출하였다. 시료의 회수율을 확인하기 위하여 deca-PCB 100 ng을 주입하였다. 정제 전 유기물질과 유분이 효과적으로 제거되지 않아 착색물질이 남아 있을 경우, 황산처리와 플로리실컬럼을 선택적으로 이용한 다음 실리카겔컬럼으로 정제하고 용출액을 농축하여 최종농축액을 질소를 이용하여 1 mL로 농축하고 GC/ECD를 사용하여 PCBs를 분리한 후 피크패턴법으로 정량하였다.

2.4. 평가 방법

2.4.1. 균질도 평가

표준물질은 최종분석자가 분석할 수 있도록 병입하여 단위 포장단계를 거치게 된다. 병입 과정 중 병내 특성값과 병간 특성값이 주어진 특성값과 차이가 없다면 그 시료는 균질하다고 볼 수 있다. 따라서 제조된 숙련도평가용 표준물질을 시료군 별로 10개씩 무작위로 선정하여 병간 균질도(between-bottle)를 분석하였고, 2개 시료군을 선정하여 각 시료 당 2개씩 취하여 병내 균질도(within-bottle)를 분석하였다. 분석결과값과 일원분산분석(one way ANOVA)을 이용하여 균질도를 평가하였다.

2.4.2. 안정화도 평가

제조된 표준물질의 장기간 보관에 따른 시료의 장기안정성 및 상온에서의 안정도 평가를 위하여 4 °C에서 3개월까지 각각 3개의 시료를 보관한 후 분석하였다. 안정도 결과는 측정과정에서의 불확도 값에 포함되므로 불확도를 산정하는데는 포함시키지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 제조

3.1.1. PCBs함유 절연유

숙련도평가용 표준물질의 제조는 PCBs가 함유되어 있는 것으로 알려진 10년 이상된 폐변압기에서 폐절연유를 채취한 절연유 200 mL을 분액여두에 취하여 수직왕복진탕기로 충분히 혼합한 후 정치시켰다. 안정화한 후, 4 mL 바이알에 3 mL씩 분취하여 병입, 밀봉하여 4 °C에서 보관하였다.

3.1.2. 표준용액 첨가 표준물질

절연유의 원료로 사용되는 새 절연유(PCBs free oil) 200 mL를 분액여두에 취한 후 PCBs 표준용액 Arochlor 1254, 1260을 1:1로 혼합하여 5 mg/L농도로 첨가한 시료와 Arochlor 1260을 3.5 mg/L 농도로 첨가한 두 종류의 표준물질을 제조하였다. 수직왕복진탕기로 충분히 혼합하고 3개월 간 정치하여 안정화한 후, 4 mL 바이알에 3 mL씩 분취하여 병입, 밀봉하여 4 °C에서 보관하였다.

3.2. 표준물질 적용성 평가

3.2.1. 균질도 평가

제조 표준물질 4개 시료군에 대하여 각각 10개를 무작위로 선정하여 병간 균질도를 분석하고 그 중 2개 시료군 PCBs함유 절연유(A-1, A-2)와 PCBs가 함유되

Table 1. Homogeneity between-bottle and within-bottle (mg/L)

	A-1			A-2	B-1			B-2
	Test 1	Test 2	Average	Test 1	Test 1	Test 2	Average	Test 1
Average	1.25	1.22	1.24	2.71	3.53	3.49	3.51	5.21
SD	0.08	0.05	0.06	0.12	0.11	0.16	0.13	0.18
RSD(%)	6.14	3.89	5.01	4.54	2.98	4.50	3.51	3.54

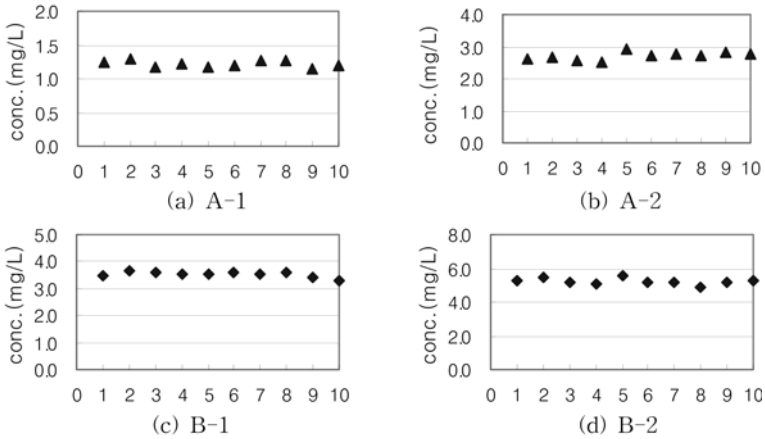

Fig. 2. Concentration of between-bottle for PCBs RMs.

