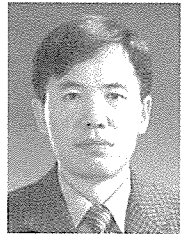


다이옥신 분석과정 중 불확도 요인 고찰<끝>



문동호 | 환경관리공단 중앙검사소 팀장

<지난호에 이어>

- 두 번째 플라스크의 불확도 $u(f_2)$

동일 제조사, 동일규격의 플라스크를 사용하므로 같은 방법으로,

$$\frac{u(f_3)}{f_3} = \frac{0.02}{10} = 0.001$$

불확도 전파에 의하여 시료분취에 의한 상대표준 불확도는

$$\begin{aligned} \frac{u(d)}{d} &= \sqrt{\left[\frac{u(p_1)}{p_1}\right]^2 + \left[\frac{u(f_1)}{f_1}\right]^2 + \left[\frac{u(p_2)}{p_2}\right]^2 + \left[\frac{u(f_2)}{f_2}\right]^2} \\ &= \sqrt{[0.0025]^2 + [0.001]^2 + [0.0025]^2 + [0.001]^2} \\ &= 0.003808 \end{aligned}$$

이 과정에서의 유효자유도 ν_{eff} 는 Welch-Satterthwaite 식으로 구할 수 있다.

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

여기서 B형 평가이므로 각각의 불확도요인 i 에 대해 통상적으로 그때의 자유도 ν_i 는 무한대이고 유효 자유도 값은 항상 충분히 큰 값을 가지게 되므로 유효자유도는 무한대로 놓을 수 있다

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 $[u(C_{is})]$

내부표준물질은 시판되는 표준물질을 구매하여 농도변화 없이 사용한다. 이 표준제품의 순도는 성적서에서 얻을 수 있고 B형의 불확도를 산출한다. 제조사의 표준물질의 규격은 $100\text{ng/ml} \pm 5\%$ 이므로 직사각형분포를 가정하여

$$\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.028868$$

이 되고 이때 자유도는 무한대이다.

- 마이크로피펫 사용에서의 불확도 $[u(V_{mp})]$

피펫사용에 대한 불확도는 피펫자체의 불확도와 사용자의 숙련도에 의한 불확도를 고려한다. 마이크로피펫의 부피에 대한 불확도는 교정성적서에 의해 주어진 값을 사용하면 $10 \pm 0.3 \mu l$ 이며 $k=2$ 이므로 B형의 상대표준불확도를 구할 수 있다.

$$\frac{u(V_{mp})}{V_{mp}} = \frac{0.3}{\frac{2}{10}} = 0.015$$

이때 자유도는 무한대이다.

시험자의 숙련도에 의한 불확도 산출을 위하여 동일 용량($10 \mu l$)을 10회 반복하여 취한 후 A형 평가를 하였다. 마이크로피펫 반복측정에 대한 값을 표 3에 나타내었다.

표 3. 마이크로피펫 첨가량 시험결과

| | |
|------|----------|
| 1차 | 9.9 |
| 2차 | 10.1 |
| 3차 | 10.2 |
| 4차 | 10.1 |
| 5차 | 10.0 |
| 6차 | 9.7 |
| 7차 | 9.7 |
| 8차 | 10.0 |
| 9차 | 9.9 |
| 10차 | 9.9 |
| 평균 | 9.95 |
| 표준편차 | 0.164991 |
| 표준오차 | 0.052175 |
| 자유도 | 9 |

그러므로 $u(w) = 0.164991$ 이고, 상대표준불확도는

$u(W)/V_W$ 이므로 0.016499이다.

이상의 3가지요인을 합성하면

$$\begin{aligned} \frac{u(C_I)}{C_I} &= \sqrt{\left[\frac{u(C_{IS})}{C_{IS}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{mp})}{V_{mp}}\right]^2 + \left[\frac{u(W)}{V_W}\right]^2} \\ &= \sqrt{[0.028868]^2 + [0.015]^2 + [0.016499]^2} \\ &= 0.036477 \end{aligned}$$

이과정에서의 유효자유도 ν_{eff} 는 Welch-Satterthwaite 식으로부터 계산하면 215이다

3) 기기분석 대한 불확도 $[u(GC)]$

기기분석에서 나타나는 불확도는 검량선작성용 표준용액에서 오는 불확도 요인과 평균 RRF를 구하는데 있어서 오는 RRF의 불확도 요인으로 나눌 수 있다.

- 정량용표준물의 농도에 대한 불확도 $u(C_{vs})$

정량용 표준물질은 시판되는 표준물질을 구매하여 농도변화 없이 사용한다. 이 표준제품의 순도는 성적서에서 얻을 수 있고 B형의 불확도를 산출한다. 제조사의 표준물질의 규격은 최대 불확도를 5%로 표시하고 있으므로 직사각형분포를 가정하여

$$\frac{u(C_{vs})}{C_{vs}} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.028868$$

이 되고 이때 자유도는 무한대이다.

