

# 水質汚染物質의 共同試料分析調査\*

## \*Statistical Study on the Measurement Assurance Program in Environmental Pollution Measurement Activities

—The Round-Robin Test about Water Pollution—

李載昌\*\* 申漢豊\*\* 李樂榮\*\*\*

### ABSTRACT

This report describes a preliminary study necessary to implement Measurement Assurance Program(MAP). The purpose of the study is to improve the measurement reliability of the laboratories which take environmental pollution measurement. We carried out the interlaboratory test or "Round-Robin" test program in which seven laboratories participated in order to obtain more reliable data about water pollution.

## I. 조사 개요

### 1. 조사 목적

오늘날 환경 및 공해의 문제가 점차 심각해짐에 따라 이의 정확한 측정의 문제는 그 중요성이 어느 때보다 더욱 부각되게 되었다. 측정의 결과에 따라 국민의 건강, 국토의 환경 및 산업체의 사활문제 등에 관해 중대한 영향을 미치므로 실제현상 보다 과대한 측정이나 과소한 측정은 서로 법적, 행정적 또는 사회적 결정행위에 커다란 과오로 귀결된다. 따라서 현재 공해측정에 관한 측정오차 문제와 각 측정 실험실간의 불일치에 따르는 측정치의 신뢰성 문제는 매우 중대한 문제이며 환경보존상 기본적으로 해결되어야 할 문제인 것이다. 하나의 측정 실험실에서 측정된 결과가 타 실험실이나 이를 규제하는 공인 측정 실험실의 결과와 다를 경우 환경공해 규제는 실제로 큰 혼란에 빠지게 된다.

\* 아산사회복지 재단의 재정지원으로 이루어졌음.

\*\* 고려대학교 통계학과 교수

\*\*\* 한국 표준연구소 연구원

사실 동일한 측정자가 같은 조건하에서 같은 물성을 반복 측정하더라도 측정치가 항상 동일하지도 않은 것인데 여러가지 측정 실험실에서 같은 물성을 측정하는 경우 이의 신뢰도 보장문제는 매우 중요한 것이다.

일반적으로 측정이란 물리적, 화학적 특성을 기기나 화학분석 방법으로 숫자화하는 작업인 바 같은 시료(Sample)를 같은 측정방법으로 반복측정 하더라도 여러가지 통제(Control)되지 않는 요인에 의해서 동일한 측정치가 나오지 않는 것이다. 이러한 측정의 특성을 감안하여 본 조사에서는 국내의 공해측정에 관련된 7개의 연구기관의 측정 실험실을 대상으로 측정 실험실간의 측정치를 상호 비교, 분석하므로써 측정 실험실간의 양립성(Compatibility)과 상호호환성(Interchangeability)을 알아내서, 공해분석 측정치의 정확도와 신뢰도를 향상시키고자 한다. 그리고 참여하는 모든 측정 실험실의 분석결과를 취합하여 각 실험실의 분석치의 분포를 통합해 줌으로써 각 실험실 내에서 스스로 개선할 점을 찾아내서 측정능력을 향상시키도록 유도하고자 한다.

## 2. 조사 내용

위에서 언급한 바와 같이 반복 측정치는 항상 동일하지는 않으므로 통계적인 의미의 오차를 계산하므로써 측정치의 정확도<sup>5)</sup>(正確度, Accuracy)를 나타내는데 이의 표현방법이 측정 실험실간에 서로 다르게 표시되면 상호 비교가 어려워진다. 이러한 문제점을 감안하여 제일차적으로 국내의 일급 측정 실험실간의 공동참여의 비교연구를 시도하여 봄으로써 그들의 측정결과를 비교, 검토하는 소위 공동시료 분석(Round-Robin test)을 시도하였다.

본 조사에서 시도된 공동시료분석은 아래와 같이 설명된다.

- 1) 참여한 측정 실험실간의 자발적인 시정과 개선의 목적을 중시하여 모든 결과는 익명으로 나타내며 각자 자기 실험실의 상대적 위치를 파악하도록 유도한다.
- 2) 측정의 대상인 시료의 내용은 알려주지 않았으나 측정방법이나 시료 채취량등의 선정에 도움이 될 농도의 범위는 알려준다.
- 3) 측정횟수와 측정치로 부터의 오차계산은 각자 임의의 방법으로 다루므로써 이의 비교 검토를 기한다.
- 4) 기타 측정일자, 측정자의 교육 및 경력 상황을 파악한다.
- 5) 같은 종류의 시료를 농도가 다른 두 개의 표본으로 만들어 같은 실험실의 반복성(Repeatability) 및 재현성(Reproducibility)을 알아본다. 그리고 조사항목은 우선 화학 분석상 취급이 용이한 수질오염 물질을 대상으로 하였다. 수질오염을 일으키는 물질가운데 가장 인체에 해독을 끼치는 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 시안화합물(CN)과 COD를 선정하였으며, 측정치의 양립성이 높으리라고 생각하여 pH 농도측정을 포함시켰다.

주 5) 측정의 편기(bias)와 정밀도(Precision)을 합친 개념임.

본 조사 목적에 동의하여 참가한 7개 기관은 한국과학기술연구소, 한국산업관리연구소, 한국원자력연구소, 한국표준연구소, 한국해양개발연구소, 한국자원개발연구소, 국립환경연구소 등이다. (이하 본 조사결과 분석에서는 모든 결과를 익명으로 무작위 순위인 A, B, C 등으로 표현했음.)

## II. 공동시료 분석치의 통계적 방법론

공동시료 분석치의 통계적 분석은 측정치들의 기본적인 특성을 알아내기 위해서 행해지며 가장 기초적 방법으로 한가지 측정항목에 대해서 각 측정실험실의 평균치와 표준편차, 변이계수를 구하여 비교하는 방법이 있으며 나아가서 여러 측정실험실의 평균을 비교 분석하는 방법은 측정치의 특성에 따라 Youden Plot 방법, 선형모형방법, 요인실험분석법 등이 있다.

### 1. Youden Plot 방법

이 방법은 직교 좌표의 X-Y 축에서 X축에 A라는 시료의 측정결과를 표시하고 Y축에 B라는 시료로 나타내면 각 실험실에서 측정한 A, B의 짝을 좌표의 한점으로 나타내어 각 실험실 등의 결과를 한눈에 알아볼 수 있는 방법이다. 그리고 A 측정치들의 중위수(Median)에서 X축에 수직되는 직선을 구하고 Y축에도 B 측정치의 중위수의 직선을 X축에 평행하게 나타내어 전체 graph를 사분(四分)하게 만든 그래프(그림 II-1)를 Youden Plot이라 한다.

