

중금속분석용 하천수 매질표준물질을 이용한 숙련도 결과 평가

송기봉 · 김영희[★] · 신선경 · 이수영 · 김현정¹ · 강학구 · 김일규 · 안희주

국립환경과학원 환경건강위해성연구부 화학물질거동연구과,

¹연구전략기획실 측정기준과

(2010. 3. 15. 접수, 2010. 6. 1. 승인)

Evaluation of the proficiency testing results using river water-based reference materials for heavy metal analysis

Ko-Bong Song, Young-Hee Kim[★], Sun Kyoung Shin, Su-Yeong Lee,
Hyun-Jung Kim, Hak-Gu Kang, Il-Gyu Kim and Hee-Ju An

National Institute of Environmental Research of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

(Received March 15, 2010; Accepted June 1, 2010)

요 약: 하천수 시료를 이용한 중금속분석용 수질표준물질, NIER-I08RW 및 NIER-I09를 제조하여 납, 카드뮴, 크롬, 구리 등 중금속 4 종에 대한 인증분석 및 불확도 등을 평가하였다. 균질성 평가 결과, 병간균질도가 숙련도시험의 목표표준편차의 0.3 배 이하로서 숙련도시험용 시료로서 사용하기에 충분히 균질한 시료인 것으로 확인되었다. 제조된 표준물질을 이용하여 국내 환경측정분석기관을 대상으로 숙련도시험을 실시하고, 설정값의 설정방법에 따른 로버스트 Z 값의 변동을 비교하였다. 다른 항목에 비해 농도가 낮은 NIER-I08RW의 카드뮴 항목을 제외하고는, 특성값과 참가기관의 합의값의 차이인 상대편차, $B_{relative}$ 는 모두 ± 1 이하로서 크지 않았으며, 설정값을 달리 설정함으로 Z 값이 달라진 경우는 46 개로서 전체의 2.9%에 불과하였다.

Abstract: In this study, river water-based reference materials (RMs), NIER-I08RW and NIER-I09, for trace metal analysis were prepared and certified for Pb, Cd, Cr and Cu with evaluation of uncertainties. The RMs were confirmed to be homogeneous enough to be used as proficiency testing materials since within-bottle homogeneities of the RMs were lower than 0.3 times of targeted standard deviation of proficiency testing. The RMs were distributed to environmental testing laboratories for the proficiency testing and the variation of Z scores of the proficiency testing results were compared for different assigned values. The relative bias, $B_{relative}$, deviations between reference values and consensus values, were lower than ± 1 except for cadmium of NIER-I08RW. The results showed both values were in a good agreement and only 2.9% of Z scores changed by using a different assigned values such as consensus and reference values.

Key words: river water-based reference material, proficiency testing, environmental testing, heavy metal

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7186 Fax : +82-(0)32-562-7330

E-mail : heek89@korea.kr

1. 서 론

환경관리 및 환경행정의 기본은 환경매체별 측정분석 결과로부터 시작하는 것으로 측정분석 결과의 신뢰성이 확보되어야만 환경정책의 필요성 및 효과를 정확히 진단할 수 있다. 특히 환경규제와 연계된 측정분석 결과의 신뢰성 확보를 위해서는 주기적인 숙련도시험을 통한 품질관리가 필수적인 하나의 요건이다. 이와 함께 환경측정분석의 경우, 환경매체에 따라 전처리방법 및 존재하는 방해물질이 상이하여, 단순히 표준용액에 의한 검정곡선에 의한 정량으로는 매체에 의한 분석결과의 변동을 정확히 확인할 수 없는 것이 사실이다. 따라서 매체의 특성이 반영된 매질표준물질을 이용한 숙련도시험의 운영이 필요하나, 매질특성을 반영한 숙련도시험용 시료의 개발에는 많은 시간과 예산이 소요되어 실질적으로 숙련도시험에 활용하기가 쉽지는 않은 것이 현실이다. 국립환경과학원은 1980년대부터 환경측정분석기관의 정도관리를 위하여 숙련도시험을 실시해오고 있으며, 2008년에는 수질, 먹는물, 토양, 폐기물, 대기, 실내공기질 및 악취 등 7개 분야 55개 항목에 대한 숙련도시험을 1,118개 실험실을 대상으로 수행하였다.

본 연구에서는 납, 카드뮴, 크롬 및 구리 등 4개 항목에 대해 실제 매질시료로부터 제조된 표준물질을 이용하여 숙련도시험을 실시하고 그 결과를 평가하였다. 숙련도시험용 표준물질은 중금속분석용 수질표준물질 2종, NIER-I08RW 및 NIER-I09LW로서, 참가기관의 수는 NIER-I08RW의 경우, 69개 기관이었으며, NIER-I09LW의 경우, 126개 기관이었다. 수질표준물질의 인증값 및 불확도를 KS A ISO 가이드 35 (2005)에 따라 도출하였으며, 숙련도시험 결과에 의한 참가기관의 평균값은 KS A ISO 가이드 13528 (2007)의 로버스트 통계 방법에 따라 이상값을 제거한 후 도출하였다. 숙련도시험 평가방법으로 활용되는 Z값의 설정값으로서, 수질표준물질의 기준값과 참가기관의 로버스트 평균값을 각각 적용하고, 그 결과를 비교하였다.

2. 연구내용 및 실험방법

2.1. 중금속 분석용 수질표준물질 제조

숙련도시험용 시료로 사용될 수질표준물질을 제조하기 위하여, 강북취수장 및 대청호에서 2008년 5월 및 2008년 12월 각각 400 L의 수질시료를 채수하였으며 수질오염공정시험법상의 시료보존방법을 따라

c-HNO₃를 1 L당 2 mL씩 첨가하였다.

