

수용액중 음이온 및 금속에 대한 숙련도 시험 Proficiency Test for Anions and Metal Ions in Aqueous Solution

이중해 · 조경행 · 오상협 · 한병섭 · 김기현¹⁾ · 강창희²⁾ · 이재성³⁾ · 김용표⁴⁾
김득수⁵⁾ · 김성천⁶⁾ · 송덕영⁷⁾ · 김종규⁸⁾ · 손부순⁹⁾ · 서영화¹⁰⁾ · 이병규¹¹⁾ · 김만구¹²⁾

한국표준과학연구원 물질량표준부, ¹⁾세종대학교 지구과학과, ²⁾제주대학교 화학과,
³⁾한국과학기술원 수질환경연구소, ⁴⁾지구환경연구소, ⁵⁾군산대학교 환경공학과,
⁶⁾해양환경공학과, ⁷⁾한국자원연구소 분석부, ⁸⁾가천길대학 보건행정과,
⁹⁾순천향대학교, 환경보건학과, ¹⁰⁾수원과학대학 환경공학과,
¹¹⁾울산대학교 토목환경공학과, ¹²⁾강원대학교 환경학과

(1999년 8월 20일 접수, 1999년 10월 18일 채택)

Joung-Hae Lee, Kyung-Haeng Cho, Sang-Hyub Oh, Myung-Sub Han,
Ki-Hyun Kim¹⁾, Chang-Hee Kang²⁾, Jea-Seong Rhee³⁾, Yong-Pyo Kim⁴⁾,
Deug-Soo Kim⁵⁾, Seong Cheon Kim⁶⁾, Deok-Young Song⁷⁾, Jong-Kyu Kim⁸⁾,
Boo-Soon Sohn⁹⁾, Young-Hwa Seo¹⁰⁾, Byeong-Kyu Lee¹¹⁾ and Man-Goo Kim¹²⁾

*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of
Standards and Science, ¹⁾Department of Earth Science, Sejong University,
²⁾Department of Chemistry, Cheju National University,
³⁾Water Environmental Research Center, ⁴⁾Global Environmental Research Center,
Korea Institute of Science and Technology, ⁵⁾Department of Environmental Engineering,
⁶⁾Department of Marine Environmental Engineering, Kunsan National University,
⁷⁾Analysis Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials,
⁸⁾Department of Health Administration, Gachongil College, ⁹⁾Department of
Environmental Health, Soonchunhyang University, ¹⁰⁾Department of
Environmental Engineering, Suwon Science College, ¹¹⁾Department of Civil and
Environmental Engineering, University of Ulsan, ¹²⁾Department of
Environmental Science, Kangwon National University*

(Received 20 August 1999; accepted 18 October 1999)

Abstract

This paper summarizes the results of the first proficiency testing program for achieving the analytical quality assurance of anions and metal ions in air borne particles in Korea. This program covered the chemical testing of anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) and metals (Fe, Pb, Zn) in aqueous solution. The exercise was conducted by the Measurement & Analysis Committee of Korean Society for Atmospheric Environment (KOSAE). Pilot lab. was Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation in Korea Research Institute of Standards and Science

(KRISS). A total of 11 laboratories participated in the program. Two samples of 100 mL in low density polyethylene bottles were supplied to participating laboratories. The proficiency testing results were interpreted by two graphical methods, Youden plot and \bar{x} -Charts (control chart).

Key words : air borne particles, proficiency test, validation of data, Youden plot, metals and anions

1. 서 론

최근 환경에 대한 일반 국민들의 관심이 증대됨에 따라 국내의 많은 실험실에서 생산된 각종 대기 오염 측정결과들이 다양한 매체를 통하여 발표되고 있다. 그러나 이러한 측정결과들은 과학적으로 타당한 근거에 의해 신뢰성을 보장받지 못하는 경우에는 오히려 혼란만 야기시키게 되고 심각한 사회문제로 대두될 수 있다.

측정결과의 신뢰성은 그 결과를 생산한 실험실의 품질 시스템에 의존하게 된다. 숙련도 시험은 이러한 품질 시스템에서 갖추어야 할 가장 중요한 요소 중의 하나로서 (ISO Guide 43, 1984) 측정실험실에서 생산되는 결과의 질을 정기적, 객관적, 그리고 독립적으로 평가함으로써 측정의 신뢰성을 확보하고자 하는데 그 목적이 있다 (Lawn *et al.*, 1997). 숙련도 시험에 참여한 실험실들은 자신의 결과에 대해 (i) 분석결과의 질을 외부표준과 비교할 수 있으며, (ii) 참가한 다른 동료들의 결과와, 그리고 (iii) 자신의 과거의 결과와 비교할 수 있게 된다. 이러한 비교를 통해 참여자가 시험과정에서의 문제점을 파악하여 이를 해결하기 위한 적절한 조치를 취할 수 있도록 도와주는 것이 숙련도 시험의 주된 기능으로서 이는 불리측정에 비해 측정과정이 복잡하고 예기치 못한 오차를 일으키기 쉬운 화학분석 측정에서는 특히 중요한 기능이다. 1940년대부터 임상, 보건 및 안전 분야 등을 중심으로 하여 실시된 숙련도 시험은 (Hamilan, 1993) 현재 환경이나 제품생산에 이르기 까지 측정분석과 관련된 모든 분야에서 각종 국제적 기구 주관으로 실시되고 있으며, 공인시험·검사 기관 지정을 위한 품질시스템에서의 필수적 요건이 되고 있다 (KOLAS 해설서 98-001, 1998; ISO Guide 25, 1990).