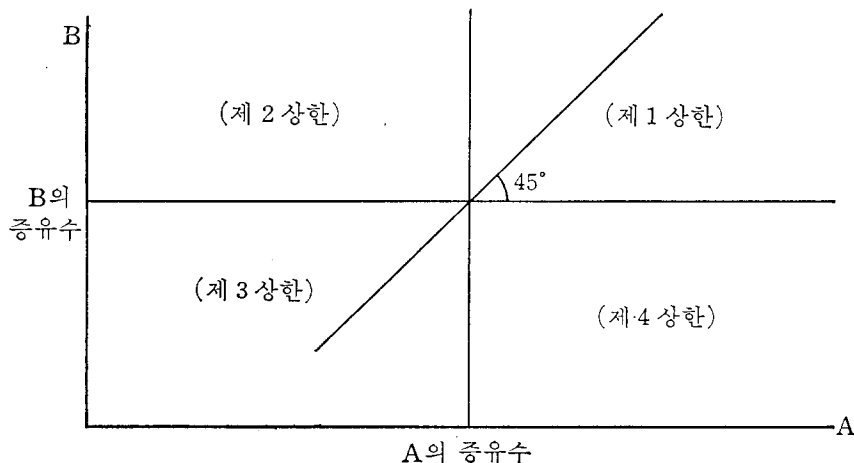


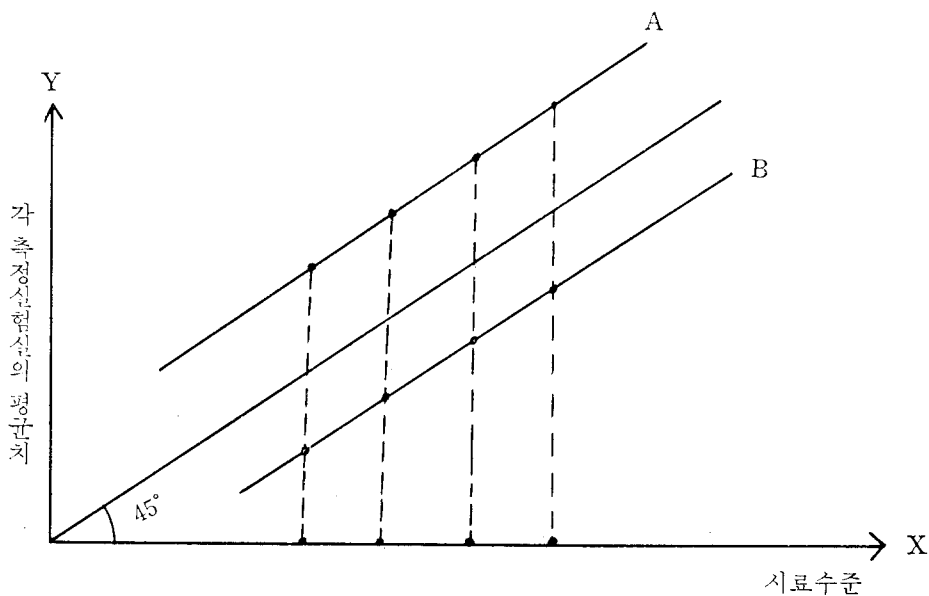
그림 II-1. A, B의 중위수로 사분(四分)된 Youden Plot

만일에 참가한 측정실험실 등에 측정상 편기(Bias)가 없고 정밀도에만 문제가 있다면 각 실험실의 측정치를 나타내는 점들을 4개의 상한에 균등하게 분포될 것으로 기대되는데 이는 plus의 오차나 minus의 오차가 생길 확률이 같기 때문이다. 반면에 점들이 1, 3 상한에 많이 모여 있다면 이는 측정에 편기가 존재한다고 볼 수 있다. 또한 각 점들이 45° 직선에 서 멀어질수록 측정의 반복성(Repeatability)이 결여되어 있다고 판단할 수 있다.

## 2. 선형모형 방법(Linear Model)

공동시료 분석에 참가한 각 측정실험실 사이에 측정치들의 계통적 차이(Systematic difference)는 항상 존재하며 이러한 차이를 분석하는 기법 중의 하나가 Mandel이 개발한 선형 모형 방법이다.

어떤 측정실험실의 측정치(또는 반복 측정치의 평균치)가 모든 측정실험실의 평균치와 일치한다면 그 실험실은 매우 이상적인 측정실험실이며, A, B 두 측정실험실 사이에 일정한 계통적 차이가 존재한다면 (그림 II-2)와 같이 평행이 될 것이다.



모든 측정실험실의 평균치

그림 II-2. 두 실험실간의 일정한 계통적 차이가 있는 경우

(그림 II-2)에서 각 점들의 X좌표는 각 시료수준에서의 각 실험실의 평균치를 나타낸다. 이러한 선형모형에서 일반적으로 각 직선의 기울기가 서로 다른 경우가 많다. 그리고 각 실험실 사이에 계통적 차이를 분석코자 편의상 각 실험실 내에서 시료수준에 따르는 측

정치들의 변화가 항상 존재하기 때문에 정확히 모든 점들이 직선상에 놓이게 되는 경우가 드물다. 그러나 주어진 측정항목에 대하여  $a$ 개의 측정실험실이 공동시료 분석에 참가하여  $b$ 개의 시료수준을 각  $n$ 회씩 일정한 측정방법으로 반복측정 하였을 때 (그림 II-2)에서 각 점들의  $X$ 좌표는 각 시료수준에서의 모든 측정실험실의 평균치이며  $Y$ 좌표는 그 시료수준에서의 각 실험실의 평균치를 나타낸다. 이러한 선형모형에서 일반적으로 각 직선의 기울기가 서로 다른 경우가 많다. 그리고 각 실험실 사이에 제통적 차이를 분석코자 편의상 각 실험실의 측정치들의 변화가 항상 존재하기 때문에 정확히 모든 점들이 직선상에 놓이게 되는 경우가 드물다. 그러나 주어진 측정항목에 대해 측정횟수  $n$ 을 증가시킬수록 직선으로 fitting 하기가 수월해지며 또한 회귀분석방법을 이용하여 직선으로 fitting 하면 된다.

본 조사에서는 각 측정항목당 시료수준을 두 가지로 정했으므로 직선으로 fitting 하기가 쉬웠다.

### 3. 반복성과 재현성

여러 측정실험실들이 참여한 공동시료 분석을 통해 얻어진 측정치는 반복성(Repeatability)과 재현성(Reproducibility)이라는 두 가지 기본적인 정보를 제공해 준다.

반복성은 같은 물성을 가지고 있는 표본을 동일한 측정실험실 내에서 반복측정 하였을 때 측정치들의 분산과 관련된 것이며 재현성은 동일한 물성의 표본을 여러 측정실험실에서 각기 측정한 결과가 서로 얼마나 가까운가 하는 측정실험실간의 측정치분산과 관련된 의미이다.

이러한 두 가지의 척도는 통계적인 의미를 내포하여 분산분석법과 같은 통계적 방법에 의해 구해질 수 있다. 그리고 이러한 척도들은 측정방법의 성격을 규명하는데 도움이 될 뿐 아니라 현재 주어진 측정상황을 묘사해 줌으로써 이의 향상을 위한 개선에도 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 반복성과 재현성은 분산분석법을 이용하여 분석할 수 있다.

