

중금속분석용 폐수표준물질 제조 및 실험실간 비교평가

김영희[★] · 송기봉 · 신선경 · 이정섭¹ · 정기택 · 홍은진 · 박진주 · 유석민

국립환경과학원 환경건강위해성연구부 화학물질거동연구과,

¹연구전략기획실 측정기준과

(2010. 3. 15. 접수, 2010. 6. 1. 승인)

Preparation of wastewater-based reference materials for heavy metal analysis and interlaboratory study

Young-Hee Kim[★], Ki-Bong Song, Sun Kyoung Shin, Jung-Sub Lee, Gi-Taeg Jeong,
Eun-Jin Hong, Jin-Ju Park and Suk-Min Yu

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

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

요 약: 폐수 시료를 이용한 중금속분석용 수질표준물질을 제조하여, 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 아연, 망간, 철 등 중금속 7 종에 대해 인증분석 및 불확도 등을 평가하고, 24 개 환경측정분석기관을 대상으로 실험실간 비교실험을 실시하였다. 폐수표준물질의 인증값 및 확장불확도는 KS A ISO 가이드 35(2005)에 의해 도출하였으며, 균질성에 기인한 표준불확도는 특성값의 0.43~2.67%로 나타났다. 환경측정분석기관간 비교실험에서 모든 항목의 비교실험 결과값이 정규분포를 따랐으며, 로버스트 평균값과 폐수표준물질의 인증값과 비교한 결과, 대부분의 항목에서 로버스트 평균값이 인증값보다 낮게 나타났다.

Abstract: In this study, the wastewater-based reference material (RM) was prepared and certified for 7 trace metal elements with evaluation of uncertainties. The RM was distributed to 25 laboratories for the interlaboratory comparison testing. The certified values and expanded uncertainties were derived using ISO guideline 35 and the standard uncertainties for homogenities were 0.43~2.67% of certified values. The analytical results from the interlaboratory comparison testing showed normal distributions and the robust means from the interlaboratory comparison testing were higher than the certified values of the RM for all analytes.

Key words: wastewater-based reference material, heavy metal analysis, interlaboratory testing, robust statistics

1. 서 론

환경관리 및 환경행정의 기본은 환경매체별 측정분석 결과로부터 시작하는 것으로 측정분석 결과의 신

뢰성이 확보되어야만 환경정책의 필요성 및 효과를 정확히 진단할 수 있다. 이와 더불어 국제적으로 점차 자국의 환경보호를 목적으로 하는 환경규제가 늘어나고 있으며, 환경오염물질이 국경을 넘어 장거리 이동

★ Corresponding author

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

E-mail : heek89@korea.kr

함에 따라 환경문제가 국가간 분쟁의 근거가 되게 되었다. 이처럼 환경, 보건, 의료 분야에서도 측정분석결과의 신뢰성을 기초로 한 상호인정의 필요성이 커지고 있으며 이로부터 다자간 상호인정협정(Multilateral mutual recognition arrangement, MRA)이 활발하게 이루어지고 있다. 다자간 상호인정의 기본요건으로는 측정분석기관의 품질시스템 구축, 국제적으로 유효한 시험방법의 사용 및 표준물질을 이용한 측정 소급성의 확보 등이 선결되어야 한다. 특히 환경규제와 연계된 측정분석 결과의 신뢰성 확보를 위해서는 주기적인 숙련도시험을 통한 품질관리가 필수적인 하나의 요건이며 이를 위해서는 국제적 소급성을 갖춘 표준물질의 공급이 규제항목에 대해 우선적으로 이루어져야 한다.

표준물질(Reference material, RM)은 국제표준위원회(International organization of standard, ISO)의 가이드 30에 따르면 “기기 교정, 측정방법의 평가 또는 물질의 값을 평가하기 위한 목적으로 만들어진 물질로서, 하나 또는 그 이상의 특성값이 충분히 균질하고, 잘 확립된 물질”로 정의된다. 환경오염측정과 같은 화학측정용 표준물질은 단일성분 표준물질 및 매질표준물질로 구분할 수 있으며 단일성분 표준물질은 기기 교정 및 매질표준물질 제조를 위해 주로 사용된다. 매질표준물질은 시험방법의 유효성 및 분석자의 분석능력을 검증하는 도구로 유용하게 사용되며 실제 시료와 최대한 유사한 매질의 시료로 제조되는 것이 바람직하다. 일반적으로 환경측정분석의 경우, 환경매체에 따라 전처리방법 및 존재하는 방해물질이 상이하어, 단순히 표준용액에 의한 검정곡선에 의한 정량으로는 매체에 의한 분석결과의 변동을 정확히 확인할 수 없

는 것이 사실이다. KS A ISO/IEC 가이드 17025(2006)에 의한 인정제도 도입 및 숙련도시험의 활성화 등을 통해 매질표준물질의 수요는 급격하게 증가되고 있으나,¹ 매질표준물질의 개발에는 많은 예산, 인력 및 시간이 소요되어, 국내 환경분야 매질표준물질의 개발 및 보급은 아직 많이 이루어지지 않은 실정이다.²