지 않은 절연유(PCB free oil)에 PCBs 표준액을 첨가하여 조제한 표준물질(B-1, B-2)로 선정하여 병내 균질도를 분석한 결과는 *Table* 1, *Fig.* 2와 같이 나타났다.

A-1 표준물질의 경우 평균값은 1.24 mg/L (1.16~1.45 mg/L)은 상대표준편차값이 5.01%이고, A-2 표준물질의 경우 평균값은 2.71 mg/L (2.53~2.95 mg/L), 상대표준편차값 4.54%로 나타났다.

B-1 표준물질의 경우 평균값 3.51 mg/L (3.31~3.76 mg/L), 상대표준편차값이 3.51%이고, B-2의 평균값은 5.21 mg/L (4.87~5.52 mg/L), 상대표준편차값은 3.54%로 나타났다.[16]

이렇게 분석한 결과와 ISO Guide 35를 참조하여 일원분산분석(one way ANOVA)에 따라 균질도를 평가하였다. 일원분산분석 결과 *Table* 2과 같이 A-1 제조 표준물질의 경우 95% 신뢰도 구간에서 F비(집단간 분산과 집단 내 분산의 비율 또는 집단간 변량 대 집단 내 변량의 비율을 의미)가 0.738로 F기각치(임계치 F-값)보다 작고, B-1시료의 경우 95% 신뢰도 구간에서 F비가 0.539로 F기각치보다 작아 제조된 표준물질이 균질하다고 판단되었다.

Table 2. Analysis of variance for PCBs

	Factor level	Observation		Sum	Average		Variance
A-1	Column 1	10		12.46	1.246		0.005649
	Column 2	10		12.22	1.222		0.002151
	Analysis of variance						
	Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F-value	P-value	Critical F values
	Treatment	0.00288	1	0.00288	0.738462	0.401454	4.413873
	Residual	0.0702	18	0.0039			
	Total	0.07308	19				
B-1	Factor level	Observation		Sum	Average		Variance
	Column 1	10		35.32	3.532		0.010996
	Column 2	10		34.88	3.488		0.024907
	Analysis of variance						
	Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F-value	P-value	Critical F values
	Treatment	0.00968	1	0.00968	0.539242	0.472205	4.413873
	Residual	0.32312	18	0.017951			
	Total	0.3328	19				

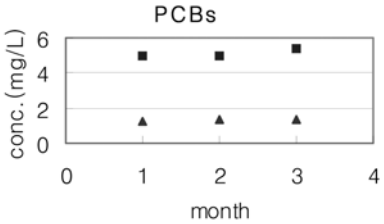

Fig. 3. Comparisons with short-term stability (3 months).

3.2.2. 안정도 평가

장기간 보관에 따른 시료의 안정화도 평가를 위하여 4 °C에서 1~3개월간 각각 3개씩의 시료를 보관 하였다. 본 연구에서는 초기부터 3개월까지 분석한 결과의 안정도를 평가하였다. *Fig.* 3와 같이 단기안정도를 확인한 결과 시간에 따라 농도 변화가 크게 변하지 않아 보관에 따른 안정도 문제는 없는 것으로 판단되었다.

3.2.3. 불확도값 산정

PCBs에 대한 측정과정에서 발생하는 불확도 요인으로는 시료분취, 시료전처리, 검정곡선 및 기기분석 등으로 나눌 수 있다.