## Ⅲ. 조사 결과

대표적인 수질오염물질을 유해 중금속 시료와 산소요구량 시료 두 가지로 나누어 유해중금속 시료는 Cd, Pb, Hg이며 산소요구량 시료에는 COD와 편의상 CN 화합물, pH 측정을 포함시켰으며 이와같은 6 가지 측정항목에 따라 각 측정항목당 (pH는 제외) 법정 허용한도 근처에 있는 농도수준과 산업체에서 공해처리를 하기전의 농도 수준등 두 가지를 택하여 조사하였다. 즉, 산소요구량 시료는 OD-1 과 OD-2 로 나누었다. 각 측정항목별 조사 결과분석은 Youden plot 방법으로 분석할 예정이었으나 4개 실험실은 측정항목 모두 측정하였고 3개 실험실은 내부의 사정상 몇개의 측정항목만 측정하였으므로 모든 결과분석은

선형모형을 이용하여 분석 하였으며 다만 pH 측정 은 간단한 Youden plot 방법으로 비교분석 하였다.

또한 실험실내의 분석 정밀도는 변이계수로 상호 비교분석 하였다.

각, 측정항목별 조사결과표는 다음과 같다.

### 1. pH 측정

pH 측정 결과는 (표 1)에 주어져 있다.

각 기관의 변이계수를 살펴보면 다른 측정항목에 비해 아주 작은 편이기 때문에 각 측정 실험실내의 분석 정밀도는 매우 좋지만 (표-7)를 참고하면 각 실험실간에는 계통적 차이(Systematic difference)가 크게 나타났다. 이는 각 실험실 내에 있는 pH Meter 가 교정이 안된 상태이거나, 정확도 수준이 다르기 때문이라고 추측된다. 각 기관별 측정치(염

표 1. pH 측정 결과표

1) OD-1

單位 : ppm

회수 \ 기관	A	B	C	D	E	F	G
1	6.23	5.2	5.72	6.9	5.6		5.92
2	6.23	5.3	5.70	7.0			5.99
3	6.23			7.0			5.95
4	6.22			6.8			6.00
5	6.23			7.0			6.10
6	6.22						
平 均	6.226	5.25	5.71	6.94	5.6		5.99
標 準 偏 差	0.005	0.07	0.014	0.089	0		0.068
變 異 係 數	0.0008	0.0134	0.0024	0.0128	0		0.0114

2) OD-2

회수 \ 기관	A	B	C	D	E	F	G
1	4.33	4.1	3.91	4.0	4.4		4.28
2	4.32	4.0	3.90	4.0			4.30
3	4.33			4.2			4.25
4	4.33			4.0			4.30
5	4.32			4.1			4.31
6	4.33						
平 均	4.326	4.05	3.905	4.06	4.4		4.288
標 準 偏 差	0.0051	0.07	0.007	0.089	0		0.023
變 異 係 數	0.0011	0.0174	0.0018	0.0220	0		0.0055

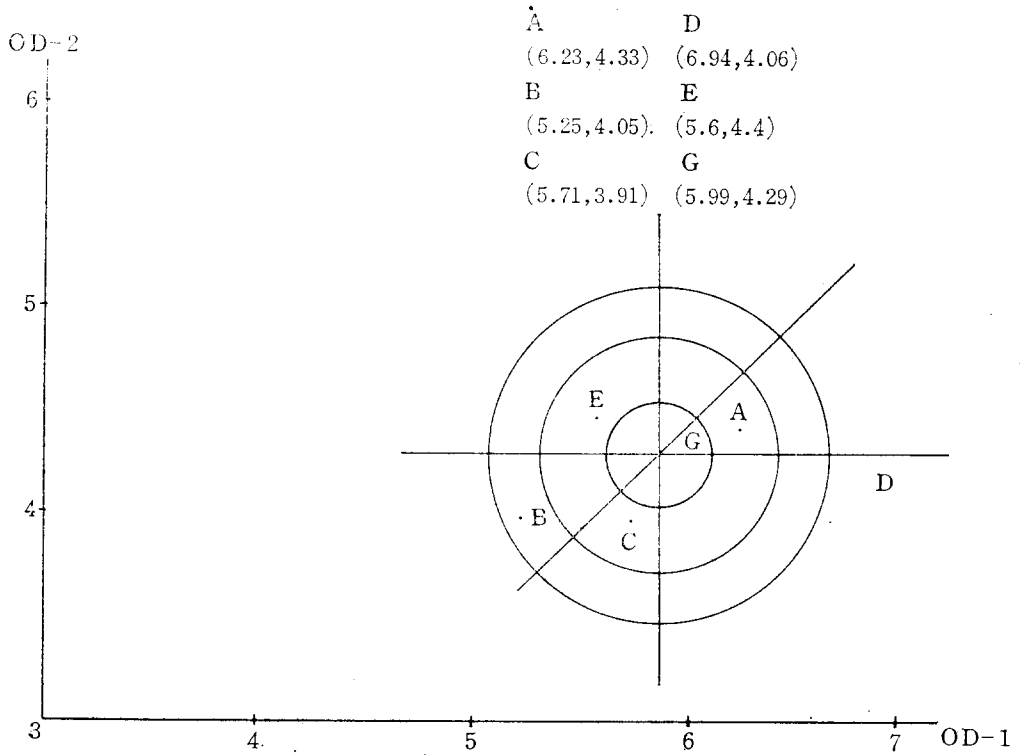


그림 Ⅲ-1. pH 측정의 Youden Plot

표 2. COD 측정결과

1) OD-1

單位 : ppm

회수 \ 기관	A KMnO <sub>4</sub>	A' K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	B K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	C KMnO <sub>4</sub>	C' K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	D KMnO <sub>4</sub>	E KMnO <sub>4</sub>	F KMnO <sub>4</sub>
1	40.91 39.31	38.77	38.4	23.8	90.0	16.88	22.0	26.5
2	40.91 41.17	38.41	38.0	24.4	96.0*	18.09	29.3	27.7
3	39.17 41.17		38.4	31.1*		14.87	15.0	26.9
4	38.91 38.64		36.8	28.1*		17.29	22.5	23.7
5	39.44 39.97		40.8			18.40	26.0	
6								
平 均	39.96	38.59	38.48	26.85	93.0	17.12	22.96	26.2
標 準 偏 差	0.99	0.254	1.453	3.41	4.24	1.389	5.336	1.739
變 異 係 數	0.0024	0.0065	0.0377	0.1270	0.0455	0.0811	0.2324	0.0664