수질표준물질의 제조장치는 50 L 용량의 폴리에틸렌 수지재질의 용기 4 개를 연결하였으며, 연결관은 내산성 재질의 타이곤 튜브로, 원심펌프를 연결하여 시료를 순환시켰다. 외부 오염원에 의한 금속 오염영향을 최소화하기 위하여 폴리에틸렌 수지로 코팅된 원심펌프를 사용하였으며, 금속재질의 볼 밸브 및 연결부위도 테플론 코팅하여 사용하였다. 부유입자를 제거하기 위해 채취된 시료를 0.45 µm 인라인 필터(Pall Corporation, AquaPrep 600 Capsules, PN 12175) 및 0.20 µm 인라인 필터(Whatman, POLYCAP 75 AS filter capsule)로 여과하였다. 여과된 시료 약 120 L를 용기에 가하고, 시료보존시 가한 c-HNO₃의 농도를 포함한 산 농도가 0.6 w/w%가 되도록 c-HNO₃을 첨가하였다.^{1,2} 이후 표준과학연구원의 고농도 중금속 표준용액을 제조목표농도가 되도록 제조 항목별로 첨가하고 48 시간 동안 순환펌프 및 마그네틱 교반기를 이용하여 균질화 시켰다. 균질화된 시료를 0.45 µm 인라인 필터로 여과하여, 미리 세척된 250 mL HDPE (High density polyethylene) 재질의 시료병에 소분하였다. 일련번호가 부여된 라벨을 부착한 후, 시료병 마개를 열수 축튜브로 밀봉하고, 최종적으로 제조된 표준물질 각 병의 무게를 측정하여 기록하였다.

병입이 완료된 수질표준물질을 안정화 및 멸균을 위하여 전문방사선 조사업체에서 ⁶⁰Co 선원을 이용하여 25 KGy 이상의 감마선 조사를 실시하였다.² 방사선 조사가 끝난 후보물질을 폴리에틸렌 고분자 수지가 내면 피복된 알루미늄 백에 넣어 밀봉하고 종이박스에 담아 4 °C로 유지되는 시료 보관용 대형 냉장고에 보관하였다.

2.2. 중금속 분석용 수질표준물질의 균질도 조사 방법

본 연구에서 제조된 수질표준물질의 균질성 평가를 ISO 가이드 35 및 ERM EC680 제조방법에 따라 실시하였다.^{3,4} 소분된 표준물질의 병입 순서에 따라 등간격으로 선정한 10개 시료를 균질도 조사에 사용하였다. 균질도 조사는 ICP-OES를 이용하여 측정하였으며 전처리 방법으로는 마이크로파 산분해법을 사용하였다. 선정한 10병의 시료에서 각 시료로부터 두 개의 분취시료를 취하여 각각 ICP-OES (Optimer 5000DV, Perkin elmer, 미국)으로 분석하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 한국표준과학연구원의 분광분석용 표준물질인 납(105-02-PB2, SN:070818-53), 카드뮴(105-02-

CD2, SN:070813-58), 크롬(105-02-CR2, SN:030626-61), 구리(105-02-CU2, SN:070813-61)를 사용하였으며, 절대검정곡선 작성방법으로 검정곡선을 도출하였다. 검정곡선의 직선성은 각 원소에 대해 결정계수, r^2 값이 0.9998 이상으로 매우 양호한 상관관계를 나타내었다. 분석결과를 KS A ISO Guide 13528 (2007)⁵ 및 IUPAC의 프로토콜⁶에 의한 방법으로 균질성 평가를 실시하고, KS A ISO 가이드 35(2005)에 따라 불균질성에 기인한 불확도를 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 숙련도평가용 수질표준물질의 균질성 평가

숙련도시험용 시료로서의 가장 중요한 요건 중의 하나는 균질성의 확보이다. 만약 균질성이 확보되지 않은 시료가 숙련도시험에 사용된다면 숙련도시험의 결과 평가에서 시료의 불균질성에 기인한 요소가 고려되어야 한다. 일반적으로 KS A ISO Guide 13528 (2007) 및 IUPAC의 프로토콜에서 제시된 방법에 따라 숙련도시험용 시료의 균질성을 평가한다.

균질도 평가를 위해 측정된 데이터를 $x_{t,k}$ 라 할 때 [여기서, t 는 병간 시료($t=1, 2, \dots, n_s$), k 는 병내 시료($k=1, 2$)를 의미함], 각 시료들의 평균 (\bar{x}_t), 시험용 시료간 범위 (w_t), 전체평균, \bar{x} 를 각각 수식 (1)~(3)과 같이 정의하면, 시료평균들의 표준편차(s_x), 병내 균질도(s_w) 및 병간 균질도(s_b)는 각각 수식 (4)~(6)과 같이 산출된다.

$$x_1 = (x_{t,1} + x_{t,2})/2 \quad (1)$$

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}| \quad (2)$$

$$\bar{x} = \sum \bar{x}_t / n_s \quad (3)$$

$$s_x = \sqrt{\sum (x_t - \bar{x})^2 / (n_s - 1)} \quad (4)$$

$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / 2n_s} \quad (5)$$

$$s_b = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2/2)} \quad (6)$$

KS A ISO Guide 13528(2007)에 의한 균질도 평가 방법은 병간 균질도, s_b 가 숙련도시험의 허용표준편차 σ 의 0.3 배 이하이면 균질하다고 평가한다. 또한 IUPAC의 프로토콜에 의한 균질성 평가방법은 코크란 테스트를 통해 분석값 중 이상값의 유무를 확인하고, '병간 불균질성이 숙련도시험의 허용표준편차 s 의 0.3

Table 1. Homogeneity testing results of river water-based reference material, NIER-I08RW (Chromium)

