Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 23, No. 4, 363-370, 2010

소각재에 함유된 다이옥신의 확장불확도 평가

김우일★ · 신선경 · 이수영 · 김동훈 · 강학구 · 한진석
국립환경과학원 화학물질거동연구과
(2010. 2. 10 접수, 2010. 7. 13. 승인)

Estimation of conbined uncertainty for dioxin reference materials from the fly ash

Woo-Il Kim★, Sun-Kyoung Shin, Su-Young Lee, Dong-Hoon Kim, Hak-Gu Kang and Jin-Suk Han
National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-170, Korea
(Received February 10, 2010; Accepted July 13, 2010)

요 약: 소각재를 이용한 다이옥신의 매체특성이 반영된 표준물질 제조 기법을 정립하고, 균질성 및 안정성이 확보된 숙련도 평가용 시료로서의 적용 가능성을 평가하였다. 국내 환경분석에 적합한 폐기물 분석용 다이옥신 표준물질을 제조하여 10회 이상 반복 측정한 결과, Dioxin 17개 이성체별 농도의 상대표준편차는 2.6~15.7%로 나타냈다. 측정결과를 일원분산분석(one-way ANOVA)을 이용하여 균질도를 평가하였다. 측정과정과 균질도를 이용하여 불확도를 평가한 결과, 다이옥신의 확장불확도 값은 0.114~7.091로 산정되었다.

Abstract: This study was performed to validate reference materials (RMs) for proficiency testing (PT) in waste inter-laboratories. Dioxin RMs were prepared from fly ash in industrial incinerators. The relative standard deviations (RSDs) of analytical results were 2.6~15.7% for the dioxin RMs in 10 replicates (between and within-bottles). Data were collected and statistical analysis was performed by the One-way ANOVA test. The combined uncertainties of target isomers in dioxin analysis were 0.114~7.091.

Key words: dioxin, ANOVA, RMs, PT

1. 서 론

잔류성유기오염물질에 의한 환경오염은 국지적인 문제이자 전 세계가 함께 해결해야 할 공동문제로 인식되어왔고, 국가별로 사용하는 환경시료 분석방법의 표준화 및 조화 (harmonization), 분석방법개발, 환경오염물질의 관리대책 마련 등이 절실히 요구되어 왔다.

1995년 세계무역기구(World Trade Organization, WTO)/무역기술장벽(Technical Barriers to Trade, TBT) 발효로 세계 각국은 무역상 기술장벽 해소를 위해 측정 · 시험결과의 비교 가능성과 소급성을 객관적으로 입증하여야 하며, 환경분야 시장개방으로 분석결과의 동등성 및 국제적 소급성 확보가 요구되었다. 따라서 환경매체별 시험방법 검증을 위해 표준물질 및 인증

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)32-560-7204 Fax : +82-(0)32-568-2039
E-mail : woo1r@korea.kr

www.kci.go.kr

표준물질의 공급이 우선적으로 이루어져야 한다.[1] 또한 2004년 스톡홀름협약의 발효로 잔류성유기오염물질 12종 중 비의도적인 생산물(다이옥신류, 헥사클로로벤젠, 폴리클로리네이티드바이페닐류)로부터 배출을 저감 또는 근절하기 위하여 노력해야 한다.[2] 최근 특정 국가 간 자유무역협정(Free Trade Agreement, FTA) 체결을 통해서도 기술규정, 표준, 적합성 평가절차 등 국제보증 업무로 국제 적합성 평가와 상호인정이 더욱 필요하게 되었다.[3] 이러한 국제 적합성평가에서 측정 · 시험결과의 '동등성'은 매우 중요하다. 특히, 식품 · 의약품 · 환경 · 안전 등 규제가 강화되는 분야에서 국제 인증표준물질의 사용은 필수사항이 되었고, 측정분석기관의 분석 수준을 향상시키기 위한 숙련도 평가를 실시하여야 한다. 이에 따라 측정분석 결과의 국제적 동등성 및 신뢰성 확보를 위해 측정분석기관의 효율적인 관리와 분석능력의 지속성, 신뢰성 있는 측정분석 결과를 얻기 위한 인정제도 확대로 정도관리를 위한 숙련도 평가용 표준물질의 필요성은 점차 증대되고 있다.