본 연구에서는 폐수 시료를 이용한 중금속분석용 수질표준물질을 제조하여, 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 아연, 망간, 철 등 중금속 7 종에 대해 인증분석 및 불확도 등을 평가하고, 24 개 환경측정분석기관을 대상으로 실험실간 비교실험을 실시하였다. 폐수표준물질의 균질성 평가 및 불확도 등은 KS A ISO 가이드 35(2005)에 의해 도출하였으며, 환경측정분석기관간 비교실험 결과값으로부터 KS A ISO 가이드 13528(2007)의 로버스트 통계 방법에 따라 로버스트 평균값 및 표준편차를 도출하였다. 표준물질의 인증값과 참가기관의 로버스트 평균값을 비교 평가하고 향후 숙련도시험용 시료로서의 활용성을 평가하였다.

2. 연구내용 및 실험방법

2.1. 중금속 분석용 폐수표준물질의 제조

중금속분석용 폐수표준물질을 제조하기 위해 시화공단의 방류수 시료 400 L를 2009년 2월 채수하였다. 채수된 시료는 수질오염공정시험법상의 시료보존방법을 따라 질산을 0.3 w/w%가 되도록 1차 첨가한 후, 4 °C의 시료보관용 냉장실에 보관하였다.

폐수표준물질의 제조를 위하여 Fig. 1과 같이 200 L 용량의 고밀도폴리에틸렌(High density polyethylene, HDPE) 탱크로서 시료의 순환이 가능하도록 상부에



Fig. 1. Apparatus of preparation systems for water-based reference materials.

개폐부가 있는 균질화 탱크를 제작하였다. 제작한 탱크에 시료를 균질화 시키기 위해 최소 1 L/min 이상의 용량을 갖는 내화학성 및 내산성 재질의 순환 펌프((주)천세산업, KM-212-FTC)를 연결하고 추가적으로 대형 자력교반기(신일과학기기, 60W) 및 27×159 mm의 자력교반자(Bel-art, #37118-0006)를 제작하여 시료를 균질화시켰다. 추가적으로 재료물질의 무게를 대략적으로 측정하기 위하여 호이스트 및 고하중용 매달림 저울을 균질화 탱크에 연결시켰다.

표준물질 제조 이전, 약 150 L의 0.6 w/w% 질산으로 48 시간 순환시키고, 최종적으로 탈이온수로 표준물질 제조장비를 순환 세척하였다. 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.³ 여과된 시료를 미리 세척된 균질화 탱크에 주입하였다. 이후 한국표준과학연구원에서 제조·인증된 고농도 중금속 표준용액을 수질표준물질의 목표 제조농도에 따라 첨가하고, 시료보존 시 첨가한 질산의 농도를 포함한 질산 농도가 0.6 w/w%가 되도록 질산을 첨가하였다. 이물질의 유입을 최소화 하기 위하여 균질화 탱크의 상부 뚜껑을 덮고 최소 48 시간 이상 유통펌프(1 L/min 이상) 및 대형자력 교반기를 이용하여 균질화시켰다.

2.2. 중금속분석용 폐수표준물질의 병입 및 안정화

균질화된 시료를 0.45 µm 인라인 필터로 여과하여, 미리 세척된 250 mL HDPE 재질의 시료병에 소분하였다. 일련번호가 부여된 라벨을 부착한 후, 시료병 마개를 열수축튜브로 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.³ 방사선 조사가 끝난 후보물질을 폴리에틸렌 고분자 수지가 내면 피복된 알루미늄 백에 넣어 밀봉하고 종이박스에 담아 4 °C로 유지되는 시료 보관용 대형 냉장고에 보관하였다.

2.3. 중금속분석용 폐수표준물질의 균질도 평가

제조된 폐수표준물질의 균질도 조사는 KS A ISO 가이드 35(2005) 및 ERM EC680 제조방법에 따라 실시하였다.^{4,5} 소분된 폐수표준물질은 250 개로서 표준물질의 병입 순서에 따라 등 간격으로 선정한 10 개 시료를 균질도 조사에 사용하였다. 균질도 조사는

ICP-OES를 이용하여 측정하였으며 전처리 방법으로는 마이크로파 산분해법을 사용하였다. 선정된 10 병의 시료에서 각 시료로부터 두 개의 분취시료를 취하여 각각 ICP-OES (Optimer 5000DV, Perkin elmer, 미국)로 분석하였다. 분석결과를 KS A ISO Guide 13528(2007)⁶ 및 IUPAC의 프로토콜⁷에 의한 방법으로 균질성 평가를 실시하고 불균질성에 기인한 불확도를 제시하였다.

