

수질측정분석의 정도관리

〈하〉



李寅善

(국립환경연구원 수질화학담당관)

3.2 용매추출법

용매추출법은 서로 혼합되지 않는 2종류의 용매중에 용질을 넣고 일정온도에서 혼합하여 평형에 도달하게 하면 2종류의 용매중에 분배되는 용질의 비(분배율)는 일정하게 유지됨을 이용하여 필요로 하는 성분을 추출 분리하는 방법이다. 효율적으로 용매 추출을 하기 위하여는 어느쪽의 용매에 목적성분이 많이 추출될 것인가를 연구할 필요가 있다. 추출백분율 E(%)는 다음 식으로 표시된다.

$$E(\%) = W_1 / W \times 100$$

$$D = (W_1 / V_0) / ((W - W_1) / V_a)$$

상식에서 W_1 , W 를 소거하면 다음 식이 얻어진다.

$$E(\%) = \frac{100D}{D + V_a / V_0}$$

여기서,

W_1 : 추출되는 목적성분량

W : 시료중의 전 목적성분량

$$D : \text{분배비} = \left(\frac{W_1}{V_0} \right) / \left(\frac{W - W_1}{V_a} \right)$$

V_0, V_a : 각각 유기용매, 시료의 용적(ml)

또한 추출율이 100%가 아닌 경우에도 추출을 반복함에 의하여 액중의 잔존량은 점차 적어진다. 용매추출법을 사용함에 있어서 주의할 사항은 다음과 같다.

a. 추출시약의 선택 : 선택성, 예민성, 생성착화합물의 안정성 등을 고려한다.

b. 용매의 선정 : 사용하는 용매는 목적성분에 대한 분배비와 생성착화합물의 용해도가 항상 크고 수용액과의 비중차가 클 것. 두액상 상호간의 용해도는 될 수 있는 한 작을 것. 저휘발성, 저점도성도 바람직한 조건이며 특히 건강관리

면에서 저독성이 있어야 하고 원자흡광분석법을 사용할 경우에는 연소성도 고려할 필요가 있다. 용매추출법에 많이 사용되는 용매로는 싸이프로헥산, 벤젠, 사염화탄소, 클로로포름, 초산에틸, 초산부틸, MIBK 등이 있다.

c. 추출조건의 설정 : 착화합물 생성을 위한 최적 pH로 용액을 조절하고 마스킹제를 가해서 선택성을 부여, 염석제(鹽析劑)를 가해서 층분리를 용이하게 하여 추출 효율을 향상시키는 등의 조치를 필요에 따라 행한다.

d. 유기상 세정 : 추출조작 직후의 유기상에는 목적성분 외에 시약의 일부나 불순물이 소량 포함되어 있다. 이것을 제거하기 위하여 적당한 조성의 용액과 혼합 진탕하여 세정 제거한다.

e. 역추출 : 목적성분을 추출한 유기용매를 적당한 산 용액과 혼

합 진탕시켜 추출되어 있는 금속 성분을 산용액에 분배시키는 조작이다. 일반적으로 일단 생성된 금속착화합물은 매우 안정해서 저농도의 산에서는 쉽게 역추출되지 않는 것이 있으므로 주의를 요한다.

3.3 공침분리법

용해도가 적은 화합물이 생성되도록 조건을 만들면 침전이 생성된다. 이때 분석하고자 하는 성분도 침전에 혼합되어 함께 침전되는 현상을 이용하는 방법을 공침분리법이라 한다. 이와같은 현상을 일반적으로 표면흡착이라고 하는 경우가 많으나 혼합 결정생성, 후기침전 등도 있다고 한다. 공침분리법에는 다음의 것들이 있다.

1) 비소를 비산으로 하고 암모니아로 pH9-10정도에서 수산화제이철로 공침시킨다.

2) 크롬을 환원제로 처리하여 3가로 만든 다음 암모니아를 알칼리성으로 하여 수산화제이철로 공침시킨다.

3) 비스무스, 주석, 안티몬의 분석에 있어서 공존원소가 방해가 클 경우에는 질산 과망간산칼륨, 황산망간을 사용해서 이산화망간 공침을 행한다.