현재, 다이옥신에 대한 폐기물 분석용 숙련도 평가를 위한 표준물질의 국내 개발 및 상용화는 외국에 비교하여 미미한 수준이며, 폐기물 및 잔류성유기오염물질 분석기관의 분석능력을 평가하기 위해서는 매체특성이 반영된 평가용 시료의 제조가 필요하다. 또한, "환경기술 개발 및 지원에 관한 법률" 및 "측정분석기관 정도관리 방법 등에 관한 규정"에 따라 환경오염물질 측정분석기관의 정도관리 숙련도 평가를 해마다 실시하고 있으며,[4] 숙련도 평가시료는 외부에서 생산하여 사용하고 있다. 공급받는 시료는 대부분 환경매질의 특성을 고려하지 않고, 표준 용액을 용매에 적절하게 희석하여 제조한다.

본 연구에서는 소각재 중 Dioxin 항목에 대한 국내 환경분석에 적합한 표준물질을 제조하고, 정도관리 숙련도 평가 및 기관인정을 위한 평가용 시료로 활용할 수 있는 기반을 마련하기 위해 표준물질의 적합성 평가를 수행하였다. 안정화도 및 균질성 시험을 보완하기 위하여 보관기간에 따른 이성체 변화정도 및 중금속류 스크리닝 조사 등을 추가 검토하였다.

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,[5~12] 숙련도시험 프로그램에서 얻은 자료를 분석하는 통계적 방법은 ISO 13528에 언급되어 있다.[13] ISO Guide 35는 표준물질의 인증을 위해 유효한 방법을 개발하고, 이해하는데 도움이 되고 잠재적인 사용자들에게 필요한 기술적 요건을 정의하는데 참고할 수 있도록 제시하였다. 이 규격은 국제적인 범주에서 측정결과의 정확성 및 호환성을 보장하는 참고자료로서 인증표준물질의 가능성을 확립하는데 유용하다. 다이옥신 표준물질의 제조 및 평가방법은 일본 국립환경연구소(National Institute of Environmental Studies, NIES)의 Certified Reference Material No. 24 Fly Ash II 자료를 참고하였다.

2.2. 표준물질 제조용 시료채취

숙련도 평가용 표준물질의 제조는 다이옥신이 많이 함유된 소각시설 비산재를 2008년 12월에 채취하여 고상시료(비산재)를 제조하였다. 소각시설에서 배출되는 비산재는 사이클론(Cyclone, CY)과 반건식세정탑/백필터(Spray Dryer Absorbent/Bag Filter, SDA/BF)에서 주로 포집되는데 사이클론에서 포집되는 비산재는 입자가 크고 균일하지 않지만 SDA/BF 에서 포집되는 비산재는 입자직경이 대부분 100 μm미만으로 알려져 있다.[14] 본 연구에서 사용한 비산재는 SDA/BF 후단 비산재 호퍼에서 채취하였고, 채취한 것을 가공하여 시료로 만들었다.

2.3. 전처리 방법

채취된 비산재를 잔류성유기오염물질 공정시험기준[15]에 따라 *Fig.* 1과 같이 전처리하였다. 즉, 채취한 비산재를 풍건한 후, 균일하게 빻아 100 mesh 체로 걸러서 시료 1 g을 취하여 2 N 염산으로 약 1시간 동안 교반 후 정치시켰다. 염산처리 후 여과한 고형분은 물로 충분히 세정한 후 샬레(schale) 등에 옮겨 풍건하였다. 풍건시킨 고형분은 톨루엔으로 16시간 이상 속슬렛 추출하고, 톨루엔이 시간당 약 4회 정도 순환하게 하였다.

여액은 시료 1 L 당 톨루엔 100 mL로 2회 추출하였다. 액/액 추출액과 속슬렛 추출액은 회전증발농축기를 이용하여 1 mL로 농축한 다음 질소가스를 불어넣어 추출 시 사용한 용매를 제거하고, 분석용 시료는 노말헥산 2 mL로 용매 전환하여 최종 액량을 50~500 μL로 만들었다. 농축액은 회수율을 확인하기 위하여 정제용 내부표준물질 15종을 주입한 후 1차정제로 다층실리카겔 컬럼을 이용하였고, 2차정제로 알루미나