표준물질의 안정도 평가는 표준물질의 사용목적에 맞게 설계되는 것이 경제적이며, 일반적으로 중금속분석용 표준물질의 안정성은 여러 연구에서 이미 확인된 바가 있어,⁸ 본 연구에서 제조된 폐수표준물질의 합성표준불확도 산출에 불안정성에 기인한 불확도는 포함시키지 않았다.

2.4. 중금속분석용 폐수표준물질의 특성값 분석 방법

동위원소희석 유도결합 플라즈마 질량분석법(Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; ID-ICP/MS)을 이용하여 제조된 폐수표준물질의 인증분석을 실시하였다. 단일동위원소 핵종인 망간의 경우에는 동위원소 희석법을 사용할 수 없으므로 유도플라즈마 방출분광법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)의 결과를 사용하였다. ID-ICP/MS방법의 적용에서 특히 분자 이온의 간섭이 심한 크롬의 경우, 암모니아 가스를 이용하여 간섭요인을 제거하였다. 인증분석은 표준물질의 병입 순서에 따라 등간격으로 선정한 10병의 시료 분석을 통해 실시하였다. 시료의 전처리량은 약 2~4 mL의 시료에 ID-ICP/MS에 필요한 해당 농축동위원소를 첨가한 후 탈이온수 30 mL, 질산 5 mL를 첨가하고 마이크로파로 분해하였다. 분해된 시료를 상온에서 식힌 후 ICP-MS에서 측정에 적절한 농도(보통 50-100 µg/kg)로 묽혀서 측정하였다.⁹ 본 실험에 사용한 기기는 ELAN 6100 DRC-ICP-MS(Perkin-Elmer SCIEX, Concord, ON, Canada)이며, 동위원소 비율 측정을 위해 사용한 기준 동위원소는 각각 ²⁰⁶Pb, ¹¹¹Cd, ⁶⁸Zn, ⁶⁵Cu, ⁵⁷Fe, ⁵³Cr이다. Spike calibration solution은 농도가 정확히 알려진 한국표준과학연구원의 표준용액을 사용하여 제조하였다. 추가적으로 인증분석에 앞서 인증분석기관의 분석능력을 검증하기 위해 2009년 2월, 영국 지방식품환경부 소속기관인 Central Science Laboratory에서 운영하는 국제수련도시험 프로그램인 LEAP에 참가하였으며, 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 아연, 망간, 철 등 중금속

7 개 항목에 대한 숙련도시험 평가결과, 모든 항목에서 1 이하의 z 값을 얻었다.

2.5. 중금속분석용 폐수표준물질의 실험실간 비교 실험

24 개 환경측정분석기관에 의한 비교실험이 2009년 6월부터 8월까지 2 개월에 걸쳐 수행되었으며 29 개 분석결과가 도출되었다. 비교실험에 사용된 분석기기는 ICP-OES (23 개 기관), AA (5 개 기관), ICP-MS (1 개 기관)이었으며, 전처리방법은 킬달 분해(15 개 기관), 마이크로파 분해(13 개 기관) 및 기타(1 개)이었으며, 사용된 산의 종류는 질산, 질산/염산 등으로 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속분석용 폐수표준물질의 균질도 평가 결과

일반적으로 인증표준물질의 균질성 연구의 목적은 모든 사용자들에게 제공되는 표준물질이 동일하다는 것을 보장하기 위한 것으로, 표준물질의 균질성을 확인하는 여러 가지 통계적 방법 등이 제시되어 있다. 만약 시료간에 작은 정량화면 차이가 있다면 인증값의 불확도에 고려되어야 한다. 숙련도시험용 시료의 균질성을 확인하는 방법으로 KS A ISO Guide 13528 (2007) 및 IUPAC의 프로토콜에 의한 F 테스트가 주로 사용된다.^{6,7}

균질도 평가를 위해 측정된 데이터를 $x_{i,k}$ 라 할 때 [여기서, i는 병간 시료(i=1, 2,..., n_s), k는 병내 시료(k=1, 2)를 의미함], 각 시료들의 평균(x_i), 시험용 시료간 범위 (w_i), 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.

$$x_i = (x_{i,1} + x_{i,2})/2 \tag{1}$$

$$w_i = |x_{i,1} - x_{i,2}| \tag{2}$$

$$\bar{x} = \sum \bar{x}_i / n_s \tag{3}$$

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

$$s_w = \sqrt{\sum w_i^2 / 2n_s} \tag{5}$$

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

Table 1. Homogeneity testing results of wastewater reference materials (chromium)

Cr		Result (mg/kg)	
Sample	No.	Test portion 1	Test portion 2
NIER-I09	10	0.8678	0.8735
NIER-I09	35	0.8849	0.8877
NIER-I09	60	0.8808	0.8899
NIER-I09	95	0.8814	0.8871
NIER-I09	110	0.8886	0.8824
NIER-I09	135	0.8919	0.8922
NIER-I09	160	0.8993	0.8906
NIER-I09	195	0.8942	0.8876
NIER-I09	210	0.8910	0.8809
NIER-I09	235	0.9058	0.8939
Average	0.887624	n	20
Target RSD%		15%	
0.3σ		0.040	
s _x		0.0078	
KS A ISO 13528	s _w	0.0053	
s _b		0.0069	
s _b ≤ 0.3σ		Accept	
s _w ²		1.32E-05	
s _b ²		4.71E-05	
IUPAC protocol	(0.3σ) ²	0.0016	
F ₁ (0.3σ) ² + F ₂ s _w ²		0.0030	
s _b ² < F ₁ (0.3σ) ² + F ₂ s _w ²		Accept	

