

pH 측정의 숙련도 시험에 대한 연구

이화심* · 김명수 · 최종오
한국표준과학연구원 유기분석그룹
(2000년 6월 17일 접수)

A Study on the proficiency test of pH measurements

Hwashim Lee*, Myungsoo Kim and Jongoh Choi
Organic analysis group, Korea Research Institute of Standards and Science,
P.O.Box 102, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea
(Received June 17, 2000)

요 약 : 일반적인 pH의 측정은 유리전극을 사용한 pH 측정기를 pH 표준용액으로 검정한 다음, 시료용액의 pH를 측정하는 절차를 따른다. 일정 온도의 pH 측정에서 불확도에 영향을 미치는 인자는 pH 표준용액의 불확도와 유리전극의 정확도 및 재현성이라 할 수 있다. 본 연구에서는 실제로 동일한 시료에 대해 각 실험실에서 측정하고 있는 pH 측정값이 어떠한 분포를 보이며, 오차 발생 시 주된 요인이 무엇인지를 알기 위해 pH 표준용액 시료를 사용하여 자원하는 국내의 실험실을 대상으로 98, 99년에 걸쳐 숙련도 시험을 실시하였다. 숙련도 시험 시료는 25 °C에서 pH 6.860, 7.415의 값을 가지는 인산염 표준용액을 제조하여 사용하였고, 숙련도 시험 기간내의 안정도 여부를 확인하기 위해 안정도 시험을 실시하였다. 숙련도 시험 결과를 Youden plot하여 측정 결과의 오차가 우연효과에 의한 것인지 계통효과에 의한 것인지를 파악하였을 때, 두 해 모두 오차를 갖는 실험실들이 계통효과에 의한 오차만을 나타내었다. 이는 각 실험실에서 사용하고 있는 표준용액이 오차의 원인임을 말해 주고 있다.

Abstract : In general, the pH measurement follows calibration of glass electrode system using pH standard solution. When pH is measured at constant temperature, uncertainty factors are mainly related to the accuracy of pH standard solution and the accuracy and precision of glass electrode. Participants in this proficiency test were the volunteers trying to know the distribution of the measured pH values for the same sample and the sources of error through 1998 and 1999. The samples for proficiency test are phosphate salt standard solutions specially prepared in KRISS, of which pH values were 6.860, 7.415(at 25 °C), and the stability test was performed for the same periods of proficiency test. The results of the proficiency test were plotted according to Youden plot, which shows whether the error is random or systematic. The results of Youden plot showed that the source of error was from the systematic effect of laboratories in each year. This shows that the source of error is the standard solutions used in laboratories.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-5348, Fax : +82+(0)42-868-5042
E-mail : eclhs@kriss.re.kr

Key words : pH, proficiency test, pH standard solution

1. 서 론

$pH = -\log a_H$ 에서 pH는 수소 단일이온의 활동도 항만으로 정의되므로 직접적인 측정이 불가능하다. 그것은 이온이 양이온과 음이온의 짝으로 존재하고 홀로는 존재하지 않기 때문이다. 결국 pH는 정의에 합당한 근사법으로 측정되어야 한다. 이 근사법에 의한 pH의 측정은 수소전극 시스템을 사용하는 방법으로 시간이 많이 소요되고 매우 정밀한 측정 장비가 요구되므로,¹⁻² 일상적인 pH의 측정은 유리전극을 사용한 pH 측정기로 측정한다. 유리전극으로 pH를 측정할 때, 먼저 표준용액으로 유리전극 시스템을 검정한 다음 시료 용액의 pH를 측정하므로, 측정하고자하는 시료의 pH 범위를 포함하는 적절한 표준용액만 있으면 시료의 pH 측정이 가능하다. 그러나 pH 측정이 일관성이 있고 측정된 값들간의 상호비교가 가능하기 위해서는 불확도의 언급과 함께 측정된 pH값이 실제로 일차표준 물질에 소급되어 있어야 한다.³⁻⁴ Fig. 1은 pH의 소급

성(traceability)을 나타낸 것으로 시료용액의 pH 측정값이 일차표준물질과 어떻게 연관되어져 있는가를 보여주고 있다. pH 정의에 의거하여 수소전극 시스템으로 pH 일차표준물질이 인증되고, 일차표준물질을 이용하여 differential potentiometric cell 시스템으로 이차표준물질이 인증되며, 이차표준물질로 사용자들은 유리전극 시스템을 검정하여 시료용액의 pH를 측정한다. 본 연구에서는 이러한 pH 측정값의 소급성 체계를 확립하기 위한 한 단계로 동일한 시료에 대해 실험실에서 측정된 pH 측정값들이 어떠한 분포를 보이며, 오차 발생 시 주된 요인이 무엇인지를 알기 위해 pH 표준용액의 시료를 사용하여 자원하는 국내의 실험실을 대상으로 98, 99년에 걸쳐 숙련도 시험을 실시하였다.

