

水質測定分析의 精度管理

李 寅 善

國立環境研究院 水質化學擔當官

Analytical Quality Control of Environmental Pollutants in Water

In Sun Lee

National Institute of Environmental Research Ministry of Environment

I. 서 론

생활수준의 향상과 더불어 삶의 질을 향상시키고 사람을 포함한 생태계에 미치는 오염물질의 관리하기 위하여는 정확한 오염현황 자료가 필요하다. 환경에 영향을 미치는 오염물질 농도는 매우 낮기 때문에 이들 물질을 측정분석하기 위하여는 측정분석 요원의 측정기술 능력, 측정장비, 측정분석에 소요되는 시약 및 조자, 기타 실험실 분위기와 측정요원의 근무여건 등이 최적의 상태로 상호 조화를 이루어야 정확한 측정자료를 얻을 수 있다.

정확한 측정자료를 얻기 위하여는 모든 측정과정이 포함된 측정분석 정도관리가 필요하며 측정결과에 영향을 미칠 수 있는 시료채취, 운송 및 보관, 측정분석 그리고 측정결과의 정리단계에서 오차요인을 제거하는 노력이 필요하다.

본 고에서는 측정분석 과정 중 오차요인을 많이 포함하고 있는 환경시료 채취방법, 환경시료 전처리방법 그리고 측정분석 정도관리 방법에 대한 고찰을 통하여 수질측정분석 정도를 향상할 수 있는 방안을 강구하고자 한다.

II. 시료채취

측정은 어떤 대상시료가 갖는 특성을 분명히 하는 수단이며 측정의 배경에는 반드시 어떤 목적이 있다. 예를 들면 공장배수의 수질기준을 충족하고 있는가 어떤가 또는 처리장치가 기대하는 효과를 나타내고 있는가 등 여러 가지의 목적이 있다. 어떤 경우에도 측정은 그 데이터를 통하여 대상시료의 배후에 있는 모집단이 조사목적에 대하여 어떤 위치에 있는가를 추정하기 위하여 행하여진다.

목적이 다르다면 선택되는 측정방법이나 시료도 다

른 것은 당연하다. 그러므로 목적에 맞도록 적절히 또한 시료를 대표할 수 있도록 채취하여야 함은 물론이나 환경시료는 시간적, 공간적으로 계속 변하며 채취한 시료도 시간의 경과에 수반하여 질적 변화가 진행된다. 다음으로 측정데이터는 시료채취, 농축, 전처리, 측정분석 등 일련의 조작과정 마다 오차가 포함되며 그 요인은 매우 복잡하게 연결되어 있다.

측정시료는 목적으로 하는 모집단으로부터 일부를 취한 것이다. 그러므로 시료가 모집단으로부터 같은 확률로 취하여지도록 시료채취를 계획하지 않으면 시료채취 단계에서부터 틀린 정보를 얻을 가능성이 포함된다. 일반적으로 측정법의 정도나 감도에는 대단히 관심이 크나, 시료채취에 대한 관심은 반드시 높다고는 할 수 없다. 그러므로 표준분석법에 비하여 시료채취가 주관적, 편견적, 또는 치우친 장소에서 수행될 수 있으며, 작업표준이 아직 충분히 검토되어 있지 않은 실정이다. 일반적으로 측정대상으로부터 시료의 채취, 운송 및 보존 등의 전처리과정을 시료채취라 한다.

1. 시료채취의 개념

환경시료의 측정분석 과정에서는 시료의 분취, 추출, 증류, 시약 등의 반응, 흡광도 등의 측정 등 조작의 단계가 많고 복잡하기 때문에 오차를 일으킬 기회가 많다. 일반적으로 평량오차는 평량값의 0.1~0.2 mg, 용량의 측정오차는 0.1~0.2%, 흡광도의 측정오차는 1~2%이다. 측정 이외의 조작에서 큰 오차가 생기는 것이 경험적으로 알려져 있다. 시료로 주어지는 물질이 완전히 균일한 표준물질이며 분석조작이 주의깊게 행하여 졌다하여도 반복조작을 행하는 경우에 얻어지는 특성치의 실험값은 분석조작이 복잡하면 할수록 큰 폭으로 변한다. 이 특성치의

변화폭 또는 모집단으로부터 반복 시료채취를 행하였을 때의 시료의 변화폭을 일반적으로 정도라 한다. 그러므로 정도에는 측정정도, 분석정도, 시료채취정도 등이 있다.

위에서 기술한 바와 같이 여러 가지 조작과정이 포함되기 때문에 정확한 측정값을 얻는 것은 매우 어렵다. 그러므로 반복측정을 행하여서 평균값을 얻어도 그 평균값에 차이가 있다. 이들 변화의 정도는 통계량의 분포를 구함에 의하여 분명히 할 수가 있다. 오염물질의 측정값은 일반적으로 정규분포 또는 대수정규분포를 나타내는 것으로 알려져 있다.

2. 수질 시료채취

(1) 시료채취 방법

가. 시료의 성상, 유량, 유속 등의 경시변화(폐수의 경우 조업상황 등)를 고려하여 현장물의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 하며, 수질 또는 유량의 변화가 심하다고 판단될 때에는 오염상태를 잘 알 수 있도록 시료의 채취횟수를 늘려야 한다. 다만 이때는 채취시의 유량에 비례하여 시료를 서로 섞은 다음 단일 시료로 한다.

나. 시료는 목적시료의 성질을 대표할 수 있는 위치에서 시료채취 용기 또는 채수기를 사용하여 채취하여야 하며, 채취용기는 시료를 채우기 전에 시료로 3회 이상 씻은 다음 사용한다.

다. 유류 또는 부유물질 등이 함유된 시료는 시료의 균질성이 유지될 수 있도록 채취하여야 하며, 침전물 등이 부상하여 혼입되어서는 안된다.

라. 용존가스, 환원성 물질, 휘발성 유기물질, 유류 및 수소이온농도 등을 측정하기 위한 시료는 운반중 공기와의 접촉이 없도록 가득 채워져야 한다.

마. 시료채취 용기에 시료를 채울 때에는 어떠한 경우에도 시료의 교란이 일어나서는 안되며, 가능한한 공기와의 접촉하는 시간이 짧게하여 채취한다.

바. 채취된 시료는 즉시 실험하여야 하며, 그렇지 못할 경우에는 라. 시료의 보존방법에 따라 보존하여 규정된 시간내에 실험하여야 한다.

사. 시료채취량은 시험항목 및 시험횟수에 따라 차이가 있으나, 보통 3~5l 정도이어야 한다. 다만 시료를 즉시 실험할 수 없어 보존하여야 할 경우 또는 시험항목에 따라 각각 다른 채취용기를 사용하여야 할 경우에는 시료채취량을 적의 증감하여야 한다.

(2) 시료채취의 종류

수질측정용 시료는 측정대상의 성격, 측정목적 등에 따라서 기본적으로 3 종류로 분류할 수가 있다.