Cr	Result (mg/kg)	
	Test portion 1	Test portion 2
NIER-I08RW		
4	0.2960	0.2961
9	0.2993	0.3014
24	0.2928	0.2965
34	0.2963	0.2987
54	0.2969	0.2995
64	0.3017	0.3051
134	0.2972	0.2996
144	0.2993	0.2998
164	0.2980	0.2995
174	0.3024	0.2993
Average	0.2988	
n	20	
Target RSD%	15%	
KS A ISO 13528	0.3 σ	0.0134
	s_x	0.0025
	s_w	0.0017
	s_b	0.0022
	$s_b \leq 0.3\sigma$	Accept
IUPAC protocol	$(0.3\sigma)^2$	3.01E-06
	$F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	4.68E-06
	$F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	0.0002
	$F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	0.0003
	$s_b^2 < F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$	Accept

배 이하'라는 가설의 일원분산분석법(ANOVA test)에 의한 F test를 수행하여, F 기각치와 F test 결과값을 비교하여 평가한다. 즉, 병간균질도 s_b^2 이 $F_1(0.3\sigma)^2 + F_2s_w^2$ 값보다 작은 경우 그 시료가 허용표준편차, σ 를 갖는 숙련도시험에 사용될 수 있을 정도로 균질하다고 판단한다. 본 연구에서는 숙련도시험의 허용표준편차, σ 를 목표 상대표준편차(Targeted relative standard deviation)로서 15%로 설정하고, 숙련도시험용 시료의 균질성을 평가하였다.

수질표준물질, NIER-I08RW의 KS A ISO Guide 13528 (2007) 및 IUPAC의 프로토콜에 의한 크롬 항목에 대한 균질성 평가 결과를 Table 1에 제시하였으며, 크롬 이외의 항목에서도, 제조된 수질표준물질이 숙련도시험용 시료로서 사용하기에 충분히 균질한 시료인 것으로 확인되었다.

Table 2. Certified values and expanded uncertainties of river water-based reference material, NIER-I08RW

Analytes	Reference value (mg/kg)	u_{char}		u_{bb}		U_{CRM}	
		mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Pb	0.628	0.006	0.9	0.004	0.6	0.014	2.2
Cd	0.061	0.001	1.8	0.0004	0.7	0.002	3.8
Cr	0.299	0.003	1.0	0.006	2.1	0.014	4.8
Cu	0.357	0.004	1.0	0.001	0.4	0.008	2.2

Table 3. Certified values and expanded uncertainties of river water-based reference material, NIER-I09LW

Analytes	Reference value (mg/kg)	u_{char}		u_{bb}		U_{CRM}	
		mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Pb	1.236	0.009	0.8	0.004	0.4	0.020	1.8
Cd	0.486	0.003	0.7	0.003	0.6	0.008	2.0
Cr	1.016	0.006	0.6	0.004	0.4	0.014	1.4
Cu	0.828	0.006	0.7	0.006	0.8	0.016	2.0

3.2. 숙련도평가용 수질표준물질의 기준값 및 불확도 산출

수질표준물질 2종, NIER-I08RW 및 NIER-I09LW의 납, 카드뮴, 크롬 및 구리 등 4 개 항목의 기준값 및 불확도를 Table 2~3에 제시하였다. 표준물질의 기준값은 각 원소별로 10 개 시료의 ICP-OES 분석결과로부터 구한 평균값으로 설정하였으며, 특성값에 기인한 합성표준불확도(Combined standard uncertainty), u_{char} 는 평균값의 표준편차와 합동표준편차(Pooled standard deviation) 값으로부터 산출하였다.

일반적으로 표준물질의 불확도에는 특성값에 기인한 불확도 이외에도, 균질성 및 장·단기 안정성에 기인한 불확도가 포함되어야 한다. 균질성에 기인한 불확도는 KS A ISO 가이드 35 (2005)에 따라 산출하였으며, 일원분산분석에 의해 병간 분산 및 병내 분산으로부터 병간 균질도를 구하였다. 안정성에 기인한 불확도는 이미 여러 선행연구를 통해 중금속분석용 수질표준물질의 안정성이 확인된 바 있어, 표준불확도 합성에 포함시키지 않았다.¹²

최종적으로 숙련도시험용 수질표준물질의 불확도는 수식 (7)과 같이 균질도에 의한 표준불확도, u_{bb} 및 특성값 도출에 의한 표준불확도, u_{char} 로부터 수질표준물질의 합성표준불확도를 도출하였으며, 확장불확도는 합성표준불확도에 약 95% 신뢰수준에서의 포함인자 $k=2$ 를 사용하여 도출하였다.

$$U_{CRM} = 2 \times \sqrt{u_{bb}^2 + u_{char}^2} \quad (7)$$

3.3. 숙련도시험 참가기관의 분석결과값 평가

중금속분석용 수질표준물질, NIER-I08RW 및 NIER-I09LW를 이용한, 수질분야 예비숙련도시험 분석결과를 기준값과 비교·평가하였다. 숙련도시험은 NIER-I08RW의 경우, 69 개 기관이었으며, NIER-I09LW의 경우, 126 개 기관이 참가하였다.

일반적으로 숙련도시험을 통한 참가기관의 분석능력 평가는 KS A ISO 가이드 43-1 (2002) 및 KS A ISO 가이드 13528 (2007)에 제시된 수식 (8)과 같은 Z 값에 의해 평가된다. X_i 는 숙련도 참가기관의 분석결과, X_s 는 설정값, σ^* 는 목표 표준편차이다.

$$Z = \frac{X_i - X_s}{\sigma^*} \quad (8)$$

Z 값에 의한 평가방법은 숙련도시험 참가기관의 수행도가 Z 값이 2 이하인 경우, 만족, Z 값이 2 이상, 3 이하인 경우에는 의심, Z 값이 3 이상인 경우 불만족으로 평가된다. 단, Z 값 평가를 위한 설정값은 표준물질의 기준값, 전문분석기관의 합의값(consensus value), 숙련도 참가기관으로부터 도출된 값 등을 사용될 수 있으나, 숙련도참가기관으로부터 도출된 값을 설정값으로 사용할 경우, 숙련도 평가의 적합성은 그 값의 산출에 참여한 기관의 분석결과와 품질에 의해 좌우된다. 또한 σ^* 는 목표 표준편차로서 숙련도시험 운영기관에서 정한 값 또는 참가 실험실들의 측정결과로부터 얻어진 표준편차로서 사용한다. 따라서 설정값 및 목표 표준편차의 설정은 숙련도시험의 신뢰성