\*분석자가 다름

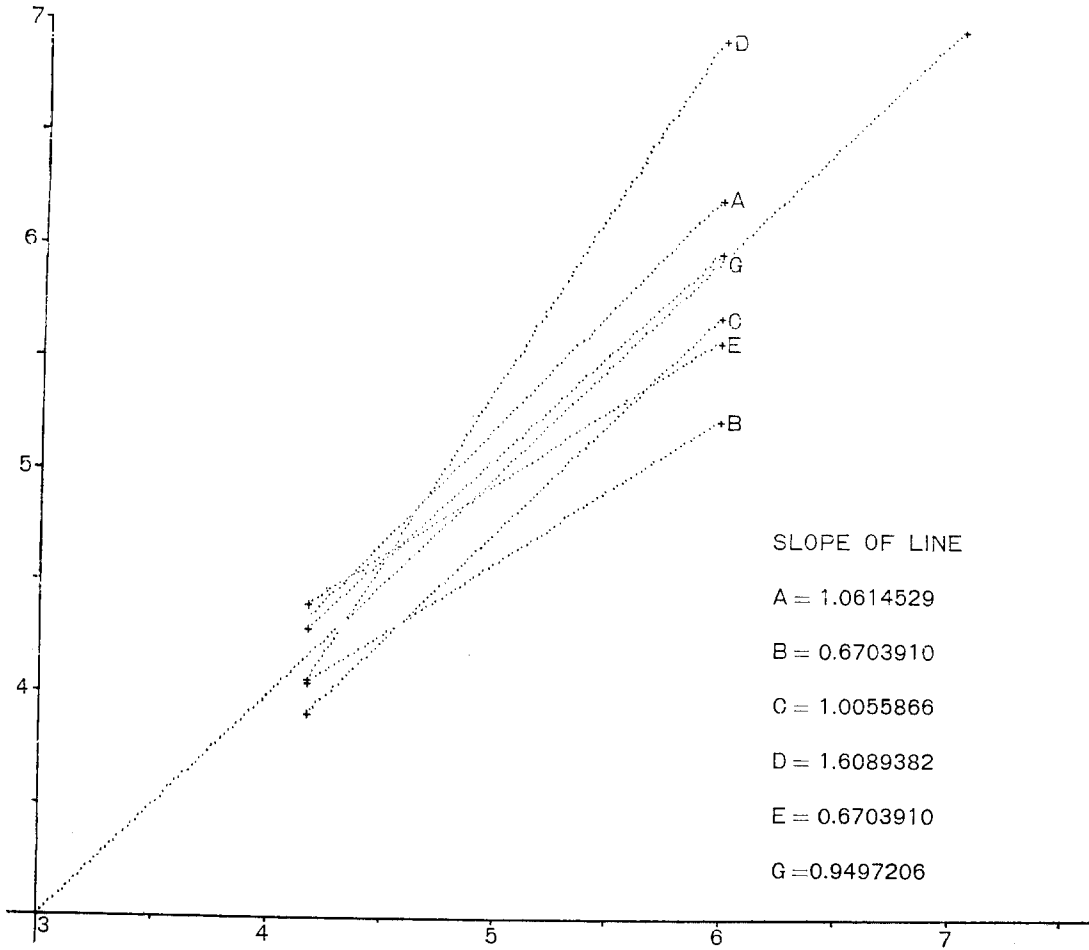


그림 Ⅲ-2. pH의 선형모형

2) OD-2

單位 : ppm

회수	A KMnO <sub>4</sub>		A' K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	B K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	C KMnO <sub>4</sub>	C' K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	D KMnO <sub>4</sub>	E KMnO <sub>4</sub>	F KMnO <sub>4</sub>	
	기관	기관								
1	35.52	33.51	245.26	246	19.8	256.0	0.60	26.8	12.0	13.5*
2	32.57	33.12	242.56	244	21.6	250.0*	0.80	24.0	12.4	13.0*
3	35.25	33.65		250	13.2*		1.20	6.0	14.0	13.2*
4	32.44	34.85		252	16.0*		2.01	6.67	11.6	13.6*
5				248			1.21	11.0	14.2	13.4*
6										
平均	33.86		243.91	248.0	17.65	253	1.16	14.89	13.09	
標準偏差	1.198		1.909	3.162	3.77	4.24	0.540	9.830	0.85	
變異係數	0.0354		0.0078	0.0127	0.2135	0.0167	0.4661	0.6602	0.0649	



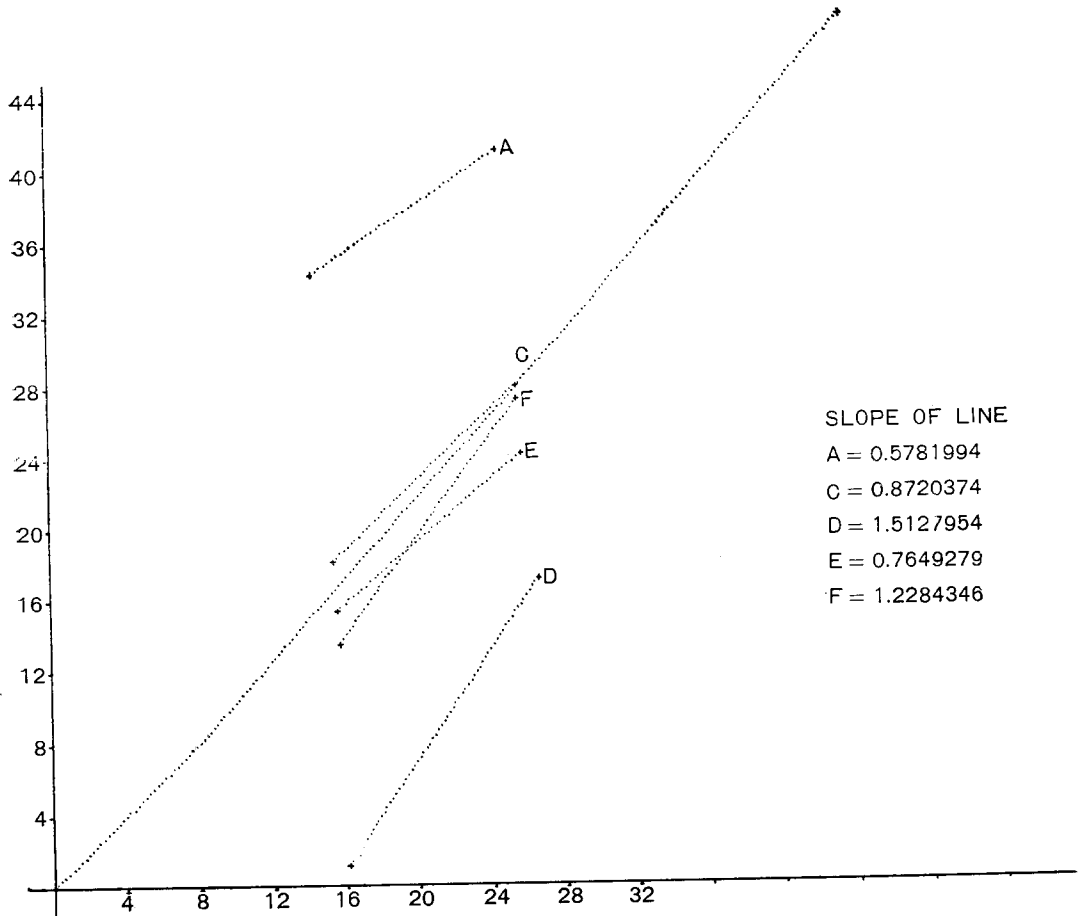


그림 Ⅲ-3. COD의 선형 모형

표 3. CN의 측정결과

1) OD-1

單位 : ppm

기관	A	B	C	D	E	F	G
회수							
1	27.65	28.1	24.7				
2	28.08	28.5	24.7				
3	27.54	30.3					
4	27.55	29.4					
5	27.82	29.4					
6							
平均	27.73	29.14	24.7				
準標偏差	0.226	0.861	0				
變異係數	0.0081	0.0295	0				