www.kci.go.kr

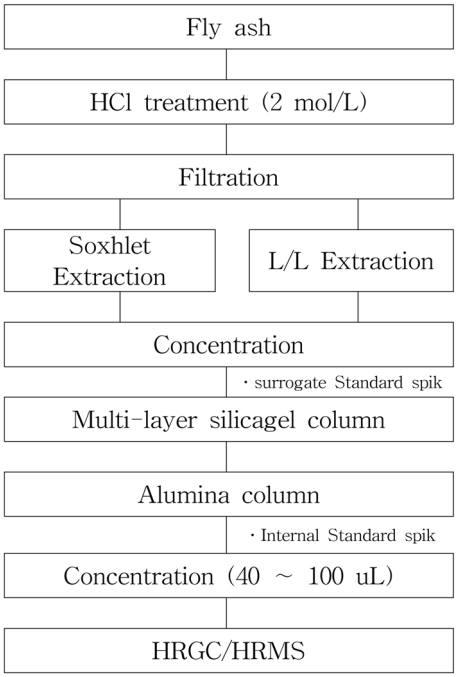

Fig. 1. Analytical procedure of Dioxin in fly ash.

컬럼을 사용하여 2% 디클로로메탄 함유 노말헥산 100 mL로 매초 1방울 속도로 용출시켜 제거한 후 50% 디클로로메탄 함유 노말헥산 150 mL로 매초 1방울 속도로 용출시킨 것을 농축기로 약 1 mL 농축한 다음 질소가스를 불어넣어고 실린지 첨가용 내부표준물질을 주입하여 약 50 μL로 한 다음 HRGC/HRMS로 분석하였다. 각각의 질량분석을 위하여 4염화물에서 8염화물까지 5 개의 함수로 구성하여 선택이온방법(Selected Ion Method, SIM)으로 분석하였다. 분석대상 PCDDs/PCDFs는 모두 분해능 10,000 이상(10% Valley)의 HRMS 기기조건에서 각각에 대하여 PFK (Perfluorokerosene)로 질량검증 후 분석하였다.

2.4. 평가 방법

2.4.1. 균질도 평가

표준물질은 최종분석자가 분석할 수 있도록 병입하여 단위 포장단계를 거치게 된다. 병입 과정 중 표준물질의 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 시료당 2개씩의 시료를 취하여 병내 균질도(within-bottle)를 분석하였다. 분석 결과를 일원분산분석(one way ANOVA)하여 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 산정하는데 포함시키지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 제조

채취한 비산재를 예비실험하여 제조하고자하는 농도의 비산재를 채취하여 제조하였다. 비산재를 충분히 건조한 후 큰 입자는 제거하고 분쇄한 다음 100 μm 체로 체거름하고 갈색바이알에 병입·밀봉하여 냉암소에 보관하였다. 또한 본 연구에서 사용한 비산재의 성상 파악하기 위하여 *Fig.* 2와 같이 입도분포를 조사한 결과 입자직경은 90%이상이 32.4 μm미만이고 평균입경은 13.5 μm으로 표준물질 제조에 적합하였다. 분석에 영향을 줄 수 있는 중금속 함유량을 조사하기위하여 폐기물 공정시험방법 제3항 시료의 전처리 방법 중 마이크로파에 의한 유기물 분해 방법과 EPA Method 3051A[16]를 참고하여 전처리 후 ICP-OES(유도결합 플라즈마 방출분광법)으로 철, 구리, 아연, 납 등 10개 중금속 항목을 분석한 결과, 구리농도가 가장 높았고, 다음은 철, 아연, 납 순 이었다.

3.2. 표준물질 적합성 평가

3.2.1. 기준값 산정 및 균질도 평가

제조 표준물질 대하여 10개를 무작위로 선정하여

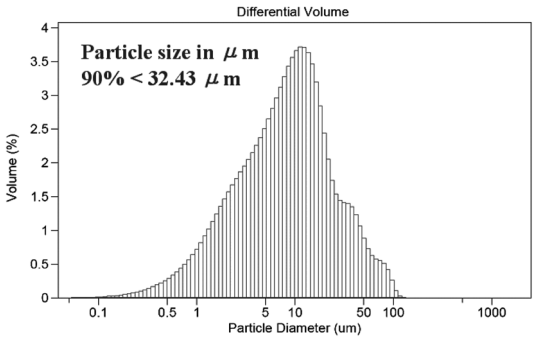

Fig. 2. Particle size distribution of fly ash.