Table 4. Comparison of Robust means and standard deviations by using different Robust statistics with proficiency testing results (NIER-I08RW)

Robust Statics method		Pb	Cd	Cr	Cu
Median & IQR	Median	0.649	0.057	0.300	0.340
	Normalised IQR	0.051	0.007	0.028	0.025
“Algorism A”	Average	0.644	0.057	0.299	0.340
	Standard deviation	0.052	0.007	0.031	0.028

Table 5. Comparison of Robust means and standard deviations by using different Robust statistics with proficiency testing results (NIER-I09LW)

Robust Statics method		Pb	Cd	Cr	Cu
Median & IQR	Median	1.261	0.488	0.995	0.835
	Normalised IQR	0.061	0.020	0.044	0.027
“Algorism A”	Average	1.265	0.488	0.993	0.835
	Standard deviation	0.063	0.023	0.049	0.032

확보를 위한 중요한 요인이다.

Z 값에서 참가기관의 평균값 또는 중앙값을 설정값으로 사용하기 위해서는 참가기관의 결과값들이 정규분포 형태에 근접해야 하며, 일부 이상값에 의한 참가기관의 평균값의 변동을 막기 위해 로버스트 통계를 사용한다.⁷ 본 연구에서는 결과값에 대한 정규분포 적합여부를 Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors 통계기법으로 평가하였으며, 모든 항목에서 참가기관의 결과값이 정규분포를 따르는 것으로 확인되었다. 이와 함께 가장 손쉬운 정규분포 부합여부에 대한 평가방법인 히스토그램을 항목별로 제시하였다. 이상값에 의한 영향을 최소화시키기 위해 로버스트 통계에 대한 여러 가지 방법들이 사용되고 있으며, KS A ISO 가이드 13528에 제시된 “알고리즘 A”에 의한 로버스트 평균 (또는 Hubber robust mean) 및 표준편차와 중앙값 및 정규화된 사분위 범위(Normalised interquatile range)에 의한 로버스트 평균 및 로버스트 표준편차를 Table 4~5에 비교하였다.

Table 4~5에서와 볼 수 있는 바와 같이, 적용하는 로버스트 통계의 방법에 따른 숙련도참가기관 결과값

의 로버스트 평균 및 표준편차의 차이는 표준물질의 확장불확도 이내로서 로버스트 통계기법의 적용방법에 따른 차이는 없는 것으로 확인되었다. 일반적으로 “알고리즘 A”에 의한 결과가 중앙값에 의한 결과값보다 더 많은 정보를 주는 것으로 알려져 있으나, 결과분포가 한쪽으로 치우친 분포일 때는 중앙값에 의한 Z-값 도출방법이 더 유용한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 KS A ISO 가이드 13528(2007)에 의한 “알고리즘 A” 방법으로 참가기관의 평균 및 표준편차를 도출하였으며, 이로부터 로버스트 Z 값을 평가하였다.

Table 6~7에 기준값 및 숙련도시험 참가기관의 로버스트 평균값을 비교하였다. 숙련도시험 참가기관의 결과값들에 대한 합성표준불확도, u_c 는 KS A ISO 가이드 13528(2007)에 따라 수식 (9)와 같이 산출하였으며 s^* 는 로버스트 표준편차, p 는 참가기관의 수이다.

$$u_c = 1.25 \times s^* / \sqrt{p} \quad (9)$$

Table 6~7에서 볼 수 있는 바와 같이 수질표준물질의 제조기관에 의한 기준값과 숙련도시험 참가기관의

Table 6. Comparison of reference values and robust means (NIER-I08RW)

Analyte	By reference lab			By Proficiency testing (p=69)		
	Ref. value (mg/kg)	u_{CRM} (mg/kg)	u_{CRM} (%)	Robust mean (mg/kg)	Robust SD (mg/kg)	u_c (%)
Pb	0.628	0.007	1.1	0.644	0.052	1.2
Cd	0.061	0.001	1.9	0.057	0.007	1.9
Cr	0.299	0.007	2.4	0.299	0.031	1.5
Cu	0.357	0.004	1.1	0.340	0.028	1.2

Table 7. Comparison of reference values and robust means (NIER-I09LW)

Analyte	By reference lab			By Proficiency testing (p=126)		
	Ref. value (mg/kg)	u _{CRM} (mg/kg)	u _{CRM} (%)	Robust mean (mg/kg)	Robust SD (mg/kg)	u _c (%)
Pb	1.236	0.010	0.9	1.265	0.063	0.6
Cd	0.486	0.004	1.0	0.488	0.023	0.5
Cr	1.016	0.007	0.7	0.993	0.049	0.6
Cu	0.828	0.008	1.0	0.835	0.032	0.4