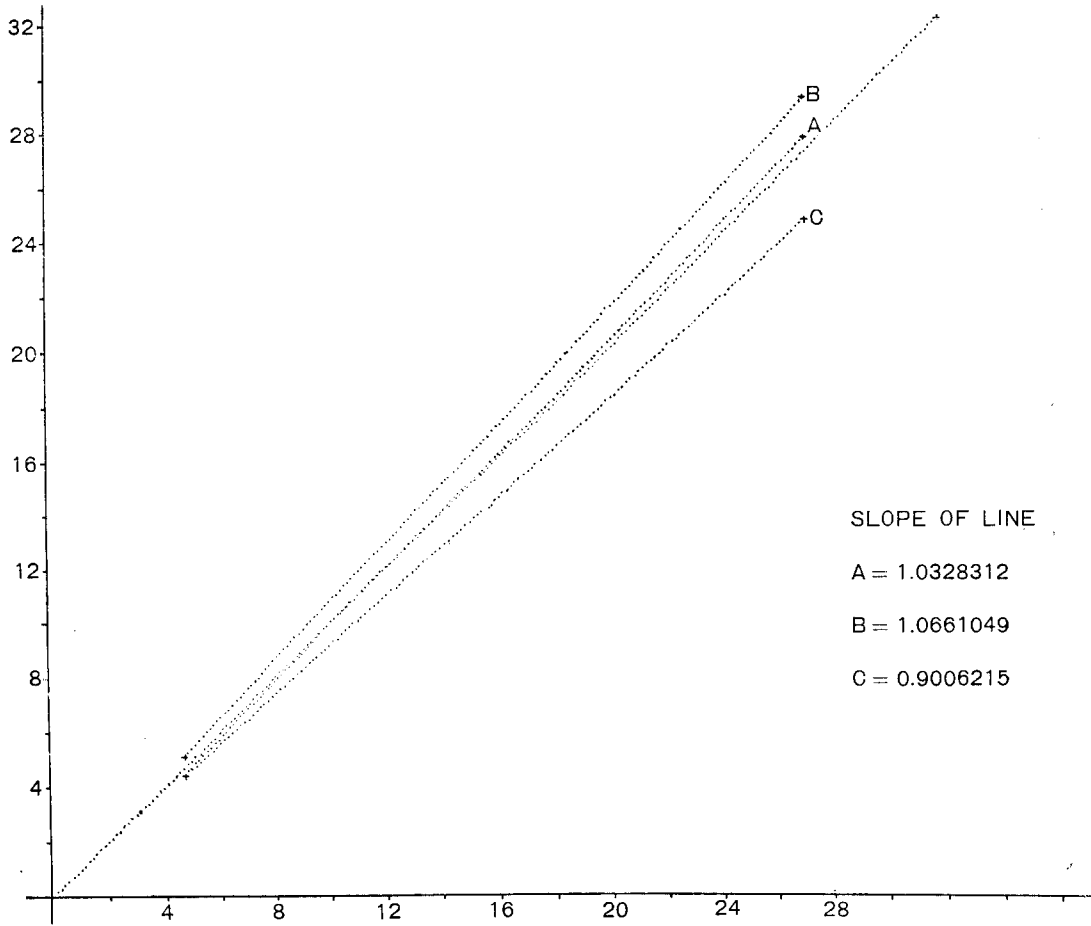


그림 Ⅲ-4. CN의 선형모형

2) OD-2

기관	A	B	C	D	E	F	G
회수							
1	4.44	5.27	4.30				
2	4.47	5.09	4.40				
3	4.46	4.83	4.40				
4	4.40	5.27					
5	4.16	5.09					
6							
平均	4.45	5.110	4.36				
標準偏差	0.027	0.180	0.057				
變異係數	0.0062	0.0353	0.0132				

밀히 말하면 반복 측정치들의 평균치를 선형모형을 이용하여 분석하여 보면 (그림 III-2)를 얻었다. 이 그림을 통해서 B 기관과 E 기관은 서로 계통적차이만 존재하며, B,D 기관은 평균치에 많이 벗어나 있음을 알아낼 수 있다. 또한 pH 측정치들을 Youden 방법으로 분석하기 위해 OD-1 과 OD-2의 각각의 중위선을 구하고 두 중위선의 교점에서 가장 멀리 떨어진 기관을 찾아보면 B 기관과 D 기관이 된다. (그림 III-1 참조)

따라서 Mandel의 선형모형과 같은 결과를 보여준다. 이러한 화학적으로 아주 간단한 측정에서도 신뢰성이 낮음은 중대한 문제점을 제시해 준다.

## 2. COD 측정

COD 측정결과는 (표 2)에 주어져 있다.

변이계수는 OD-1, OD-2 모두 E 기관이 가장 높았으므로 이는 E 기관이 가장 실험실내의 반복성이 없음을 보여준다.

(그림 III-3)은  $KMnO_4$  법으로 측정한 결과를 선형모형으로 나타낸 것이다. COD 측정방법에는 현재 두 가지 방법이 있으며 두 측정방법간의 측정치의 차가 매우 심하였다. (표 2)에서 "1" 표시한 것이  $K_2Cr_2O_7$  법으로 측정한 결과이다.

## 3. CN 측정

CN 측정은 3기관만이 측정하였으며 3기관의 측정실험실내의 분석정밀도는 높게 나타났다. (표 3 참조)

(그림 III-4)에서 보는 바와 같이 기울기도 거의 1에 가까우므로 세 기관의 측정치는 계통적 차이가 약간 있지만 신뢰성이 높은 편이다. 그 중 A기관의 기울기가 1.066, C 기관은 0.9이므로 세 기관의 CN의 측정치는 믿을만한 것으로 생각된다.

## 4. 카드뮴(Cd) 측정

Cd의 측정결과표인 (표 4)를 보면 E 기관과 F 기관은 각 시료를 2번이하 밖에 측정하지 않았으므로 통계적 의미가 별로 없다. 따라서 A, B, C, G 기관의 변이계수만을 살펴보면 모두 0.1 이하 이므로 측정실험실내 분석정밀도는 만족할만 하다.

이들의 평균치를 HM-1 과 HM-2로 나누어 Mandel의 선형모형에 접근시켜보면 (그림 III-5)와 같이 나타난다.