4) 세렌의 분석에는 브롬화칼륨, 염화제이철, 암모니아수, 초산나트륨 등을 이용해서 염기성 초산철의 공침을 행한다.

이와같이 공침분리법은 일상의 분석작업에 많이 응용되고 있으나 콜로이드의 생성은 일반적으로 그 속성 때문에 10-20분간의 방치(때로는 하룻밤을 요구하는 경우가

용해도가 적은 화합물이 생성되도록 조건을 만들면 침전이 생성된다. 이때 분석하고자 하는 성분도 침전에 혼합되어 함께 침전되는 현상을 이용하는 방법을 공침분리법이라 한다. 이와같은 현상을 일반적으로 표면흡착이라고 하는 경우가 많으나 혼합 결정생성, 후기침전 등도 있다고 한다.

있다.)를 하는 등 충분한 배려가 있어야 한다.

3.4 이온교환 수지법

이온교환 수지의 본체는 스티렌(C_6H_5 , $CH=CH_2$)에 가교제로서 디비닐 벤젠 ($CH_2=CH$, C_6H_5 , $CH=CH_2$)을 가하여 공중합시킨 것이다. 그래서 양이온교환수지라면 교환기에 슬폰산기($-SO_3H$), 카르복실기($-COOH$)등이 있으며, 음이온 교환수지에는 제 4암모늄기($=N+OH^-$)등이 들어있다. 이 외에 킬레이트 수지로서 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 본체로 하고 아미노디초산 [$-N(CH_2COOH)_2$]을 교환기로 한 것 등이 있다. 이것은 양성수지로서의 역할도 한다. 이온교환 분리법에는 다음과 같은 것이 있다.

-Zn-진콘법이 공존원소의 방

해를 받기 쉽기 때문에 전처리법으로써 염기성 음이온 교환분리법이 채용되고 있다.

-이외에 Fe(III)는 6N 이상, Sb(V)는 8N 이상의 염기성에 있어서 음이온 교환분리가 된다. 이상의 예는 어느 것이나 유기착화제(예를 들면 구연산염)이나 무기착화제(예를 들면 염산, 황산)등의 사용에는 중금속이 착이온 형태가 되어 이온교환 분리되는 것을 이용하는 것이다.

3.5 증류분리법

이 방법은 오래전 부터 행하여진 것으로 액상-기상, 고상-기상간의 분리(증류, 승화)에 의하여 목적성분을 포집하는 방법이다. 용액으로 부터의 증류분리 방법으로써 일반적으로 공정시험법에 자주 이용되고 있는 방법이다.

예를 들면 총질소(TKN)분석시 질소화합물을 황산암모늄으로 만든 다음 알칼리 용액에서 암모니아로 증류(킬달법)하거나, 수은을 원자흡광광도법으로 분석할 때 $SnCl_2$ 환원제를 사용하여 수은증기(Hg)로 유리하여 분석하는 방법은 많이 사용되고 있다. 이외에도 규소(Si)는 $HClO_4-HF-HNO_3$ 용액이나 $Hf-H_2SO_4$ 용액에서 4불화규소로 증류하거나, 크롬은 $HCl-HClO_4$ 용액으로 부터 염화크롬(CrO_2Cl_2)으로 증류하며, 브롬은 $H_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 용액에서 브롬은 $H_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 용액에서 브롬(Br_2)으로 유리시키는 방법 등이 있다.

특히 최근에는 As, Se의 환원기화 분리법이 주목되고 있으며 동

일 수법에 의한 Sb, Te의 분석 등도 보고되고 있다. 또한 Cr의 습식 회화 처리과정에서 CrO_2Cl_2 의 생성이 Cr의 손실이 될 수도 있기 때문에 Cr의 회화처리에는 충분한 주의가 있어야 한다.

이외에 일반적으로 중금속의 염화물은 승화되기 쉽다. 예를 들면 ZnCl_2 , HgCl_2 등도 거론된다. 이들은 증류분리될 정도로 증기압이 크지는 않으나 건식회화 등의 전처리 과정에서 휘산되기 쉬운 점에 주의해야 한다.