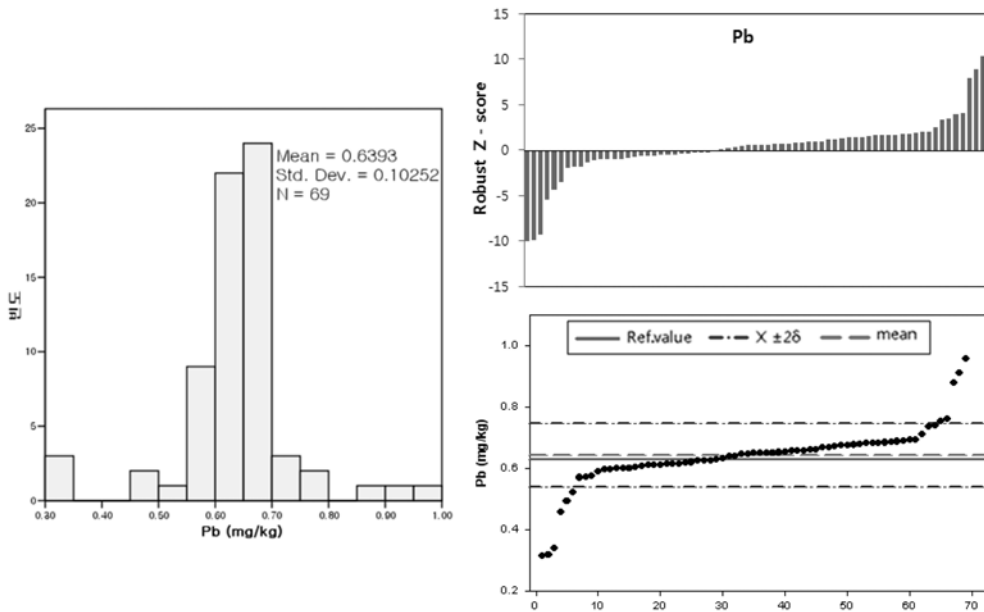


Fig. 1. Proficiency testing results of NIER-I08RW for lead; histogram, analytical results and Z values of participants.

로버스트 평균값은 확장불확도 범위 내에서 일치하였다. 납, 크롬, 카드뮴, 구리의 4 개 항목의 숙련도시험 결과로서 NIER-I08RW 및 NIER-I09LW의 히스토그램, 분석결과값 및 로버스트 Z 값을 각각 Fig. 1~4 및 Fig. 5~8에 제시하였다. NIER-I08RW의 경우, 숙련도 참가기관의 평균 표준편차는 9.8%이었으나, NIER-I09LW의 경우, 4.9%로 나타났다. 이는 NIER-I08RW는 숙련도시험에 사용된 수질표준물질의 농도가 저농도인데 반해 NIER-I09LW는 2~9 배 이상 높은 농도의 수질표준물질로서 대부분의 숙련도 참가기관이 분석이 용이하였던 것에 기인하는 것으로 판단되었다. 이로부터 숙련도시험에 사용되는 표준물질의 농도가 숙련도 평가결과에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 제조되는 수질표준물질의 농도 범위에 대한 기준 설정이 필요한 것으로 사료된다.

3.4. 설정값 설정에 따른 Z 값의 변동성 비교

Z 값에 의한 숙련도시험의 결과 평가는 설정값, X_s 및 목표 표준편차, σ*에 따라 적합 또는 부적합이 달라질 수 있다. 본 연구에서는 수질표준물질의 기준값, X_{ref}와 숙련도 참가기관의 합의값, X_{cons}을 각각 설정값으로 설정하였을 때, 숙련도시험의 Z 값별 시험기관의 수를 비교하였다(Table 8~9). 단, 목표 표준편차, σ*는 0.05X_s로 설정하였다. 또한 식 (10)과 같이 상대편차(relative bias), B_{relative}를 구하여 X_{ref}와 X_{cons}간의 편차를 평가하였다.

$$B_{relative} = \frac{X_{cons} - X_{ref}}{\sigma^*} \tag{10}$$

다른 항목에 비해 농도가 낮은 NIER-I08RW의 카드뮴 항목을 제외하고는 상대편차, B_{relative}는 모두

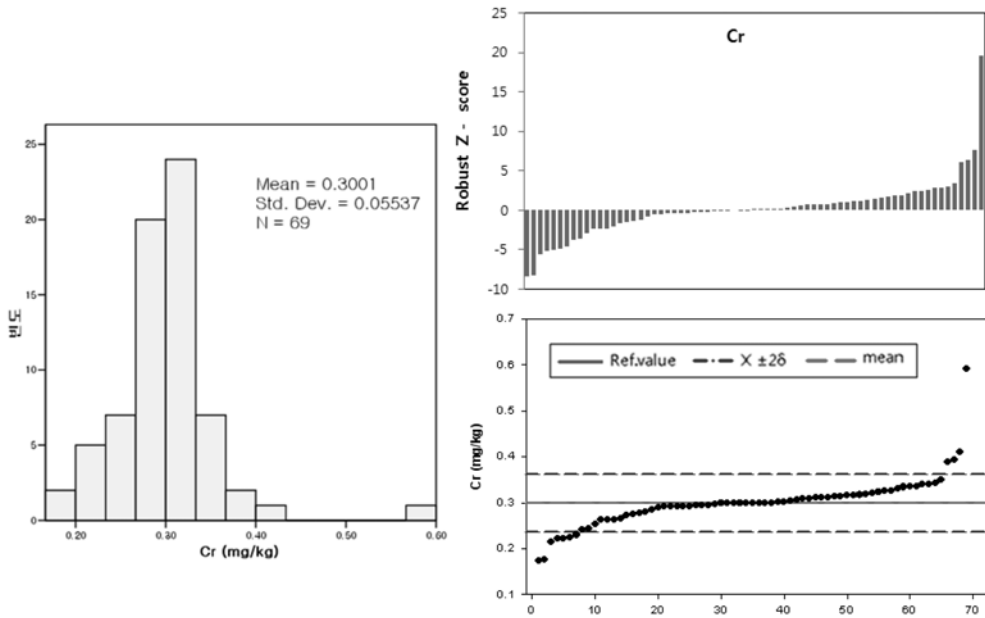


Fig. 2. Proficiency testing results of NIER-I08RW for chromium; histogram, analytical results and Z values of participants.

