

## Validation of acid-base titration equivalence between spectroscopic titrator (SPT) and conventional titrators

Jiwon Shin, Yeajin Kim, Hyoseong Lee, Jisun Shin, Hyein Yoo, and Won-Seok Chae<sup>★</sup>

*Division of Life-Science and Chemistry, Daejin University, Pocheon, Gyeonggi 11159, Korea*

(Received July 21, 2021; Revised August 23, 2021; Accepted August 24, 2021)

### 분광학적 적정기(SPT)와 기존 적정기의 산-염기 적정 동등성 검증

신지원 · 김예진 · 이효성 · 신지선 · 유혜인 · 채원석<sup>★</sup>

대진대학교 생명화학부

(2021. 7. 21. 접수, 2021. 8. 23. 수정, 2021. 8. 24. 승인)

**Abstract:** Acid-base titration experiments were carried out using the same sample to obtain a direct comparison of analysis results between a new titrator and conventional Spectrator (SPT) titrators. This allowed the confirmation of an endpoint both by spectroscopic detection and by conventional titrators (automatic burette (ABT) and autotitrator (ATT)). Statistical analysis was performed on the measured values (endpoints) obtained using different titrators, to assess their differences by comparison of straightness, equivalence, ANOVA, *F*-test, and *t*-test results. The coefficients of determination, confirmed by straightness, were all >0.999. Thus, the null hypothesis that there was no statistical difference could not be rejected. The Bland-Altman analysis method was used to confirm agreement with the new experimental method. No discrepancy was found in the measured values obtained using different titrators used in this study.

**요약:** 분광학적 검출에 의해 종말점을 확인하는 적정기(Spectrator; SPT)와 기존 적정기(automatic burette; ABT, autotitrator; ATT)를 사용한 분석 결과를 비교하기 위하여 동일한 시료에 대한 산-염기 적정 실험을 수행하였다. 각기 다른 적정장치를 사용하여 얻어진 측정값(종말점)의 직진성, 동등성, ANOVA, *F*-테스트, *t*-테스트 등을 통하여 차이점을 통계학 분석을 수행하였으며, 직진성에서 확인된 결정계수는 모두 0.999 이상이고 통계적으로 분석된 결과에 의하여 측정값에 차이가 없다는 귀무가설은 채택되었다. 새로운 실험방법에 대한 일치성을 확인하는 Bland-Altman 분석을 통하여 본 연구에서 사용한 적정장치에서 얻어진 측정값에서 불일치 양상이 확인되지 않았다.

**Key words:** automatic burette, autotitrator, spectrator, statistic analysis, bland-altman plot

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)31-539-1844 Fax : +82-(0)31-539-1805

E-mail : [wschae@daejin.ac.kr](mailto:wschae@daejin.ac.kr)

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

오랜 역사<sup>1,4</sup>의 적정(titration)은 미지시료의 농도를 결정하기 위하여 사용되는 정량적인 화학분석 방법으로 1차 표준물질로 표준화된 용액(적정액; titrant)이 필요하고 미지시료 용액과 뷰렛(burette), 반응의 종결을 확인할 수 있는 지시약(변색법) 또는 감지기(전위차법)가 필요하다. 지시약을 사용하는 변색법은 산-염기 반응, 산화-환원 반응, 금속이온 반응 등의 종류에 따라 다양한 변색시약이 사용되며, 전위차법에서 사용되는 감지기로는 pH-전극 또는 ORP-전극이 가장 일반적으로 사용되며 공통적으로 Nernst 식을 적용하여 미지 시료의 농도를 결정한다.<sup>5</sup>