즉, C 기관이  $45^\circ$  직선에 가장 가까우며 기울기도 0.981이므로 가장 좋게 나타난다. 그러나 기울기를 모두 비교해 보면 제일 큰 B 기관이 1.197이고 제일작은 E 기관이 0.876이므로 차이가  $\pm 0.2$  범위내에 들어오기 때문에 커다란 계통적 차이(Systematic Difference)를 발견할 수 없었다. (그림 III-5 참조)

표 4. 카드뮴(Cd)의 측정 결과

1) HM-1

單位 : ppm

회수 \ 기관	A	B	C	D	E	F	G
1	0.100	0.22	0.12		0.053	0.125	0.13
2	0.100	0.18	0.12		0.036		0.11
3	0.099	0.20	0.13*				0.11
4	0.099	0.20	0.13*				0.13
5	0.102	0.21					
6							
평균	0.100	0.202	0.125		0.045	0.125	0.12
표준편차	0.001	0.014	0.005		0.012	0	0.011
변이계수	0.0122	0.0734	0.0464		0.2666	0	0.0962

2) HM-2

회수 \ 기관	A	B	C	D	E	F	G
1	4.08	5.4	4.3		4,188	4.06	4.75
2	4.90	5.3	4.4		3,445		4.75
3	4.07	5.6	4.5*				4.80
4	4.08	5.3	4.2*				4.77
5	4.19	5.2					
6							
평균	4.10	5.36	4.35		3,817	4.06	4.77
표준편차	0.049	0.151	0.129		0.525	0	0.023
변이계수	0.0121	0.0282	0.0296		0.1376	0	0.0049

\* 측정방법이 다르므로 분리시켜 통계적으로 분석하여야 하지만 측정회수가 적어 같이 포함시켜 평균을 구했음.

5. 납(Pb)의 측정

(표 5)에 의하면 Cd와 마찬가지로 측정실험실내의 분석정밀도는 만족할만한 상태이고 측정실험실간의 계통적 차이도 비교적 작은편(기울기가 0.1 이내에 있음)이기 때문에 납의 측정에 있어서는 A, C, E, G 기관이 안정된 상태에 있는 것으로 나타났다. (그림 III-6 참조)

6. 수은(Hg)의 측정

(표 6)과 (그림 III-7)에 의하면 6가지 측정항목 중 가장 변화가 크게 나타나 수은의 측정이 가장 안정되어 있지 않은 것으로 확인 되었다.

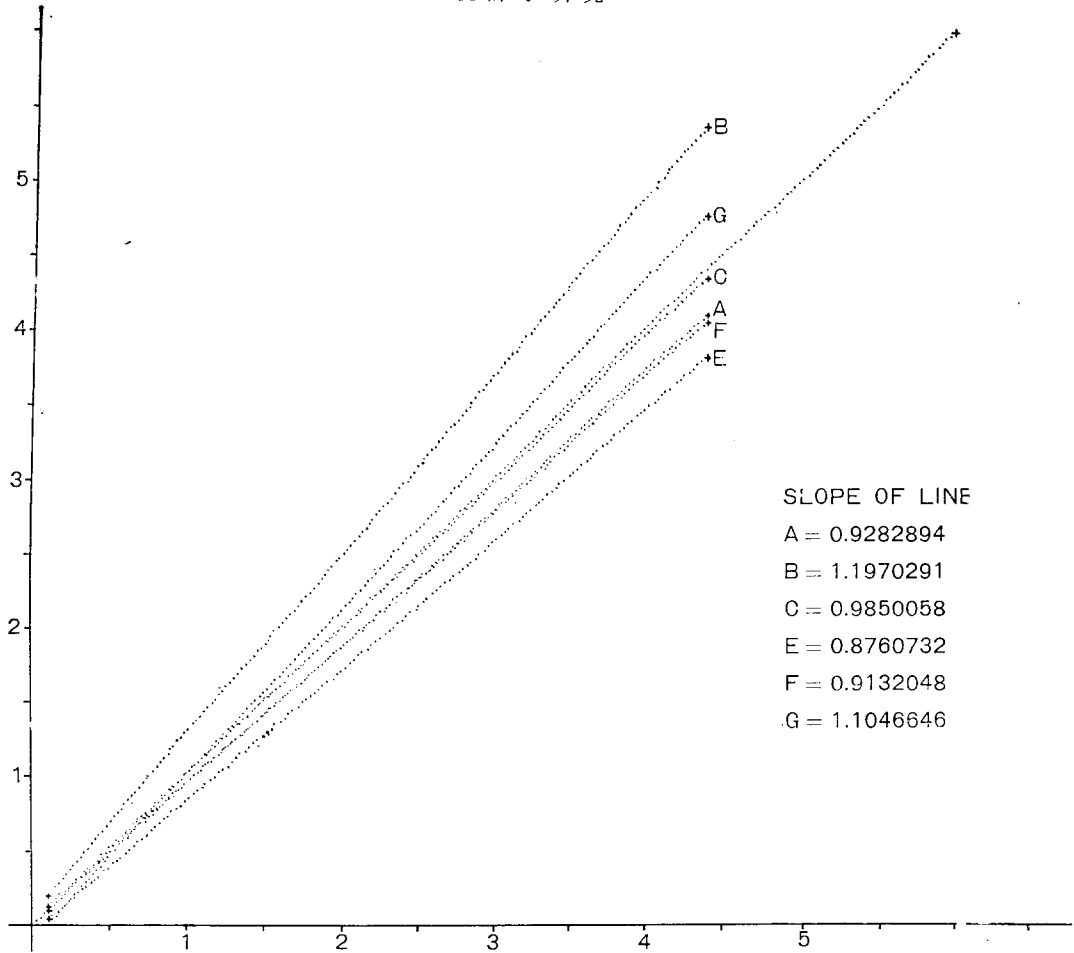


그림 Ⅲ-5. 카드뮴(Cd)의 선형모형

표 5. 납(Pb)의 측정결과

1) HM-1

單位 : ppm

기관	A	B	C	D	E	F	G
회수							
1	1.02		1.17		0.861	0.806	1.00
2	1.03		1.17		0.565		1.02
3	1.01		1.09*		0.543		1.03
4	1.02		1.26*				1.00
5	1.03						
평균	1.02		1.17		0.656	0.806	1.01
표준편차	0.008		0.069		0.177	0	1.015
변이계수	0.0082		0.0589		0.2707	0	0.0148