www.kci.go.kr

Table 1. Homogeneity between-bottle and within-bottle

	Dioxin (ng-TEQ/g)		
	Test 1	Test 2	Average
Average	82.817	79.980	81.399
SD	3.3	4.4	3.6
RSD (%)	4.0	5.5	4.4
Swb	2.944		2.9%
Sbb	8.440		10.4%
U*bb	1.392		1.7%

Swb : within bottle variance, Sbb : between bottle varianc, U*bb : between standard uncertainty

병간 균질도를 분석하고, 그 중 2개 시료군을 선정하여 병내 균질도를 분석하였다. *Table* 1에서와 같이 Dioxin의 평균값은 81.399 ng-TEQ/g (75.679~88.306 ng-TEQ/g), 중앙값 81.662 ng-TEQ/g으로 17개 이성체별 상대표준편차값이 모두 20% 미만의 값으로 나타났다.

이 자료값과 ISO Guide 35를 참조하여 일원분산분석에 따라 균질도를 평가한 결과를 *Table* 2에 제시하였다. 분석의 영가설로 "집단 간 차이가 없다" 즉 균질하다는 가설을 설정하고 F비가 F기각치보다 작으면 영가설이 성립하여 균질하다고 판단하였다. 일원분산분석 결과 Dioxin-ash 제조 표준물질의 경우 95% 신뢰도 구간에서 F비가 F기각치(임계치 F-값)보다 작으므로 균질하다고 판단되었다.

3.2.2. 안정도 평가

장기간 보관에 따른 시료의 안정화도 평가를 위하여 4 °C에서 1~3개월 간 각각 3개씩의 시료를 보관하였다. 본 연구에서는 초기부터 3개월까지 분석한 결과의 안정도를 평가하였다. *Fig.* 2와 같이 단기안정도를 확인한 결과 시간에 따라 농도 변화가 크게 변하지 않아 보관에 따른 안정도 문제는 없는 것으로 판단되었다.

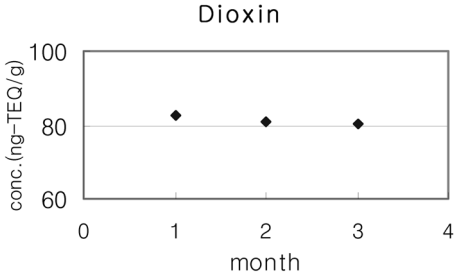

Fig. 3. Comparison with short-term stability (3 months).

3.2.3. 불확도값 산정

측정과정에서 발생하는 불확도 요인으로는 시료분취, 내부표준물질, 표준용액 및 기기분석 등으로 나눌 수 있다.[17,18]

수학적 모델링 설정은 다음과 같다.

$$C = \sum_{i=1}^{17} C_{di} \times f_{TEQi}$$

여기서

C_{di} : 각 이성체의 다이옥신 검출량 (ng/g)

C : 시료 중 다이옥신 검출량 (ng-TEQ/g)

f_{TEQi} : 각 이성체의 TEF factor

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

각 요인별 불확도를 살펴보면 우선 시료분취에 의한 불확도는 피펫(1 mL)을 이용하여 액상 시료 1 mL

Table 2. Analysis of variance for Dioxin

	Factor level	Observation	Sum	Average	Variance		
Dioxin & Furan	Column 1	10	828.168	82.8168	11.0273		
	Column 2	10	799.802	79.9802	19.5912		
	Analysis of variance						
	Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean squares	F-value	P-value	Critical F values
	Treatment	40.2315	1	40.2315	2.6279	0.1224	4.4139
	Residual	275.5663	18	1.406073			
	Total	315.7978	19				

www.kci.go.kr

Table 3. Uncertainty factors in analysis

Step	Factor	Evaluation method	Type
Sample	Pipet	Repetition	A
Standard spike	Internal standard	Certification	B
	Micropipet	Repetition	A
Instrumental analysis	Calibration standard	Certification	B
	RRF	RSD	A

를 저울로 10회 측정한 결과 평균 0.9749 g, 표준편차 0.0016로 자유도 9일 때 시료분취에 의한 불확도를 산출하였다.

$$\text{시료분취에 의한 표준 불확도}\left(\frac{u(d)}{d}\right)=\frac{0.0016}{\sqrt{10}}=0.0005$$

내부표준물질에 의한 불확도는 시판되는 표준물질(Wellington)을 구매하여 희석없이 사용하였고 B형 불확도로(유효 자유도는 무한대)이고 표준물질 규격은 100 ng/mL ±5%이다.