지시약이 반응종결 확인용으로 사용될 때 육안에 의한 변색지점을 확인하면서 뷰렛의 stopcock을 조절하여 종말점(end-point)을 결정하는 수동적 방식에서 적정의 정밀도와 정확도를 높이기 위한 자동화를 구현하기 위하여 전위차법이 적용된 자동 적정기가 많이 사용되고 있다. 그러나 변색법과 전위차법 적정에 얻어진 종말점 결과에 대한 불확도를 논의하는 연구<sup>1,3</sup>가 진행 중이며 이는 지시약의 변색 시점과 실제 당량점 사이의 pH 차이를 원인으로 제시하고 있다.<sup>3</sup> 지시약의 변색과 전위차의 변화가 동일한 지점에서 나타나지 않기 때문이며, 예로써 페놀프탈레인을 지시약으로 사용한 산-염기 적정에서 변색범위가 pH 8.2와 9.8 사이이므로 약 0.05 mL의 염기가 과량으로 적정되기 때문이고 이로 인한 지시약의 표준 불확도를 0.03 mL로 제안하고 있다.<sup>1,6</sup> 적정의 역사적 배경은 지시약에 의한 변색을 통한 종말점 확인이므로 전위차법이 아닌 변색지점을 정확한 방법으로 감지하는 적정장치의 필요성이 있으며, 본 연구진에 의해 개발된 분광학적 검출기가 내장된 적정장치(Spectrator; SPT)에 대하여 논의한 바 있다.<sup>7</sup>

본 연구에서는 자동적으로 0 mL을 맞추는 수동 뷰렛(automatic burette; ABT)과 자동적정기(autotitrator; ATT) 및 SPT를 사용하여 산-염기 적정의 실험결과를 얻었으며, 각 적정도구에 의해 얻어진 결과에 대한 상호관계와 동등성 및 통계학적 연관성을 기기비교 자료<sup>8</sup>를 바탕으로 검증하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기구

수동 burette(ABT)은 자동적으로 0 mL를 맞추는

borosilicate 유리 재질의 QUALICOLOR™ automatic burette (needle-valve stopcock PTFE)을 사용하였고, 용량은 10 mL, 눈금은 0.02 mL, 허용오차는  $\pm 0.020$  mL이다. 자동 적정기(ATT)는 Metrohm사의 785 DMP Titrimo이며, 20 mL 용량의 실린더(resolution; 10,000 steps per buret cylinder)와 pH 전극(Metrohm 6.0233.100)을 사용하였다. 적정에 선택된 파라미터는 DET이고 기본설정 상태에서 수행하였다. 분광학적 검출기가 내장된 적정기(SPT)는 본 연구진의 선행연구에 제작과정 및 사용방법이 소개되어 있다.<sup>7</sup>

### 2.2. 시약

세 종류의 적정장치에 의한 산-염기 적정실험을 위하여 강산인 염산(0.5 M DAEJUNG)과 강염기인 수산화나트륨(0.5 M DAEJUNG)을 사용하였으며, 모든 적정실험에는 동일하게 희석된 0.1 M 농도의 산-염기 용액이 적용되었다. ABT와 SPT에서 사용된 변색 지시약은 phenolphthalein (SAMCHUN)을 문헌의 제조방법<sup>9</sup>에 따라 제조하여 사용하였으며, ATT 실험에서는 별도의 지시약을 사용하지 않았다. 용액 희석에 사용된 용매는 HPLC용 물(DAEJUNG)이다.

## 3. 결과 및 고찰

산-염기 적정실험을 진행하기 위하여 0.1 M NaOH를 적정액으로 사용하고 HCl을 시료용액으로 사용하였다. 시료용액의 농도변화에 대한 종말점을 관찰하기 위하여 0.1 M HCl을 비커에 정밀하게 1, 2, 3, 4, 5 mL씩 넣고 용매를 채워 10 mL로 하였다. ABT와 SPT 적정에서는 적정 전에 페놀프탈레인 2~3방울을 넣었으며, ATT 적정에서는 별도의 지시약을 사용하지 않았다. ABT에서 최소눈금이 0.02 mL이므로 눈금사이의 부피는 위아래 눈금의 중간 값을 읽었으며 소수점 두 번째 자리까지 부피를 측정하여 종말점을 결정하였다.

