

## 토양 숙련도 시험용 금속 표준시료(PTMs) 제조방법 확립 및 적용성 평가

홍석영<sup>1</sup> · 이진선<sup>2</sup> · 이원석<sup>1</sup> · 김지영<sup>1</sup> · 이석기<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 환경측정분석센터, <sup>2</sup>화학물질안전원 사고예방심사과, <sup>3</sup>우석대학교 응용화학과

### Manufacturing Method of Proficient Test Materials for Analysis of Soil-based Metals

Suk-Young Hong<sup>1</sup>, Jin-Seon Lee<sup>2</sup>, Won-Seok Lee<sup>1</sup>, Jee-Young Kim<sup>1</sup>, and Seok-Ki Lee<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>Environmental Measurement & Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea

<sup>2</sup>Accident Prevention and Assessment Division, National Institute of Chemical Safety, Daejeon, Korea

<sup>3</sup>Dept. of Applied Chemistry, Woosuk University, Wanju, Korea

Received May 27, 2016/Revised June 4, 2016/Accepted June 7, 2016

In this study, a method for preparing proficiency testing materials (PTMs) regarding soil-based metals is introduced; PTMs for a total of 6 metals, i.e., Cd, Cu, Pb, Zn, As, and Ni, were prepared. The level of concentration for each manufactured sample was measured according to Standard Methods. Soil quality, homogeneity, and stability were also evaluated. In order to verify the homogeneity of the manufactured soil PTMs, the standard deviation of proficiency and homogeneity of the samples were compared in accordance with the procedure stipulated in ISO 13528 and all samples were found to have good homogeneity. Furthermore, the stability of the PTMs was assessed as per the regulations specified in the ISO guide 35, and the results showed that the condition for stability was satisfied for the testing materials. The PTMs were distributed among soil environmental testing laboratories for proficiency tests and variations of z-scores from the test results were compared for different assigned values. Analytical results from inter-laboratory comparisons showed that the robust means were lower than the certified value for most of the target metals.

**Key words:** PTMs, Metal, Soil, Homogeneity, Stability

### 1. 서 론

전세계적으로 산업 확장과 인프라 구축 등 토지 이용 산업 변화로 인해 토양 오염은 중요한 환경적 이슈로 대두되고 있고, 이미 많은 국가들이 오염된 토양에 의한 환경적 위험성에 노출되어 있다.<sup>1)</sup> 토양을 오염시키는 주된 오염물 중 하나인 금속은 폐수 관개, 고체 폐기물 처리, 슬러지 처리 등 금속류 취급 업체에 의해 주로 배출되고 있다.<sup>2,3)</sup> 금속은 화학적으로 분해되지 않기 때문에 토양으로 배출된 후에도 오랜시간동안 토양 내 잔류할 수 있다.<sup>4)</sup> 그러므로 토양 내 금속은 축적되어 지하수로

이동하거나 작물 등으로 전달되어 물이나 식품 공급을 통해 인체 건강에도 영향을 미칠 수 있다.<sup>2)</sup> 따라서 토양 금속의 축적과 작물 내 흡수로 인한 식품 품질 안전과 먹이사슬을 통한 동물 및 인체 유해성에 대한 연구가 보고되고 있다.<sup>1,2)</sup> 토양 오염을 평가하고 관리하기 위해서는 오염 여부와 오염 정도를 판단하기 위한 신뢰성 있는 측정분석이 중요하다. 이에 따라 분석결과에 대한 국가 경쟁력 확보가 요구되고 측정분석기관의 인정제도도 확대되고 있어 이들 기관의 효율적인 관리가 필요하다. 측정분석기관의 분석방법 검증절차를 통한 시험결과를 객관적으로 평가하여 시험결과와 정확성과 실험실 관리