KS A ISO Guide 13528(2007)에 의한 균질도 평가 방법은 여기서 구한 병간 균질도, s_b 가 숙련도시험의 허용표준편차 σ 의 0.3 배 이하이면 균질하다고 평가한다. 또한 IUPAC의 프로토콜에 의한 균질성 평가방법은 코크란 테스트를 통해 이상값의 유무를 확인하고, σ 의 불균질성이 숙련도시험의 허용표준편차 σ 의 0.3 배 이하라는 가설의 일원분산분석(ANOVA test)에 의한 F test 결과, F 기각치와 F test 결과값을 비교하여 평가한다. 본 연구에서는 숙련도시험의 허용표준편차, σ 를 목표 상대표준편차(Targeted relative standard deviation)로서 15%로 설정하고, 숙련도시험용 시료의 균질성을 평가하였다. 폐수표준물질의 크롬 항목에 대한 균질성 평가 결과를 Table 1에 제시하였으며, 그 결과, 숙련도시험용 시료로서 사용하기에 충분히 균질한 시료인 것으로 확인되었다.

3.2. 중금속분석용 폐수표준물질의 특성값 및 불확도 평가

본 연구에서는 폐수표준물질의 특성값을 제시하기

Table 2. The property values and standard uncertainties of wastewater reference material using ID-ICP/MS & ICP-OES

Element	Value (mg/kg)	Standard Uncertainty(u) (mg/kg)	Relative Uncertainty (%)	Coverage factor (k)	Expanded Uncertainty(U) (mg/kg)	Method
Pb	0.814	0.001	0.14	2.03	0.002	ID-ICP/MS
Cd	0.445	0.002	0.43	2.09	0.004	
Cr	0.879	0.005	0.52	2.03	0.009	
Cu	0.807	0.004	0.55	2.09	0.009	
Zn	0.827	0.002	0.24	2.05	0.004	
Fe	0.616	0.004	0.68	2.07	0.009	
Mn	0.937	0.005	0.58	2.36	0.013	ICP-OES

위하여 최상위비교분석법으로 인식되고 있는 ID-ICP/MS를 이용하여 제조된 폐수표준물질의 인증 분석을 실시하였다. 단일동위원소 핵종인 Mn의 경우에는 동위원소 희석법을 사용할 수 없으므로 ICP-OES의 결과를 사용하였다. ID-ICP/MS방법의 적용에서 특히 분자 이온의 간섭이 심한 크롬의 경우, 암모니아 가스를 이용하여 간섭요인을 제거하였다.

각 원소별로 10 개 시료의 분석결과로부터 구한 평균값의 표준편차와 표준용액의 불확도로부터 합성표준불확도(Combined standard uncertainty)와 유효자유도(Effective degree of freedom)를 계산하였으며, 유효자유도로부터 포함인자(Coverage factor)를 구하고 최종적으로 확장불확도(Expanded uncertainty)를 다음과 같이 산출하였다.¹⁰⁾

검정곡선 작성에 의한 불확도를 산정하기 위해 수식 (7)과 같이 분광분석용 표준물질의 인증서에 제시된 확장불확도 (u_{std})를 포함인자 (k)로 나누어 분광분석용 표준물질의 표준불확도 (u_1)를 구하였다.

$$u_1 = \frac{u_{std}}{k} \tag{7}$$

시료의 반복분석 과정에서 오는 불확도 (u_2)는 시료의 반복 분석 과정에서 발생하는 표준편차 (sn)를 \sqrt{n} 으로 나누어 구하였다.

$$u_2 = \frac{s_n}{\sqrt{n}} \tag{8}$$

개별 표준불확도를 불확도 전파의 법칙에 따라 수식 (9)와 같이 합성표준불확도 (u_c)를 구하였다.

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \tag{9}$$

이 합성표준불확도에 따로 구해진 95% 신뢰수준의 포함인자 (k)를 곱하여 확장불확도를 구하였다.

$$U = u_c \times k \tag{10}$$

여기에서 포함인자 k는 유효자유도(v_{eff})를 수식 (11)과 같이 구한 후 t 분포표에서 구하였다.

$$v_{eff} = \frac{\left(\frac{u_c}{C}\right)^4}{\sum_{j=1}^n \frac{u_j^4}{v_j}} \tag{11}$$

여기서, u_c : 합성표준불확도

C : 측정농도

u_j^4 : 각 인자의 표준불확도

v_j : 각 인자의 자유도

최종적으로 폐수표준물질의 특성값 및 합성표준불확도를 Table 2에 제시하였다.