ATT와 SPT에 의해 얻어진 적정곡선과 미분곡선을 Fig. 1(a), (b)와 (c), (d)에 각각 나타내었다. ATT에서 얻은 적정곡선은 전형적인 강산-강염기 적정곡선의 형태이며, 산성의 pH가 염기성으로 급격한 변화를 나타내었다. SPT를 이용하여 얻은 적정곡선은 적정 시작 전 무색의 시료용액에서 빛이 모두 투과되므로 신호값(y-축; Signal(a.u.))이 큰 값을 나타내며 종말점에서 페놀프탈레인의 핑크빛이 되므로 투과 빛이 감소하여 검출기의 신호값이 아래로 향하는 형태로 얻어졌다. ATT와 SPT에서의 종말점은 적정곡선의 1차 미

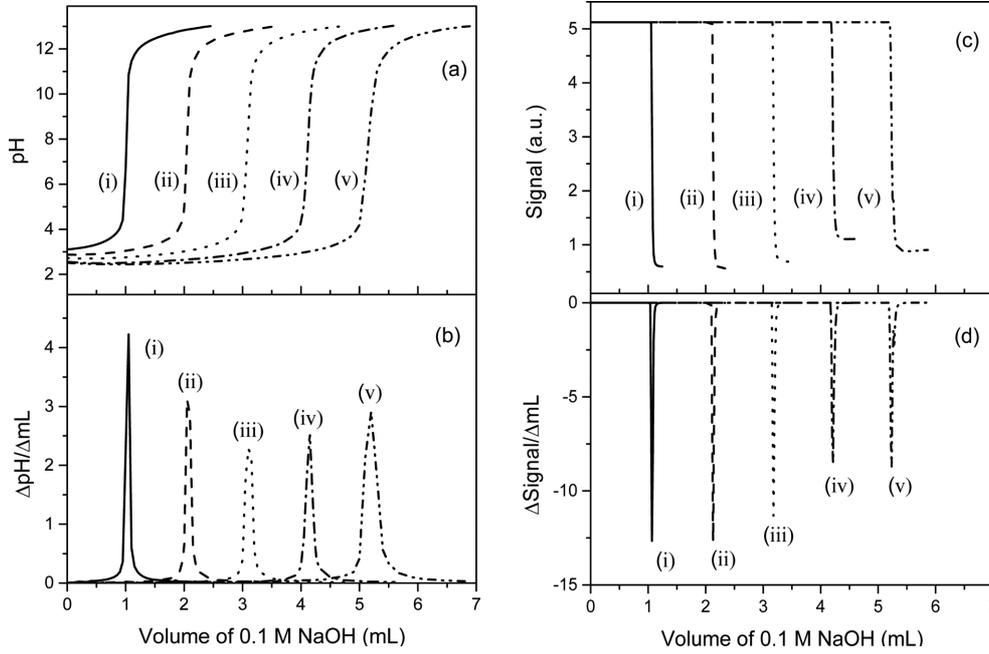


Fig. 1. Titration curves of 0.1 M HCl with 0.1 M NaOH when the volume of 0.1 M HCl is (i) 1 mL, (ii) 2 mL, (iii) 3 mL, (iv) 4 mL, and (v) 5 mL. (a)-(b) and (c)-(d) are obtained by ATT and SPT, respectively.

Table 1. Summary of data measured by three titration methods

HCl (mL)	Automatic burette (ABT)			Autotitrator (ATT)				Spectrator (SPT)				
	NaOH (mL)			NaOH (mL)				NaOH (mL)				
	Average (mL)			Average (mL)				Average (mL)				
1	1.10	1.08	1.09	1.07±0.01	1.07	1.09	1.05	1.07±0.02	1.12	1.08	1.08	1.09±0.02
2	2.14	2.15	2.16	2.15±0.01	2.17	2.18	2.10	2.15±0.04	2.13	2.14	2.13	2.13±0.01
3	3.25	3.20	3.22	3.22±0.03	3.24	3.32	3.17	3.24±0.08	3.20	3.26	3.18	3.21±0.04
4	4.27	4.30	4.24	4.27±0.03	4.31	4.20	4.24	4.25±0.06	4.26	4.28	4.26	4.27±0.01
5	5.34	5.34	5.32	5.33±0.01	5.25	5.36	5.29	5.30±0.06	5.36	5.34	5.31	5.34±0.03
Slope	1.061±0.002			1.056±0.009				1.061±0.003				
Intercept	0.031±0.007			0.03±0.03				0.02±0.01				
Pearson's R	1.00			1.00				1.00				
R <sup>2</sup>	1.00			1.00				1.00				