본 논문은 국내에서 생산되는 대기분진 중의 금

속 및 음이온 측정결과의 신뢰성 확보의 일환으로 1998년 5월에 국내 대기오염 측정실험실을 대상으로 실시한 숙련도 시험결과를 정리한 것이다. 대기 중의 이온성분 측정은 시료의 수집에서부터 전처리 과정을 거쳐 기기적 측정에 이르기까지 측정과정이 매우 복잡하며 그에 따른 오차발생 요인도 그만큼 많아지게 된다. 또한 대기오염 측정과 관련한 비교 시험 경험이 많지 않은 국내실정에 비추어 이와 같이 복잡한 전 과정에서 오차요인을 한번의 비교 시험으로서 규명한다는 것은 간단치가 않기 때문에 각 측정과정에 대한 단계적 접근이 필요하다. 따라서 처음으로 실시한 본 숙련도 시험은 대기 중 이온성분 측정의 최종 과정인 기기적 측정결과에 대한 비교시험만을 목적으로 수행되었다. 그리고 숙련도 시험용 시료도 매질이 간단한 수용액만으로 설정하여 매질에 의한 간섭을 최소화시켰다. 다시 말해 이번 계획은 국내 대기환경분야에서는 처음으로 실시하는 비교시험으로서 앞으로 보다 더 신뢰성 높은 측정결과를 생산하기 위한 가장 기초적인 자료를 제공하고자 수행된 것이다.

참여실험실은 한국대기환경학회 측정분석분과회를 통하여 자발적으로 참여를 희망한 대학 및 연구소의 관련 실험실로 한정하였다. 비교시험 성분은 대기오염물질로 규제 관리되는 대표적 이온성분 중 (Fe, Pb, Zn)과 음이온 3종 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 만을 대상으로 하였다. 본 시험과 관련한 시료의 제조 및 측정결과의 통계분석은 한국표준과학연구원 물질량 표준부 무기분석그룹에서 실시하였다.

2. 실 시 방 법

2.1 참여실험실

한국대기환경학회 측정분석분과회에서 대학 및 연구소의 대기오염 측정실험실을 대상으로 실시한

Table 1. Participants of proficiency test.

Laboratories	Metal	Anion
강원대 환경화학연구소	-	0
원자력기술연구원 환경자원분석센터	0	0
한국과학기술연구원 지구환경연구센터	-	0
군산대 대기오염실험실	0	0
한국자연연구소 화학분석실	0	0
제주대 분석화학실험실	0	0
가천길대	0	0
순천향대 대기연구실	0	0
군산대 환경공학과	0	0
수원과학대	0	-
울산대 공동기기센터	0	-
Total	9	9

사전조사를 통하여 자발적으로 참여 의사를 보인 실험실만을 참여실험실로 선정하였으며 그 내역은 표 1에 나타내었다. 이 표에서 볼 수 있는 바와 같이 총 11개 실험실이 본 비교시험에 참여하였으나 4개 실험실은 금속 또는 음이온 중 한가지 항목에 대해서만 참여함으로써 각 항목당 참여실험실 수는 각각 9개 실험실이다. 그러나 금속이온의 경우에는 참여실험실 중 1개소에서 측정방법을 달리한 2개의 결과를 송부해 왔으며 이를 별도의 데이터로 처리하게 됨으로써 최종 결과 집계 및 통계 처리할 때 총 데이터 수는 10개가 되었다.

2.2 시약 및 기구

시료의 제조 및 실험에 사용된 HNO_3 은 동우반도 체시약의 반도체용 시약을 sub-boiling상에서 재정제하여 사용하였으며 순수는 혼합 이온교환수지 탭과 Milli-Q water purification system을 거쳐서 얻은 탈이온수 (18 M Ω)를 sub-boiling상에서 재 정제하여 사용하였다. 실험에 사용한 비이커와 부피계 등 모든 유리기구는 HCl과 HNO_3 혼합산(3+1)인 왕수에 4시간 이상 침적한 후 탈이온수로 침적 및 세척 후 건조하였다. 시료보관에 사용한 polyethylene 및 유리용기는 20% (v/v) HCl과 HNO_3 에 하루밤씩 침적한 후 탈이온수로 침적 및 세척하여 건조하였다. 속련도 시험용 시료의 제조에는 한국표준과학연구원 분광분석용 및 이온크로마토그래피용 1.0 mg/mL 표준용액 (KRIS CRM 0402, 0404)을 이용하였다.