일정온도에서 유리전극으로 pH를 측정할 때 pH 측정값의 불확도에 영향을 미치는 가장 중요한 인자는 pH 표준용액과 유리전극이라 할 수 있다. 이는 유리전극의 정확도가 $\pm 0.005, \pm 0.01, \pm 0.02, \pm 0.05, \pm 0.1$ 등 여러 가지가 있고, pH 측정 시 먼저 유리전극 시스템을 pH 표준용액으로 검정한 다음 시료의 pH를 측정하므로 표준용액의 불확도가 pH 측정값의 불확도에 그대로 적용되기 때문이다. 정확한 pH의 측정을 위해서는 유리전극의 검정 절차가 중요하다. 일반적으로 유리전극을 검정한 후 사용한 표준용액의 pH를 측정하였을 때 표준값과 ± 0.02 이내의 차이를 나타내면 검정이 제대로 이루어졌고, 검정액과 pH가 약 3 이상 차이가 나는 pH 표준용액의 pH를 측정하였을 때 표준값과 ± 0.03 이내로 일치하면 전극의 직선성은 좋은 것으로 판단되어 사용 가능한 pH 측정기가 된다.⁵ 그러므로 유리전극은 정확도가 ± 0.01 이상인 것을 사용하는 것이 좋다. 본 연구에서는 가능한 불확도 인자를 고려하여 ISO Guide에 따라 숙련도 시험 시료의 pH 측정 시 허용 불확도를 산출하였다. 숙련도 시험 시료는 직접 pH 표준용액을 제조하여 인증한 후 사용하였으며, 시료의 안정성과 균질성에 의한 오차를 없애기 위해 배포기간 동안의 안정도 시험을 실시하였다. 시료의 인증은 pH 측정의 primary method인 Harned cell이라는 액간접합이 없는 수소전극 시스템으로 인증하였고⁶ 인증값은 25℃에서 6.860 ± 0.005 와 7.415 ± 0.005 이었다. 숙련도 시험 결과는 Youden plot하여 측정 결

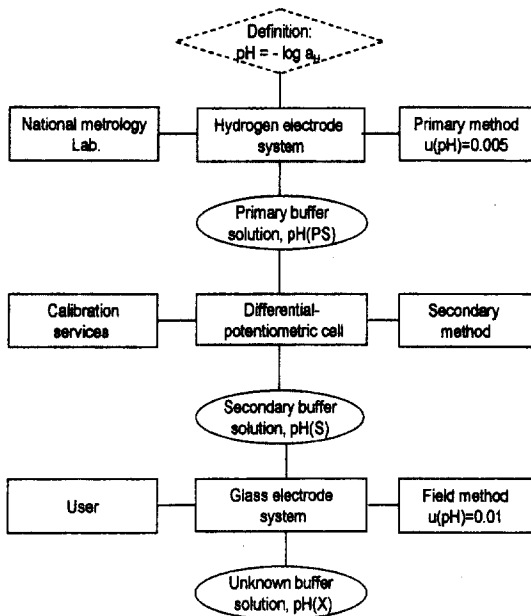


Fig. 1. Traceability chain of a measured pH(X) value to a primary standard pH(PS) value

과의 오차가 우연효과에 의한 것인지 계통효과에 의한 것인지를 파악하였다. 본 숙련도 시험에 참가한 기관은 주로 국내 수질시료의 분석을 담당하고 있는 실험실들로서 98년도에는 25개 기관이, 99년도에는 13개 기관이 자발적으로 참가하였다.

2. 실험

2.1. 참가 기관

국내의 수질분석에 관련된 실험실을 대상으로 실시한 사전조사에서 자발적으로 참여 의사를 보인 실험실들이 참가하였으며 참가기관은 아래와 같다.

환경보전협회, 한국섬유기술연구소, 한국환경수도연구원, (주)한국종합공해, (주)청통환경, (주)금수환경, 삼성전자 온양환경안전G, 삼성전기(주)조치원사업장, 농어촌진흥공사 담수호 연구실, (주)코오롱엔지니어링기술연구소, 삼성환경 자가측정부, (주)삼환기연, 삼성항공 환경안전실험실, (주)삼성정밀화학 고객지원팀, 부산전관 경영지원팀 환경그룹, (주)고려아연 기술연구소, (주)현대공해측정, (주)동양종합환경, (주)한국공해측정, 한국섬유개발원, 산업공해연구소 수질측정분석, 구미환경사업소 수질계 실험실, 삼성코닝 구미사업소.