분곡선의 최대(ATT) 또는 최소(SPT) 값에 대한 부피로 결정하였으며, ABT에서 얻을 수 있는 종말점인 3개의 유효숫자와 일치시키기 위하여 소수점 셋째자리에서 반올림하여 동일한 유효숫자를 갖게 하고 적정기의 동등성 검증을 수행하였다.

Table 1에 3개의 적정장치로부터 얻은 산-염기 적정의 종말점을 정리하였으며, 각 장치에서의 적정은 3회씩 반복하였다. 평균값에 대한 검정곡선에서 얻은 기울기와 절편, 상관계수(Pearson's R 및 R<sup>2</sup>)를 Table 1

에서 확인할 수 있다. 높은 정밀도로 측정된 3개의 적정장치에서 상호 동등성을 확인하고자 Fig. 2와 같이 ABT와 ATT의 실험결과를 비교하고 같은 방법으로 ABT와 SPT의 결과를 비교하였으며, 지시약을 사용하여 종말점을 확인한 적정도구(ABT-SPT) 사이에서 동등성이 다소 큰 것으로 확인되었다.

3개의 적정장치를 이용하여 얻어진 종말점 측정결과에 대한 통계적 검증을 위한 일원 배치 분산분석(one way ANOVA; analysis of variance)을 실시하여

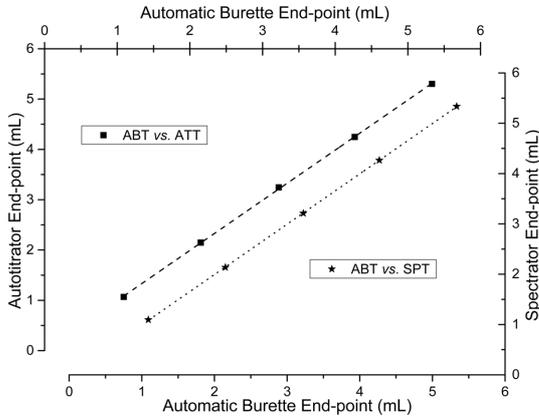


Fig. 2. Comparison between ABT and ATT (square-dashed) and between ABT and SPT (star-dotted).

Table 2에 정리하였다. ANOVA 수행에 적용된 측정값은 Table 1의 평균값을 이용하였으며, 각 데이터의 정규성 입증을 위하여 Fig. 3(a)와 같이 Q-Q그림(quantile-quantile plot)으로 각 측정값이 정규분포 기댓값과 대각선을 이루고 있음을 확인하였다. 각각의 결과에 대한 평균( $\mu$ )이 서로 같다는 귀무가설( $H_0$ )과 적어도 하나 이상은 같지 않다는 대립가설( $H_a$ )은 아래와 같다.

$$H_0 : \mu_{ABT} = \mu_{ATT} = \mu_{SPT} \quad (1)$$

$$H_a : \text{Not all the } \mu_i \text{ are the same} \\ (i = ABT, ATT, \text{ and } SPT) \quad (2)$$

Table 2의 결과와 같이 귀무가설 검증  $F$ -통계량은  $F$ -기각치 3.89보다 작은  $4.51 \times 10^{-5}$ 이고,  $p$ -통계량이 0.05 보다 크기 때문에 귀무가설을 기각할 수 없다. 각각의 결과에 대한 평균이 같다는 귀무가설이 채택된 분산분석을 통하여 3개 적정장치를 이용하여 측정된 결과에 차이가 없음을 알 수 있다. Fig. 3(b)에는 ANOVA 결과에서 얻어진 등분산 그래프를 나타내었다.