2.3 대상성분의 선정 및 시료의 제조

대기오염물질로 규제 관리되고 있는 대표적 이온 성분 중에서 사전에 참여 희망 실험실의 의견을 수렴하여 금속원소로서 Fe, Pb 및 Zn 3종과 음이온성분으로서 Cl^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 3종을 비교시험의 대상성분으로 선정하였다. 이들 성분의 농도는 실제 시료의 측정방법으로 가장 많이 사용될 것으로 예상되는 원자흡수분광법(AAS)과 유도결합 플라즈마방출 분광법(ICP/AES) 및 이온크로마토그래피(IC)의 검출한계와 오염물질 배출허용 기준 농도를 고려하여 0.5~1.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 사이가 되도록 설정하였다. 또한 속련도 시험 과정 및 최종 통계분석의 편리를 위해 시험항목별로 농도가 서로 다른 2종의 시료로 제조하였다. 속련도 시험용 시료로서 각 실험실에 제공한 측정대상 성분과 농도를 요약하면 표 2와 같다. 이 표에 보이는 바와 같이 금속원소 측정용 시료(시료번호 MC-A, MC-B)에는 농도의 안정성을 확보하기 위해 0.5% (v/v)의 HNO_3 이 함유되도록 제조하였으며 음이온 측정용 시료(시료번호 AN-A, AN-B)에는 IC 측정시의 방해 영향을 고려하여 순수 매질로 제조하였다. 제조된 시험용액은 세척 건조된 100 mL 저밀도 polyethylene (LDPE) 용기에 소분하여 참여실험실에 송부하였으며 각 시료 용기에는 현장에서의 측정 편의를 위하여 성분별 개략적 농도 범위를 표기하였다.

Table 2. Preparation of proficiency test samples.

Test items	Sample No.	Concentration ($\mu\text{g}/\text{mL}$)			Matrix
		Fe	Pb	Zn	
Metal	MC-A	1.00	0.75	1.50	HNO_3 0.5% (v/v)
	MC-B	1.50	1.25	1.00	
Anion		Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	H_2O
	AN-A	0.50	0.80	1.60	
	AN-B	1.20	1.30	0.90	

2.4 시료의 측정방법

속련도 시험 시료의 전처리 및 측정방법은 별도의 방법을 지정하지 않고 각 실험실에서 이용하고 있는 방법을 사용하도록 하였다. 각 성분에 대해 4회 측정하도록 하였으며 측정결과는 시료와 함께 송부

된 “수질시료 숙련도시험 결과서”(워크샵자료집, 1997)를 이용하여 작성한 다음 주관기관으로 통보하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 안정성

각 실험실에 송부하고 남은 숙련도 시험용 시료를 상온에서 보관한 다음 각 실험실로부터의 측정 결과가 모두 도착한 후 ICP/AES와 IC를 이용하여 각 성분별 농도변화를 측정하여 시료의 안정성을 확인하였다. 동일한 농도로 새로 제조한 표준용액과 숙련도 시험용으로 제조된 시료의 상대적 농도비를 비교한 결과 1% 내에서 서로 일치함을 확인하였다. 이는 측정방법의 재현성을 고려할 때 숙련도 시험 기간동안 시료의 농도는 제조 농도에서 최대 1% 이상의 변화는 없었다는 것으로 판단할 수 있다. 한편 시료 제조에 사용된 기구(저울, 부피계 등)의 측정 불확도 및 보관용기로부터의 용매 확산 효과, 용액 제조에 사용된 표준용액의 불확도, 시료의 안정성 등을 고려하여 확정한 각 성분별 제조농도의 확장 불확도는 최대 3.5% (포함인자 2)로 계산되었다 (EURACHEM Guide, 1997; ISO Guide, 1993). 이 특별도의 균질도 조사는 실시하지 않았으나 제조된 시료는 수용액상이며, 소분하기 전에 충분히 혼합하였으므로 균질성에는 문제가 없을 것으로 판단된다.