2.2. 시료의 제조

98, 99년도 pH 숙련도 시험에 사용한 시료는 동일한 조성으로 제조된 시료로 다음 두 가지의 인산염 표준용액이며, 10 l 고밀도 폴리프로필렌(HDPP) 용기에 6 l 씩 한꺼번에 제조하여 소분하였다.

2.2.1 pH-01 : 0.025 몰랄 인산이수소칼륨(KH₂PO₄) + 0.025 몰랄 인산수소이나트륨(Na₂HPO₄) 용액

두 시약은 모두 사용하기 전에 110℃에서 2시간 건조하였으며 인산이수소칼륨(Aldrich, ACS grade) 20.616g과 인산수소이나트륨(Aldrich, ACS grade) 21.504g을 증류수 6000.0g에 넣어 흔들어 주면서 제조하였다. 증류수 속에 녹아 있는 이산화탄소를 제거하기 위해 증류수를 약 10분 간 끓인 후 soda-lime trap을 한 상태에서 식혀서 전도도가 2 μS/cm이 넘지 않음을 확인한 후 사용하였다. 제조 후 뚜껑을 막은 상태에서 보관하였다.

2.2.2 pH-02 : 0.008695 몰랄 인산이수소칼륨(KH₂PO₄) + 0.03043 몰랄 인산수소이나트륨(Na₂HPO₄) 용액
pH-01 용액을 만들 때와 동일하게 시약을 건조하였

으며, 인산이수소칼륨 7.104g과 인산수소이나트륨 25.932g을 증류수 6000.0g에 넣어 흔들어 주면서 제조하였다. 증류수 속의 이산화탄소는 위와 같은 방법으로 제거하여 사용하였다.

2.3. 시료의 포장

시료는 제조 후 완전히 녹이기 위해 하루를 방치한 다음, 250ml 저밀도 폴리프로필렌(LDPP) 용기에 소분하였다. 운송 도중 뚜껑이 열리는 것을 방지하기 위해 수축 테이프로 입구를 봉하였으며, 각 실험실에 한 시료 당 250 ml씩 배포하였다. 시료의 제조와 포장은 공기 중에서 하였다.

2.4. 시료의 인증 및 측정값 허용 범위 설정

제조한 시료의 pH값을 인증하기 위해 은/염화는 기준전극과 백금전극으로 이루어진 액간접합이 없는 수소전극 시스템을 사용하였다. 한 개의 시료용액을 인증하기 위해 12개의 cell이 필요하며, 이중 3개는 은/염화는 전극의 표준전위 측정에 사용되어지고 9개는 염화칼륨 농도에 따른 시료용액의 기전력 측정에 사용되어진다. 이 방법은 측정 시간이 많이 걸리고 매우 정밀한 측정 장비를 요하는 pH 측정의 primary method로서 pH 일차표준물질을 인증할 때 쓰이는 방법이다. 사용된 두 cell의 형태는 아래와 같으며, 인증절차와 여러 표준물질에 대한 인증값과 불확도는 다른 논문에 상세히 언급하였다⁵.

Cell I : Pt H ₂ (g) HCl(0.01 mol/kg) AgCl Ag
Cell II : Pt H ₂ (g) PS, KCl(m _{cl}) AgCl Ag

이 수소전극 시스템으로 인증된 인증값의 불확도는 ISO guide에 따라 산출된 것으로 5~50℃까지 각 온도에서 0.005의 불확도를 나타내었다. 본 연구에서는 인증값을 표준값으로 설정하였고, 각 실험실에서 숙련도 시료의 pH측정시 허용할 수 있는 측정값 범위를 실제 측정에서 불확도에 영향을 미칠 수 있는 인자를 고려하여 산출하였다.