$$\text{내부표준물질에 의한 표준 불확도}\left(\frac{u(Cis)}{Cis}\right)=\frac{0.05}{\sqrt{3}}=0.029$$

마이크로 시린지의 부피의 반복성을 측정하기 위해서 마이크로 시린지로 10 μL를 취한 시료를 저울로 10회 측정한 결과 평균 9.3 μL, 표준편차 0.084로 자유도 9일 때 마이크로 시린지에 의한 불확도를 산출하였다.

$$\text{마이크로 시린지에 의한 표준 불확도}\left(\frac{u(M)}{M}\right)=\frac{\frac{0.084}{\sqrt{10}}}{10}=0.003$$

여기서, 2가지 인자를 합성하면

$$\text{합성 불확도}\left(\frac{u(Cl)}{Cl}\right)=\sqrt{\left(\frac{u(Cis)}{Cis}\right)^2+\left(\frac{u(M)}{M}\right)^2}=\sqrt{0.029^2+0.003^2}=0.029$$

또한 시판되는 표준물질(Wellington)을 사용하였을 때 정량용 표준 불확도는 인증서에서 얻을 수 있고 B형 불확도를 산출할 수 있다. 제조사 표준물질 농도의 불확도는 5%로 표시되어 있고 직사각형 분포로 가정하여 불확도를 산출하였으며 유효 자유도는 무한대이다.

$$\text{제조사 표준물질 농도의 표준 불확도}\left(\frac{u(Cvs)}{Cvs}\right)=\frac{0.05}{\sqrt{3}}=0.029$$

정량에 이용되는 검정곡선의 작성에 상대감응계수(Relative Response Factor, RRF)를 이용하므로 5단계로 이루어진 정량용 표준용액을 이용하여 5개의 평균 RRF를 구한 후 표준 불확도를 구하여 *Table* 4에 제시하였다.

Table 4. Standard uncertainty of congener

Step	Congener	RRF	uRRF	u(RRF/RRF)	u(GC)/GC
Dioxin & Furan	2,3,7,8-TCDF	1.075	0.041	0.038	0.048
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.988	0.024	0.024	0.038
	2,3,4,7,8-PeCDF	1.009	0.037	0.037	0.047
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.188	0.048	0.040	0.049
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.143	0.046	0.040	0.049
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.146	0.041	0.035	0.046
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.114	0.057	0.051	0.059
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.369	0.055	0.040	0.050
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.203	0.056	0.046	0.055
	OCDF	1.511	0.097	0.064	0.071
	2,3,7,8-TCDD	0.915	0.034	0.038	0.047
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.988	0.038	0.039	0.048
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.992	0.041	0.042	0.051
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.911	0.044	0.048	0.056
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.977	0.050	0.051	0.059
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.023	0.045	0.044	0.053
	OCDD	1.427	0.077	0.054	0.061

RRF : relative response factor, uRRF : SD of RRF, u(RRF/RRF) : standard uncertainty, u(GC)/GC : combined uncertainty

www.kci.go.kr

Table 5. Combined uncertainty of congener

Step	Congener	u(d)/d	u(Cl)/Cl	u(GC)/GC	u(Cs)/Cs
Dioxin & Furan	2,3,7,8-TCDF	0.001	0.029	0.048	0.056
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.001	0.029	0.038	0.048
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.001	0.029	0.047	0.055
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.001	0.029	0.049	0.057
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.001	0.029	0.049	0.057
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.001	0.029	0.046	0.054
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.001	0.029	0.059	0.066
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.001	0.029	0.050	0.057
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001	0.029	0.055	0.062
	OCDF	0.001	0.029	0.071	0.076
	2,3,7,8-TCDD	0.001	0.029	0.047	0.056
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.001	0.029	0.048	0.056
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.001	0.029	0.051	0.058
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.001	0.029	0.056	0.063
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.001	0.029	0.059	0.066
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.001	0.029	0.053	0.060
	OCDD	0.001	0.029	0.061	0.068

u(d)/d : relative standard uncertainty, u(Cl)/Cl : combined uncertainty for internal standard, u(GC)/GC : combined uncertainty for instrument, u(Cs)/Cs : relative combined standard uncertainty

Table 6. Standard uncertainty of homogeneity within and between bottle (ng-TEQ/g)