3.2 통계처리방법

숙련도 시험과 같은 공동분석시 각 실험실의 측정결과를 비교 검토하기 위해 일반적으로 많이 이용하는 방법으로는 \bar{x} -Chart 작성법, Youden plot법, z-score법 및 선형모델방법 등이 있으며 (Tholen, 1998; Youden *et al.*, 1994; Hroml *et al.*, 1978), 공동분석에서 얻고자 하는 목적과 실시방법에 따라 적절한 방법을 선정하게 된다. 이번 숙련도 시험에서는 각 실험실의 결과를 도표상에서 쉽게 비교 검토할 수 있는 \bar{x} -Chart 작성법과 Youden plot법을 이용하여 통계처리 하였다. \bar{x} -Chart 작성법은 x축상에 나타낸 각 실험실의 측정결과를 y축으로 하여 도표상에 도시하는 방법으로서 시험에 사용한 시료 농도의 기준값 또는 평균값으로부터 해당 실험실의 측

정결과가 어느 정도 벗어나는지를 쉽게 파악할 수 있는 방법이다. 이 방법에서 관리 상·하한은 실험 결과의 통계치리에 의해 구하되거 아니면 임의로 설정한 목표값 또는 한계값(예: 인증값의 확장불확도)을 근거로 설정할 수 있다. Youden plot법은 비슷한 농도의 시료 2종류를 측정한 다음 두 측정결과를 직접 도시하거나 또는 두 측정결과를 제조농도에 대한 비를 각각 x축과 y축으로 하여 그 교점을 직교 좌표상에 도시하는 방법이다. 이 도표에서 두 시료에 대한 측정결과와 제조농도가 정확히 일치하는 지점에서 각각 수직, 수평선을 그리게 되면 그림 2에서와 같이 교점($x=1, y=1$)을 중심으로 한 4등분면으로 구분된다. 그리고 이 교점을 중심으로 일정 한계값을 구분하는 원과 이 교점과 원점을 지나는 45° 선을 그리게 된다. 이 경우 Youden 도표에서 측정결과가 I 및 III 등분면상에 있으면서 이 원을 벗어난 실험실은 계통적 오차가 있음을 의미하며 II 및 IV 등분면상에 있으면서 원을 벗어난 실험실은 우연적 오차가 있음을 의미하게 된다. 다시 말해 45° 선으로부터 멀리 존재하는 실험실일수록 우연적 오차가 크음을 의미한다.

3.3 금속원소 측정결과와 비교

금속원소 Fe, Pb 및 Zn의 숙련도 시험결과를 요약하면 표 3과 같다. 표 3에서 4번 실험실의 Fe 측정결과는 Dixon의 이상값 점정에 의하여 평균값 계산에 사용하지 않았다. 9개 참여 실험실 중 7개 실험실이 원자흡수분광법을, 2개 실험실이 ICP/AES를 이용하였으며, 그리고 1개 실험실은 앞의 두 방법을 모두 이용하였다. 그리고 그림 1과 2는 이들 결과를 \bar{x} -Chart와 Youden plot법으로 나타낸 것이다. 이들 측정방법의 우수한 정밀성을 고려하여 \bar{x} -Chart 상에서 제조농도로부터의 관리한계값은 5% 및 10%로 나타내었으며 Youden 도표상에서는 20%에 상당하는 편차범위를 추가로 도시하였다.

5번 실험실의 경우 모든 분석결과가 제조농도와 잘 일치하며 정밀성도 우수함을 알 수 있다. Fe의 경우 저농도에서는 9번 실험실을 제외하고는 제조농도와 10% 이내에서 일치하는 결과를 보이고 있으나 고농도에서의 분산정도가 큰 것을 알 수 있다. Youden 도표상에서 제조농도와 10% 이상의 차이를 나타내는 실험실들의 결과를 보면 대부분 45° 선 근

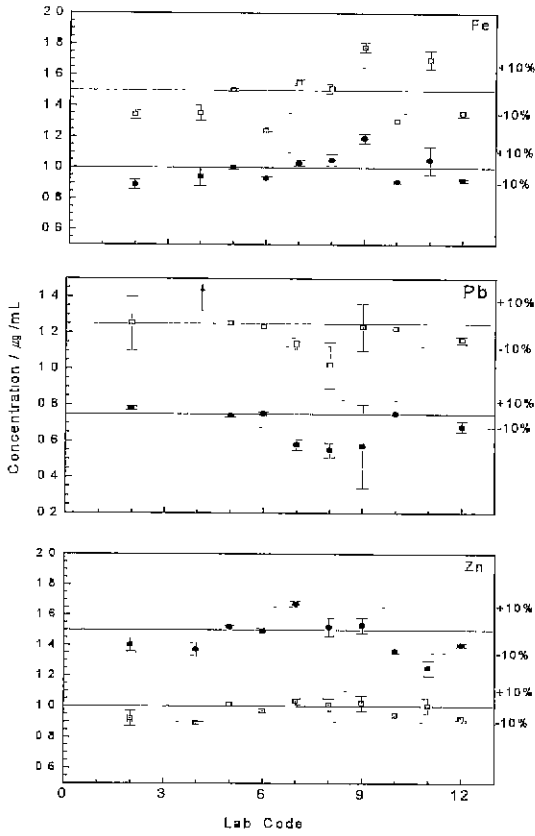


Fig. 1. \bar{x} -Charts for Fe, Pb and Zn results in proficiency test: (●) MC-A; (□) MC-B.