- RRF작성에서 오는 불확도 $u(RRF)$

다이옥신분석에서는 검량선의 작성 대신에 5단계로 이루어진 정량용 표준물을 이용하여 5개의 RRF를 구한 후 평균 RRF를 구하여 정량에 이용하므로 RRF의 표준편차를 이용하여 표준오차를 구한 후 이를 불확도로 한다.

| | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| RRF ₁ | RRF ₂ | RRF ₃ | RRF ₄ | RRF ₅ |
| 0.95 | 0.97 | 0.98 | 1.00 | 1.02 |

평균 RRF : 0.982 6(기기에서 계산)
 표준편차 : 0.024(기기에서 계산)
 표준오차 : 0.010 7 = u(RRF) = 표준편차/√5
 자유도 : 4가 되므로 평균 상대불확도 u(RRF)/RRF = 0.010 923이다.

여기서 RRF는 이성체별로 다르므로 각 이성체별로 각각 계산해주어야 한다.

이상의 2가지요인을 합성하면

$$\begin{aligned} \frac{u(GC)}{GC} &= \sqrt{\left[\frac{u(C_{VS})}{C_{VS}}\right]^2 + \left[\frac{u(RRF)}{RRF}\right]^2} \\ &= \sqrt{[0.028\ 868]^2 + [0.010\ 923]^2} \\ &= 0.030\ 865 \end{aligned}$$

이때 유효자유도는 Welch - Satterthwaite 식에 의하여 255가 된다.

항목별로 구하여진 불확도를 다음 표 4에 정리하였다.

표 4. 항목별로 구한 불확도 결과

| 단계 | 불확도 성분 | 산출방법 | 평가방법 | 상대표준 불확도 | 합성상대표준불확도 | 자유도 |
|------------------------------|-------------------------------|---------|------|-----------|-----------|-----|
| 시료분취 u(d) | 용량플라스크 u(f) | 교정성적서값 | B형 | 0.001 | 0.003 808 | 무한대 |
| | 피펫 u(p) | 교정성적서값 | B형 | 0.002 5 | | |
| 내부표준물질 주입 u(C _i) | 내부표준물질 농도 u(C _{IS}) | 제조사제공값 | B형 | 0.028 868 | 0.036 477 | 215 |
| | 마이크로 피펫 u(Vmp) | 교정성적서값 | B형 | 0.015 | | |
| | 실험자 숙련도 u(w) | 반복측정불확도 | A형 | 0.016 499 | | |
| 평균 RRF u(GC) | 정량용표준물 u(C _{VS}) | 제조사제공값 | B형 | 0.028 868 | 0.030 865 | 255 |
| | 검량선 불확도 u(RRF) | RRF 불확도 | A형 | 0.010 923 | | |

기기분석에 의한 불확도는 다이옥신 17종 이성체 각각에 대하여 RRF값이 다르므로 이 값을 적용하여 기기분석에 대한 불확도를 각각 계산한다.(표 5)

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

3.1.2 합성불확도와 확장불확도 계산

항목별로 구하여진 불확도를 합성하여 측정값의 상대 합성표준불확도를 아래 식에 의해 산출하여 표 5에 나타내었다.

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.(표 6)

$$C_{dioxin} = \left(\sum_{i=1}^{17} C_i \pm k \times \sqrt{\sum_{i=1}^{17} \left[\frac{u(C_i)}{C_i} \times C_i \right]^2} \right) \text{ng-TEQ/g (신뢰구간 95\%, k=2)}$$

즉, 본 연구에 사용된 비산재의 최종측정값은 표 6의 결과에 의해 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$C = (24.841 \pm 0.778) \text{ng-TEQ/g (신뢰구간 95\%, k=2)}$$

표 5. 다이옥신 이성체별 기기분석방법에 의한 불확도

| 구분 | 이성체 | u(d) | u(C _i)/C _i | u(GC)/GC | u(C)/C |
|------|---------------------|---------|-----------------------------------|----------|--------|
| 퓨란 | 2,3,7,8-TCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 9 | 0.0479 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.029 8 | 0.0473 |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.032 0 | 0.0487 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 4 | 0.0477 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.031 8 | 0.0485 |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 3 | 0.0476 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 6 | 0.0478 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 8 | 0.0479 |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 8 | 0.0479 |
| OCDF | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.045 1 | 0.0581 | |
| 다이옥신 | 2,3,7,8-TCDD | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.032 9 | 0.0493 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 4 | 0.0476 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.031 3 | 0.0482 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 5 | 0.0477 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.031 4 | 0.0483 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.031 4 | 0.0483 |
| | OCDD | 0.003 8 | 0.036 5 | 0.030 2 | 0.0475 |