1) 그러브 시료채취

엄밀히 말하면 어떤 시각에 어떤 장소에서 채취한 한개의 시료는 그 시간, 장소 근방 수괴의 수질을 나타내고 있음에 지나지 않는다. 그러나 긴시간 상당히 넓은 범위에 걸쳐 모집단의 수질이 변동하지 않는다고 한다면 시료는 그 시간, 지점에서의 수질을 대표하고 있다고 할 수 있다. 예를 들면 상수, 표류수, 특정한 배수로 등에서는 다만 한개의 시료로 충분히 1일 또는 1주간 등의 수질을 대표할 수가 있다.

수질이 분명히 시간과 함께 변동하는 경우에는 적당한 간격으로 시료를 채취하고 각각을 분석하여 수질의 변동폭이나 주기, 또는 수질의 지속시간 등을 알 수가 있다. 이 측정값에 기초하여 5분 간격, 10분 간격 또는 더 긴 시간간격 등 변동주기가 추정될 수 있도록 적절한 시료채취 간격을 결정할 수가 있다. 시간보다도 장소에 의하여 수질변동이 큰 요인인 경우에는 시간에 관계없이 적절한 장소를 선정해서 일련의 시료를 채취하면 수질에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있다.

2) 콤포진 시료채취

통상 같은 장소에서 시계열계통의 시료채취를 행하며 각각의 그러브 시료를 혼합한 것이 콤포진 시료이다. 특히 시계열계통 시료를 다른 시료와 분리한 경우에는 시간콤포진 시료라 한다. 시계열의 콤포진시료는 처리시설의 부하나 효율을 산출할 때 계산의 기초가 되는 평균농도를 구할 때 편리하다. 다수의 시료를 개별로 분석해서 평균농도를 구하는 대신에 이 콤포진 시료를 분석하는 방법에 의하면 분석 노력과 시간이 절약된다.

폐수의 이상방류나 처리시설의 이상운전 등의 영향을 평가할 때 그 지속시간을 대표하는 콤포진 시료가 필요하다. 콤포진 시료는 채취 후 경시적으로 변하는 성분의 측정에는 사용할 수 없다. 용존가스, 잔류염소, 유화물, 온도, pH 등 변화가 심한 성분은 각각의 시료에 대해서 될 수 있는 한 빨리 또는 채취지점에서 채수와 동시에 측정하는 것이 바람직하다. 다만 DO, CO₂, pH 등은 철, 망간, 알칼리도, 경도 등 무기성분의 공존에 의해서 이차적으로 변한다.

콤포진 시료는 적당한 시료용기에 일정시간 간격으로 한병씩 시료를 취하고 최후의 시료를 취한 다음 한병에 각각의 시료를 취하여 혼합하던가 처음부터 한병에 일정시간마다 채취한 시료를 일정량 합하여 만든다. 보존의 목적으로 보존재를 가하는 경우에는 시료 합계량에 상당하는 시약 전량을 미리 시료채취 병에 가하고, 이 병에 시료를 취한다. 그러나 별개의

시료를 분석할 필요가 있을 경우에는 한병씩 나누어서 취한다.

평균시료를 추정하기 위한 콤포짓 시료는 등시간 간격이 아니고 등량 간격의 시료채취가 원칙이다. 그러므로 시간에 따라 유량이 변동하는 경우에는 유량비례 시료채취 방식에 의하여 증분의 합계량이 2~3/ 정도가 되도록 시료를 취한다. 자동시료채취 장치를 사용할 경우에는 매일 장치와 시료채취 병을 잘 씻어서 생육되는 미생물이나 침착물을 제거하여야 한다.

3) 층별시료

목적에 따라서는 같은 시각에 다른 장소에서 채취한 그러브 시료채취의 혼합물을 분석하려고 하는 경우가 있다. 이런 종류의 혼합물을 층별시료라고 한다. 흐름에 직각방향의 상하, 좌우에 수질변동이 인정되는 하천에서는 평균수질, 총부하량 등을 평가할 때 유량비례 시료채취 방식에 의하여 단면적의 여러점을 대표하는 시료혼합물을 만들 필요가 있다.

또한 여러 종류의 폐수를 혼합처리 하려고 하는 경우에는 혼합물의 평균수질 추정, 폐수의 상호작용과 처리 난이도 등의 관계를 분명히 할 필요가 있다. 이와 같은 경우 일반적으로 수학적 예측이 어렵기 때문에 적당한 비례층별 시료채취를 행하여 제 특성을 검토한다.

호소나 댐에서는 가끔 수평방향 및 수직방향의 수질변동이 인정되는 경우가 있다. 그러나 호소 전체의 평균수질을 구하는 것보다 층별조사, 이수지점의 수질변동 조사 등을 목적으로 하는 경우가 많기 때문에 통상 그러브 시료채취에 대하여 각각 별개로 또는 콤포짓 시료에 대하여 분석을 행한다. 호수나 해역에 있어서 오염원의 확산 상황이나 공장의 적정배치를 결정하기 위한 검토, 여러 가지 폐액을 배출하는 조정조의 평균수질의 추정, 침전조의 해석 등에 층별시료를 이용한다.

층별 시료채취에는 일정수심의 시료를 근방 수괴의 영향을 받지 않도록 채취될 수 있는 특수한 장치를 이용한다. 또 처음 채취하려고 하면 각 성분들의 무게, 거동, 수질 등을 충분히 검토할 필요가 있다.

(3) 시료채취 지점

1) 배출시설 등의 폐수

폐수의 성질을 대표할 수 있는 곳에서 채취한다. 폐수의 방류수위가 한 지점 이상일 때에는 각 수로별로 채취하여 별개의 시료로 하며, 필요에 따라 부지 경계선 외부의 배출수로에서도 채취할 수 있다. 시료채취시 우수나 조업목적 이외의 물이 포함되지 말아야 한다.

2) 하천수

① 하천수의 오염 및 용수의 목적에 따라 채수지점을 선정한다.

하천본류와 하천지류가 합류하는 경우에는 합류 이전의 각 지점과 합류이후 충분히 혼합된 지점에서 각각 채수한다.

② 하천의 단면에서 수심이 가장 깊은 수면의 지점과 그 지점을 중심으로 하여 좌우로 수면폭을 2등분한 각각의 지점의 수면으로부터 수심 2m 미만일 때에는 수심의 1/3에서, 수심이 2m 이상일 때에는 수심의 1/3 및 1/3에서 각각 채수한다.

③ 기타 1), 2)항 이외의 경우에는 시료채취 목적에 따라 필요하다고 판단되는 지점 및 위치에서 채수한다.

(4) 수질 시료채취 용기

보존용기로 가장 많이 사용되고 있는 것은 무색의 경질유리병과 폴리에틸렌 용기이며 채수하고자 하는 시료로 5회 이상 씻은 다음 사용하여야 한다. 유리제 용기를 사용할 경우에는 그 성분의 일부 예를 들면 불소, 비소 등이 용출할 수 있으므로 주의를 요한다. 폴리에틸렌 용기는 제품에 따라서 환원성이 있으므로 수산화합물 등을 수은으로 환원기화시키는 경우도 있다. 특히 자연계에는 극미량의 성분이 존재하며 이들 성분을 분석할 경우에는 주의를 요한다.