ISO guide에 따른 합성 표준 불확도의 계산은 아래의 식을 따른다⁷⁻⁸.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (1)$$

여기서 x_i 는 측정값에 영향을 미치는 인자를 의미하며 편미분한 감도계수 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 는 1로 간주하였다. 유리전극으로 pH를 측정할 때 불확도에 영향을 미치는 인자는 표준용액의 불확도와 유리전극의 정확도 및 재현성이라고 할 수 있다. Nernst식에 의거하여 pH는 온도에 따라 그 값이 변하므로 정확한 측정을 위해서는 항온에서 측정해야 하나 대부분의 실험실들이 실험실 상온에서 측정하고, 표준용액과 시료용액의 온도가 동일한 경우 표준용액의 pH 값을 25°C 기준값을 사용하므로 상온의 차이에 의한 영향도 고려해야 한다. 식(1)에 따라 불확도 평가에 영향을 미치는 인자를 대입하면 아래와 같이 표기할 수 있다.

$$u_c = [(u_{\text{표준용액불확도}})^2 + (u_{\text{유리전극정확도}})^2 + (u_{\text{유리전극재현성}})^2 + (u_{\text{온도영향}})^2]^{1/2} \quad (2)$$

본 연구에서 수행한 시료의 인증값의 불확도는 0.005이나 숙련도 시험 당사자가 사용하는 시판되는 표준용액의 불확도는 대부분 0.01이므로 이 값을 적용하였다. pH전극의 정확도는 종류에 따라 다르므로 구입 시 정해지며 일반적으로 0.01 정도의 정확도를 가지는 것을 선택하는 것이 좋다. 그러므로 본 연구에서는 pH전극의 정확도에 따른 불확도를 0.01로 적용하였다. 유리전극의 재현성에 따른 불확도는 동일한 pH 표준용액의 pH를 반복 측정하였을 때 벗어나지 말아야 할 pH 범위를 의미하며 이 값은 0.005이고, 상온의 분포를 20~25°C로 추정할 때 상온의 차이로 인한 최대 불확도가 0.015가 되므로 이들을 앞의 불확도 식에 대입하면 아래와 같다.

$$u_c = [(\frac{0.01}{\sqrt{3}})^2 + (\frac{0.01}{\sqrt{3}})^2 + (\frac{0.005}{\sqrt{3}})^2 + (0.015)^2]^{1/2} \approx 0.017$$

여기서 직사각형 분포의 표준 불확도는 $\mu = \frac{a}{\sqrt{3}}$ 이므로 위와 같이 계산하였다. 나타난 값은 표준 불확도를 나타내는 것이고, 95 % 신뢰도 수준으로 포합계수를 2로 하여 확장 불확도로 나타내면 ± 0.034 가 된다. 이 값은 실제 불확도를 나타내는 것이 아니고 숙련도 시험 당사자가 측정된 값이 이 설정 범위 내로 들어와야만 정확한 측정을 한 것으로 간주함을 의미하는 것이다.

2.5. 시료의 균질성 및 안정성 시험

숙련도 시험에서는 시료의 측정값에 영향을 미칠 인자들을 사전에 조사하는 것이 중요하며⁹⁻¹², 더욱 중요한 것이 시료의 균질성과 안정성이다. 뱃치 내에서 시료의 농도가 다르거나 일정 기간 동안 안정도가 없으면 목적인 숙련도 시험에 적합치 못하므로 본 연구에서는 제조한 시료 가운데 처음, 가운데, 끝의 것을 취하여 유리전극으로 pH 값을 측정하였으며, 또한 안정도 시험을 위해 5개월간 일정 시간 간격으로 pH를 측정하였다. 이 때 pH 측정기의 검정을 위한 표준용액은 항상 새로 제조해서 시간의 경과에 따른 영향이 배제되도록 하였다.

3. 결 과

3.1 시료용액의 pH 인증 결과

일반적인 pH 측정은 상온에서 이루어지므로 25°C를 기준으로 각 실험실마다 약간씩 상온이 틀릴 것이 예상되어 온도에 따른 pH의 변화를 알기 위해 pH-01과 pH-02 용액에 대해 5°C간격으로 5~50°C까지 pH 값을 인증하였다. 측정 결과는 두 용액 모두 Fig. 2에 나타난 바와 같이 온도가 상승함에 따라 pH가 감소하는 경향을 보였으며 20~25°C의 범위에서 온도가 1°C 변할 때에 약 0.003정도 변화하였다. 본 숙련도 시험에서 표준값은 25°C의 인증값을 취하였고 인증값과 인증값에 따른 불확도를 Table 1에 나타내었다. 표기된 불확도는 ISO guide에 따라 계산한 것이다.