수학적 모델링 설정은 다음과 같다.

$$C = \frac{AsD}{CFViWs}$$

여기서,

C : 농도 (mg/L)
As : 시료 중 PCBs의 면적 (또는 높이)
D : 시료 최종 농축량 (μL)
CF : 표준물질 검정곡선에서 계산된 평균 보정계수 (As/μg)=시료중 PCBs의 면적 (As)/주입된 표준물질의 양 (μg)
Vi : 주입시료량 (μL)
Ws : 사용된 시료량 (mL)

분석방법의 특성 및 영향이 적은 인자인 실험실 환경조건, 부피변화, 정제용 대체표준물질의 주입에 의한 주입량 변동 및 감도변동에 대한 불확도를 제거한 다음 단순화 하여 가능한 불확도 인자를 크게 3가지로 나누어 *Table* 3에 제시하였다.

각 요인별 불확도로는 절연유 시료 0.1 mL를 저울로 무게를 10회 측정한 결과 평균 0.0886, 표준편차 0.002로 자유도 9일때 시료 분취에 의한 불확도를 산출하였다.

$$\text{불확도}[u(\mathrm{P})] = \frac{0.002}{\sqrt{10}} = 0.001$$

저울의 분해능이 0.001 g이었으며 교정 성적서에 따라 신뢰구간 95%, k=2에서 불확도는 0.0015로 표준불확도를 산출하였다.

$$\text{표준 불확도}[u(\mathrm{m})] = \frac{0.0015}{2} = 0.001$$

여기서, 2가지 인자를 합성하면

$$\text{합성 불확도}[u(\mathrm{d})] = \sqrt{[u(\mathrm{P})]^2 + [u(\mathrm{m})]^2} = \sqrt{0.001^2 + 0.001^2} = 0.001$$

전처리 과정에서 deca-PCB는 농도계산의 인자로 들어가지 않지만 전처리가 잘되었는지 여부를 판단하는 인자로 10회 측정한 결과 평균 0.884, 표준편차 0.031로 자유도 9일때 회수율 불확도를 산출하였다.

$$\text{표준 불확도}[u(\mathrm{V})] = \frac{0.031}{\sqrt{10}} = 0.010$$

Deca-PCBs 표준물질을 시판되는 표준물질을 사용하였을 때 정량용 표준 불확도는 인증서에서 얻을 수 있고 B형 불확도를 산출할 수 있다. 제조사의 표준물질의 농도는 최대 불확도를 0.5%를 표시하고 있으므로 직사각형분포를 가정하여 다음과 같이 산출하였으며, 자유도는 무한대이다.

$$\text{표준 불확도}[u(\mathrm{Cis})] = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.003$$

여기서, 2가지 인자를 합성하면

Table 3. Uncertainty factors in analysis

Step	Factor	Evaluation method	Type
Sampling	Pipet	Repetition	A
Sample pre-treatment	Deca PCBs Standard	Certification	B
	Deca PCBs Recovery	Repetition	A
Instrumental Anaysis	Standard	Certification	B
	Calibration curve	Linearity	A

Table 4. Measurement of calibration curve

Standard solution concentration (mg/L, Mj)	Measurement result	
	Peak area	Concentration (mg/L, Cj)
0.1	2,864.2	0.0945
0.5	14,349.9	0.5098
1.0	27,783.8	0.9956

Table 5. Measured sample value and final concentration of PCBs calibration curve

step	Measurement No.			
	p=1	p=2	p=3	Average
Measured sample value	0.3574	0.3660	0.3517	0.3584
Final concentration	3.574	3.660	3.517	3.584

Table 6. Factor level value of uncertainty using the least square method

Factor level	Value	Factor level	Value
B_1	27,655	$C_{average}$	0.533
B_0	250.07	Co	0.3584
r	0.9996	S_{xx}	0.6147
n	3	s^2	114,402.15
p	3	s	338.23

B_1 : slope, B_0 : intercept, r : regression coefficient, n: number of measurements for the calibration, p: number of measurements to determine conc, Co : determined concentration

$$\text{합성 불확도}[u(Cl)] = \sqrt{[u(V)]^2 + [u(Cis)]^2} = \sqrt{0.010^2 + 0.003^2} = 0.010$$

시료의 농도 계산은 작성된 검정곡선을 이용하여 평균 보정계수(CF)로 환산하여 계산된 검정곡선(최소자승법)에 의한 불확도를 산출하였다. 불확도 산정과정은 *Table* 4~*Table* 6과 같다.