4. 측정분석 정도 관리

정확한 수질측정자료를 얻기 위하여는 모든 측정과정이 포함된 측정분석 정도관리가 필요하며 측정결과에 영향을 미칠 수 있는 시료채취, 운송 및 보관, 측정분석 그리고 측정결과의 정리단계에서 오차요인을 제거하는 노력이 필요하다.

본절에서는 이들 단계중 측정분석 단계에서의 정도관리를 중심으로 수질측정분석 정도향상 방안에 대하여 검토하므로써 정확한 측정분석 결과 도출방안을 강구하고자 한다.

표준시료 분석은 같은 분야의 측정시험실 간 측정치들을 비교 분석하고자 하는 계획으로 측정보증제도를 수립하기 위한 기초작업이다. 한 시료에 대하여 두가지 이상의 측정방법으로 어떤 성분의 값을 측정하였을 때 일반적으로 두 측정방법 간의 측정값에는 오차가 있다. 또한 다른 실험실과의 동일한 시료 측정값을 서로 비교

하였을 때에도 통계적 허용한도 내에서 서로 일치하지 않는 경우가 있다. 물론 동일한 측정방법, 동일한 분석자, 동일한 측정기기 및 동일한 환경과정에서의 특성을 감안하여 표준시료 분석을 실시하여야 하며 표준시료 분석의 목적은 여러 측정실험실간 양립성의 정도를 알아보고 자기 측정값을 스스로 비교 검토하여 정확도와 신뢰도를 향상시키도록 하는데 있다. 정도관리를 통해서 얻을 수 있는 효과는 여러가지가 있겠으나 중요한 것은 다음과 같다.

① 각 측정요원들은 표준시료의 공동분석을 통하여 자기와 비슷한 분야에서 유사한 분석을 하고 있는 수 많은 다른 측정실험실의 측정요원들과 비교하여 얼마만큼 정확한 측정을 하고 있는지를 알 수 있다.

② 기존 측정방법과 새로운 측정방법을 비교 시험하고자 할 때 서로 분담하여 측정함으로써 측정횟수를 늘릴 수 있어 신뢰성을 높이고 실험실에서 나타날 수 있는 오차요인을 줄일 수 있으므로 보다 정확한 결과를 얻을 수 있다.

③ 현재 사용되고 있는 측정방법이 옳은 것인지 아니면 개선을 필요로 하는 것인지를 알 수 있다.

④ 그 밖에도 표준시료의 공동분석을 잘 계획하여 실시한다면 측정실험실 간의 차이, 시료 종류상의 차이 등 측정값에 영향을 미치는 많은 요인들과 측정의 정확도에 미치는 영향을 통계적으로 평가할 수 있다.

수질측정값에 대한 정도관리 “예”는 국내의 경우 거의 찾아 보

기 어려운 실정이다. 따라서 수질 측정정도관리 체계의 확립으로 보다 정확하고 신뢰성있는 측정분석이 이루어 지도록 종합적인 측정정도관리에 관한 시스템 구축이 시급히 요구되고 있다.

4.1 표준시료의 조제

물중에 포함되어 있는 측정대상 항목의 측정농도는 피피엠 또는 피피비 단위의 미량을 대상으로 하고 있으므로 표준시료 조제시에는 제반 사항을 면밀히 검토하여야 한다. 표준시료의 구비조건 중 가장 중요한 것은 조제에서 측정까지의 기간 중 대상성분이 변하지 않아야 하나 실제로는 시료의 조성, pH, 온도, 용기의 종류 등에 따라 경시적으로 변하는 경우가 있으므로 주의를 요한다.

4.1.1 항목

대상항목이 전부 포함되어야 하나 정도관리 대상 실험실의 분석업무 과다 여부, 측정에 소요되는 장비의 유무, 표준시료 측정능력, 시료의 경시변화 등을 감안하여 대상 항목을 선정한다.

4.1.2 방법

표준시료의 제조는 한곳에서 만드는 것이 좋으며 측정정도 향상을 목적으로 하기 때문에 농도가 알려진 기지시료를 먼저 측정하게 하고 그 후 미지시료를 측정분석하게 할 수도 있다.