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

능력 향상을 위한 지속적인 정도관리 체계가 마련되어야 한다. 분석 표준화와 관련하여 ISO(International Organization for Standardization), IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 등은 관련 지침서 제공을 통해 측정분석기관의 품질관리 및 신뢰성 보증을 위한 요구조건을 제시하고 있다.<sup>5-11)</sup> 표준화된 정도관리 체계 마련의 일환으로 지속적이고 신뢰성 있는 분석능력의 확보를 위해서는 속련도 평가가 필요하며 속련도 평가용 표준물질의 개발이 필요하다. 특히, 토양은 구성 성분이 다양하고 복잡하며 금속 함량 또한 모재 및 토양 특성에 따라 가변적으로 나타날 수 있어 환경 매질을 반영한 속련도 표준물질의 이용이 요구된다.<sup>1,12)</sup> 유럽의 IRMM(Institute for reference materials and measurements), 미국의 NIST(National institute of standards and technology), 캐나다의 NRC-INMS(National research council-Institute for national measurement standards) 등은 대표적인 인증표준물질 제조 기관으로 표준물질 생산판매에 있어 경쟁력 확보와 시험기관의 측정능력 평가를 위해 많은 연구들을 수행하고 있다. 현재 국내의 경우 환경 분야 매질표준물질의 개발 및 보급은 아직 많이 이루어지지 않은 실정이며 속련도 평가용 표준물질의 제조 및 평가방법도 정립되어 있지 않아 각 제조 기관별로 상용 표준물질을 제조하는 ISO Guide를 참고하여 제조하고 있다.

본 연구에서는 실제 매질시료로부터 토양오염물질 속련도 평가용 금속 표준물질(PTMs; Proficiency testing materials)을 제조하고 이를 이용하여 속련도 시험에 대한 적용성을 평가하고자 한다. 이를 위해 제조된 PTMs는 토양환경보전법에서 규제되고 있는 금속<sup>18)</sup> 토양오염물질 6대 금속 카드뮴, 구리, 납, 아연, 비소, 니켈(Cd, Cu, Pb, Zn, As, Ni)을 대상으로 ISO Guide를 적용하여 균질성과 안정성을 평가하였다.

이렇게 제조된 시료는 속련도 평가에 시료로 제공하여 속련도 시험 평가에 활용하였고, 속련도 평가방법으로 ISO 13528에서 활용되는 Z-score를 이용하여 제조 시료의 기준값과 속련도 시험에 참가한 73개 환경시험 검사기관의 평균값을 적용하고 결과를 비교하였다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1. PTMs 선정 및 제조