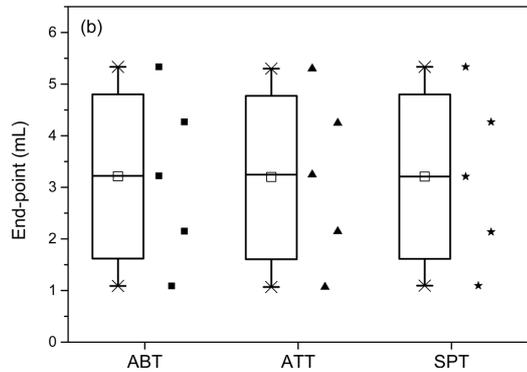
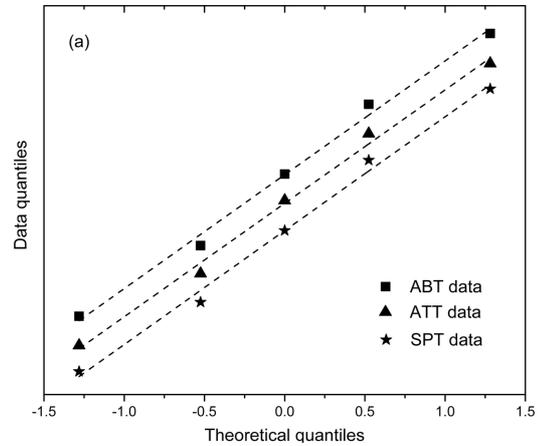


Fig. 3. Q-Q plots (a) and ANOVA bar charts (b) of measured data by three titration equipment.

가설검정인  $F$ -테스트를 통한 등분산  $t$ -테스트(homogeneity of variance  $t$ -test)와 동일한 시료에 대한 서로 다른 실험방법을 적용하였으므로 종속된 대응표본  $t$ -테스트(paired  $t$ -test)를 실시하였으며, 이를 위하여 측정된 결과의 등분산성(homoscedasticity)을 검증하여 Table 3에 나타내었다. 3개의 적정도구에 얻어진 측정

Table 2. ANOVA results of measured data by three titration equipment

Group		Count	Sum	Mean	Variance
ABT	1.09 2.15 3.22 4.27 5.33	5	16.07	3.21	2.81
ATT	1.07 2.15 3.24 4.25 5.30	5	16.01	3.20	2.79
SPT	1.09 2.13 3.21 4.27 5.34	5	16.04	3.21	2.83

Source of Variation	Sum of square	Degree of freedom	Mean square	$F$ Statistic	$p$ -value	$F$ critical
Between Groups	0.000253	2	0.000127	$4.51 \times 10^{-5}$	1.00	3.89
Within Groups	33.7	12	2.81			
Total	33.7	14				

Table 3. *F*-test results of measurements for variance

Two-measurements for variance	ABT vs. ATT		SPT vs. ABT		SPT vs. ATT	
	Mean	3.21	3.20	3.21	3.21	3.21
Variance	2.81	2.79	2.82	2.81	2.82	2.79
Observations	5	5	5	5	5	5
Degree of Freedom	4	4	4	4	4	4
<i>F</i> Statistic	1.01		1.00		1.01	
<i>p</i> -value one-tail	0.497		0.499		0.496	
<i>F</i> Critical one-tail	6.39		6.39		6.39	

Table 4. *t*-test results of measured data by three titration equipment

Two-measurements for variance	ABT vs. ATT		ABT vs. SPT		SPT vs. ATT	
	Mean	3.21	3.20	3.21	3.21	3.21
Variance	2.81	2.79	2.81	2.82	2.82	2.79
Observations	5	5	5	5	5	5
Pooled variance	2.80		2.82		2.80	
Degree of Freedom	8		8		8	
<i>t</i> Statistic	0.0101		0.00440		0.00567	
<i>p</i> -value two-tail	0.992		0.997		0.996	
<i>t</i> Critical two-tail	2.31		2.31		2.31	