3.3. 중금속분석용 폐수표준물질의 균질도에 의한 표준불확도 산출

균질도에 의한 불확도 추정방법으로서, KS A ISO 가이드 35(2005)에서 제시하고 있는 균질성 시험의 기본 모델은 그룹간의 일원 분산분석법이다.⁴ 병간 분산(Standard deviation of between-bottle), s_{bb} 는 수식 (12)로 표현되며, 병내 분산(Standard deviation of within-bottle), s_{wb} 는 수식 (13)으로 표현된다. 여기서 n_0 은 누락된 데이터가 없는 경우, 분석결과의 수 n과 같다.

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{M_{among} - M_{within}}{n_0}} \tag{12}$$

$$s_{wb} = \sqrt{M_{within}} \tag{13}$$

일반적으로 균질성에 의한 불확도는 수식 (14)와 같이 표현될 수 있다. 수식 (14)의 왼쪽 항은 일원분산

분석법에 의해 추정된 병간 불균질성에 의한 효과만을, 오른쪽 항은 하나의 병의 결과에 대한 표준불확도의 제곱(Squared standard uncertainty)을 나타낸다.

$$\frac{M_{among} - M_{within}}{n_0} \leq u_{bb}^2 \leq s_{bb}^2 - \frac{s_{wb}^2}{n_0} \quad (14)$$

그러나 측정분석방법의 반복성에 의한 불확도가 병간 균질성에 기인한 불확도보다 더 큰 경우, 병간 평균제곱 M_{among} 값이 병내 평균제곱 M_{within} 보다 작아, s_{bb} 가 음의 값으로 되어 산출할 수 없게 된다. 이러한 경우, s_{bb} 에 대한 반복성 표준편차의 영향은 KS A ISO 가이드 35(2005)의 수식 (15)을 이용하여 제시할 수 있다. 여기서 MS_{within} 은 병간균질성 연구에서 사용된 측정의 반복성 편차와 동일하다.

$$u_{bb}^* = \sqrt{\frac{M_{within}}{n} \sqrt{\frac{2}{vM_{within}}}} \quad (15)$$

일반적으로 균질도에 의한 불확도 u_{bb} 는 균질성에 의한 불확도의 과대평가를 막기 위하여 s_{bb} 와 u_{bb}^* 중 큰 값으로 제시된다. 일원분산분석법을 이용한 폐수표준물질에 대한 병간 균질도(Between-bottle homogeneity, s_{bb}) 및 병내 균질도(Within-bottle homogeneity, s_{wb})를 Table 3에 제시하였다. 각 항목에 대한 균질성 여부를 확인하기 위해 일원배치분산분석을 5% 유의수준에서 실시하였으며, 일부 항목에서 평균제곱 M_{among} 값이 병내 평균제곱 M_{within} 보다 작아, s_{bb} 를 계산할 수 없었다. 이는 분석에 의한 표준편차가 표준물질 제조의 균질성에 의한 편차보다 크게 나타났기 때문으로 판단되며, 특히 납에 의한 불확도가 크게 평가되었다.

3.4. 중금속분석용 폐수표준물질의 인증값 및 확장불확도 산출

일반적으로 표준물질 인증값의 합성표준불확도에는

Table 3. Standard uncertainties from homogeneity testing of wastewater reference material

Analyte	s_{wb}		s_{bb}		u_{bb}^*	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Pb	0.021	2.66	N.C.	N.C.	0.010	1.26
Cd	0.004	0.91	N.C.	N.C.	0.002	0.43
Cr	0.011	1.19	0.020	2.28	0.005	0.56
Cu	0.011	1.21	0.021	2.39	0.005	0.57
Zn	0.008	1.00	0.017	1.99	0.004	0.47
Mn	0.010	1.08	0.018	1.97	0.005	0.51
Fe	0.007	0.93	N.C.	N.C.	0.003	0.44

N.C. = cannot be calculated as $MS_{among} < MS_{within}$

인증에 관련되는 인자들에 기인한 불확도가 포함되어야 하며, 균질성, 장·단기 안정성 및 비교실험 또는 인증절차 등이 포함된다. 본 연구에서는 장·단기 안정성에 기인한 불확도의 추정을 포함시키지 않은 균질도에 의한 표준불확도 u_{bb} 및 인증에 의한 표준불확도 u_{char} 를 합성하여 폐수표준물질의 합성표준불확도를 산출하였다. 표준물질의 확장불확도는 합성표준불확도에 95% 신뢰수준에서의 포함인자 k 를 곱한 값으로, 본 연구에서는 포함인자 $k=2$ 로 설정하였다. 단, 유효자유도가 너무 낮다고 생각될 때는 포함인자를 지정하기 위하여 t-분포(Student's t-distribution)를 대신 사용할 수 있다. 최종적으로 각 항목에 대한 인증값 및 확장불확도를 Table 4에 제시하였다.