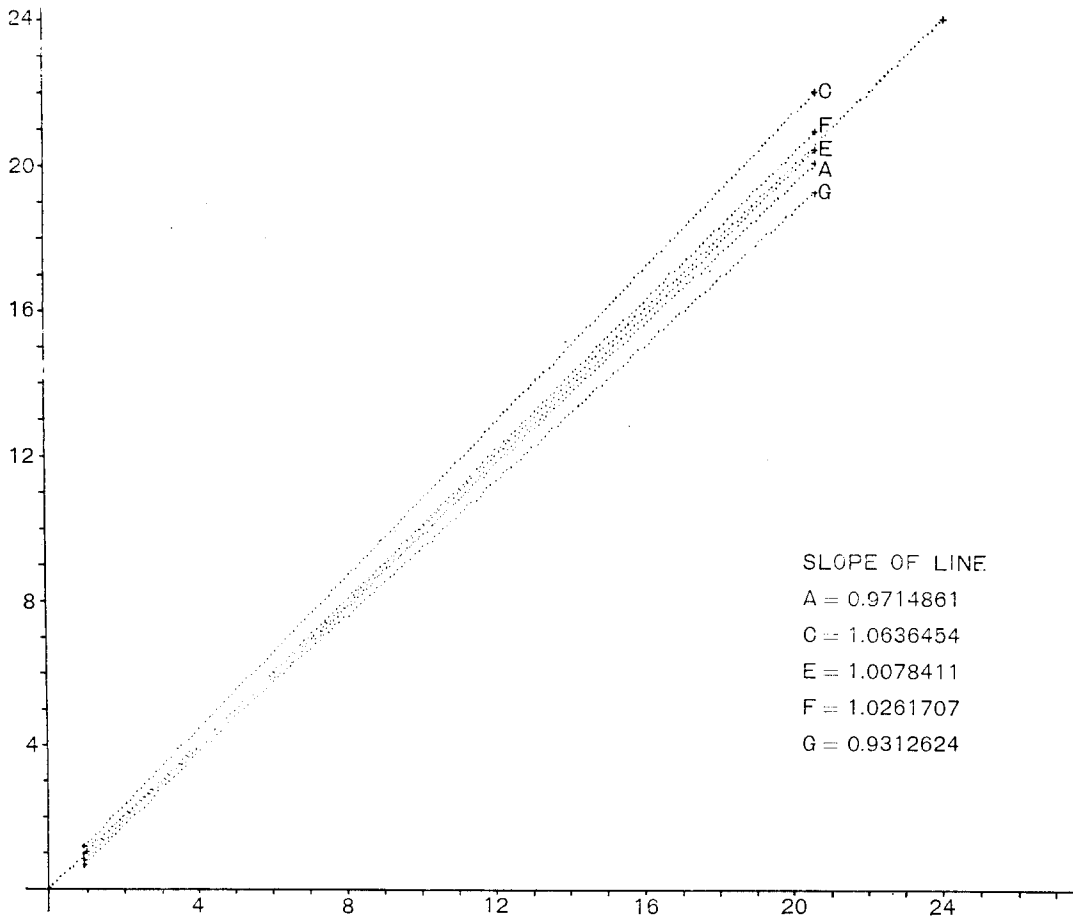


그림 Ⅲ-6. 납(Pb)의 선형모형

2) HM-2

회수 \ 기관	A	B	C	D	E	F	G
1	20.1		22.4		22.815	20.960	18.7
2	20.2		22.3		16.507		19.4
3	20.0		22.5		21.047		20.6
4	20.1		21.7*		21.204		18.6
5	20.2		21.4*		20.577		
평균	20.1		22.06		20.430	20.960	19.3
표준편차	0.083		0.483		2.349	0	0.921
변이계수	0.0041		0.0218		0.1149	0	0.0476

\* <표 4> 참조

표 6. 수은(Hg)의 측정 결과

1) HM-1

單位 : ppm

기관 회수	A	B	C	D	E	F	G
1	40.4	0.07	0.15		0.531	0.028	0.10
2	37.3	0.07	0.15		0.144		0.11
3	37.1	0.07	0.088*				0.09
4	45.2	0.06	0.088*				0.10
5	43.8	0.05					0.13
	(ppb)						
평균	40.8	0.064	0.119		0.338	0.028	0.11
표준편차	3.689	0.008	0.036		0.273	0	0.015
변이계수	0.0905	0.1397	0.3025		0.8108	0	0.1430

2) HM-2

기관 회수	A	B	C	D	E	F	G
1	9.10	21.8	6.6		0.83	20.169	9.15
2	8.88	20.0	6.0				8.38
3	10.52	19.8	7.6*				8.45
4	9.88	21.8	7.8*				9.05
5	10.40	20.0	7.8*				8.38
평균	9.76	20.68	7.16		0.83	20.169	8.68
표준편차	0.743	1.025	0.817		0	0	0.384
변이계수	0.0762	0.0495	0.1141		0	0	0.0442

\* &lt;표 4&gt; 참조

특히, 농도가 낮은 경우 (HM-1의 경우) 기관별 차이가 크게 나타났으므로 안정되어 있지 않음을 알 수 있다. (변이계수가 1.22) HM-2의 경우는 장기간동안 충분히 시료농도의 안정성과 동질성을 보였으나 50ppb 수은의 경우(HM-1)는 환원기화법으로 분석할 경우 예상된 농도보다 실제 측정치들이 많이 감소되었다. 여기에서 시료의 안정성과 동질성을 위해 넣은  $\text{HAuCl}_4$ 가 어떠한 작용을 해서 이러한 결과를 주는지는 아직 밝혀내지 못하였지만,  $\text{HAuCl}_4$ 에 문제점이 있었던 것을 알아낼 수 있다.

끝으로 시료별 측정평균치와 변이계수를 종합적으로 정리한 것이 (표 7)이며 선형모형의 기울기를 종합한 것은 (표 8)이다.