처에 분포하고 있으므로 계통적인 오차요인이 크게 영향을 주는 것으로 볼 수 있으며, 이 경우의 대표적인 오차요인은 표준용액 및 검정곡선 작성시의 부정확성으로부터 유래했다고 추측할 수 있다. 대기 환경 오염지표로서 많이 측정되고 있는 Pb의 경우 원자흡수분광법에서 검출한계가 다른 원소에 비해 높기 때문에 실험실간 측정결과의 분산 정도가 크게 나타났다. 특히 Youden 도표상에서 4, 7, 8 및 9번 실험실의 결과를 보면 제조농도와 20% 이상 차이가 나면서 45° 선에서 벗어나는 결과를 보이고 있는데 이것은 계통적 오차요인 뿐만 아니라 우연적 오차요인도 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. Zn의 측정결과에서는 다른 원소에 비해 실험실간 분산이 작고 대부분의 실험실이 제조농도와 10% 이내의 결과를 보이고 있다. 전반적인 금속원소 측정결과에

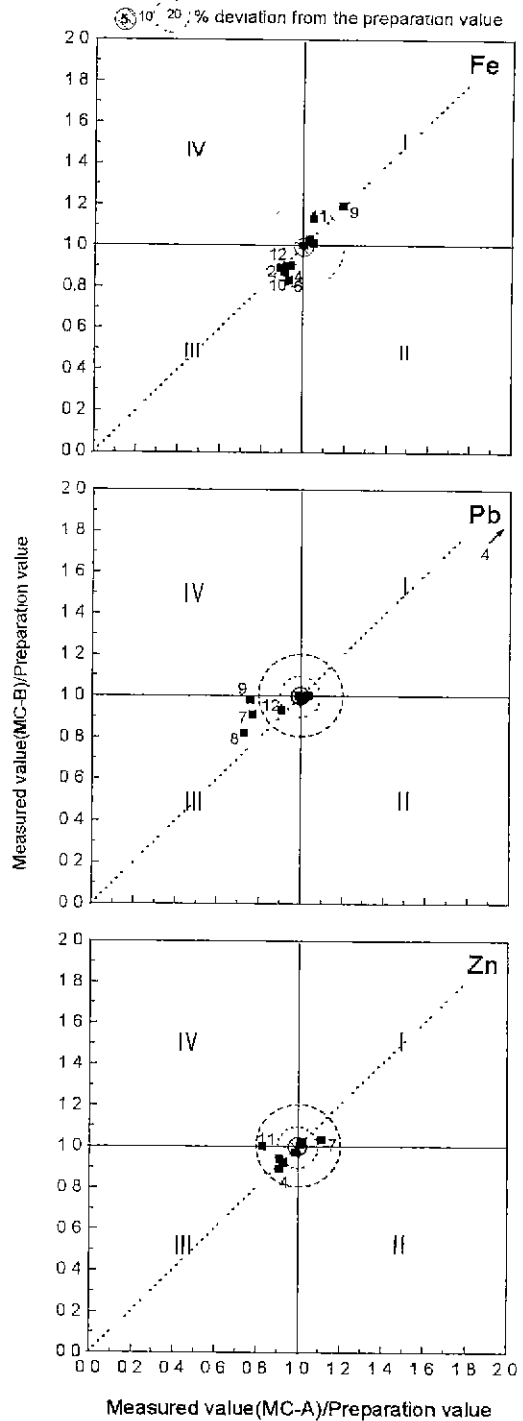


Fig. 2. Youden Plot for Fe, Pb and Zn results in proficiency test.

Table 3. Proficiency test results for metal elements.

Lab. code	Measured value (ng/mL)						*Method
	Fe		Pb		Zn		
	MC-A	MC-B	MC-A	MC-B	MC-A	MC-B	
2	0.89±0.03	1.34±0.03	0.78±0.01	1.25±0.15	1.40±0.04	0.92±0.05	I
4	0.94±0.06	1.35±0.05	*3.62±0.12	**3.90±0.05	1.37±0.04	0.89±0.01	A
5	1.00±0.01	1.50±0.01	0.74±0.01	1.25±0.01	1.52±0.01	1.01±0.01	A
6	0.93±0.01	1.24±0.01	0.75±0.01	1.23±0.00	1.49±0.02	0.97±0.01	A
7	1.03±0.02	1.55±0.02	0.58±0.03	1.14±0.03	1.67±0.02	1.03±0.02	A
8	1.05±0.04	1.51±0.03	0.55±0.04	1.02±0.13	1.52±0.06	1.01±0.04	A & I
9	1.19±0.03	1.78±0.03	0.57±0.23	1.23±0.13	1.53±0.05	1.02±0.05	I
10	0.91	1.30	0.75	1.22	1.36	0.94	A
11	1.05±0.09	1.70±0.06			1.25±0.05	1.00±0.05	A
12	0.92±0.01	1.35±0.02	0.68±0.03	1.16±0.02	1.40±0.01	0.92±0.01	A
Mean	0.99±0.020	1.46±0.012	0.68±0.088	1.19±0.079	1.45±0.016	0.97±0.018	
Ref. val.	1.00±0.035	1.50±0.053	0.75±0.026	1.25±0.044	1.50±0.053	1.00±0.035	