대상항목의 특성에 따라 중금속류, 시안, 폐놀류 등으로 구분하여 조제하는 것이 좋으며 경시변화 및 운송시의 충격으로 인한 파손 등을 감안 유리제 앰플에 넣어 밀봉한 다음 스티로폼 상자에 넣어

안전하게 포장한 후 대상 측정기관에 송부한다. 표준시료 조제에서 부터 측정까지의 기간중에 대상항목의 분해, 흡착, 결정화, 불용성염 형성 등에 의한 변화를 최소화하기 위하여 보존제를 넣는 것이 좋다. 특별한 보존방법이 없는 경우에는 성분의 경시변화가 적게 일어나도록 밀봉, 차광, 냉동 등의 방법을 사용할 수 있다.

4.1.3 농도범위

일반적으로 표준시료 조제농도 범위에 따라 측정오차에 차이가 있게된다. 즉 측정방법의 검출한계농도 부근에서 측정값은 오차가 크게 되므로 표준시료 조제농도는 대상항목의 자연계 함유농도, 수질기준, 측정방법 검출한계농도 등을 감안하여 항목별 농도 범위를 정하여야 한다. 일반적으로 표준시료의 조제농도 범위는 저농도와 고농도로 구분할 수 있으며 저농도의 조제농도 범위는 각 항목 시험방법별 검출한계농도와 수질기준 농도범위가 좋으며 고농도의 조제농도 범위는 표준시료 측정결과와 평가, 혼합 표준시료의 불용성염 생성 등을 감안하여 정하여야 한다.

4.1.4 표준시료의 안정도

대부분의 수질시료는 시료채취 후 시간의 경과에 따라서 물리, 화학적인 변화를 일으켜 농도가 변하게 된다. 유기성시료는 시료중의 산화제 또는 환원성 물질이나 미생물의 영향으로 변하게 되고 중금속 이온은 유리용기 벽에 흡착하거나 가수분해 등에 의하여 그 농도가 변하므로 시료를 산성 환경관리인. 1993. 3



으로 하여 안정성을 갖게 한다. 즉 산 첨가의 효과는 가수분해 억제뿐만이 아니고 유리벽에서 금속이온과 알카리 또는 알카리토류 금속과의 이온교환을 방지하고 유리중의 수산이온에 의한 금속이온의 흡착 등을 방지하므로써 금속이온의 안정성에 기여하게 된다.

4.2 표준시료의 평가방법

4.2.1 정도(精度)

정도란 오차분포의 폭을 의미하며 어떤 측정치 군에 있어서 중앙치 또는 평균치가 동일하더라도 변이의 정도 즉 분포상태가 반드시 동일하지 않다. 측정치 중에서 가장 큰값과 가장 작은 값과의 차이를 변이의 폭이라고 하며 이것은 측정수에 따라서 크게 영향을 받는다.

측정수가 적을 때는 변이의 폭이 작지만 측정수가 많을 수록 차차 커진다. 변이의 분포상태 즉 분산도를 표시하자면 여러가지 함수를 계산하게 되는데 가장 많이 쓰

이는 것은 표준편차(Standard deviation) 및 변이계수이다.

가. 표준편차

모수 표준편차는 δ 로 표시하고 통계량 표준편차는 s 로 표시한다. 그리고 표준편차의 계산에는 다음과 같은 직접법이 이용되며 이외에도 도수분포법, 가설평균법, 변량자승법 등이 있다.

$$\text{평균 } X_M = \sum x / n$$

$$\text{평균평방 (분산) } S_2 = B \sum (X - X_M)^2 / (n-1)$$

$$\text{편차평방화} = \sum (X - X_M)^2$$

$$\text{표준편차 } S = \pm (\sum (X - X_M)^2 / (n-1))^{1/2}$$

나. 변동계수

표준편차의 평균치에 대한 비율을 %로 표시한 것을 변이계수 또는 변동계수라고 하며 CV로 표시한다. 표준편차는 변이의 분산, 즉 분포상태를 표시하는 숫자인데 어떤 2개 집단에서의 표준편차를 비교하려고 할 때는 표준편차 계산의 기초가 되는 평균치가 집단에 따라 다르기 때문에 이것을 직접