검정곡선으로 식을 구함

$Aj = Cj \times B_1 + Bo$

Aj : 표준용액의 면적
Cj : 표준용액의 농도
B_1 : 검정곡선 기울기
B_0 : 검정곡선 Y 절편

이때, 최소자승법에 의한 불확도 u(Cal)의 계산식은 다음과 같다.

$$u(Cal) = \frac{s}{B_1}\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{평균})^2}{S_{xx}}}$$

여기서,

$$s \quad : s^2 = \sum_{j=1}^{s} \frac{[Aj - (B_0 + B_1 M_j)]^2}{n-2}$$

$$S_{xx} \quad : \sum_{j=1}^{n} (C_j - C_{평균})^2$$

p : 시험용액의 반복 측정횟수
Co : 시험용액의 측정농도
n : 검정곡선을 구하기 위해 실시한 전체 표준용액의 측정횟수
$C_{평균}$: 검정곡선을 구하기 위해 n번 측정한 평균 측정농도
C_j : 검정곡선을 구하기 위해 n번 측정해서 얻은 표준용액의 개별 측정농도
M_j : 검정곡선을 구하기 위해 조제한 표준용액의 개별농도

$$u(Cal) = \frac{338.23}{27655}\sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{(0.3584 - 0.533)^2}{0.6147}} = 0.0103$$

여기서, 2가지 인자를 합성하면

$$\text{합성 불확도}[u(GC)] = \sqrt{[u(Cvs)]^2 + [u(Cal)]^2} = \sqrt{0.003^3 + 0.0103^2} = 0.0107$$

항목별로 구해진 불확도를 합성하여 측정값의 합성 불확도를 산출한다.

$$\text{합성 불확도}\left[\frac{u(Cs)}{Cs}\right] = \sqrt{\left[\frac{u(d)}{d}\right]^2 + \left[\frac{u(Cl)}{Cl}\right]^2 + \left[\frac{u(GC)}{GC}\right]^2} = \sqrt{\left(\frac{0.001}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.010}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.0107}{0.3584}\right)^2} = 0.0299$$

제조된 시료 중 2개 표준물질을 대상으로 각 시료당 10개를 선정하여 2회씩 분석한 측정값을 반복성 없는 이원배치법에 의한 통계기법을 이용하여 병내(with-in bottle, Swb) 및 병간 균질도(between-bottle, Sbb)에 의한 표준 불확도를 산정하여 *Table* 7에 제시하였다.

PCBs 제조시료의 확장불확도는 측정과정 및 병간 균질도에서의 합성표준불확도를 산정하여 95% 신뢰수준

Table 7. Standard uncertainty of homogeneity with-in and between bottle

Sample	Average concentration (mg/L)	Source of variation (sum of squares)			Between bottle analysis of variance (S_A^2)	Standard uncertainty		
		Type A (row)	Type B (column)	Residual		With-in (Sr)	Between	
							Sbb	*U**bb
A-1	1.23	0.0511	0.0029	0.0191	0.0145	0.0469	0.1206	-
B-1	3.51	0.1086	0.0093	0.2169	-0.0588	0.1504	-	0.0711

Table 8. Expanded uncertainty of PCBs sample

Sample	Concentration (mg/L)	Expanded uncertainty		*u*(Cs)	Expanded uncertainty (k=2.31)
		Measurement	Between		
A-1	1.24	0.0508	0.1206	0.1309	0.3024
A-2	2.71	0.1111	-	0.1111	0.2566
B-1	3.50	0.1435	0.0711	0.1601	0.3698
B-2	5.21	0.2136	-	0.2136	0.4934

u(Cs) : combined standard uncertainty

에서의 포함인자(k)을 곱하여 *Table* 8에 제시하였다.

확장 불확도(U) = $k \times u(C_S)$

여기서, k : 포함인자

$u(C_S)$: 합성 표준 불확도

포함인자(k)는 유효자유도 v_{eff}를 이용하여 구한다.

$$V_{eff} = \frac{\left(\frac{u(Cs)}{Cs}\right)}{\sum_{j=1}^{n} \frac{u^4}{v_j}}$$

여기서, $u(C_S)$: 합성 표준 불확도

Cs : 측정농도

u_j : 각 인자의 표준 불확도

v_j : 각 인자의 자유도

$$= \frac{\left(\frac{0.147}{3.584}\right)^4}{\frac{\left(\frac{0.001}{1}\right)^4}{9} + \frac{\left(\frac{0.010}{100}\right)^4}{9} + \frac{\left(\frac{0.0103}{0.3584}\right)^4}{2}} = 8.3$$

유효자유도 V_{eff}가 8으로 k 값은 t 분포 표에서 2.31이다.