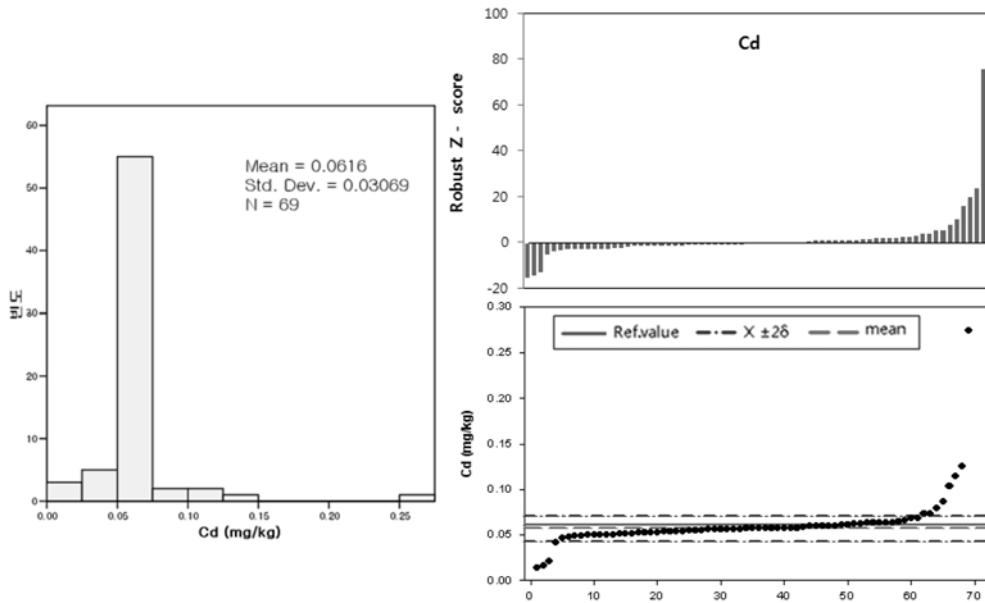


Fig. 3. Proficiency testing results of NIER-I08RW for cadmium; histogram, analytical results and Z values of participants.

±1 이하로서 특성값과 참가기관의 합의값의 차이가 크지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 총 1552 개의 Z 값 중에서 설정값을 달리 설정함으로써 Z 값이 달라진 경우는 46 개로서 전체의 2.9%에 불과하였다. 이로부터 하천수 매질의 수질시료를 숙련도시험용 시료로 사용한 경우, 숙련도시험의 설정값을 표준물

질의 기준값 또는 참가기관의 로버스트 평균값 중 어느 것으로 설정하여도 전체 평가결과에 영향이 없음을 확인할 수 있었다. 전체 항목에 대한 Z 값 평가결과, NIER-I08RW은 69 개 기관 중 ±3 이상인 부적합기관이 13 개(21%) 및 ±2 이상인 기관이 10 개(13%)로 나타났으며, NIER-I09LW의 경우,

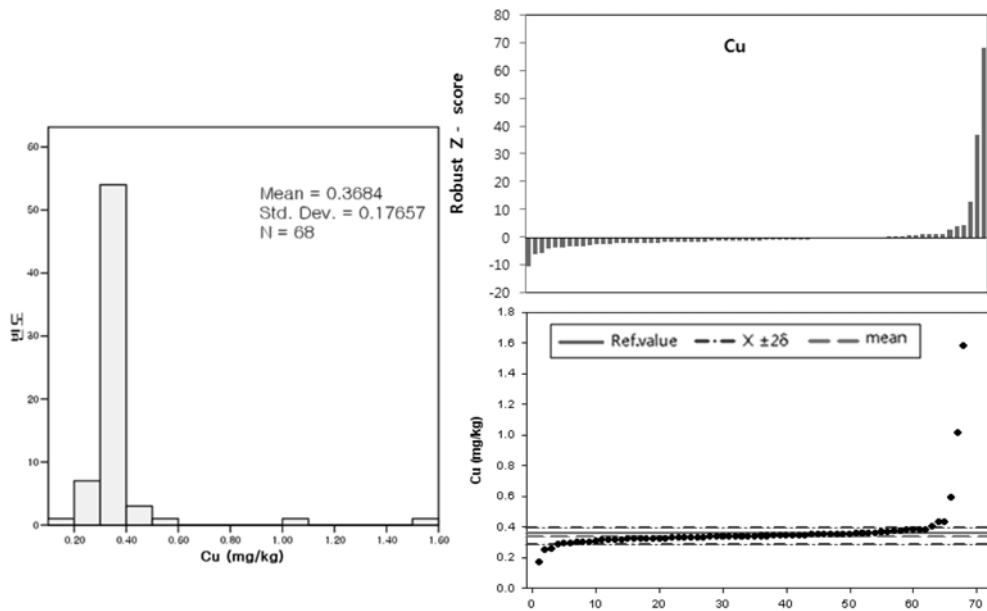


Fig. 4. Proficiency testing results of NIER-I08RW for copper; histogram, analytical results and Z values of participants.

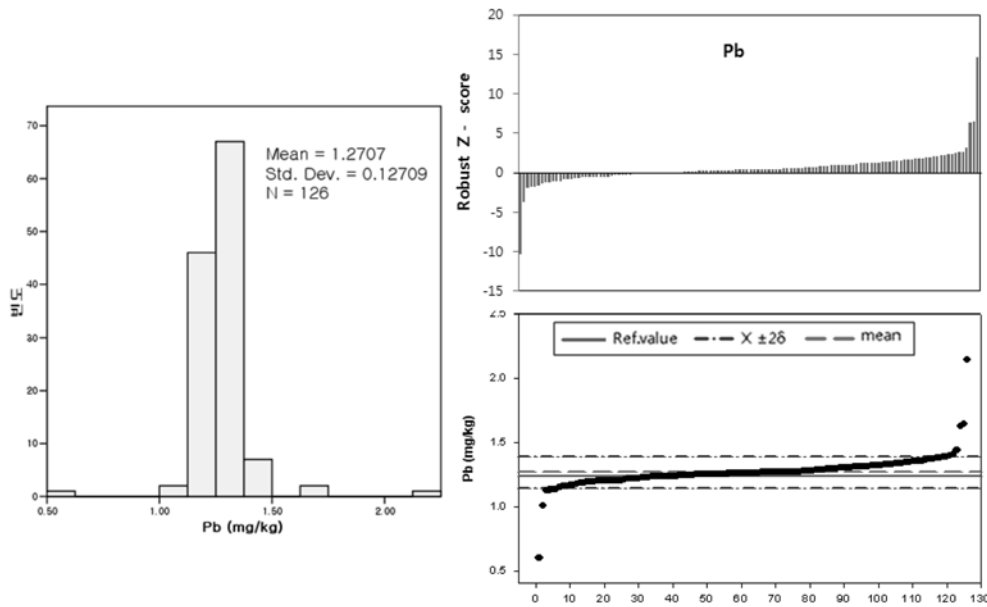


Fig. 5. Proficiency testing results of NIER-I09LW for lead; histogram, analytical results and Z values of participants.