값을 상호 비교하여 3개의 검증결과를 확인할 수 있었으며 각 비교인 ABT vs. ATT, SPT vs. ABT, SPT vs. ATT에서 얻어진 *F*-통계량은 각각 1.01, 1.00, 1.01로 *F*-기각치인 6.39보다 작으므로 분산이 같다는 귀무가설을 기각할 수 없으며, 가장 작은 *F*-통계량(1.00)을 갖는 결과는 지시약을 사용하는 SPT와 ABT 적정도 구에서 얻어졌다. *p*-통계량(단측 검정)은 0.497, 0.499, 0.496이며 이들은 신뢰수준 95%에서 0.025보다 큰 값이므로 분산이 같다는 귀무가설을 기각할 수 없는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로부터 3개의 적정도

구를 이용하여 측정된 종말점에는 분산의 차이가 없음을 알 수 있다. 가장 큰 *p*-통계량인 0.499는 SPT와 ABT 비교에서 얻어졌다. 각 측정결과가 등분산임을 확인하고 *t*-검증을 수행하여 Table 4에 정리하였다. 검증을 위한 비교는 ABT vs. ATT, ABT vs. SPT, SPT vs. ATT이고 검증된 *t*-통계량은 각각 0.0101, 0.00440, 0.00567로 *t*-기각치 2.31보다 작기 때문에 비교 대상에 차이가 없다는 귀무가설을 기각할 수 없으며, 가장 작은 *t*-통계량인 0.00440은 지시약을 사용하여 적정한 ABT와 SPT에서 얻어졌다. *p*-통계량(양측 검정)은

Table 5. Paired *t*-test results of measured data by three titration equipment

Two-measurements for variance	ABT vs. ATT		ABT vs. SPT		SPT vs. ATT	
	Mean	3.21	3.20	3.21	3.21	3.21
Variance	2.81	2.79	2.81	2.82	2.82	2.79
Observations	5	5	5	5	5	5
Pearson's R	1.00		1.00		1.00	
Degree of Freedom	4		4		4	
<i>t</i> Statistic	1.14		1.20		0.477	
<i>p</i> -value two-tail	0.317		0.296		0.658	
<i>t</i> Critical two-tail	2.78		2.78		2.78	

0.992, 0.997, 0.996으로 확인되어 95 % 신뢰범위에서 0.05보다 크기 때문에 통계적으로 각각의 비교대상 적정방법에는 차이가 없다는 귀무가설을 기각할 수 없으며, 가장 큰  $p$ -통계량인 0.997은 ABT와 SPT를 사용한 실험결과에서 나타났다.

동일 시료에 대한 다른 실험방법에 대한 차이를 검증

하는 대응표본  $t$ -테스트 결과는 Table 5에 나타내었다. 실험 측정값에 대한 비교는 ABT vs. ATT, ABT vs. SPT, SPT vs. ATT의 결과를 상호 비교하였다. 각 비교에서 측정값 차이의 평균( $\bar{d}$ )에 대한 차이값( $d_i - \bar{d}$ )의 제곱으로부터 측정값 차이의 표준편차( $s_d$ )를 구하여  $t$ -통계량을 계산하고  $t$ -기각치와 비교하여 가설을 검증하였다.

Table 6. Statistical data treatments for Bland-Altman analysis

ABT and ATT		ABT and SPT		ATT and SPT	
Averages of two measurements	Differences of two measurements	Averages of two measurements	Differences of two measurements	Averages of two measurements	Differences of two measurements
1.08	0.02	1.09	0.00	1.08	-0.02
2.15	0.00	2.14	0.02	2.14	0.02
3.23	-0.02	3.22	0.01	3.23	0.03
4.26	0.02	4.27	0.00	4.26	-0.02
5.32	0.03	5.34	-0.01	5.32	-0.04
Mean of differences	0.01	Mean of differences	0.00	Mean of differences	0.00
St. Dev. of differences	0.02	St. Dev. of differences	0.01	St. Dev. of differences	0.03
Upper LOA	0.05	Upper LOA	0.02	Upper LOA	0.06
Lower LOA	-0.03	Lower LOA	-0.02	Lower LOA	-0.06
Range of LOA	0.08	Range of LOA	0.04	Range of LOA	0.12