Step	Congener	Mean	Standard uncertainty						
			Within		Between				Within /Between
			Swb	%	Sbb	%	*U**bb	%	
Dioxin & Furan	2,3,7,8-TCDF	2.078	0.083	4.0	0.464	22.5	0.039	1.9	0.464
	1,2,3,7,8-PeCDF	1.027	0.105	10.2	0.093	9.0	0.050	4.8	0.105
	2,3,4,7,8-PeCDF	27.333	1.353	5.0	3.207	11.7	0.640	2.3	3.207
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.778	0.173	3.6	0.631	13.2	0.082	1.7	0.631
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.034	0.304	3.8	0.761	9.5	0.144	1.8	0.761
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	3.745	0.157	4.2	0.348	9.3	0.074	2.0	0.348
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	10.783	0.341	3.2	0.910	8.4	0.161	1.5	0.910
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.549	0.262	5.8	N.C.	N.C.	0.124	2.7	0.262
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.637	0.041	6.4	0.037	5.8	0.019	3.0	0.041
	OCDF	0.603	0.059	9.9	0.187	31.0	0.028	4.7	0.187
	2,3,7,8-TCDD	4.853	0.189	3.9	1.230	25.3	0.089	1.8	1.230
	1,2,3,7,8-PeCDD	8.426	0.282	3.4	0.988	11.7	0.133	1.6	0.988
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.962	0.040	4.2	0.058	6.0	0.019	2.0	0.058
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.261	0.057	4.5	0.093	7.4	0.027	2.1	0.093
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.011	0.179	17.7	N.C	N.C.	0.085	8.4	0.179
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.046	0.082	7.9	N.C	N.C.	0.039	3.7	0.082
	OCDD	0.244	0.035	14.40	0.034	13.9	0.017	6.8	0.035

*N.C.; not calculated

RRF의 평균 불확도 $\left(\frac{u(RRF)}{RRF}\right)=\frac{0.027}{0.98}=0.028$

여기서, 2가지 인자를 합성하면

합성 불확도 $\left(\frac{u(Cs)}{Cs}\right)=\sqrt{\left(\frac{u(Cvs)}{Cvs}\right)^2+\left(\frac{u(RRF)}{RRF}\right)^2}$

$=\sqrt{0.029^2+0.028^2}=0.04$

www.kci.go.kr

Table 7. Expanded uncertainty of congener (ng-TEQ/g)

Step	Congener	Conc.	u(Cs)/Cs	Expanded uncertainty		u(Cs)	Expanded uncertainty (k=2)
				Measurement	within /between		
Dioxin & Furan	2,3,7,8-TCDF	0.015	0.056	0.116	0.464	0.482	0.963
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.045	0.048	0.049	0.105	0.116	0.231
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.070	0.055	1.512	3.207	3.545	7.091
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.175	0.057	0.274	0.631	0.688	1.376
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.206	0.057	0.461	0.7610	0.890	1.779
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.306	0.054	0.246	0.348	0.426	0.853
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.059	0.066	0.584	0.910	1.081	2.162
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.152	0.057	0.261	0.262	0.370	0.740
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.205	0.062	0.039	0.041	0.057	0.114
	OCDF	1.740	0.076	0.046	0.187	0.193	0.385
	2,3,7,8-TCDD	0.004	0.056	0.270	1.230	1.260	2.520
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.037	0.056	0.475	0.988	1.097	2.193
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.049	0.058	0.056	0.058	0.081	0.162
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.070	0.063	0.079	0.093	0.123	0.245
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.052	0.066	0.066	0.179	0.191	0.381
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.214	0.060	0.063	0.082	0.104	0.207
	OCDD	5.460	0.068	0.017	0.035	0.039	0.078

u(Cs) : combined standard uncertainty

항목별로 구해진 표준 불확도를 합성하여 측정값의 합성 불확도를 *Table* 5과 같이 산출한다.

$$\text{합성 불확도}\left(\frac{u(Cs)}{Cs}\right)=\sqrt{\left(\frac{u(d)}{d}\right)^2+\left(\frac{u(Cl)}{Cl}\right)^2+\left(\frac{u(GC)}{GC}\right)^2}$$

제조된 시료 당 10개를 선정하여 2회 분석한 측정하여 측정값의 편차가 큰 시료를 제외한 측정값을 가지고 반복성 없는 이원배치법 의한 통계기법을 이용하여 병내(Swb) 및 병간(Sbb) 균질도에 의한 표준 불확도를 산정하여 *Table* 6에 제시하였다.