126 개 기관 중 8 개(7%) 및 10 개(8%)로서, 저농도시료인 NIER-I08RW보다 고농도 시료인 NIER-I09LW에서 상대적으로 부적합율이 낮았으며, 적합기관은 67%에서 85%로 증가하였다. 이는 NIER-I09LW의 농도가 NIER-I08RW 보다 2~9 배 높아서 분석이 용이하였기 때문인 것으로 판단되었다. 또한,

본 연구에서는 기존의 숙련도시험에 비해 상대적으로 Z 값이 3 이상인 부적합 비율이 높게 나타났는데, 이는 목표 표준편차를 더 큰 값인 숙련도 참가기관의 평균 표준편차로 사용하지 않고, 0.05X_s로 적용하여 허용상대표준편차를 15%로 설정한 것에 기인한다.

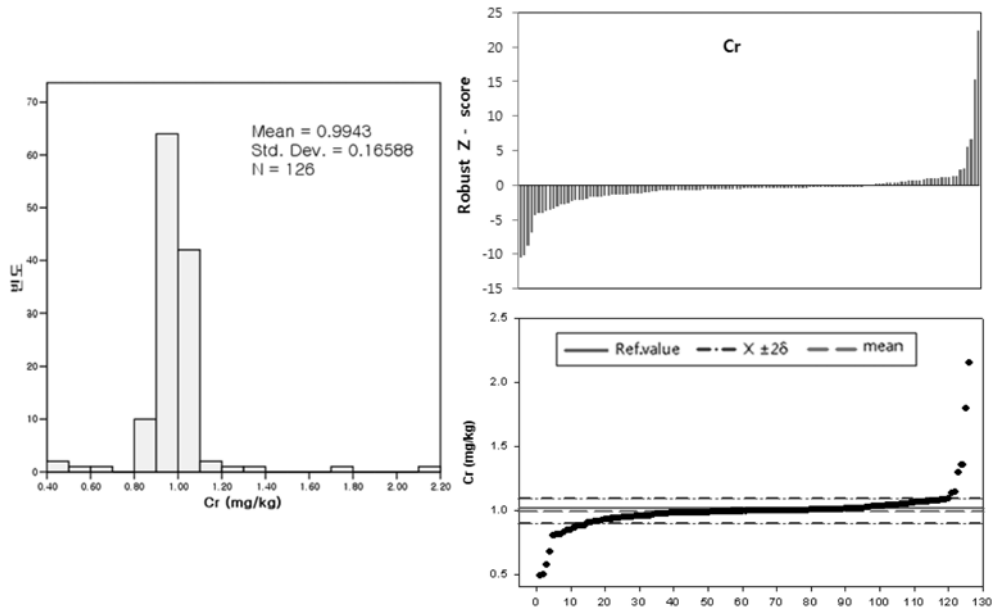


Fig. 6. Proficiency testing results of NIER-I09LW for chromium; histogram, analytical results and Z values of participants.

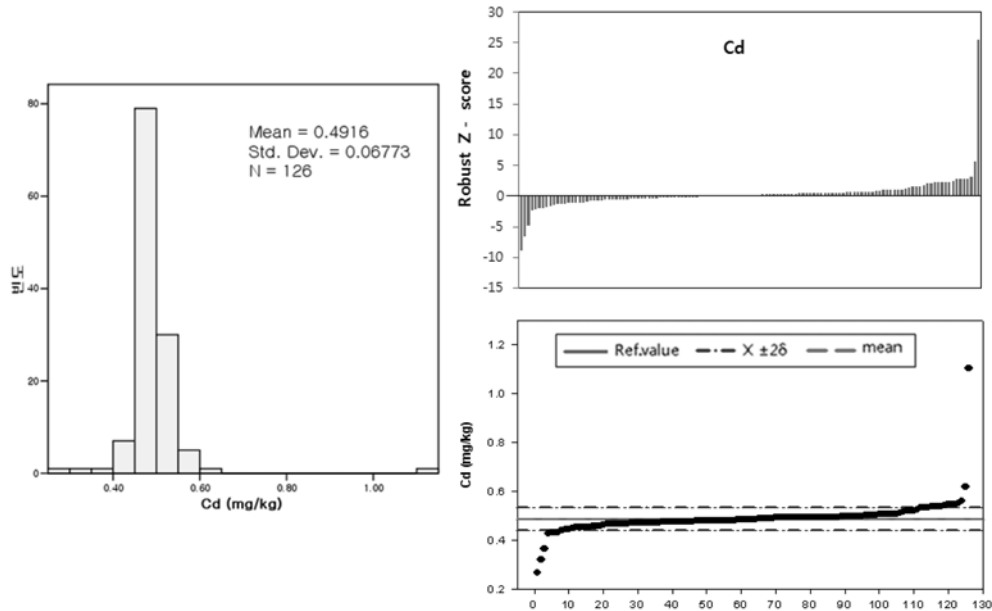


Fig. 7. Proficiency testing results of NIER-I09LW for cadmium; histogram, analytical results and Z values of participants.