비교할 수 없다. 이때 변이계수를 사용하면 평균치가 다르더라도 비교할 수가 있으며, 또 자료의 측정 단위가 틀려도 편차의 정도를 무명수로 고쳐서 직접 비교할 수 있다.

$$CV = S / X_M \times 100(\%)$$

다. 기타 통계측정

범위 R = 최대치 - 최소치

범위의 평균치 $R_M = \Sigma R / n$

4.2.2 정확도

정확도를 검토할 경우에는 모집단의 참값을 알아야만 한다. 순수한 물질 또는 이론치가 판명된 경우에는 문제가 되지 않으나 일반적으로는 불분명한 경우가 많다. 이런 경우 참값을 정의하지 않으면 안된다. 예를 들면 권위있는 분석연구소에서 여러 회 측정하여 얻은 값의 평균치를 참값으로 정의하거나, 여러 분석기관에 시료를 배포한 후 분석하여 이상치를 제외한 산술평균치를 취하거나 또는 어떤 매체를 통하여 그 시료의 참값으로 하는 경우가 있다. 정확도의 유무 판정은 정도를 기준으로 하여 통계적으로 검토하지 않으면 안된다. 분포의 평균치와 참값과의 차를 논하는 것이기 때문에 일반적으로 평균치 차의 검정을 행한다.

예) 시료중 어떤 성분(xi)의 함량이 2.10(참값)이며 이 시료를 어떤 분석실에서 8회 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다면 이 분석치는 정확도가 있는가 없는가? 측정 Data: 2.11, 2.04, 2.18, 2.00, 2.04, 2.12, 2.07, 2.09

평균치 X_M 은 2.08125, 불편분산 V는 식 또는 다음과 같이 수치

변환하여 구한다.

$$X = (X - 2.00) \text{로 하면}$$

$$V = 1 / (n-1) \{ \Sigma X_i^2 - (\Sigma X_i)^2 / n \}$$

$$= 1 / 7 \{ 0.075 - 0.65^2 / 8 \} = 0.00317$$

$$V_{1/2} = 0.0563 \approx 0.056$$

$V_{1/2}$ 는 대체로 정도에 상당하며 다음에는 참값 2.10와 평균값 2.08의 차는 차이가 있는 것인지 아니면 정확도 범위내에 있는지를 계산한다.

$$t_0 = (X_m - \mu) / (V/n)^{1/2}$$

$$= (2.08125 - 2.1) / (0.00317/8)^{1/2}$$

$$= -0.01875 / 0.0199 = -0.94$$

t_0 의 절대치를 t분포표로부터 t(ϕ , a)와 비교한다. 위의 예에서 a=5%(위험율)로 하면 $\phi=7$ 이기 때문에 t분포표로부터

$$t(7, 0.05) = 2.365$$

$$\therefore |t_0| < t(7, 0.05)$$

이 경우 만약 $|t_0| \geq t(7, 0.05)$ 이면 위험율 5%로써 평균치에 차이가 있으며 이 분석치는 모평균 u(참값)와 차이가 있다고 할 수 있다. 위 예에서는 $|t_0| < t(7, 0.05)$ 이기 때문에 차이가 있다고 할 수 없다.

4.3 정확도 관리방법

수질측정치의 정확도 관리방법은 두가지 목적에 따라 구분할 수 있다. 첫번째 방법은 수질측정능력 향상을 위한 예방보전적 관리이며 두번째 방법은 수질측정값들의 기본적인 특성을 도출해 내기 위한 관리방법이다. 예방보전적 관리방법의 대표적인 것은 관리도

를 작성하는 방법이며 목적에 따라 여러가지가 있다.

-X-R 관리도 : 특정치가 길이, 무게, 강도, 순도, 시간 등의 계량치로써 이들 특성치를 관리하고 해석하는데 주로 사용된다.

-P 관리도, Pn 관리도 : 주로 불량율, 불량갯수 등 공정관리에 이용된다.