본 숙련도 시험의 불확도는 참가자의 측정값이 이 범위에 들어야만 하는 것을 의미하는 것으로, 유리전극으로 pH를 측정할 때 측정값에 영향을 미치는 불확도 인자를 고려하여 설정하였으며 그 값은 ± 0.034 이었다. 불확도 계산에서 가장 큰 영향을 미친 인자는 측정 온도로서 이는 각 실험실의 상온 가능 범위를 넓게 정하였기 때문에 불확도의 폭이 커진 만큼 일정 온도에서 측정하면 불확도를 크게 줄이는 것이 가능함을 알 수 있었다. 또 다른 인자는 유리전극 정확도와 표준용액의 불확도이다. 정확도가 좋은 전극을 사용하면 그만큼 불확도를 줄일 수 있고 정확도가 좋지 않은 전극은 그만큼 불확도가 크게 됨을 알 수 있다. 표준용액 역시 제조회사가 언급한 불확도에 좌우되며 일반적인 0.01값을 적용하였다. 본 연구에서 설정한 값은 흔히 쓰는 전극의 정확도와 표준용액 제조회사의

불확도를 고려하여 설정한 값이다.

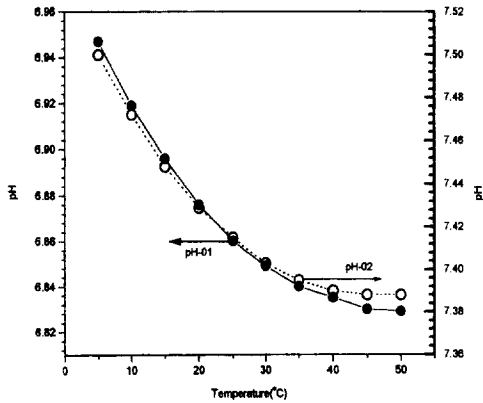


Fig. 2. Certified pH value of pH-01 and pH-02 with temperature.

Table 1. Certified pH values of phosphate buffer

Temp.(°C)	pH-01	pH-02
5	6.947 ± 0.005	7.500 ± 0.005
10	6.919 ± 0.005	7.472 ± 0.005
15	6.896 ± 0.005	7.448 ± 0.005
20	6.879 ± 0.005	7.429 ± 0.005
25	6.860 ± 0.005	7.415 ± 0.005
30	6.849 ± 0.005	7.403 ± 0.005
35	6.840 ± 0.005	7.395 ± 0.005
40	6.835 ± 0.005	7.390 ± 0.005
45	6.830 ± 0.005	7.388 ± 0.005
50	6.829 ± 0.005	7.388 ± 0.005

3.2. 시료용액의 균질도 및 안정도 시험 결과

균질도 시험(homogeneity test)을 위해 소분한 시료 중 처음, 가운데, 끝의 3개를 취하여 유리전극으로 pH를 측정하였다. 두 시료 모두 처음, 가운데, 끝의 시료에 대해 동일한 값을 나타내었으므로 균질도의 문제는 없는 것으로 확인되었으며, 안정도 시험은 시료의 제조, 운송 및 측정에 소요되는 시간인 1개월의 기간에 대해 미리 제조하여 실시하였다. pH 완충용액은 원래 외부의 환경과 시간에 따라 pH값의 변화가 거의 없으므로 안정할 것으로 추측되나 확인을 위해 실제적으로 5개월에 걸친 pH 값의 변화를 측정하였으며, 측정결

과를 Table 2에 나타내었다. 안정도 시험 시 25°C에서 유리전극으로 측정하였고, 유리전극의 정확도가 0.01인 것과 검정 시 사용한 표준용액의 불확도는 0.005인 것을 사용하였으므로 표준 불확도는 0.01이 되고 확장 불확도는 0.02가 된다. 5개월에 걸친 측정 결과가 불확도인 0.02 이내를 만족하였으므로 숙련도 시험의 표준시료로 결격사항이 없는 것을 알 수 있었다.

Table 2. The results of stability test

Buffer	개월				
	1	2	3	4	5
pH-01	6.859 ± 0.02	6.862 ± 0.02			
pH-02	7.415 ± 0.02	7.415 ± 0.02			
			6.859 ± 0.02	6.862 ± 0.02	6.862 ± 0.02
			7.414 ± 0.02	7.416 ± 0.02	7.416 ± 0.02