중금속의 측정항목에 따라서는 유리제 용기 또는 폴리에틸렌 용기만을 사용해야 되는 경우가 있다. 즉 Si, Na, K, B, Al, As, Sb, Zn, Ca, Mg, Fe, Ni, Mn, Cd, Pb 항목을 측정할 경우에는 이들 물질이 유리용기로부터 용출될 가능성이 있기 때문에 주의를 하여야 하고 폴리에틸렌 용기를 사용하는 것이 좋으며, Hg 항목의 경우에는 유리제 용기가 좋다. 폴리에틸렌 용기로부터는 Mo, Cr, Ti, Al 등이 용출될 가능성이 있으므로 주의한다.

대장균 시료는 반드시 멸균한 무색경질의 유리용기에 취하여 밀봉하여야 하며, n-hexan추출물질, 유기인 및 PCB 시료는 반드시 경질유리병을 사용하여야 한다.

시중에는 폴리에틸렌제 용기와 비슷한 폴리염화비닐(PVC)제 용기가 많이 있으나 이것을 사용해서는 안된다.

(5) 수질시료의 보존방법

채취된 시료를 즉시 실험할 수 없을 때에는 따로 규정이 없는 한 Table 1의 보존방법에 따라 보존하고 어떠한 경우에도 보존기간 이내에 실험을 끝내야 한다.

보존의 목적으로 시료에 약품을 첨가하면 이 약

Table 1. 시료의 보존방법

측 정 항 목	시 료 용 기	보 존 방 법	최대보존기간 (권장보존기간)
온 도	P, C	-	즉시측정
수소이온농도	P, C	-	즉시측정
DO(전극법)	BOD병	-	즉시측정
(윙클러법)	BOD병	현장 고정 후 암소보관	8시간
생물화학적산소요구량	P, G	4°C 보관	48시간(6시간)
화학적산소요구량	P, G	4°C, H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일(7일)
색 도	P, G	4°C 보관	48시간
부유물질	P, G	4°C 보관	7일
염소이온	P, G	-	28일
노르말핵산추출물질	G	4°C, H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일
암모니아성 질소	P, G	4°C, H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일(7일)
아질산성 질소	P, G	4°C 보관	48시간(즉시)
질산성 질소	P, G	4°C 보관	48시간
총질소	P, G	4°C, H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일(7일)
인산염인	P, G	즉시 여과한 후 4°C 보관	48시간
총 인	P, G	4°C, H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일
페놀류	G	4°C 보관, H ₃ PO ₄ 로 pH 4 이하로 조정한 후 CuSO ₄ 1 g/l 첨가	28일
시 안	P, G	4°C 보관, NaOH로 pH 12 이상(잔류염소 가 공존할 경우 아스코르빈산 1 g/l 첨가)	14일(24시간)
불 소	P	-	28일
6가 크롬	P, G	4°C 보관	24시간
크 롬	P, G	c-HNO ₃ 2 ml//	6개월
아 연	P, G	-	6개월
구 리	P, G	-	6개월
카드뮴	P, G	-	6개월
납	P, G	-	6개월
망 간	P, G	-	6개월
비 소	P, G	-	6개월
니 켈	P, G	-	6개월
철	P, G	c-HNO ₃ 2 ml//	6개월
수 은	P, G	"	1개월
알킬수은	P, G	"	1개월
유기인	G	4°C 보관, pH 5-9	7일
폴리클로리네이티드	G	4°C 보관, HCl로 pH 5-9	7일
비케닐(PCB)			48시간
음이온계면활성제	P, G	4°C 보관	48시간
대장균군	P, G	4°C 암소보관	6시간
클로로필 a	P, G	GF/C 여과 후 -20°C 보관	7일

*P: Polyethylene, G: Glass.

품에 의하여 시료중의 물질은 그 존재상태나 화학 종이 변하기도 하며 시험조작에 방해가 되는 경우도 있으므로 주의한다.

그러므로 시료채취 직후에 분석을 행하는 것이 이상적이다. 보존제를 사용할 경우에는 보존방법을 명기하여 두는 것이 좋으며 미리 시료채취 용기에

보존제 소요량을 넣어두고 그 안에 시료를 취하는 것이 좋다.

중금속 시료는 용기벽이나 현탁입자에 흡착하는 것을 방지하기 위하여 보존방법을 취해야 한다. 특히 카드뮴이나 아연, 납과 같이 수산화물이 되어 용기 벽에 부착하기 쉬운 금속은 이와 같이 약산성으로

보존하는 것이 좋다. 또한 수은과 같이 환원기화하기 쉬운 금속에서는 산화력이 있는 질산을 사용해서 환원을 방지하는 것이 필요하다.

시료에 보존을 위한 처리를 행한 경우에는 처리사항을 명기하고 다른 성분의 측정에 검용해도 좋은가 여부를 명기한다. 또한 시험종료 후 시료의 보관기간을 정하여 두는 것이 좋다.

III. 시료의 전처리

채취된 시료수에는 보통 유기물 및 부유물질 등을 함유하고 있어 탁하거나 색상을 띠고 있는 경우가 있을 뿐만 아니라 목적성분들이 입자에 흡착되어 있거나 난분해성의 착화합물 또는 착이온 상태로 존재하는 경우가 있기 때문에 적당한 방법으로 전처리를 한 다음 실험하여야 한다. 특히 금속성분을 측정하기 위한 시료일 경우에는 유기물 등을 분해시킬 수 있는 전처리 조치가 필수적이며, 전처리에 사용되는 시약은 목적성분을 함유하지 않고는 고순도의 것을 사용하여야 한다.

일반적으로 원자흡광광도법이나 흡광광도법을 사용하여 중금속을 측정할 경우에는 다른 성분에 의하여 분석정도에 나쁜 영향을 미칠 때가 많다. 그러므로 이들 방해성분은 물리, 화학적인 방법으로 전처리하여야 한다.

전처리 방법으로는 시료를 산화시켜 시료중의 유기물 또는 불용성 물질 등을 산화물로 만들어 시료화하는 회화법, 혼합이 잘되지 않는 두 종류의 용매에 시료를 넣고 혼합하면 이런 조건하에서 분배율이 물질에 따라 다름을 이용하는 용매추출법, 용해도가 적은 화합물이 생성되도록 하면 침전이 생성되며 이때 분석하여야 할 성분도 침전과 함께 분리하여 공침분리법, 이온교환수지를 사용하여 목적성분만을 흡착시키거나 방해물질만 흡착 분리시키는 이온교환수지법 그리고 증류에 의하여 목적성분을 분리하는 증류분리법 등이 사용되고 있다.

1. 회화법

회화법에는 산화제를 사용하는 습식회화법과 전기로 또는 고주파 저온회화로 등을 이용하는 건식회화법으로 구분된다.