다이옥신 제조시료의 확장불확도는 측정과정 및 병간 균질도에서의 각 이성체별로 산출된 상대 합성 불확도에 각 이성체별 농도를 곱하여 합성 표준 불확도를 계산하고 여기에 95% 신뢰수준에서의 포함인자(k)을 곱하여 *Table* 7에 제시하였다.

$$\text{확장 불확도}(U) = k \times u(C_S)$$

여기서, k : 포함인자

$u(C_S)$: 합성 표준 불확도

포함인자(k)를 구하기 위해 합성표준불확도 $u(C_S)$의 유효 자유도($_{eff}$)를 추정하여야 하는데 이것은 Welch-Satterthwaite식을 이용하여 구하였다.

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

여기서, $u(C_S)$: 합성 표준 불확도

Cs : 측정농도

u_j : 각 인자의 표준 불확도

v_j : 각 인자의 자유도

유효 자유도(V_{eff})가 10 이상 이면 정규분포 이론에 의해 무한대의 자유도를 갖게 되므로 t 분포 표에서 구한 k 값은 2가 된다.

4. 결 론

폐기물 시료를 이용하여 다이옥신 항목에 대한 숙련도평가용 표준물질의 제조기법을 정립하고, 균질성, 안정성 등이 확보된 숙련도 평가용 시료로써의 적합성을 평가한 연구로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 숙련도 평가용 시료조제를 위하여 ISO Guide 35, 43, 13528 등 국내 · 외 표준물질 제조 방법을 조사하였고, 국내 환경분석에 적합한 폐기물 분석용 다이옥

www.kci.go.kr

신 표준물질을 제조하여 10회 이상 반복 측정한 결과, 비산재의 Dioxin 평균값은 81.399 ng-TEQ/g (75.679~88.306 ng-TEQ/g), 중앙값 81.662 ng-TEQ/g으로 17개 이성체별 상대표준편차값이 2.6~15.7%로 모두 20% 미만의 값으로 나타났다.

2. 측정결과와 ISO Guide 35를 참조하여 일원분산분석하여 균질도를 평가하였다. 일원분산분석 결과 Dioxin제조 표준물질의 경우 95% 신뢰도 구간에서 균질하다고 판단되었다.

3. 측정과정과 균질도에 의한 다이옥신의 확장불확도 값은 0.114~7.091로 산정되었다.

참고문헌

1. World Trade Organization (http://www.wto.org)
2. 환경부, '잔류성유기오염물질에 관한 스톡홀름협약', 2001.
3. Korean Network On World TBT(http://www.knowtbt.kr)
4. National Institute of Environmental Research (http://qaqc.nier.go.kr)
5. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 30 : 표준물질관련 용어 및 정의', 2005.
6. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 31 : 표준물질-인증서 및 라벨의 내용', 2005.
7. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 32 : 분석화학에서의 교정 및 인증표준물질의 사용', 2005.
8. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 33 : 인증표준물질의 사용', 2005.
9. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 34 : 표준물질의 생산 기관의 자격에 대한 일반요건', 2005.
10. 한국표준협회, 'KS A ISO Guide 35 : 표준물질의 인증-일반적 및 통계적 원칙', 2005.
11. 기술표준원, 'KS A ISO/IEC Guide 43-1 : 시험소 간 비교에 의한 숙련도 시험-제 1부 숙련도 시험프로그램 개발 및 운영', 2002.
12. 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.
13. 기술표준원, 'KS Q ISO 13528 : 시험소 간 비교숙련도 시험에 사용되는 통계적 방법', 2007.
14. 국립환경과학원, '도시폐기물소각시설의 소각재 적정처리에 관한 연구(II)-비산재를 중심으로-', 2001.
15. 환경부, '잔류성유기오염물질 공정시험기준', 2007.
16. US EPA 'Method 3051A : Microwave-Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils', 2007.
17. 문동호, 이상원, 임창인, 황태웅, 황용렬, 주창한, 김종상, 우진춘, 한국환경분석학회지, **8**(3), 143-153(2005).
18. 최재원, 문부식, 이재희, 한국환경분석학회지, **11**(2), 91-98(2008).

www.kci.go.kr