3.5. 중금속분석용 폐수표준물질의 실험실간 비교 실험 결과

제조된 폐수표준물질의 숙련도시험용 시료로서의 활용 가능성을 평가하기 위하여 실험실간 비교실험을 실시하고, 그 결과를 KS A ISO 가이드 43-1 (2002) 및 KS A ISO 가이드 13528 (2007)에 제시된 수식 (16)의

Table 4. Certified values and expanded uncertainties of wastewater reference material

Analyte	Average (mg/kg)	Std. dev. (mg/kg)	u_{char}		u_{bb}		u_{CRM}		U_{CRM}
			mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg
Pb	0.814	0.004	0.001	0.14	0.010	1.20	0.010	1.20	0.020
Cd	0.445	0.008	0.002	0.43	0.002	0.43	0.003	0.61	0.005
Cr	0.879	0.017	0.005	0.52	0.020	2.28	0.021	2.36	0.041
Cu	0.807	0.020	0.004	0.55	0.021	2.39	0.022	2.69	0.043
Zn	0.827	0.008	0.002	0.24	0.017	1.99	0.017	2.04	0.034
Mn	0.937	0.008	0.011	1.16	0.018	1.97	0.021	2.19	0.038
Fe	0.616	0.018	0.004	0.68	0.017	2.67	0.019	3.08	0.041

Table 5. Comparisons of robust means and standard deviations using different robust statistics

Robust statics method		Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Mn	Fe
Median & IQR	Median	0.648	0.375	0.722	0.705	0.698	0.811	0.613
	Normalised IQR	0.073	0.033	0.099	0.059	0.092	0.056	0.074
“Alorism A”	Average	0.664	0.383	0.724	0.699	0.707	0.804	0.609
	Standard deviation	0.064	0.039	0.105	0.064	0.112	0.077	0.091

Z 값에 의해 평가하였다.

$$Z = \frac{x-X}{s} \tag{16}$$

수식 (16)에서 x는 참가 실험실의 분석결과, X는 숙련도시험의 설정값을 나타낸다. s는 목표 표준편차로서 숙련도시험 운영기관에서 정한 값 또는 참가 실험실들의 측정결과로부터 얻어진 표준편차로서 사용한다. Z 값에서 참가기관의 평균값 또는 중앙값을 설정값으로 사용하기 위해서는 비교실험의 결과가 정규분포 형태에 근접해야 하며, 일부 이상값에 의한 참가기관의 평균값의 변동을 막기 위해 로버스트 통계를 사용한다.¹¹ 표본집단의 결과값에 대한 정규분포 적합여부는 Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors 통계기법으로 평가하였으며, 모든 항목에서 정규분포를 따르는 것으로 확인되었다. KS A ISO 가이드 13528 (2007)에 제시된 “알고리즘 A” 및 중앙값과 정규화된 사분위 범위(Normalised interquatile range,

NIQR)에 의한 로버스트 평균 및 로버스트 표준편차를 Table 5에 비교하였다.

Table 5에서와 볼 수 있는 바와 같이, 적용하는 로버스트 통계의 방법에 따른 비교실험 결과값의 평균 및 표준편차에 큰 차이가 없는 것으로 확인되었으며, 본 연구에서는 KS A ISO 가이드 13528(2007)의 알고리즘 A에 의한 방법으로 참가기관의 평균 및 표준편차를 도출하였으며, 이로부터 로버스트 Z 값을 평가하였다.

비교실험이 실시된 중금속 7 개 항목 중 수질분야 숙련도시험 항목인 납, 크롬, 카드뮴, 구리의 4 개 항목에 대한 히스토그램, 분석결과값 및 로버스트 Z 값을 Fig. 2-5에 제시하였으며, 모든 항목에서 비교실험에 의한 로버스트 평균값이 인증값보다 낮게 나타났다. 이는 폐수표준물질의 전처리과정 중의 여과 등에 의한 손실에 기인한 것으로 추정되나 추가적인 조사가 필요할 것으로 사료된다. 이처럼 매질특성을 반영