(1) 습식회화법

습식회화에 사용되는 산화제로는 KMnO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 , V_2O_5 등이 많이 사용되고 회화 보조제로서 H_2SO_4 , HCl , NaOH , NH_4OH 등이 사용되며 전처리 하고자 하는 시료에 따라서 이들 산화제와

산화보조를 적당히 선택하는 것이 좋다. 실제 회화시에는 이들 물질을 조합하여 사용하고 있으며 많이 사용되고 있는 방법은 HNO_3 - H_2SO_4 , KMnO_4 - H_2SO_4 , HCl - HNO_3 , HNO_3 - HClO_4 , NaOH - H_2O_2 , NaOH - KMnO_4 , NH_4OH - H_2O_2 계를 사용하는 것이며, 이외에도 불화수소 처리나 질산분해 후 황산 백연처리하고 탄산나트륨, 과산화나트륨 등으로 용해해서 압석, 토양 등도 동시에 분해하는 방법을 병용하는 것도 있다. 과염소산을 이용하는 방법은 반응이 격렬하기 때문에 위험 예방에 특히 유의할 필요가 있다. Hg 항목 분석용 시료의 전처리에는 H_2SO_4 - KMnO_4 계가 많이 사용되고 있으며 Pb의 황산염은 용해되지 않으므로 H_2SO_4 를 사용하는 것이 좋지 않다. 산화되기 어려운 유기화합물을 함유하는 시료에는 HNO_3 - HClO_4 나 HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4 가 많이 사용되며 이 경우 HClO_4 가 가열건고시에 잔류 유기물과의 반응으로 폭발하는 경우가 있기 때문에 주의가 요한다. 생체시료를 많이 함유하는 경우에는 HNO_3 - H_2SO_4 - V_2O_5 계를 사용하며 산성에서 휘산하는 성분을 함유하는 경우에는 알칼리 용용법을 이용한다.

(2) 건식회화법

이 방법은 시료중의 유기물을 전기로에서 산화시키는 통상법과 감압시킨 챔버에 고주파로 여기된 산소플라스마로 시료를 산화시키는 저온회화법 그리고 밀폐된 용기에 산소를 넣고 산화시키는 밀폐법으로 구분된다.

통상법은 시료를 백금접시, 석영접시 또는 알루미늄접시 등에 넣고 적외선 램프나 열판에서 증발건고 후 전기로($450\sim 550^\circ\text{C}$)에서 회화한다. 회화시킨 후 염산(1+1) 약 10 ml를 넣고 수욕상에서 가열농축하고 물 20~30 ml를 넣어 용해시키고 필요하면 여과한다. 이 방법은 저비점 화합물을 만드는 원소 즉 수은, 비소, 납, 카드뮴, 아연, 주석 등에는 부적당하다. 일반적으로 염화물을 휘산하기 쉽기 때문에 질산염이나 황산염으로 하여 회화하는 것이 좋다. 특히 시료중에 염화물이 있으면 Sb(3가)이나 아연 등은 함께 휘산하므로 주의한다. 질산, 황산, 질산마그네슘 등의 보조제를 가함에 의하여 철, 아연, 카드뮴, 구리, 크롬 등의 원소 회수율이 향상되는 것으로 되어있다. 최근 아연, 철 등은 450°C 이상의 온도에서 휘산하는 것으로 알려져 있기 때문에 주의가 요한다.

저온회화법은 감압시킨 챔버내에 소량의 산소를 주입하면서 고주파로 여기시킨 산소플라스마로 시료를 회화하는 방법이다. 통상법의 회화온도가

450~550°C 입에 반하여 조온회화법은 150~200°C 정도이기 때문에 통상법의 단점을 보강한 것이나 그래도 수은, 비소, 아연, 주석 등의 저비점 화합물을 만드는 원소의 분석에는 부적당하며 최근 크롬도 부적당한 것으로 알려져 있다.

밀폐법은 회산의 위험이 있는 시료를 밀폐된 상태에서 회화한 후 산 또는 알칼리에 용해하는 방법이다. 즉 열량계 용기의 내부를 부식방지 처리하고 진공흡인한 다음 산소를 유입시키고 미리 넣어져 있는 시료에 접화해서 연소시킨다. 내부온도가 상온으로 되었을 때 용해조작을 행한다. 수질오염공정시험법에는 건식회화법 중 통상법이 중금속 시료의 전처리법으로 채택되어 있다.

2. 용매추출법

용매추출법은 서로 혼합되지 않는 2종류의 용매 중에 용질을 넣고 일정온도에서 혼합하여 평형에 도달하게 하면 2종류의 용매중에 분배되는 용질의 비(분배율)는 일정하게 유지됨을 이용하여 필요로 하는 성분을 추출 분리하는 방법이다. 효율적으로 용매추출을 하기 위하여는 어느쪽의 용매에 목적성분이 많이 추출될 것인가를 연구할 필요가 있다. 추출백분율 E(%)는 다음 식으로 표시된다.

$$E(\%) = w_1/w \times 100$$

$$D = (w_1/V_0)/(w - w_1)/V_a$$

상식에서 w_1 , w 를 소거하면 다음 식이 얻어진다.

$$E(\%) = \frac{100 D}{D + V_a/V_0}$$

여기서, w_1 : 추출되는 목적성분량

w : 시료중의 전 목적성분량

$$D : \text{분배비} = \left(\frac{w_1}{V_0} \right) / \left(\frac{w - w_1}{V_a} \right)$$

V_0, V_a : 각각 유기용매, 시료의 용적(ml)

또한 추출률이 100%가 아닌 경우에도 100%가 아닌 경우에도 추출을 반복함에 의하여 액중의 잔존량은 점차 적어진다. 용매추출법을 사용함에 있어서 주의할 사항은 다음과 같다.

a. 추출시약의 선택 : 선택성, 예민성, 생성착화합물의 안정성 등을 고려한다.

b. 용매의 선정 : 사용하는 용매는 목적성분에 대한 분배비와 생성착화합물의 용해도가 항상 크고 수용액과의 비중차가 클것, 두액상 상호간의 용해

도는 될수 있는 한 작을것, 저휘발성, 저점도성도 바람직한 조건이며 특히 건강관리면에서 저독성이 있어야 하고 원자흡광분석법을 사용할 경우에는 연소성도 고려할 필요가 있다. 용매추출법에 많이 사용되는 용매로는 싸이클로헥산, 벤젠, 사염화탄소, 클로로포름, 초산에틸, 초산부틸, MIBK 등이 있다.

c. 추출조건의 설정 : 착화합물 생성을 위한 최적 pH로 용액을 조절하고 마스킹제를 가해서 선택성을 부여, 염식제(鹽析劑)를 가해서 중분리를 용이하게 추출효율을 향상시키는 등의 조치를 필요에 따라 행한다.

d. 유기상 세정 : 추출조작 직후의 유기상에는 목적성분 외에 시약의 일부나 불순물이 소량 포함되어 있다. 이것을 제거하기 위하여 적당한 조성의 용액과 혼합 진탕하여 세정 제거한다.

e. 역추출 : 목적성분을 추출한 유기용매를 적당한 산용액과 혼합 진탕시켜 추출되어 있는 금속성분을 산용액에 분배시키는 조작이다. 일반적으로 일정한 생성된 금속착화합물은 매우 안정해서 저농도의 산에서는 쉽게 역추출되지 않는 것이 있으므로 주의할 요한다.