4. 결 론

본 연구는 폐기물분석전문기관의 신뢰성 있는 분석 결과의 확보를 위하여 수행하고 있는 정도관리 숙련도 평가를 위한 표준물질을 개발할 목적으로 균질성, 안정성 등이 확보된 숙련도평가용 시료로서의 활용성을 평가하기 위한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 국내 · 외 환경분석용 표준물질 개발 및 상용화현황을 조사하고, 숙련도평가용 시료조제를 위하여 ISO Guide 35, 43, 13528 등 국내 · 외 표준물질 제조 및 평가방법을 토대로 PCBs 숙련도평가용 표준물질을 분석 결과, PCBs 함유 절연유를 사용한 경우에 표준물질(A-1)은 평균값이 1.24 (1.16~1.45 mg/L), 상대표준편차값이 5.01%, 표준물질(B-2)의 평균값은 2.71 (2.53~2.95 mg/L), 상대표준편차값 4.54%로 나타났으며, PCBs가 함유되지 않은 절연유(PCB free oil)에 PCBs 표준액을 첨가하여 조제한 표준물질인 표준물질(B-1)의 평균값 3.51 (3.31~3.76 mg/L), 상대표준편차 값이 3.51%, 표준물질 (B-2)의 평균값은 5.21 (4.87~5.52 mg/L), 상대표준편차 값이 3.54%로 나타났다.

2. 표준물질 제조과정 중 표준용액 첨가에 의한 균질화도를 검토한 결과 PCBs가 함유되지 않은 절연유(PCB free oil)에 Arochlor 1254 (6 ppm)과 Arochlor 1254:1260(1:1) (5 ppm)을 첨가한 경우 최대 60일, Arochlor 1260 (3.5 ppm)을 첨가한 경우 최대 90일이 지나야 균질화되는 것을 확인할 수 있었다.

3. 제조된 표준물질에 대하여 10회이상 반복 측정한 결과 PCBs 제조 표준물질의 경우 3.51~5.01%로 균질성이 있다고 판단되었으며, 일원분산분석법(one way

ANOVA)에 따라 균질도 평가를 실시한 결과 모든 시료가 균질하다고 판단되었다.

참고문헌

1. World Trade Organization (http://www.wto.org).
2. Korea Research Institute of Standards and Science (http://www.kriss.re.kr).
3. The international database for certified reference materials (http://www.comar.bam.de).
4. National Institute of Environmental Research (http://qaqc.nier.go.kr).
5. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 35: 표준물질의 인증-일반적 및 통계적 원칙', 2005.
6. 기술표준원, 'KS A ISO/IEC Guide 43-1: 시험소 간 비교에 의한 숙련도 시험-제 1부 숙련도 시험프로그램 개발 및 운영', 2002.
7. 기술표준원, 'KS A ISO/IEC Guide 43-2: 시험소 간 비교에 의한 숙련도 시험-제 2부 시험소 인정기관에 의한 숙련도 시험 프로그램의 선정 및 활용', 2002.
8. Tony Venelinov, Angels Sahuquillo, *Trends in Analytical Chemistry,* **25**(5), 528-533(2006).
9. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 30 : 표준물질관련 용어 및 정의', 2005.
10. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 31 : 표준물질-인증서 및 라벨의 내용', 2005.
11. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 32 : 분석화학에서의 교정 및 인증표준물질의 사용', 2005.
12. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 33 : 인증표준물질의 사용', 2005.
13. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 34 : 표준물질의 생산 기관의 자격에 대한 일반요건', 2005.
14. 기술표준원, 'KS Q ISO 13528 : 시험소 간 비교숙련도 시험에 사용되는 통계적 방법', 2007.
15. 환경부, '폐기물공정시험기준', 2007.
16. 국립환경과학원, '환경 중 유기오염물질 측정분석 정도관리를 위한 표준물질 적용성 평가', 2008.