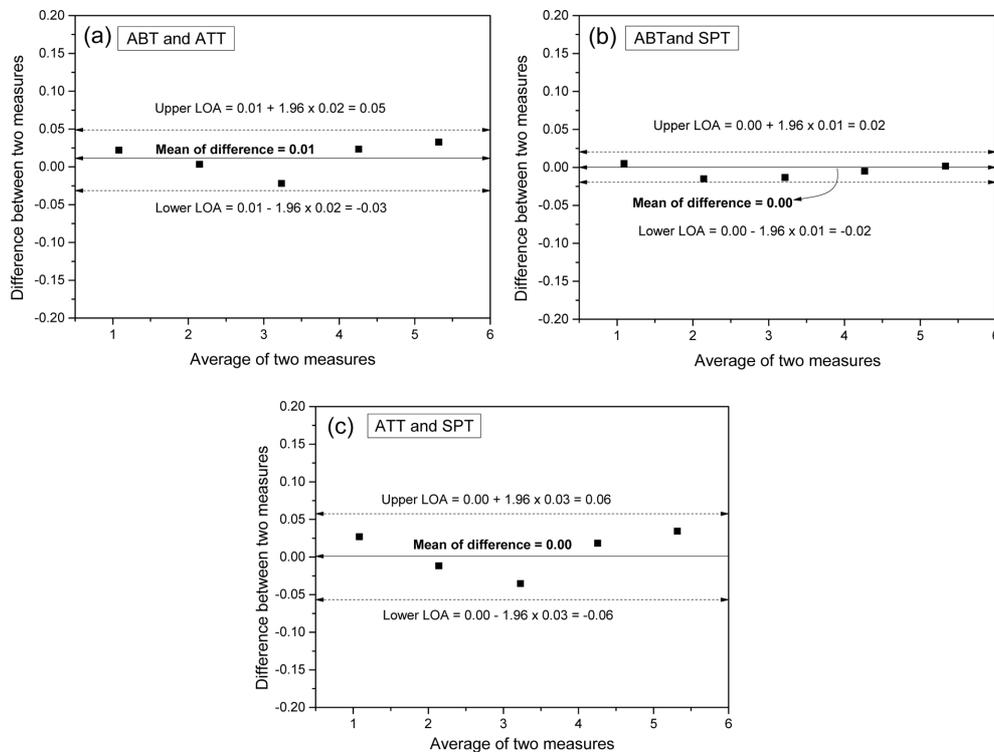


Fig. 4. Bland-Altman plots for analyzing the agreement (a) between ABT and ATT, (b) between ABT and SPT, and (c) between ATT and SPT.

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$t \text{ Statistic} = \frac{|\bar{d}|}{s_d} \sqrt{n} \quad (4)$$

비교된 측정값에 대한  $t$ -통계량은 1.14, 1.20, 0.477로 계산되어  $t$ -기각치(2.78) 보다 작고 가장 작은 값인 0.477은 SPT와 ATT를 비교한 결과에서 얻어졌다.  $p$ -통계량은 0.317, 0.296, 0.658로 0.05보다 크기 때문에 차이가 없다는 귀무가설을 기각할 수 없으며, 가장 큰  $p$ -통계량인 0.658은 SPT와 ATT를 비교한 결과에서 얻어졌다.

Bland-Altman 그림<sup>10,11</sup>은 동일 대상에 대한 두 세트의 측정값에서 각 측정값의 짝마다 평균과의 차이를 계산하고 차이의 평균( $\bar{d}$ )을  $x$ -축, 차이( $d$ )를  $y$ -축으로 하는 산점도로서 반복성과 재현성 평가에서 뿐만 아니라 서로 다른 두 검사법에 의한 측정값들 간의 불일치(disagreement) 양상을 살펴보기에 유용하기 때문에 검사법 비교 연구에서 많이 사용되며 권고되는 방법이다.<sup>12</sup> 본 연구에서는 Table 6과 Fig. 4에 3가지 서로 다른 적정법으로 측정된 결과를 비교하기 위하여 데이터를 정리하고 산점도를 나타내었다. Table 6에서 LOA(limit of agreement)는 측정값의 차이에 대한 평균( $\bar{d}$ )에 1.96이 곱해진 표준편차( $1.95 \times s$ )를  $\pm$ 하여 불일치를 결정하는 상한과 하한을 정한다. 측정값의 분포가 상한-하한을 넘지 않으면 두 개의 검사법 결과는 일치하는 것으로 판단한다.