3. 공침분리법

용해도가 적은 화합물이 생성되도록 조건을 만들면 침전이 생성된다. 이 때 분석하고자 하는 성분도 침전에 혼합되어 함께 침전되는 현상을 이용하는 방법을 공침분리법이라 한다. 이와 같은 현상을 일반적으로 표면흡착이라고 하는 경우가 많으나 혼합결정생성, 후기침전 등도 있다고 한다. 공침분리법에는 다음의 것들이 있다.

1) 비소를 비산으로 하고 암모니아로 pH 9~10 정도에서 수산화제이철로 공침시킨다.

2) 크롬을 환원제로 처리하여 3가로 만든 다음 암모니아로 알칼리성으로 하여 수산화제이철로 공침시킨다.

3) 비스무스, 주석, 안티몬의 분석에 있어서 공존 원소가 방해가 큰 경우에는 질산, 과망간산칼륨, 황산망간을 사용해서 이산화망간 공침을 행한다.

4) 세렌의 분석에는 브롬화칼륨, 염화제이철, 암모니아수, 초산나트륨 등을 이용해서 염기성초산철의 공침을 행한다.

이와 같은 공침분리법은 일상의 분석작업에 많이 응용되고 있으나 콜로이드의 생성은 일반적으로 그 속성 때문에 10~20분간의 방치(때로는 하룻밤을 요구하는 경우가 있다)를 하는 등 충분한 배려가 있어야 한다.

4. 이온교환 수지법

이온교환 수지의 본체는 스티렌($C_6H_5 \cdot CH=CH_2$)에 가교제로써 다비닐 벤젠($CH_2=CH \cdot C_6H_5 \cdot CH=CH_2$)을 가하여 공중합시킨 것이다. 그래서 양이온교환 수지라면 교환기에 슬폰산기($-SO_3H$), 카복실기($-COOH$) 등이 있으며 음이온교환 수지에는 제 4 암모늄기($=N^+OH^-$) 등이 들어있다. 이외에 킬레이트 수지로써 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 본체로 하고 아미노디초산[- $N(CH_2COOH)_2$]을 교환기로 한 것 등이 있다. 이것은 양성수지로서 역할도 한다. 이온교환 분리법에는 다음과 같은 것이 있다.

- Zn-전론법이 공존원소의 방해받기 쉽기 때문에 전처리법으로써 염기성 음이온교환 분리법이 채용되고 있다.

- 이외에 Fe(III)는 6N 이상, Sb(V)는 8N 이상의 염기성에 있어서 음이온교환 분리가 된다. 이상의 예는 어느 것이나 유기착화제(예를 들면 구연산염)이나 무기착화제(예를 들면 염산, 황산) 등의 사용에는 중금속이 착이온 형태가 되어 이온교환 분리되는 것을 이용하는 것이다.

5. 종류분리법

이 방법은 오래전부터 행하여진 것으로 액상-기상, 고상-기상간의 분리(증류, 승화)에 의하여 목적성분을 포집하는 방법이다. 용액으로부터의 종류분리 방법으로써 일반적으로 공정시험법에 자주 이용되고 있는 방법이다.

예를 들면 총질소(TKN) 분석시 질소화합물을 황산암모늄으로 만든 다음 알칼리 용액에서 암모니아로 증류(킬달법)하거나, 수은을 원자흡광도법으로 분석할 때 $SnCl_2$ 환원제를 사용하여 수은증기(Hg)로 유리하여 분석하는 방법은 많이 사용되고 있다. 이외에도 규소(Si)는 $HClO_4-HF-HNO_3$ 용액이나 $HF-H_2SO_4$ 용액에서 4불화규소로 증류하거나, 크롬은 $HCl-HClO_4$ 용액으로부터 염화크롬(CrO_2Cl_2)으로 증류하며, 브롬은 $H_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 용액에서 브롬은 $H_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 용액에서 브롬(Br_2)으로 유리시키는 방법 등이 있다.

특히 최근에는 As, Se의 환원기화 분리법이 주목되고 있으며 동일 수법에 의한 Sb, Te의 분석 등도 보고되고 있다. 또한 Cr의 습식산화 처리과정에서 CrO_2Cl_2 의 생성이 Cr의 손실이 될 수도 있기 때문에 Cr의 회화처리에는 충분한 주의가 있어야 한다.

이외에 일반적으로 중금속의 염화물은 승화되기 쉽다. 예를 들면 $ZnCl_2$, $HgCl_2$ 등도 거론된다. 이들은

증류분리될 정도로 증기압이 크지는 않으나 건식산화 등의 전처리 과정에서 휘산되기 쉬운 점에 주의해야 한다.

IV. 측정분석 정도관리

정확한 수질측정 자료를 얻기 위하여는 모든 측정과정이 포함된 측정분석 정도관리가 필요하며 측정결과에 영향을 미칠 수 있는 시료채취, 운송 및 보관, 측정분석 그리고 측정결과 처리단계에서 오차요인을 제거하는 노력이 필요하다.

본 절에서는 이들 단계중 측정분석 단계에서의 정도관리를 중심으로 하여 수질측정분석 정도향상 방안에 대하여 검토하므로써 정확한 측정분석 결과 도출방안을 강구하고자 한다.

표준시료 분석은 같은 분야의 측정시험실간 측정치들을 비교 분석하고자 하는 계획으로 측정 보증 제도를 수립하기 위한 기초작업이다. 한 시료에 대하여 두 가지 이상의 측정방법으로 어떤 성분의 값을 측정하였을 때 일반적으로 두 측정방법간의 측정값에는 오차가 있다. 또한 다른 실험실과의 동일한 시료 측정값을 서로 비교하였을 때에도 통계적 허용한도 내에서 서로 일치하는 않는 경우가 있다. 물론 동일한 측정방법, 동일한 분석자, 동일한 측정기기 및 동일한 환경속에서 반복 측정하였다 하더라도 동일한 측정치가 나온다고는 할 수 없다. 이러한 측정과정에서의 특성을 감안하여 표준시료 분석을 실시하여야 하며, 표준시료 분석의 목적은 여러 측정시험실간 양립성의 정도를 알아보고 자기 측정값을 스스로 비교 검토하여 정확도와 신뢰도를 향상시키도록 하는데 있다. 정도관리를 통해서 얻을 수 있는 효과는 여러 가지가 있겠으나 중요한 것은 다음과 같다.