3.3. 숙련도 시험 결과

본 연구의 숙련도 시험은 pH에 대해 처음으로 실시하는 경우라서 pH 측정에 대한 전반적인 정보를 얻기 위해 동일한 시료로 실시하였다. 98년도에는 25개 기관이 참여하였으며 측정결과는 Table 3과 같고 Fig. 3과 Fig. 4에 그림으로 나타내었다. 그림에서 나타난 것처럼 약 20%이상의 실험실들이 설정값을 벗어났고 13번 실험실은 특히 많은 편차를 나타내었다. 또한 표준값에서 벗어난 실험실들의 오차가 계통오차인지 우연오차인지를 확인하기 위해 측정 결과를 Youden plot하여 Fig. 5에 나타내었다. Youden 도표는 동일하거나 유사한 2개의 시료를 동시에 측정하여 그 결과를 하나의 도표에 나타내는 방법이다. 도표 상에서 x축은 pH-01 시료의 측정값에 대한 표준값의 비를 나타내고 y축은 pH-02 시료의 측정값에 대한 표준값의 비를 나타낸 것으로서 각 실험실의 측정결과는 도표 상에 한 점으로 나타나게 된다. 이러한 Youden 도표에서 각 축의 1이 되는 지점은 측정값과 표준값이 정확히 일치하는 지점으로서 여기에서 수직, 수평선을 그리면 Fig. 5에서와 같이 4 등분면으로 구분된다. 이 때 I 및 III 등분면상에 있으면서 원 밖에 있는 점에 해당 Table 3. Proficiency test results(1998)

Lab. No.	pH-01	pH-02
1	6.86 ± 0.01	7.40 ± 0
2	6.89 ± 0	7.45 ± 0
3	6.86 ± 0.01	7.41 ± 0.01
4	6.86 ± 0.02	7.42 ± 0.01
5	6.87 ± 0	7.42 ± 0.01
6	6.85 ± 0.01	7.44 ± 0.01
7	6.90 ± 0.02	7.45 ± 0.02
8	6.87 ± 0.02	7.42 ± 0.06
9	6.87 ± 0.01	7.43 ± 0.01
10	6.89 ± 0.01	7.45 ± 0.01
11	6.89 ± 0.01	7.45 ± 0.01
12	6.90 ± 0	7.40 ± 0
13	7.04 ± 0.12	8.12 ± 0.10
14	6.86 ± 0.01	7.44 ± 0.01
15	6.88 ± 0.01	7.40 ± 0.01
16	6.93 ± 0.01	7.49 ± 0.01
17	6.86 ± 0	7.42 ± 0.01
18	6.88 ± 0.01	7.44 ± 0.01
19	6.87 ± 0.02	7.44 ± 0.02
20	7.00 ± 0.01	7.59 ± 0.01
21	6.97 ± 0.01	7.46 ± 0.01
22	6.92 ± 0	7.51 ± 0
23	7.03 ± 0.02	7.67 ± 0
24	6.80 ± 0.01	7.35 ± 0.01
25	6.86 ± 0.01	7.39 ± 0.01
Mean.	6.90 ± 0.06	7.47 ± 0.15

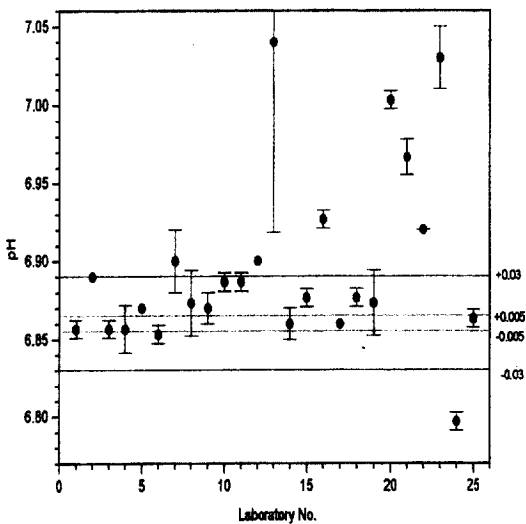


Fig. 3. Proficiency test results of pH 6.860 at 25°C (1998)

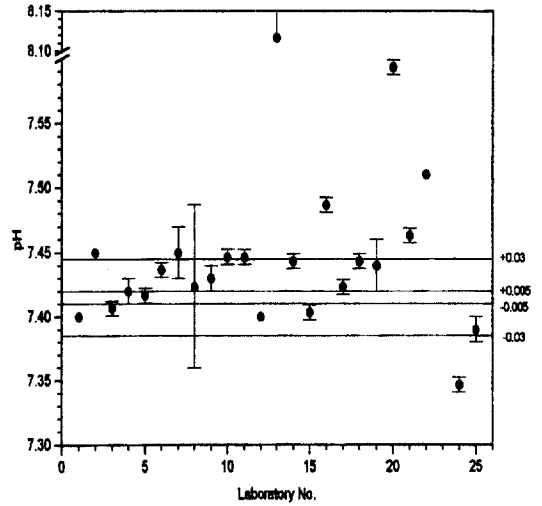


Fig. 4. Proficiency test results of pH 7.415 at 25°C (1998)