$$\text{LOA} = (\bar{d} \pm 1.95 \times s) \quad (5)$$

비교된 측정값의 결과 중에서 가장 작은 LOA 범위인 0.04의 값을 나타낸 비교 적정도구는 ABT와 SPT 방법이다. ABT와 ATT의 LOA 범위는 중간으로 0.08이며, 가장 큰 범위인 0.12는 ATT와 SPT 적정에서 나타났다. 비교된 측정값들은 모두 상한-하한 범위에 존재하는 결과를 나타내었기 때문에 각각의 비교대상 방법은 서로 같은 결과를 보이는 것으로 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산-염기 적정 실험을 수동 적정기(ABT)와 자동적정기(ATT) 및 분광학적 적정기(SPT)를 사용하여 종말점을 얻어 직진성( $R^2$ )에서 99.9% 이상의 결과를 확인하였다. 세 종류의 실험결과에 대한

통계적 분산분석(ANOVA)에서 각 측정의 평균의 차이가 없음을 확인하였고,  $F$ -테스트를 통한 서로의 비교분석에서 유의미한 차이가 없었다. 등분산  $t$ -테스트와 대응표본  $t$ -테스트에서 상호 비교된 세 종류의 적정결과에서도 의미 있는 차이가 없는 것으로 확인되었다. 새로운 실험방법의 차이점을 확인할 수 있는 Bland-Altman 분석에서 실험결과를 서로 비교하였을 때 상한-하한 LOA를 벗어나는 결과가 없었기 때문에 세 종류의 적정도구는 모두 일치되는 양상으로 판단하였다. 본 연구에서 비교한 세 종류의 적정장치는 측정값에 차이가 없으며, 기능적인 면에서 상호 보완되므로 실험자의 상황에 맞게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 논문은 2021학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

#### References

1. D.A.A. Forigua and J. Meija, *Anal. Bioanal. Chem.*, **411**, 1-2 (2019).
2. F.G. Page, *Bull. Hist. Chem.*, **26**(1), 66-72 (2001).
3. A. Johansson, *Anal. Chim. Acta*, **206**, 97-109 (1988).
4. F. Szabadvary, 'History of Analytical Chemistry: International Series of Monographs in Analytical Chemistry', Elsevier, 2016.
5. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler and S.R. Crouch, 'Fundamentals of Analytical Chemistry', 9<sup>th</sup> Ed., Cengage Learning, Boston, 2014.
6. S.L.R. Ellison and A. Williams, 'Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement', EURACHEM/CITAC Guide, 3<sup>rd</sup> Ed., 2012.
7. J. Shin, G. Chae, Y. Kim, S. Kim, Y. Chae and W.S. Chae, *Anal. Sci. Technol.*, **34**(3), 128-133 (2021).
8. J. Yen, D. Leber and L. Pibida, 'Comparing Instruments', NIST Technical Note 2106, 2020.
9. D. C. Harris, 'Quantitative Chemical Analysis', 9<sup>th</sup> Ed., W.H. Freeman, New York, 2016.
10. [https://en.wikipedia.org/wiki/Bland-Altman\\_plot](https://en.wikipedia.org/wiki/Bland-Altman_plot)
11. J.M. Bland and D.G. Altman, *J. Biopharm. Stat.*, **17**, 571-582 (2007).
12. 공경애, "검사법 평가: 검사법 비교와 신뢰도 평가", *Ewha Med. J.*, **40**(1), 9-16 (2017).

---

**Authors' Positions**

Jiwon Shin : Graduate Student  
Yeajin Kim : Undergraduate Student

Hyoseong Lee : Undergraduate Student  
Jisun Shin : Undergraduate Student  
Hyein Yoo : Undergraduate Student  
Won-Seok Chae : Professor