① 각 측정요원들은 표준시료의 공동분석을 통하여 자기와 비슷한 분야에서 유사한 분석을 하고 있는 수많은 다른 측정시험실의 측정요원들과 비교하여 얼마만큼 정확한 측정을 하고 있는지를 알 수 있다.

② 기존 측정방법과 새로운 측정방법을 비교 시험하고자 할 때 서로 분담하여 측정함으로써 측정 횟수를 늘릴 수 있어 신뢰성을 높이고 실험실에서 나타날 수 있는 오차요인을 줄일 수 있으므로 보다 정확한 결과를 얻을 수 있다.

③ 현재 사용되고 있는 측정방법이 옳은 것인지 아니면 개선을 필요로 하는 것인지를 알 수 있다.

④ 그 밖에도 표준시료의 공동분석을 잘 계획하여 실시한다면 측정시험실간의 차이, 시료 종류상의

차이 등 측정값에 영향을 미치는 많은 요인들과 측정의 정확도에 미치는 영향을 통계적으로 평가할 수 있다.

수질측정값에 대한 정도관리 “예”는 국내의 경우 거의 찾아보기 어려운 실정이다.

따라서 수질측정 정도관리 체계의 확립으로 보다 정확하고 신뢰성 있는 측정분석이 이루어지도록 종합적인 측정 정도관리에 관한 시스템 구축이 시급히 요구되고 있다.

1. 표준시료의 조제

물중에 포함되어 있는 측정대상 항목의 측정농도는 ppm 또는 ppb 단위의 미량을 대상으로 하고 있으므로 표준시료 조제시에는 제반사항을 면밀히 검토하여야 한다. 표준시료의 구비조건 중 가장 중요한 것은 조제에서 측정까지의 기간 중 대상성분이 변하지 않아야 하나 실제로는 시료의 조성, pH, 온도, 용기의 종류 등에 따라 경시적으로 변하는 경우가 있으므로 주의를 요한다.

(1) 항목

대상 항목이 전부 포함되어야 하나 정도관리 대상실험실의 분석업무 과다 여부, 측정에 소요되는 장비의 유무, 표준시료 측정능력, 시료의 경시변화 등을 감안하여 대상 항목을 선정한다.

(2) 표준시료의 제조는 한곳에서 만드는 것이 좋으며 측정정도 향상을 목적으로 하기 때문에 농도가 알려진 기지시료를 먼저 측정하게 하고 그 후 미지시료를 측정분석하게 할 수도 있다.

대상 항목의 특성에 따라 중금속류, 시안, 페놀류 등으로 구분하여 조제하는 것이 좋으며 경시변화 및 운송시의 충격으로 인한 파손 등을 감안 유리제 앰플에 넣어 밀봉한 다음 스티로폼 상자에 넣어 안전하게 포장한 후 대상 측정기관에 송부한다. 표준시료 조제에서부터 측정까지의 기간중에 대상 항목의 분해, 흡착, 결정화, 불용성염 형성 등에 의한 변화를 최소화하기 위하여 보존제를 넣는 것이 좋다. 특별한 보존방법이 없는 경우에는 성분의 경시변화가 적게 일어나도록 밀봉, 차광, 냉동 등의 방법을 사용할 수 있다.

(3) 농도 범위

일반적으로 표준시료 조제농도 범위에 따라 측정 오차에 차이가 있게된다. 즉 측정방법의 검출한계농도 부근에서 측정값은 오차가 크게 되므로 표준시료 조제농도는 대상 항목의 자연계 함유농도, 수질기준, 측정방법별 검출한계농도 등을 감안하여 항목별 농도 범위를 정하여야 한다. 일반적으로 표

준시료의 조제농도 범위는 저농도와 고농도로 구분할 수 있으며 저농도의 조제농도 범위는 각 항목 시험방법별 검출한계농도와 수질기준농도 범위가 좋으며 고농도의 조제농도 범위는 표준시료 측정결과와의 평가, 혼합 표준시료의 불용성염 생성 등을 감안하여 정하여야 한다.

(4) 표준시료의 안정도

대부분의 수질시료는 시료채취 후 시간의 경과에 따라서 물리, 화학적인 변화를 일으켜 농도가 변하게 된다. 유기성시료는 시료 중의 산화제 또는 환원성 물질이나 미생물의 영향으로 변하게 되고 중금속 이온은 유리용기 벽에 흡착하거나 가수분해 등에 의하여 그 농도가 변하므로 시료를 산성으로 하여 안정성을 갖게 한다. 즉 산 첨가의 효과는 가수분해 억제 뿐만 아니고 유리벽에서 금속이온과 알칼리 또는 알칼리토류 금속과의 이온교환을 방지하고 유리중의 수산이온에 의한 금속이온의 흡착 등을 방지하므로써 금속이온의 안정성에 기여하게 된다.

2. 표준시료의 평가방법

(1) 정도(精度)

정도란 오차분포의 폭을 의미하며 어떤 측정치 군에 있어서 중앙치 또는 평균치가 동일하더라도 변이의 정도 즉 분포상태가 반드시 동일하지 않다. 측정치 중에서 가장 큰 값과 가장 작은 값과의 차이를 변이의 폭이라고 하며 이것은 측정수에 따라서 크게 영향을 받는다.

측정수가 적을때는 변이의 폭이 작지만 측정수가 많을수록 차차 커진다. 변이의 분포상태 즉 분산도를 표시하자면 여러 가지 함수를 계산하게 되는데 가장 많이 쓰이는 것은 표준편차(standard deviation) 및 변이계수이다.

1) 표준편차

모수 표준편차는 δ 로 표시하고 통계량 표준편차는 S로 표시한다. 그리고 표준편차의 계산에는 다음과 같은 직접법이 이용되며 이외에도 도수분포법, 가설평균법, 변량자승법 등이 있다.

$$\begin{aligned} \text{평균 } x_M &= \Sigma x/n \\ \text{편차평방화} &= \Sigma(x-x_M)^2 \\ \text{평균평방(분산)} S^2 &= \Sigma(x-x_M)^2/(n-1) \\ \text{표준편차 } S &= \pm (\Sigma(x-x_M)^2/(n-1))^{1/2} \end{aligned}$$

2) 변동계수

표준편차의 평균치에 대한 비율을 %로 표시한 것을 변이계수 또는 변동계수라고 하며 CV로 표시한다. 표준편차는 변이의 분산, 즉 분포상태를 표시

하는 숫자인데 어떤 2개 집단에서의 표준편차를 비교하려고 할 때는 표준편차 계산의 기초가 되는 평균치가 집단에 따라 다르기 때문에 이것을 직접 비교할 수 없다. 이 때 변이계수를 사용하면 평균치가 다르더라도 비교할 수가 있으며, 또 자료의 측정단위가 틀려도 편차의 정도를 무명수로 고쳐서 직접 비교할 수 있다.

$$CV = S/x_M \times 100(\%)$$

3) 기타 통계측정

$$\text{범 위 } R = \text{최대치} - \text{최소치}$$

$$\text{범위의 평균치 } R_M = \Sigma R/n$$

(2) 정확도

정확도를 검토할 경우에는 모집단의 참값을 알아야만 한다. 순수한 물질 또는 이론치가 판명된 경우에는 문제가 되지 않으나 일반적으로는 불분명한 경우가 많다. 이런 경우 참값을 정의하지 않으면 안된다. 예를 들면 권위있는 분석연구소에서 여러회 측정하여 얻은 값의 평균치를 참값으로 정의하든가, 여러 분석기관에 시료를 배포한 후 분석하여 이상치를 제외한 산술평균치를 취하든가 또는 어떤 매체를 통하여 그 시료의 참값으로 하는 경우가 있다. 정확도의 유무 판정은 정도를 기준으로 하여 통계적으로 검토하지 않으면 안된다. 분포의 평균치와 참값과의 차를 논하는 것이기 때문에 일반적으로 평균치 차의 검정을 행한다.