-C 관리도, U 관리도 : 제품의 결점수, 기계의 고장수 등에 의한 공정을 해석 또는 관리할 때 사용한다.

-X 관리도 : 개개의 계량적 Data 밖에 취할 수 없을 경우 사용한다.

두번째 방법은 한가지 수질측정 항목에 대해 각 측정실험실의 평균치와 표준편차, 변이계수(표준편차를 평균치로 나눈값)를 구하여 비교하는 방법이며 나아가서 여러 측정실험실의 평균을 비교분석하는 방법은 측정치의 특성에 따라 Youden plot방법, 선형 모형 방법 등이 있다.

4.3.1 X-R 관리도

수질측정치의 경시변화를 관리하기 위한 방법의 하나로 X-R 관리도가 이용되고 있다. 그림 1은 수질측정시의 분석오차 관리를 위하여 표준시료를 매일 5회씩 분석한 측정치(표 2)를 하나의 군(n=5)으로 하여 작성한 관리도의 "예"이다. 그림에서 R은 2개 측정치의 차 즉 평행분석(平行分析)의 정도를 나타내고 X_M 은 매일의 측정치 평균값 변화를 나타낸다. UCL, LCL은 관리한계선을 나타내고 이것보다 측정값이 벗어나지 않으면 신뢰성이 있음을 나타내고 이

점을 벗어나면 신뢰성이 없음을 나타낸다. R 관리도에서는 선이 전부 UCL보다 아래에 있기 때문에 관리상태에 있음을 나타내고 있다. 즉 매일의 2개 측정치 모두가 이상치는 없으며 대체로 매일 같은 정도의 평행정도(平行精度)로 분석되고 있음을 나타내고 있다. 이에 반하여 X_M 관리도에서는 UCL보다 1점, LCL보다 1점이 벗어나 있다. 이 두점은 1일 2개의 측정값이 공통적인 원인으로 이상치를 나타내고 있으며 경시변화에 따른 평균치에 신뢰성이 없음을

4.3.2 Youden plot법

이 방법은 복잡한 통계적 방법을 사용하지 않고 각 수질측정 대상기관에서 자기의 문제점을 직시할 수 있는 진단적 효과를 얻기 위한 결과의 요약 방법으로 좋다. 이 방법은 보통 쓰이는 직교좌표의 X-Y축에서 X축에는 A라는 시료의 측정결과를 표시하고 Y축에는 B라는 시료를 나타내면 각 실험실에서 측정된 A, B의 짝은 좌표에서 한점으로 나타낼 수가 있다. 그 결과 X-Y좌표에는 참여한 측정실험실과 같은 숫자의 점들이 나타나

Y축에도 중립수의 직선을 X축과 평행하게 나타낸다. 이렇게 구해진 그래프를 Youden plot(그림 2 참조)이라고 하며 통계학자 Youden의 이름을 따서 부르고 있다.

4.4 측정결과의 점수화

평가는 절대평가와 상대평가로 구분할 수 있다. 절대평가는 표준시료의 참값을 알고 있을 경우에 가능하며 표준시료 조제농도값(참값)과 각 대상기관에서 표준시료 실측값과의 편차 크기에 따라 각 측정값을 점수화하는 방법이다. 예를들면 참값을 기준으로 하여 오차 %를 구하고 오차가 0%일 때를 100, 100 %일 때를 0으로 하고 그사이를 100등분하여 편차크기에 따라 점수를 배분하는 방법이다. 이것을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

점수 = $(1 - |x - X| / |X - L|) \cdot 100$
 여기서 x 는 실측값이며 X 는 참값(일반적으로 표준시료 조제농도값을 사용할 수 있으나 경시변화가 있는 항목의 경우에는 사용할 수 없음)을 나타낸다. 상기 식은 오차 크기에 따라 일률적으로 점수를 배분한 "에"이며 점수를 차등 배분하는 경우도 있다.