* Method; A AAS I. ICP,

** exclude in calculation of mean value

Table 4. Proficiency test results for anions.

Lab. code	Measured value (ng/mL)					
	Cl ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	AN-A	AN-B	AN-A	AN-B	AN-A	AN-B
1	0.10±0.02	0.71±0.01	0.47±0.03	0.97±0.02	1.31±0.01	0.62±0.03
2	0.51±0.01	1.14±0.03	0.72±0.03	1.18±0.02	1.26±0.08	0.58±0.02
3	0.47±0.01	1.17±0.02	0.81±0.01	1.32±0.03	1.59±0.01	0.89±0.01
4	0.42±0.01	1.12±0.04	0.83±0.04	1.24±0.09	1.60±0.08	0.94±0.18
5	0.49±0.01	1.16±0.01	0.80±0.02	1.29±0.01	1.72±0.03	0.96±0.01
6	0.53±0.01	1.12±0.01	0.79±0.01	1.24±0.01	1.65±0.01	0.89±0.02
7	0.64±0.03	0.80±0.03	0.16±0.03	1.29±0.01	1.39±0.03	0.73±0.03
8	0.54±0.02	1.25±0.03	0.90±0.03	0.22±0.03	1.67±0.07	1.01±0.06
9	0.56±0.02	1.20±0.03	0.68±0.02	1.23±0.02	1.34±0.04	0.71±0.03
Mean	0.47±0.006	1.07±0.010	0.68±0.008	1.13±0.015	1.50±0.024	0.81±0.034
Ref. val.	0.50±0.025	1.20±0.06	0.80±0.04	1.30±0.07	1.60±0.08	0.90±0.05

서 일부 실험실을 제외하고는 제조농도와 10% 이내에서 일치하는 결과를 보이고 있었으나 일부 실험실의 경우 계통적 오차요인이 큰 것으로 보아 정확히 인증된 표준물질의 사용이 필요한 것으로 판단된다.

3.4 음이온의 측정 결과

음이온 비교분석 결과는 표 4에 요약하여 나타내었다. 참여한 9개 실험실이 이용한 분석법은 대기 시료 중의 이온 분석에 가장 많이 사용하는 이온크로마토그래피이었다. 대부분의 실험실에서 보고한

측정결과는 제조값과 비슷한 값을 보고하였으나 일부 실험실에서는 제조값과 많은 차이를 보이고 있다. 각 이온에 대한 결과를 \bar{x} -Chart으로 나타내면 그림 3과 같으며 그림 4는 이들 결과의 Youden 도표이다. 음이온 측정결과의 \bar{x} -Chart 및 Youden 도표 상에서 제조농도로부터의 편차범위를 나타내는 한계선은 금속원소의 경우와 같다

그림 3에서 보면 Cl⁻ 이온의 경우 2개, NO₃⁻ 이온은 3개, SO₄²⁻ 이온은 4개 실험실의 측정값에서 20% 편차범위를 벗어났다. 그런데 각 이온별로 편차범위가 벗어난 실험실의 숫자가 다른 것은 이온 크로마