예) 시료 중 어떤 성분(x_i)의 함량이 2.10(참값)이며 이 시료를 어떤 분석실에서 8회 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다면 이 분석치는 정확도가 있는가 없는가?

측정 Data : 2.11, 2.04, 2.18, 2.00, 2.04, 2.12, 2.07, 2.09

평균치 x_M 은 2.08125, 불편분산 V 는 식 또는 다음과 같이 수치변환하여 구한다.

$$X = (x - 2.00) \text{로 하면}$$

$$V = 1/(n-1) \Sigma X_i^2 - (\Sigma X_i)^2/n$$

$$= 1/7(0.075^2 - 0.65^2/8) = 0.00317$$

$$V^{1/2} = 0.0563 = 0.056$$

$V^{1/2}$ 는 대체로 정도에 상당하며 다음에는 참값 2.10와 평균값 2.08의 차는 차이가 있는 것인지 아니면 정확도 범위내에 있는지를 계산한다.

$$t_0 = (x_M - \mu)/(V/n)^{1/2} = (2.08125 - 2.1)/(0.00317/8)^{1/2} \\ = -0.01875/0.0199 = -0.94$$

t_0 의 절대치를 t 분포표로부터 $t(\phi, \alpha)$ 와 비교한다. 위의 예에서 $\alpha=5\%$ (위험률)로 하면 $\phi=7$ 이기 때문에 t 분포로부터

$$t(7, 0.05) = 2.365 \quad \therefore |t_0| < t(7, 0.05)$$

이 경우 만약 $|t_0| > t(7, 0.05)$ 이면 위험률 5%로써 평균치에 차가 있으며 이 분석치는 모평균 μ (참값)와 차가 있다고 할 수 있다. 위 예에서는 $|t_0| < t(7, 0.05)$ 이기 때문에 차이가 있다고 할 수 없다.

3. 정확도 관리방법

수질측정치의 정확도 관리방법은 두 가지 목적에 따라 구분할 수 있다. 첫번째 방법은 수질측정능력 향상을 위한 예방보전적 관리이며 두번째 방법은 수질측정값들의 기본적인 특성을 도출해 내기 위한 관리방법이다. 예방보전적 관리방법의 대표적인 것은 관리도를 작성하는 방법이며 목적에 따라 여러 가지가 있다.

-X-R 관리도 : 특정치가 길리, 무게, 강도, 순도, 시간 등의 계량치로써 이들 특성치를 관리하고 해석하는데 주로 사용된다.

-P 관리도, P_n 관리도 : 주로 불량율, 불량갯수 등 공정관리에 이용된다.

-C 관리도, U 관리도 : 제품의 결점수, 기계의 고장수 등에 의한 공정을 해석 또는 관리할 때 사용한다.

- \bar{X} 관리도 : 개개의 계량적 Data를 그대로 이용하는 것으로 1회에 1개의 Data 밖에 취할 수 없을 경우 사용한다.

두번째 방법은 한 가지 수질측정 항목에 대해 각 측정실험실의 평균치와 표준편차, 변이계수(표준편차를 평균치로 나눈 값)를 구하여 비교하는 방법이며, 나아가서 여러 측정실험실의 평균을 비교분석하는 방법은 측정치의 특성에 따라 Youden plot 방법, 선형모형 방법 등이 있다.

(1) X-R 관리도

수질 측정치의 경시변화를 관리하기 위한 방법의 하나로 X-R 관리도가 이용되고 있다. Fig. 1은 수질 측정치의 분석오차 관리를 위하여 표준시료를 매일 5회씩 분석한 측정치(Table 2)를 하나의 군($n=5$)으로 하여 작성한 관리도의 “예”이다. 그림에서 R은 2개 측정치의 차 즉 평행분석(平行分析)의 정도를 나타내고 x_M 은 매일의 측정치 평균값 변화를 나타낸다. UCL, LCL은 관리한계선을 나타내고 이것보다 측정값이 벗어나지 않으면 신뢰성이 있음을 나타내

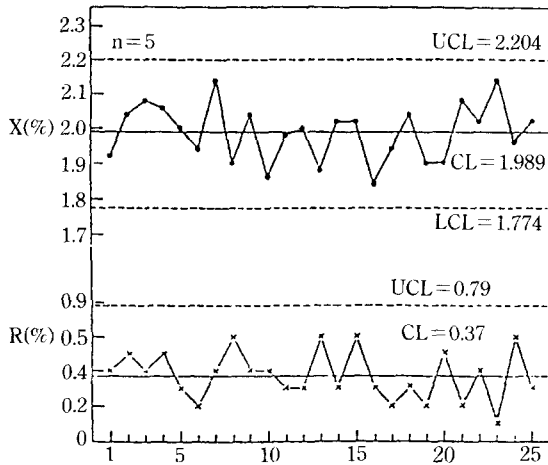


Fig. 1. X-R graph.

고 이점을 벗어나면 신뢰성이 없음을 나타낸다. R 관리도에서는 선이 전부 UCL보다 아래에 있기 때문에 관리상태에 있음을 나타내고 있다. 즉 매일의 2개 측정치 모두 이상치는 없으며 대체로 매일 같은 정도의 평행정도(平行精度)로 분석되고 있음을 나타내고 있다. 이에 반하여 x_M 관리도에서는 UCL보다 1점, LCL보다 1점이 벗어나 있다. 이 두점은 1일 2개의 측정값이 공통적인 원인으로 이상치를 나타내고 있으며 경시변화에 따른 평균치에 신뢰성이 없음을 보여주고 있다. 일반적으로 R 관리도에서는 정도(精度)의 신뢰성을, X 관리도에서는 정확도의 신뢰성을 검토할 수 있다.