4. 결 론

본 연구에서는 하천수 및 호수수 시료를 이용한 중금속분석용 수질표준물질을 제조하고 납, 카드뮴, 크롬, 구리 등 중금속 4 종에 대해 기준값 설정 및 불확도 등을 도출하였으며, 제조된 표준물질을 이용하여

국내 환경측정분석기관에 대한 숙련도시험을 실시하였다. KS A ISO Guide 13528 (2007) 및 IUPAC의 프로토콜에 의한 균질성 평가결과, 숙련도시험용 시료로서 사용하기에 충분히 균질한 시료인 것으로 확인되었다. 또한 숙련도시험 결과, NIER-I08RW은 69 개 기관 중 ± 3 이상인 부적합기관이 13 개(21%) 및 ± 2

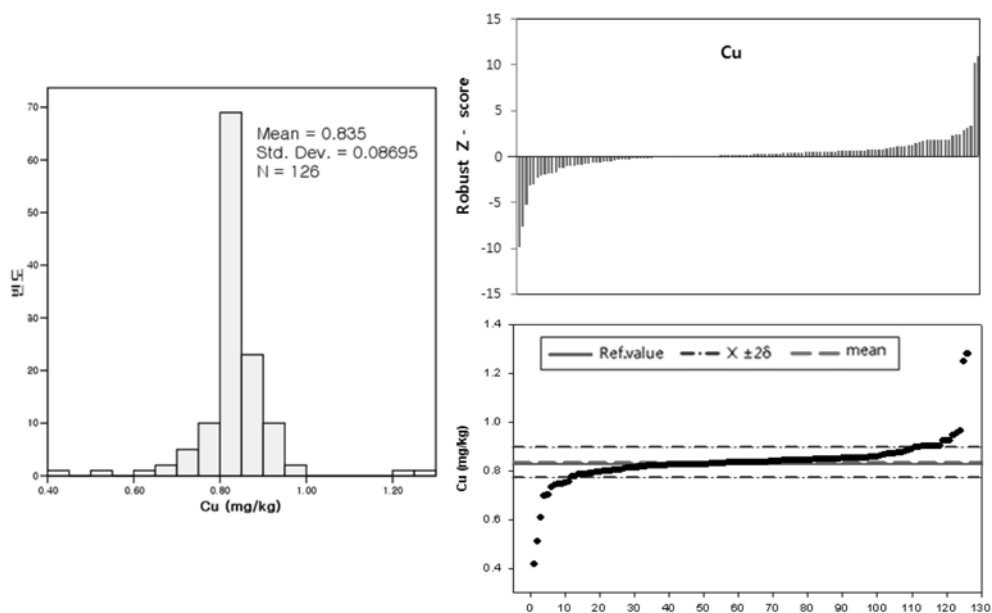


Fig. 8. Proficiency testing results of NIER-I09LW for copper; histogram, analytical results and Z values of participants.

Table 8. Comparison of the number of laboratories categorized by Z scores in the PT Study (NIER-I08RW)

Items	Pb		Cd		Cr		Cu	
	Ref.	Cons.	Ref.	Cons.	Ref.	Cons.	Ref.	Cons.
$ Z \leq 2$	53	52	43	43	37	41	48	48
$2 < Z < 3$	3	6	12	11	15	11	7	10
$ Z \geq 3$	13	11	14	15	17	17	14	11
$B_{relative}$	0.51		-1.31		0.00		-0.95	

Table 9. Comparison of the number of laboratories categorized by Z scores in the PT Study (NIER-I09LW)

Items	Pb		Cd		Cr		Cu	
	Ref.	Cons.	Ref.	Cons.	Ref.	Cons.	Ref.	Cons.
$ Z \leq 2$	111	114	102	106	104	106	110	108
$2 < Z < 3$	9	7	9	7	16	15	7	10
$ Z \geq 3$	6	5	15	13	6	5	9	8
$B_{relative}$	0.47		0.08		-0.45		0.17	

이상인 기관이 10 개(13%)로 나타났으며, NIER-I09LW의 경우, 126 개 기관 중 8 개(7%) 및 10 개(8%)로서, 저농도 시료인 NIER-I08RW보다 고농도 시료인 NIER-I09LW에서 상대적으로 부적합율이 낮았다. 또한 다른 항목에 비해 농도가 낮은 NIER-I08RW의 카드뮴항목을 제외하고는, 상대편차, $B_{relative}$ 는 모두 ± 1 이하로서 특성값과 참가기관의 합의값의 차이가 크지 않음을 확인할 수 있었다. 총 1552 개의 Z 값

중에서 설정값을 달리 설정함으로 Z 값이 달라진 경우는 46 개로서 전체의 2.9%에 불과하여, 하천수 매질의 수질시료를 숙련도시험용 시료로 사용한 경우, 숙련도시험의 설정값을 표준물질의 기준값 또는 참가기관의 로버스트 평균값으로 설정하여도 전체 평가결과에 영향이 없음을 확인할 수 있었다. 또한 숙련도시험에 사용되는 표준물질의 농도 수준에 따라 부적합율이 달라져, 제조되는 수질표준물질의 농도 범위에

대한 기준 설정이 필요한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. NIST, "Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1640 & 1643d", Washington, DC, 1995.
2. NRC-CNRC, "Certificate of Analysis, Riverine Water Reference Material for Trace Metals SLRS-3", 1994.
3. KS A ISO Guide 35, "표준물질의 인증 - 일반적 및 통계적 원칙", 2005.
4. T. Linsinger, A. Liebich, E. Przyk and A. Lamberty, "Certification report. The certification of the mass fraction of As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S and Sb and the assignment of indicative values for Sn and Zn in two polyethylene reference materials (CRM ERM-EC680k and ERM-EC681k)", 2007.
5. KS A ISO 13528, "시험소간 비교 숙련도 시험에 사용되는 통계적 방법", 2007.
6. M. Thompson, S. L. Ellison and R. Wood, *Pure Appl. Chem.*, **78**, 145-196(2006).
7. Analytical Methods Committee, *Analyst*, **114**, 1693-1697 (2002).