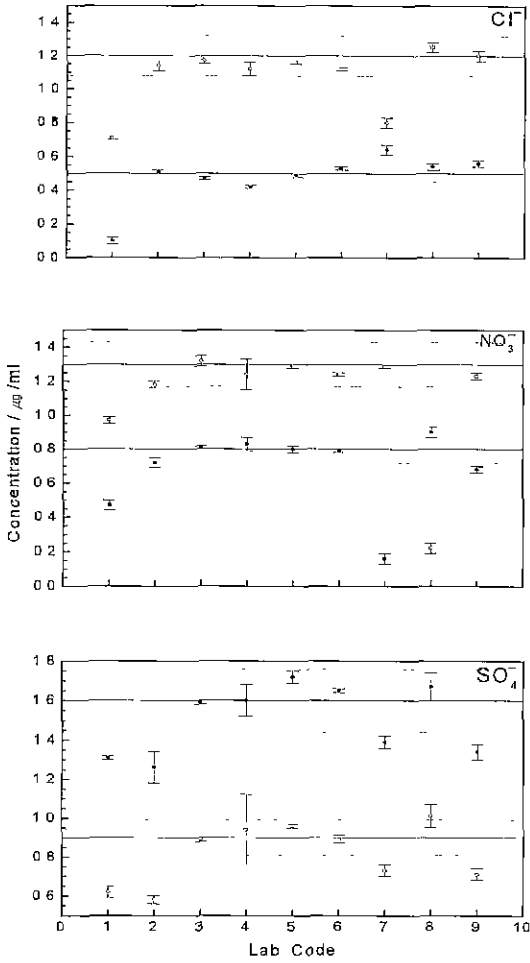


Fig. 3. \bar{x} -Charts for Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} results in proficiency test: (●) MC-A; (□) MC-B.

토그램에서 각 이온들의 감도 차이에 기인했다고 사료된다. 즉 Cl^- 이온의 감도는 가장 좋고 NO_3^- 이온 및 SO_4^{2-} 이온 순서로 감도가 작아진다. 또한 SO_4^{2-} 이온의 경우 다른 두 이온과 비교하여 각 실험실의 측정값 분산 정도와 불확도가 크게 나타나는 원인은 크로마토그램에서 SO_4^{2-} 이온의 피크 형태에 기인된다고 사료된다. 왜냐하면 SO_4^{2-} 이온의 머무름 시간이 다른 두 이온과 비교하여 가장 크고, 피크의 높이는 다른 이온에 비하여 상대적으로 작고 피크의 폭이 넓은 형태로 나타나기 때문이다. 한편 세 가지 이온에 대한 1번 실험실의 측정값을 검

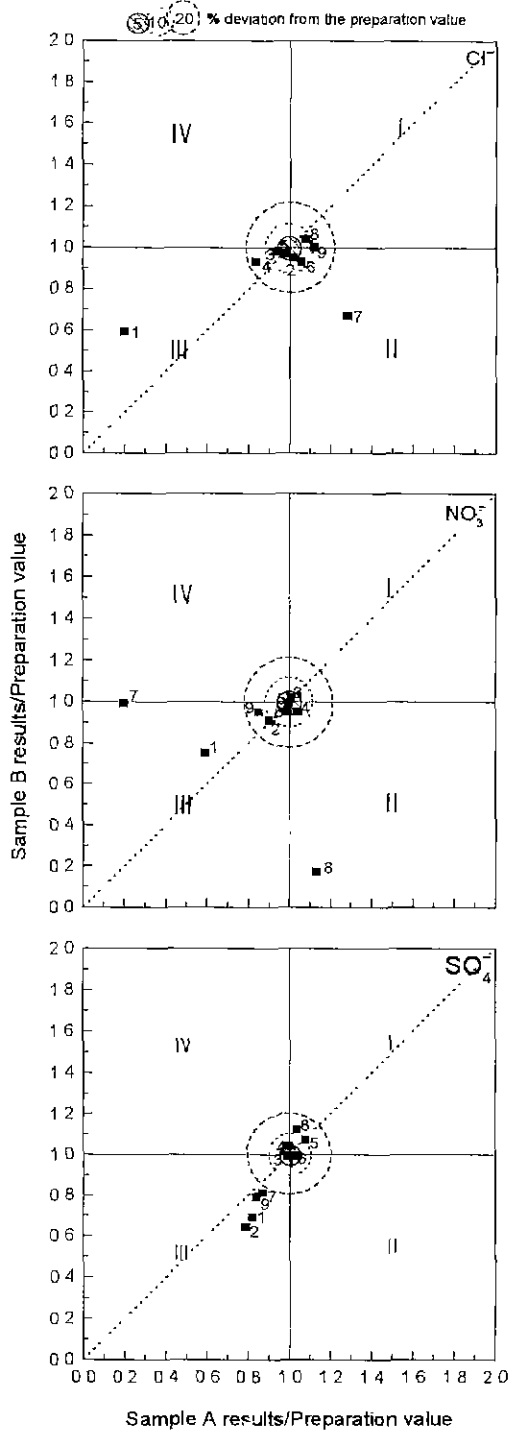


Fig. 4. Youden plot for Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} results in proficiency test.