(2) Youden plot법

이 방법은 복잡한 통계적 방법을 사용하지 않고 각 수질측정 대상기관에서 자기의 문제점을 직시할 수 있는 진단적 효과를 얻기 위한 결과의 요약 방법으로 좋다. 이 방법은 보통 쓰이는 직교좌표의 X-Y축에서 X축에는 A라는 시료의 측정결과를 표시하고, Y축에는 B라는 시료를 나타내면 각 실험실에서 측정한 A, B의 작은 좌표에서 한점으로 나타낼 수가 있다. 그 결과 X-Y 좌표에는 참여한 측정실험실과 같은 숫자의 점들이 나타나고 이들간의 전체적 결과를 쉽게 볼 수가 있다. 다음으로 A 측정치들의 중립수(median)에서 X축에 수직되는 선을 구하고 마찬가지로 Y축에도 중립수의 직선을 X축과 평행하게 나타낸다. 이렇게 구해진 그래프를 Youden plot(Fig. 2 참조)이라고 하며 Youden의 이름을 따 부르르고 있다.

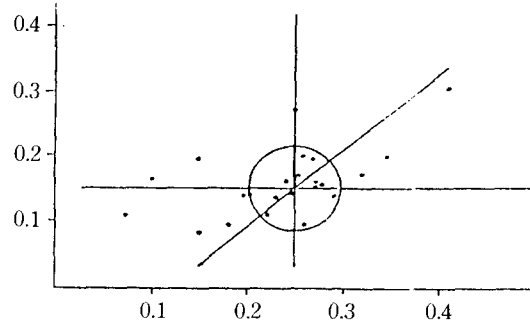


Fig. 2. Youden plot divided into two lines denoting medians of A and B.

4. 측정결과의 점수화

평가에는 절대평가와 상대평가로 구분할 수 있다. 절대평가는 표준시료의 참값을 알고 있을 경우에 가능하며 표준시료 조제농도값(참값)과 각 대상기관에서 표준시료 실측값과의 편차 크기에 따라 각 측정값을 점수화하는 방법이다. 예를 들면 참값을 기준으로 하여 오차 %를 구하고 오차가 0%일 때를 100, 100%일 때를 0으로 하고 그 사이를 100 등분하여 편차크기에 따라 점수를 배분하는 방법이다. 이것을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\text{점수} = (1 - |x - X|/X) \cdot 100$$

여기서 x 는 실측값이며 X 는 참값(일반적으로 표준시료 조제농도 값을 사용할 수 있으나 경시변화가 있는 항목의 경우에는 사용할 수 없음)을 나타낸다. 상기 식은 오차크기에 따라 일률적으로 점수를 배분한 “에”이며 점수를 차등배분하는 경우도 있다.

상대평가는 표준시료의 측정결과가 정규분포를 이루고 있다고 가정하고 평균값 x_M 과 표준편차 s 를 구한 다음 x_M 을 100, $x_M \pm 3s$ 를 0으로 하고 그 사이를 100 등분하여 표준편차 크기에 따라 점수를 배분하는 방법이다. 이것을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\text{점수} = (1 - |(x_M - x)/3s|) \cdot 100$$

여기서 x_M 은 측정값의 평균이며 x 는 실측값이고 s 는 표준편차를 나타낸다. 이 방법은 표준시료의 농도가 경시변화되어 참값을 알 수 없는 경우에 사용 가능하며 측정값의 정확도는 비교할 수 없으나 측정 실험실간의 분석능력을 비교할 수 있다. 또한 표준시료 농도에 따라 오차의 크기가 달라질 경우의 분석능력 평가에도 사용할 수 있다.

Table 2. Data sheet of x_M -R graph

군번호	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_M	R	비고		
1	1.7	2.1	2.1	1.8	1.9	1.92	0.4			
2	1.9	1.9	2.0	2.4	2.0	2.04	0.5			
3	2.2	2.2	2.0	1.8	2.2	2.08	0.4			
4	2.0	2.0	2.3	2.2	1.8	2.06	0.5			
5	2.0	1.9	1.9	2.0	2.2	2.00	0.3			
6	2.1	1.9	1.9	1.0	1.9	1.94	0.2			
7	2.4	2.1	2.1	2.1	2.0	2.14	0.4			
8	1.8	1.8	1.6	2.1	2.2	1.90	0.6			
9	2.1	2.2	2.1	2.0	1.8	2.04	0.4			
10	1.6	1.8	1.9	2.0	2.0	1.86	0.4			
11	1.9	1.8	2.1	2.1	2.0	1.98	0.3			
12	2.0	2.0	2.1	2.1	1.8	2.00	0.3			
13	2.2	1.9	1.6	1.9	1.8	1.88	0.6			
14	1.9	2.2	2.0	2.0	2.0	2.02	0.3			
15	1.8	1.9	1.9	2.4	2.1	2.02	0.6			
16	1.8	1.7	2.0	2.0	1.7	1.84	0.3			
17	2.0	1.8	2.0	1.9	2.0	1.94	0.2			
18	2.2	2.2	1.9	2.0	1.9	2.04	0.3			
19	1.8	1.8	2.0	1.9	2.0	1.90	0.2			
20	2.1	1.7	1.8	1.7	2.2	1.90	0.5			
21	2.1	2.2	2.0	2.0	2.1	2.08	0.2			
22	2.0	1.9	1.9	2.3	2.0	2.02	0.4			
23	2.1	2.1	2.2	2.1	2.2	2.14	0.1			
24	2.3	1.7	1.8	1.9	2.1	1.96	0.6			
25	2.1	1.9	1.9	2.2	2.0	2.02	0.3			
限 界 線					비 고	$\Sigma x_M = 49.7$	$\Sigma R = 9.3$			
x_M	$A_2R_M = 0.577, 0.372 = 0.215$ $UCL = x_{MM} + A_2R_M = 2.204$ $CL = x_{MM} = 1.989$ $LCL = x_{MM} - A_2R_M = 1.774$					$x_{MM} = 1.99$	$R_M = 0.372$			
	係 數 表									
R	$UCL = D_4R_M = 2.115 \times 0.37662 = 0.79$ $CL = R_M = 0.372$ $LCL = D_3R_M = (\text{고려하지 않음})$					n	A_2	D_4	D_3	d_2
						2	1.880	3.27	--	1.13
						3	1.023	2.58	--	1.69
						4	0.729	2.28	--	2.06
5	0.577	2.12	--	2.33						

V. 결 론

측정분석 요원의 측정분석기술 능력을 향상시키기 위한 방안을 환경시료채취, 환경시료 전처리 그리고 측정정도관리를 통하여 검토하여 보았다.

측정분석 요원의 측정기술은 측정분석 정도관리를 통하여 측정결과의 신뢰성, 정도, 정확도를 검토하여 오차요인을 저감하고, 측정결과를 X-R 관리도, Youden plot 등을 이용하여 평가하므로써 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

측정분석 결과의 오차는 시료채취, 시료운송, 시료보관, 보존방법, 시료용기 등과 전처리 방법에 따라 큰 차이를 나타낼 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 정확한 측정결과를 얻기 위하여는 측정분석단계 뿐만 아니고 시료채취, 보존, 운송단계 등도 주의를 하여야 하며 앞으로 측정정도관리는 환경에 영향을 미칠 수 있는 이들 측정단계가 모두 포함되도록 하여야 할 것이다.

(Received February 8, 1993)