상대평가는 표준시료의 측정결과가 정규분포를 이루고 있다고 가정하고 평균값 X_M 과 표준편차 s 를 구한 다음 X_M 을 $100 \cdot X_M \pm 3s$ 를 0으로 하고 그사이를 100등분하여 표준편차 크기에 따라 점수를 배분하는 방법이다. 이것을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

점수 = $(1 - |(X_M - x) / 3s|) \cdot 100$

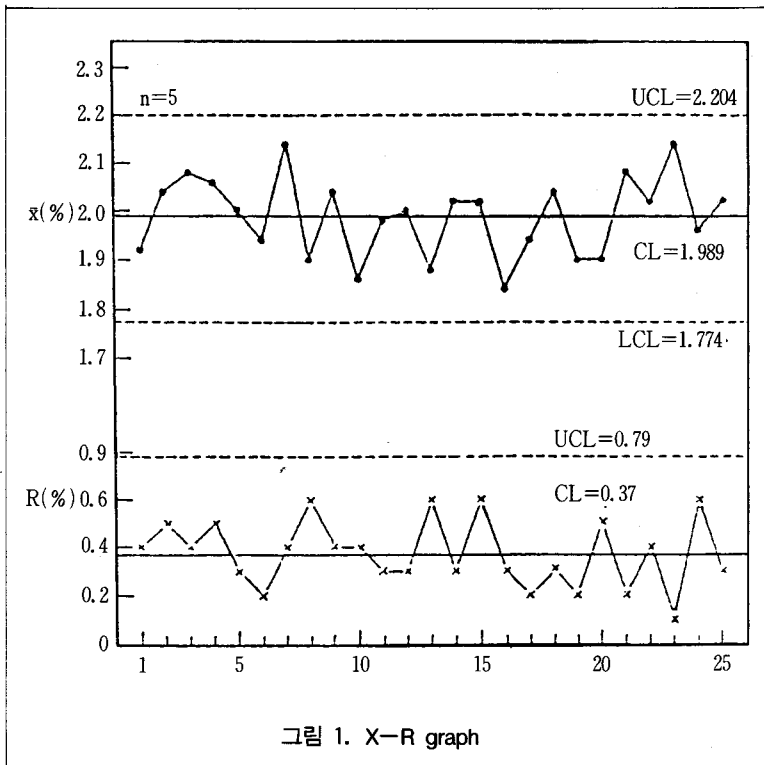


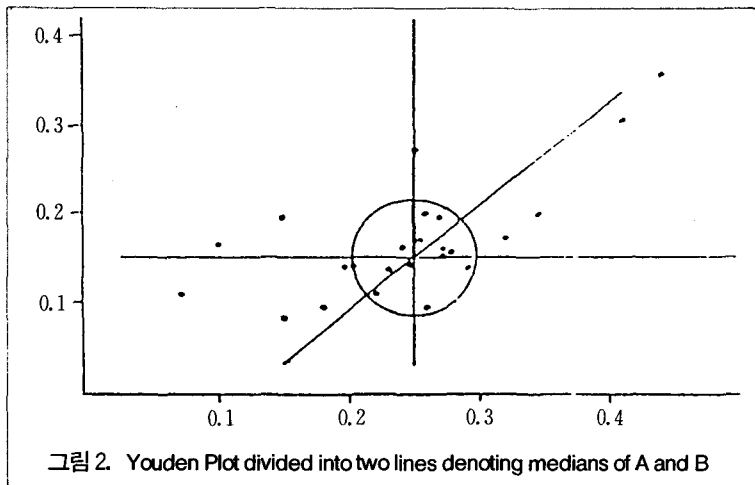
그림 1. X-R graph

보여주고 있다. 일반적으로 R 관리도에서는 정도(精度)의 신뢰성을, X관리도에서는 정확도의 신뢰성을 검토할 수 있다.