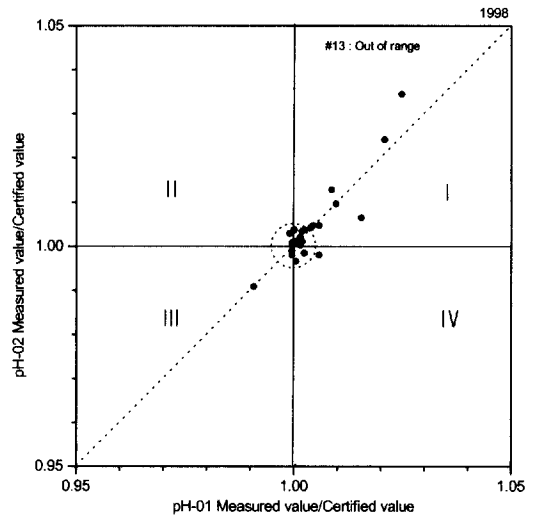


Fig. 5. Youden plot of proficiency test results(1998)

하는 실험실, 즉 허용 불확도 밖에 있으나 원점과 대각선으로 이은 45°선 주위에 위치한 실험실들은 정밀성은 좋으나 계통오차가 있음을 의미한다. 따라서 측정자의 숙련도는 우수하나 사용된 표준용액 등 계통오차가 주 오차요인으로 될 수 있다. 표준용액의 값에 따라서 시료의 값도 그대로 결정되므로 사용한 표준용

액의 오차 만큼 계통오차가 생기게 된다. II와 IV등분 면상에 있으면서 불확도 밖의 점, 즉 45°선으로부터 멀리 떨어져 있는 점에 해당하는 실험실은 우연오차가 크다는 것을 의미하며 분석자의 숙련도 부족, 사용 기기 상태의 불안정 또는 시료의 오염 가능성 등 측정 절차에 중대한 오류가 있음을 의미한다. 본 숙련도 시험에서는 우연오차에 해당하는 실험실이 없고 모두 계통오차에 해당하여 오차는 사용하고 있는 표준용액으로 인한 것임을 알 수 있었다.

99년도에는 13개 기관이 참가하였고 측정 결과는 Table 4와 같고 Fig. 6와 Fig. 7에 그림으로 나타내었다. 두 개의 시료가 서로 비슷한 벗어난 정도를 보였고 또한 이들을 Youden plot하여 Fig. 8에 나타내었을 때, 오차를 나타낸 모든 실험실이 계통오차에 해당함을 알 수 있었다. 99년도에는 상대적으로 더 많은, 약 30%에 해당하는 실험실들이 설정값에서 벗어남을 나타내었다.

Table 4. Proficiency test results(1999)

Lab. No.	pH-01	pH-02
1	6.86 ± 0.02	7.42 ± 0.03
2	6.85 ± 0.01	7.42 ± 0.02
3	6.85 ± 0.01	7.43 ± 0.01
4	6.91 ± 0.01	7.48 ± 0.01
5	6.79 ± 0.02	7.37 ± 0.01
6	6.50 ± 0.05	7.03 ± 0.03
7	6.90 ± 0.01	7.44 ± 0.01
8	6.87 ± 0.0	7.43 ± 0.0
9	6.84 ± 0.01	7.44 ± 0.01
10	7.02 ± 0.02	7.55 ± 0.02
11	6.89 ± 0.01	7.41 ± 0.01
12	6.90 ± 0.02	7.51 ± 0.02
13	6.86 ± 0.0	7.42 ± 0.0
Mean.	6.85 ± 0.12	7.41 ± 0.12

98, 99년도 숙련도 시험의 결과에서 보면 두 해 모두 오차를 나타낸 모든 실험실이 우연오차는 거의 없고 계통오차만을 나타내고 있다. 이는 표준용액의 인증값에 따른 오차로서 실험실에서 사용하고 있는 표준용액의 소급성이 필요함을 말해 주고 있다.