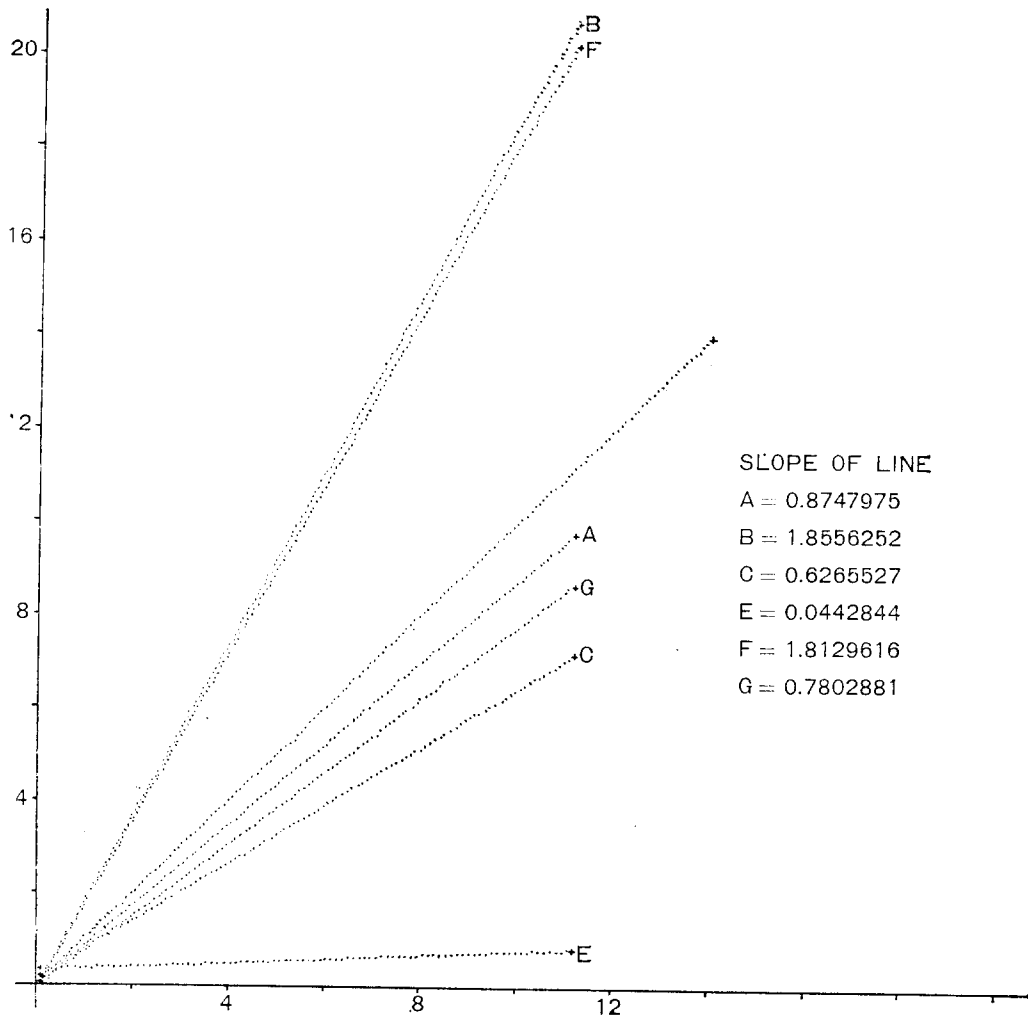


그림 Ⅲ-7. 수은(Hg)의 선형모형

## Ⅵ. 결 론

우리나라 최초로 시행하였던 수질오염물질의 공동시료 분석은 참가자들의 성의있는 분석으로 소기의 성과를 얻었지만 하나의 측정항목당 적어도 3회 이상 측정하여야 측정치의 통계적 분석이 의미가 있는 것인데 일부 기관이 두번 이하로 측정한 항목이 있어 통계적 의미를 부여함에는 어려움이 있었다.

이러한 측정실험실간의 공동시료 분석은 참가자들이 의장의 지시사항을 준수하여야 본래



표 7. 각 실험실의 반복측정치의 평균, 분산 및 변이계수

단위 : ppm

Lab.	pH		COD (2)		CN		Cd		Pb		Hg		COD (3)	
	OD-1	OD-2	OD-1	OD-2	OD-1	OD-2	HM-1	HM-2	HM-1	HM-2	HM-1	HM-2	OD-1	OD-2
	A	6.23	4.33	39.56	33.86	27.73	4.45	.100	4.10	1.02	20.1	0.0408	9.76	38.58
B	5.25	4.05	—	—	29.14	5.11	.202	5.36	—	—	0.0640	20.68	26.83	248.0
C	5.71	3.91	26.85	17.65	24.70	4.40	.125	4.35	1.17	22.06	0.1190	7.16	93.00	253.0
D	6.94	4.06	17.12	1.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E	5.60	4.40	22.96	14.89	—	—	.045	3.82	.656	20.43	0.3380	.83	—	—
F	—	—	26.50	13.09	—	—	.125	4.06	.806	20.96	0.0280	20.17	—	—
G	5.99	4.29	—	—	—	—	.12	4.77	1.01	19.30	0.110	8.68	—	—
$\bar{X}$	5.96	4.17	26.68	16.13	27.19	4.65	.101	4.41	.96	20.57	0.1001	11.21	52.81	248.3
$S_x^2$	.34	.037	70.41	137.89	5.15	.16	.055	.32	.04	1.060	.014982	60.52	1245.83	20.7
$S_x$	.59	.19	8.39	11.74	2.27	.40	.067	.57	0.2	1.03	0.1224	7.78	35.30	4.6
Coef. of Var. (4)	.10	.05	.31	.73	.08	.09	.66	.13	.22	.05	1.22	.69	.67	.02

주 (1) 이 측정메이터는 각 기관별로 원래 측정치들의 평균치를 나타냄.

(2) COD 측정방법 중  $KMnO_4$ 법

(3) COD 측정방법 중  $K_2Cr_2O_7$ 법

(4) 변이계수(Coefficient of Variation)

$$C. V. = \frac{S_x}{\bar{X}}$$

표 8. 선형모형의 기울기 비교

측정항목 \ 기 관	A	B	C	D	E	F	G
pH	1.061	0.670	1.005	1.608	0.670		0.949
COD 1	0.578		0.872	1.513	0.765	1.271	
COD 2	1.050	1.131	0.818				
CN	1.033	1.066	0.901				
Cd	0.928	1.197	0.981		0.876	0.913	1.105
Pb	0.971		1.064		1.008	1.026	0.931
Hg	0.875	1.856	0.634		0.044	1.813	0.780

의 목적을 성취할 수 있으며 특히 측정횟수의 문제는 측정의 재현성 문제와 반복성문제의 분석에 중요한 영향을 미치므로 일정횟수 이상 측정하여야 통계적 의미를 찾을 수 있겠다. 그리고 측정결과의 데이터 처리와 오차계산 과정은 그 처리과정을 명확히 밝혀야 하는데도 불구하고 E 기관, F 기관은 측정치만 나열하여 측정치의 처리과정은 생략하였다. 물론 정확한 측정도 중요하지만 정확한 측정치의 올바른 통계적 처리과정도 또한 중요하므로 이에 대한 보강이 요구된다.

그리고 COD의 예는 우리에게 측정방법의 올바른 선택이 특히 화학분석에는 아주 중요한 영향을 미치고 있음을 보여준다.

이와같이 측정방법상의 차이에 관한 실험연구를 바탕으로 표준방법(Standard Method)의 정확한 설정이 시급하다.

또한 이에 따르는 공해관련 법규의 적합한 여부에 관한 연구 검토도 필요하다.

그리고 본 조사에서는 시료의 분배 및 보존상의 어려움 때문에 부득이 측정을 제외하였지만 차후에는 측정항목도 포함하여야 할 것이다. 본 조사는 처음으로 시도되었기 때문에 준비과정상 미흡한 점도 있으며, 주의사항을 참가 기관에게 강력히 주지시키지 못하였기 때문에 본 조사가 충분히 만족할 만한 성과를 이루지 못하였다.

차후에 다시 실시할 때에는 완벽한 준비사항을 통해 원래 목적인 성과를 거두도록 노력해야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

- [1] Box, G.E. Hunter, W.G. and Hunter, J.S. (1978) *Statistics for Experimenters*, John-Wiley and Sons, Inc.
- [2] Cameron, J.M. (1977) "Measurement Assurance", *U.S. NBS*, NBSIR, 77-1240.
- [3] Mandel, John, (1971) "Repeatability and Reproducibility" *Materials Research and Standards*, Vol. 11, No. 8.

- [4] Mandel, John and Lashof, T.W. (1959) "The Interlaboratory Evaluation of Testing Methods", *ASTM Bulletin*, No. 239.
- [5] Pierson, R.H. and Fay, E. A., (1959) "Guidelines for Interlaboratory testing Programs" *Analytical Chemistry*, Reports for Analytical Chemists, Vol. 31, No. 12.
- [6] Wernment, Graut, 1951 "Design and Interpretation of Interlaboratory Studies of Test Methods" *Analytical Chemistry*, Vol. 23.
- [7] Youden, W.J. (1959) "Graphical Diagnosis Interlaboratory Test Results" *Industrial Quality Control*, Vol. XV, No. 11.
- [8] 이재창 · 신한풍 · 이낙영 (1980) "환경 공해에 관한 측정보증계획의 통계적 연구" 한국 표준 연구소 보고서
- [9] JIS K 0102 공장배수 시험방법 해설, (1974)
- [10] 공해 공정 시험법, (1979)
- [11] KS 규격집 KSM 0111, 공장폐수 시험방법 (1975)