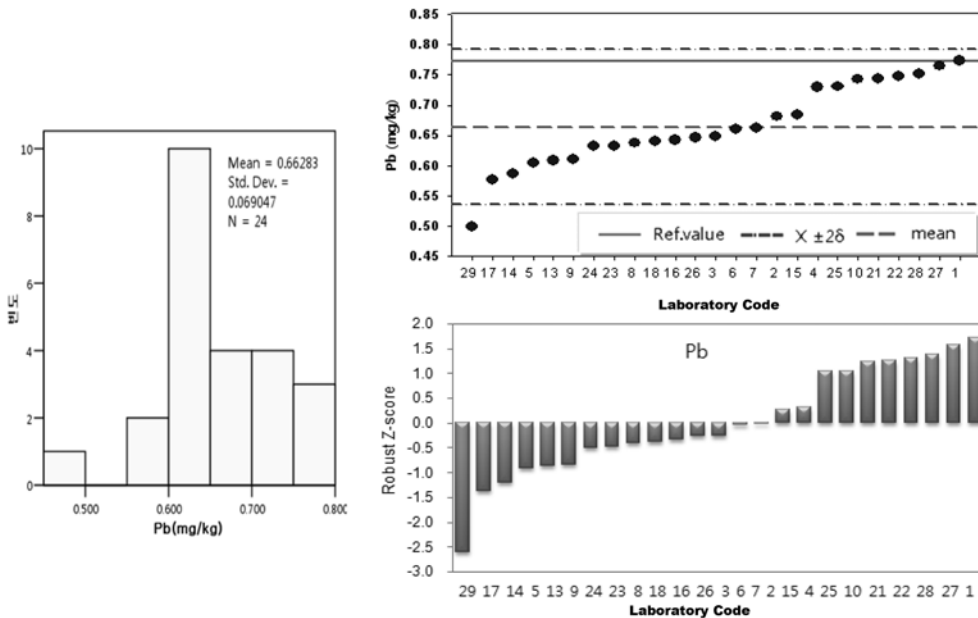


Fig. 2. Interlaboratory testing results of wastewater reference material for lead; histogram, analytical results and Z values of participants.

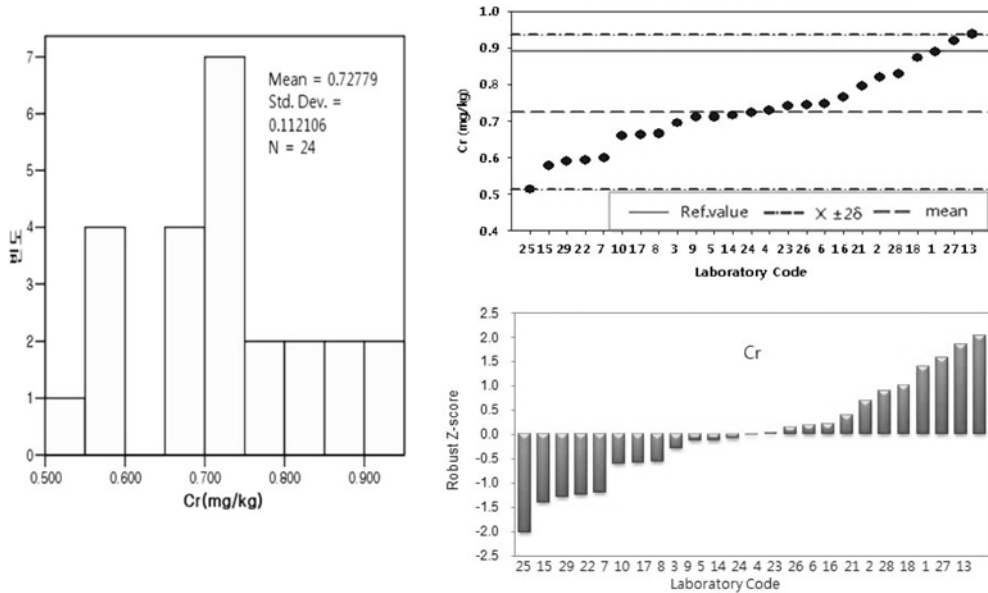


Fig. 3. Interlaboratory testing results of wastewater reference material for chromium; histogram, analytical results and Z values of participants.

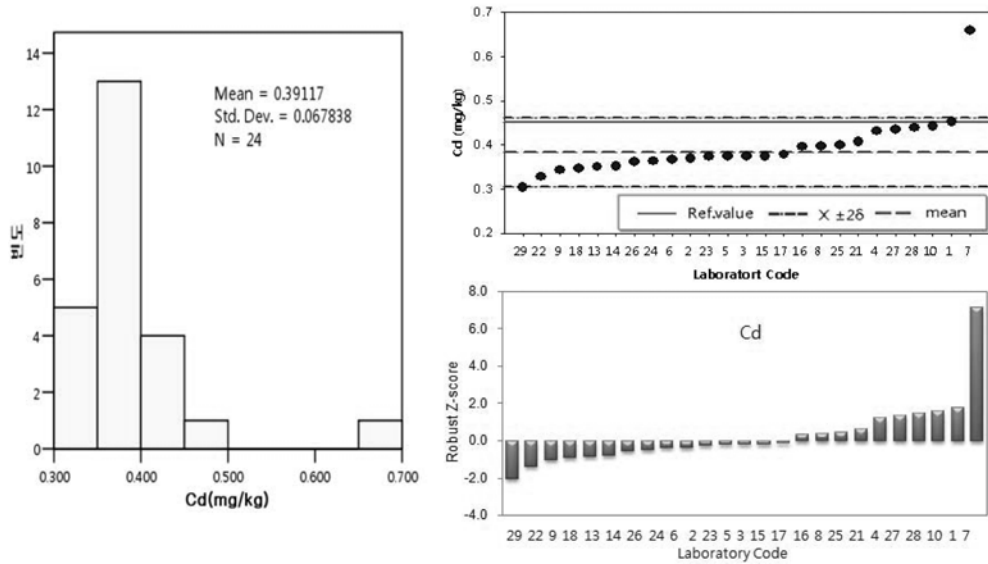


Fig. 4. Interlaboratory testing results of wastewater reference material for cadmium; histogram, analytical results and Z values of participants.