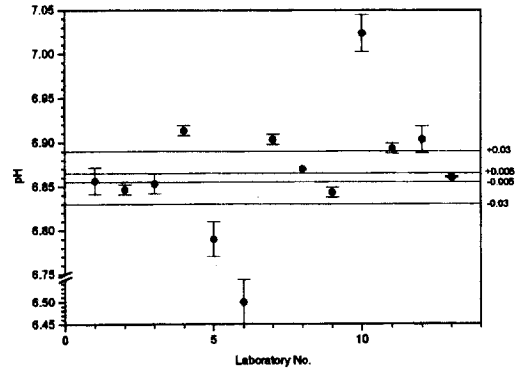


Fig. 6. Proficiency test results of pH 6.860 at 25°C (1999)

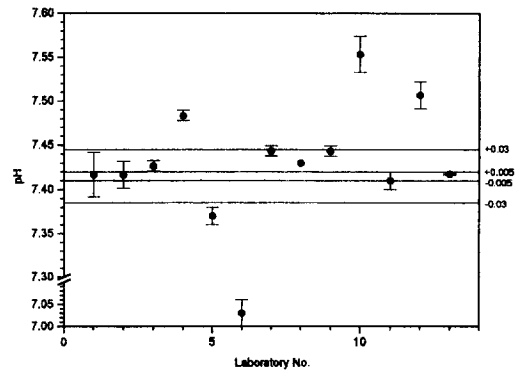


Fig. 7. Proficiency test results of pH 7.415 at 25°C (1999)

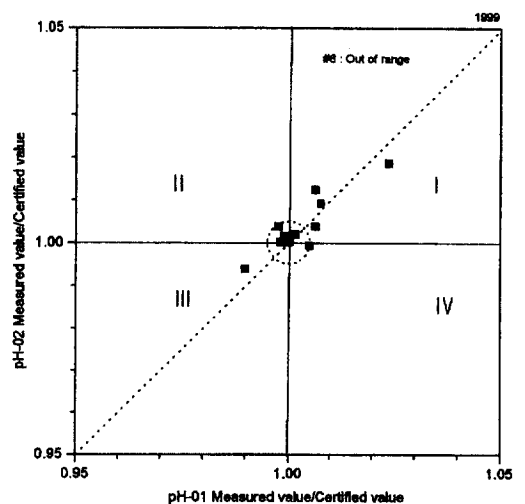


Fig. 8. Youden plot of proficiency test results(1999).

4. 결 론

두 해에 걸친 pH 숙련도 시험의 결과 참가 기관의 약 20~30%가 ± 0.03 의 측정값 설정 범위를 초과하였고 나머지는 정확한 pH 측정을 하였다고 볼 수 있다. Youden plot을 통한 오차의 분석 결과 98, 99년 모두 오차를 나타낸 모든 실험실이 계통오차만을 나타내었으므로 이 오차는 표준용액 때문인 것을 알 수 있었다. 표준용액의 pH값이 틀린 경우는 제조 시 인증값이 틀린 경우와 사용 도중 표준용액의 사용 부주의로 pH값이 변한 경우로 대별할 수 있다. 측정값 설정 범위를 초과하는 실험실은 표준기관에서 정확한 pH값이 인증된 표준용액을 구입하여 측정 오차의 원인이 어디에 있는지 확인하는 것이 필요하다.

참고문헌

1. H. B. Kristensen, A. Salomon and G. Kokholm, *Anal. Chem.*, **63**(18), 885A(1991).
2. Koch, W. F. Ed., *NBS special publication*, **260-106** (1986).
3. P. Spitzer, R. Eberhardt, I. Schmidt and U. Sudmeier, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**, 178(1996).
4. Bauche, F. G. K. *J. Electroanal. Chem.* **368**, 67 (1994).
5. KS M 0011-1993, "수용액의 pH 측정 방법".
6. 이화심, 김명수, 이진복, 오상협, *J. Kor. Chem. Soc.*, **42**(4), 432(1998).
7. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML. *Guide to the Expression of Uncertainty in measurement. 1st ed.*; Geneva: ISO(1993).
8. EURACHEM Guide, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, ISBN 0-948926-08-2, CITAC, Teddington, UK(1997).
9. W. F. Koch, G. Marinenko and R. C. Paule, *J. Res. of NBS*, **91**(1), 23(1986).
10. R. C. Paule, G. Marinenko, M. Knoerdel and W. F. Koch, *J. Res. of NBS*, **91**(1), 3(1986).
11. R. C. Paule, G. Marinenko, M. Knoerdel and W. F. Koch, *J. Res. of NBS*, **91**(1), 9(1986).
12. G. Marinenko, R. C. Paule, W. F. Koch, and M. Knoerdel, *J. Res. of NBS*, **91**(1), 17(1986).
13. 이화심, 김명수, *J. Kor. Chem. Soc.*, **44**(1), 10(2000).