표 6. 비산재 농도에 대한 최종 불확도 표현

| 구분 | 이성체 | 농도(ng-TEQ/g) | u(C)/C | 표준불확도u(C) | 확장불확도k=2 |
|------|---------------------|--------------|---------|-----------|----------|
| 퓨란 | 2,3,7,8-TCDF | 0.140 0 | 0.048 | 0.006 7 | 0.013 4 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.145 0 | 0.047 | 0.006 9 | 0.013 7 |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | 2.329 0 | 0.049 | 0.113 4 | 0.226 7 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.550 0 | 0.048 | 0.026 2 | 0.052 4 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 1.356 0 | 0.049 | 0.065 8 | 0.131 6 |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 1.990 0 | 0.048 | 0.094 7 | 0.189 4 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.121 0 | 0.048 | 0.005 8 | 0.011 6 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.801 0 | 0.048 | 0.038 4 | 0.076 7 |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.191 0 | 0.048 | 0.009 2 | 0.018 3 |
| OCDF | 0.125 0 | 0.058 | 0.007 3 | 0.014 5 | |
| 다이옥신 | 2,3,7,8-TCDD | 2.870 0 | 0.049 | 0.141 5 | 0.283 0 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | 4.794 0 | 0.048 | 0.228 3 | 0.456 6 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 1.250 0 | 0.048 | 0.060 3 | 0.120 5 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 1.871 0 | 0.048 | 0.089 2 | 0.178 5 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 1.828 0 | 0.048 | 0.088 2 | 0.176 5 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 3.533 0 | 0.048 | 0.170 6 | 0.341 2 |
| OCDD | 0.947 0 | 0.048 | 0.045 0 | 0.090 0 | |

| 구분 | 이성체 | 농도(ng-TEQ/g) | u(C)/C | 표준불확도u(C) | 확장불확도k=2 |
|----|------------------|--------------|--------|-----------|----------|
| | PCDFs | 7.748 0 | | 0.169 0 | 0.338 1 |
| | PCDDs | 17.093 0 | | 0.350 2 | 0.700 5 |
| | 합계 (PCDDs+PCDFs) | 24.841 0 | | 0.388 9 | 0.777 8 |

3.2 고찰

본 연구는 다이옥신 분석과정에 있어서의 불확도를 정량화하고 평가한 것으로 기존 연구결과와 다르게 다이옥신 이성체 17종에 대해 발생하는 불확도를 모두 평가하였는데 큰 의의가 있다. 하지만, 여기엔 크게 2가지 필수 조건이 있어야 한다. 그것은 시료채취용표준물질과 정제용표준물질의 회수율이 법적인 요건인 50% ~ 120%를 만족하여야 한다는 것이다. 또한, 본 연구에 포함되지는 않았으나 다이옥신에 대한 불확도 평가시 반드시 포함되

어야 할 사항은 채취시료의 다이옥신 분석에 대해서는 채취시 발생하는 불확도 요인도 감안을 하여 총괄적인 평가를 하여야 한다는 것이다.

추가적으로 가장 중요하게 평가하여야 할 불확도 요인은 표4에서 보는바와 같이 표준물질 주입량과 방법, 농도 값 등 표준물질에 대한 엄밀한 평가이다. 또한, 본 연구에서 단순화한 불확도 요인에 대해 단순화한 성분의 불확도 요인이 크다고 판단될 경우에는 불확도 평가에 반드시 포함되어야 한다. ◀

4. 참고문헌

- 1) ダイオキシン類測定における不確かさ(環境と測定技術 Vol.30 No.10, pp56 ~ 67, 2003)
- 2) General requirements for the competence of testing and calibration laboratories(ISO / IEC 17025, 2005)
- 3) 시험분야측정불확도추정에관한지침(KOLAS-G-005, 2004)
- 4) 측정결과불확도추정및표현을위한지침(KOLAS-G-002, 2002)
- 5) 다이옥신 정도관리용 CRM 제조와 실험실간 비교평가(한국분석과학회 Vol.17, No.2, pp153 ~ 162, 2004)
- 6) Eurachem / CITAC Guide, Qualifying Uncertainty in analytical Measurement(second edition, final draft, Apr., 2000)
- 7) 내분비계장애물질측정분석방법(국립환경과학원, 2002)
- 8) Efficiency of Dioxin Recovery from Fly Ash Samples during Extraction and Cleanup Process(EPA, 1989)

「환경관계법규」 판매안내

법규 I(대기편), 법규 II(수질편), 법규 III(폐기물편)

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