한 시료를 이용한 숙련도시험에서는 참가기관의 로버스트 평균값으로 기준값을 설정하는 경우, 참가기관의 분석능력에 따라 숙련도시험 평가의 적합성이 좌우되므로, 분석능력이 검증된 전문분석기관에 의한 분석값을 설정값으로 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐수 시료를 이용한 중금속분석용 수질표준물질을 제조하고 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 아연, 망간, 철 등 중금속 7 종에 대해 인증분석 및 불확도 등을 평가하였으며, 이를 이용하여 국내 환경측

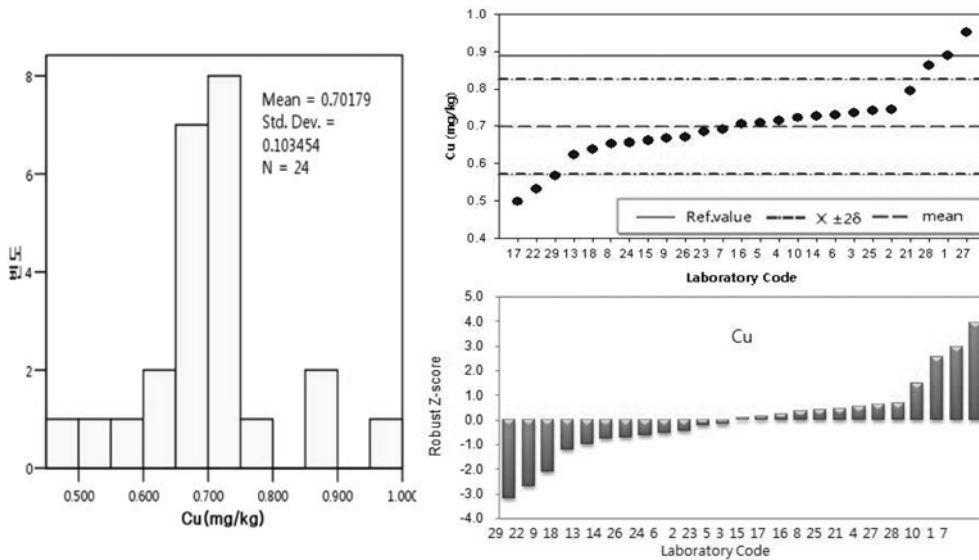


Fig. 5. Interlaboratory testing results of wastewater reference material for copper; histogram, analytical results and Z values of participants.

정분석기관과의 비교실험을 실시하였다. KS A ISO Guide 13528(2007) 및 IUPAC의 프로토콜의 F 테스트에 의한 균질성 평가결과, 숙련도시험용 시료로서 사용하기에 충분히 균질한 시료인 것으로 확인되었으며, 균질성에 기인한 표준불확도가 특성값의 0.43~2.67%로 나타났다. 환경측정분석기관에 의한 비교실험 결과, 모든 항목에서 개별참가기관의 분석결과가 정규분포를 따랐으나, 참가기관의 로버스트 평균값이 인증값보다 낮게 나타났다. 이는 폐수매질에 의한 전처리과정에서의 손실에 의한 영향으로 판단되어 향후, 매질특성을 반영한 시료를 이용한 숙련도시험에서는 분석능력이 검증된 전문분석기관에 의한 분석값을 숙련도시험의 설정값으로 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. W. Kandler, R. Schuhmacher, S. Roch, P. Schubert-Ullrich and R. Krška, *Accred. Qual. Assur.* **9**, 82(2004).
2. 국립환경과학원, “환경측정표준물질의 역할 및 활용”, 2008.
3. NRC-CNRC, “Certificate of Analysis, Riverine Water Reference Material for Trace Metals SLRS-3”, 1994.

4. KS A ISO Guide 35, “표준물질의 인증 - 일반적 및 통계적 원칙”, 2005.
5. 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.
6. KS A ISO 13528, “시험소간 비교 숙련도 시험에 사용되는 통계적 방법”, 2007.
7. M. Thompson, S. L. Ellison and R. Wood, *Pure Appl. Chem.*, **78**, 145-196(2006).
8. IRMM, “The certification of the mass concentrations of As, Cd, cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in wastewater”, Report EUR 21067 EN, 2004.
9. 국립환경과학원, “환경측정분석 정도관리를 위한 표준물질 제조 및 보급 - 토양분석용 중금속 표준물질”, 2008.
10. KS Q 4001, “측정결과의 불확도 추정 및 표현을 위한 지침”, 2005.
11. Analytical Methods Committee, *Analyst*, **114**, 1693-1697(2002).