고 이들 간의 전체적 결과를 쉽게 볼 수가 있다. 다음으로 A측정치들의 중립수(Median)에서 X축에 수직되는 선을 구하고 마찬가지로

표 2. Data sheet of X_M - R graph

군번호	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_M	R	비고	
1	1.7	2.1	2.1	1.8	1.9	1.92	0.4		
2	1.9	1.9	2.0	2.4	2.0	2.04	0.5		
3	2.2	2.2	2.0	1.8	2.2	2.08	0.4		
4	2.0	2.0	2.3	2.2	1.8	2.06	0.5		
5	2.0	1.9	1.9	2.0	2.2	2.00	0.3		
6	2.1	1.9	1.9	1.0	1.9	1.94	0.2		
7	2.4	2.1	2.1	2.1	2.0	2.14	0.4		
8	1.8	1.8	1.6	2.1	2.2	1.90	0.6		
9	2.1	2.2	2.1	2.0	1.8	2.04	0.4		
10	1.6	1.8	1.9	2.0	2.0	1.86	0.4		
11	1.9	1.8	2.1	2.1	2.0	1.98	0.3		
12	2.0	2.0	2.1	2.1	1.8	2.00	0.3		
13	2.2	1.9	1.6	1.9	1.8	1.88	0.6		
14	1.9	2.2	2.0	2.0	2.0	2.02	0.3		
15	1.8	1.9	1.9	2.4	2.1	2.02	0.6		
16	1.8	1.7	2.0	2.0	1.7	1.84	0.3		
17	2.0	1.8	2.0	1.9	2.0	1.94	0.2		
18	2.2	2.2	1.9	2.0	1.9	2.04	0.3		
19	1.8	1.8	2.0	1.9	2.0	1.90	0.2		
20	2.1	1.7	1.8	1.7	2.2	1.90	0.5		
21	2.1	2.2	2.0	2.0	2.1	2.08	0.2		
22	2.0	1.9	1.9	2.3	2.0	2.02	0.4		
23	2.1	2.1	2.2	2.1	2.2	2.14	0.1		
24	2.3	1.7	1.8	1.9	2.1	1.96	0.6		
25	2.1	1.9	1.9	2.2	2.0	2.02	0.3		
한 계 선					비 고	$\Sigma X_M = 49.7$	$\Sigma R = 9.3$		
X_M	$A_2R_M = 0.577 \cdot 0.372 = 0.125$ $UCL = X_{MM} + A_2R_M = 2.204$ $CL = X_{MM} = 1.989$ $LCL = X_{MM} - A_2R_M = 1.774$				계 수 표	$X_{MM} = 1.99$	$R_M = 0.372$		
						n	A_2	D_1	D_2
R	$UCL = D_4R_M = 2.115 \times 0.372 = 0.79$ $CL = R_M = 0.372$ $LCL = D_3R_M = (\text{고려하지 않음})$				2	1.880	3.27	-	1.13
					3	1.023	2.58	-	1.69
					4	0.729	2.28	-	2.06
					5	0.577	2.12	-	2.33



여기서 X_M 은 측정값의 평균이며 x 는 실측값이고 s 는 표준편차를 나타낸다. 이 방법은 표준시료의 농도가 경시변화되어 참값을 알 수 없는 경우에 사용 가능하며 측정값의 정확도는 비교할 수 없으나 측정실험실 간의 분석능력을 비교할 수 있다. 또한 표준시료 농도에 따라 오차의 크기가 달라질 경우의 분석능력 평가에도 사용할 수 있다.

5. 결론

측정분석 요원의 측정분석 기술능력을 향상시키기 위한 방안을 환경시료 채취, 환경시료 전처리 그리고 측정정도관리를 통하여 검토하여 보았다.

측정분석 요원의 측정기술은 측정분석 정도관리를 통하여 측정결과와 신뢰성, 정도, 정확도를 검토하여 오차요인을 저감하고, 측정결과를 X-R 관리도, Youden plot 등을 이용하여 평가 하므로써 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

측정분석 결과의 오차는 시료채취, 시료운송, 시료보관, 보존방법, 시료용기 등과 전처리 방법에 따라 큰 차이를 나타낼 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 정확한 측정결과를 얻기 위하여는 측정분석단계 뿐만이 아니고 시료채취, 보존, 운송단계 등도 주의를 하여야 하며 앞으로 측정 정도관리는 환경에 영향을 미칠 수 있는 이들 측정단계가 모두 포함되도록 하여야 할 것이다. ◻