토해 보면 모든 경우에 제조값 보다 낮은 값을 보고하였다 이것은 분석에 사용한 표준용액의 농도가 보관 부주의 등으로 인하여 증가하였기 때문이다. 따라서 해당 실험실은 정확한 표준용액을 사용하면 좋은 결과를 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

그림 4의 Youden 도표에서 보면 9개의 실험실에서 얻은 세 가지 음이온에 대한 측정값 27개 중에서 5%, 10%, 그리고 20% 편차범위에 포함되는 결과는 각각 10개, 4개, 2개이며, 나머지 9개의 측정결과는 20% 편차범위에서 벗어나는 것을 볼 수 있다. 각 실험실의 분석결과를 검토해 보면 1번과 7번 실험실은 세 가지 이온종의 측정 결과가 모두 20% 편차범위를 벗어나 있다. 그런데 1번 실험실의 결과를 검토해 보면 정도에 차이는 있지만 원점을 지나는 점선에 근접함을 볼 수 있다. 이것은 앞에서도 언급한 바와 같이 부적절한 표준용액의 사용으로 인한 계통적인 오차요인에 의하여 유래했다고 추측할 수 있다. 한편 7번 실험실의 경우는 Cl^- 과 NO_3^- 이온의 측정결과가 Youden 도표상에서 II와 IV 등분면상에 위치하므로 우연적 오차요인도 많이 포함되어 있음을 알 수 있다. 따라서 해당 실험실의 경우는 실험자의 숙련도를 향상시키거나 실험실의 오염원을 제거하는 등의 우연적인 오차요인을 줄이는 노력이 필요하다. 한편 8번 실험실은 NO_3^- 이온에 대해서만 우연적인 오차가 나타났는데 이러한 경우에는 실험실에서 자주 사용하는 HNO_3 등이 주요한 원인으로 추정된다. 3번 실험실과 6번 실험실은 세 가지 이온종의 측정결과가 모두 제조농도와 10%의 편차범위 내에서 일치하는 우수한 측정결과를 보였다. 전체적인 Youden 도표를 분석하면 계통오차가 많은 것으로 보아서 음이온 표준물질이 보급되면 좋은 결과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

이번 숙련도 시험은 대기분진 중의 금속 및 음이온 측정결과의 신뢰성 확보의 일환으로 실시하였다. 국내 대기오염 측정실험실들의 자발적 참여로 실시된 것으로서 대기분진 시료의 복잡한 시료수집 및 전처리 과정은 제외하고 최종 기기적 측정결과에 대해서만 비교 검토하였다. 이번 숙련도 시험이 첫 번째 실험이고 참여 실험실의 수도 적었지만 앞으

로 국내 대기오염 측정의 객관적이고 신뢰성 있는 측정결과를 확보하기 위한 첫 걸음이라는데 이번 숙련도 시험의 의의가 있다고 하겠다. 또한 계획 수립과 시험 실시 및 결과 처리 과정에서의 보완점도 많다. 이 결과만으로 국내 대기환경 측정결과의 신뢰성을 언급할 수는 없으나 대기 오염물질로 규제 관리되고 대표적 이온성분으로서 $0.5 \sim 1.6 \mu\text{g}/\text{mL}$ 농도의 금속 3종(Fe , Pb , Zn)과 음이온 3종(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})을 대상으로 시험한 결과 대부분의 실험실의 측정결과들이 제조농도의 10% 이내에서 일치하였다. 일부 실험실의 경우 계통적 오차요인이 큰 것으로 보아 정확히 인증된 표준물질이 보급되면 좋은 결과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

앞서 언급한 바와 같이 숙련도 시험은 측정 데이터의 질을 향상시키기 위한 품질시스템에서 갖추어야 할 가장 중요한 요소 중의 하나이므로 정기적인 평가가 이루어 질 때 소기의 목적을 이룰 수 있다. 이번 실험이 계기가 되어 앞으로 보다 많은 실험실들이 참여하는 주기적인 숙련도 시험계획을 마련하면 국내 대기오염 측정결과가 보다 객관적인 신뢰성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 한국시험 · 검사기관 인정기구(KOLAS) (1998) KOLAS 해설서, 98-001
- EURACHEM Guide (1997) *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, ISBN 0-948926-08-2, CITAC, Teddington, UK
- ISO Guide (1993) *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-101889, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO Guide 25 (1990) *General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland
- ISO Guide 43 (1984) *Development and Operation of Laboratory Proficiency Testing*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Hamilton, W.B. (1993) The History of Evaluation Criteria for CAP Survey, *Clin. Chem.*, 39, 1456.
- Hromi, J.D., J.L. King, C. Leko, and R.D. Snee (1978) *Interlaboratory Testing Techniques*, American Society

for Quality Control, Wisconsin. USA.

Lawn, R.E , M. Thompson, and R.F. Walker (1997) *Proficiency Testing in Analytical Chemistry*, ISBN 0-85404-432-9, Laboratory for the Government Chemist, Teddington UK.

Tholen. D W (1998) Statistical Treatment of Proficiency Testing Data, *Accred. Qual Assur.* 3, 362-366

Youden, W.J. and E.H. Steiner (1994) *Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists*, Association of Official Analytical Chemists, Arlington USA

한국표준과학연구원 (1997), 제 1회 수질분석 신뢰도 향상을 위한 워크샵자료집.