금속 PTMs 제조용 후보물질의 선정을 위해 환경부 폐 금속광산 지역 토양오염정밀조사보고서(2007)를 토대

로 카드뮴, 구리, 납, 아연, 비소 및 니켈의 농도가 상대적으로 높아 PTMs 후보물질로 가능할 것으로 판단되는 수개 지점을 선정하였다. 유사매질 시료에 측정 대상 성분 용액을 임의로 첨가하여 시료를 제조하기도 하나, 일반적으로 매질 환경시료 측정시 측정 결과의 주 오차 요인은 시료 전처리 과정에서 기인한다는 점을 고려한다면 바람직한 방법이 아닐 수 있다. 환경시료와 유사한 매질 표준물질의 제조 및 인증은 복잡한 절차와 정밀분석을 요하는 힘든 과정을 필요로 하며, 따라서 장기적이고 체계적인 제조 인증계획 수립 하에 수행되어야 한다. 이 점을 고려하여 샘플링 지역을 선정하였다. 선정된 휴·폐금속광산 지역에서 채취된 광미와 폐광석 분말의 금속 농도를 분석하여 본 연구에서 설정한 PTMs의 제조 목표 농도범위에 포함되도록 농도가 다른 2종의 표준 시료인 Metal-I과 Metal-II를 제조하였다. PTMs의 제조목표 인증 대상원소 및 원소별 예상 농도범위(mg/kg): As 1~60, Cd 10~20, Cr 30~300, Cu 10~150, Pb 50~500, Zn 100~1000 등 6개 원소 농도범위와 토양환경보전법에서 규정하고 있는 I지역과 II지역의 우려기준과 대책 기준 농도는 Table 1에 나타내었다. PTMs 제조를 위해 채취 지점당 30 kg 이상의 토양시료를 채취하였고 채취된 시료는 음건한 후 2 mm 체로 체 거름하여 테플론 제질 트레이에 약 2 cm 두께로 고르게 퍼서 건조하고 이 때 시료 중 수분함량이 채취 시에 비해 약 15%가 감소하였으며, 50°C에서 20시간 건조시켰다. 건조 후 수분함량은 약 1% 정도로 조사되었다. 건조된 시료는 air jet mill을 이용하여 입자 크기가 100 µm 이하가 되도록 분쇄하였다. Metal-I은 휴폐광산의 광폐석 분말이며 Metal-II는 휴폐광산 2곳의 광미를 혼합하여 제조하였다. 균질성 확보를 위해 이들 시료를 V-Mixer(대가 시스템, DGVM-60)에 넣고 15 rpm의 속도로 10시간 혼합하여 125 mL 갈색 병에 시료를 50 g씩 병입한 후 상온 보관하였다. 또한 제조된 시료는 <sup>60</sup>Co -ray를 사용하여 20 KGy의 방사능을 조사하여 멸균 처리하였다.

### 2.2. 균질성 시험(Homogeneity test)

균질성 시험을 위해 병입된 200개 토양 PTMs 시료를 랜덤샘플링 방법<sup>19)</sup>(KS Q 1003)을 이용하여 11명의 시료를 선정하였다. ISO 13528과 ISO Guide 35에 규정된 절차에 따라 측정방법은 토양오염공정시험기준 ES 07400.2의 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)법을 사용하여 분석을 수행하고 결과를 산출하였다. 균질도 조사 방법 및 결과 산

**Table 1.** Target concentration for preparation of soil PTMs for hazardous metals in soil

Standard of soil contaminant	Concern	Region	Metals (mg/kg)					
			Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
			Region I	4	150	200	300	25
Measure	Region II	10	500	400	600	50	200	
	Region I	12	450	600	900	75	300	
Concentration range of PTM	Region II	30	1500	1200	1800	150	600	
		1~20	10~150	50~500	100~1000	1~60	1~100	

출은 ISO 13528 및 ISO Guide 35에 규정된 절차에 따라 실시하였다. 균질도 평가에 사용된 시료는 랜덤샘플링에서 얻은 11개의 시료중에서 무작위로 전체 시험용 시료(Test portion)를 반복성 조건 하에서 각각에 대한 반복 측정하였다. 이 결과에 대해 분산분석(ANOVA) 결과로부터 F-비와 F-기각치를 비교하여 해당소재가 숙련도 소재로서의 균질성이 만족되는가를 판단할 수도 있지만, 시료의 비균질성에 의한 불확도가 최종 인증값에 반영된다면 F-비와 F-기각치의 비교에 의한 균질성 판단은 의미가 없다.

균질성 평가는 ISO 13528과 IUPAC protocol을 적용하여 각 성분별 균질도를 비교 평가하였다. ISO 13528에서는 숙련도 시료로 사용되는 시료 간 균질도 평가는 병간 균질도( $s_b$ )가 해당 숙련도평가에 사용될 표준편차( $\sigma_{pa}$ )와 비교하여  $s_b \leq 0.3 \sigma_{pa}$  조건을 만족하면 해당 시료가 적절한 균질성을 가지는 것으로 판정하고 있다. IUPAC protocol에서는 병내 균질도와 병간 균질도의 분산의 값을 병간 균질도 값이  $0.5 \times \sigma_{pa}$  적으면 균질성은 충분한 것으로 판정하고 있다. 이 이론을 적용하여 병내 균질도( $s_w$ , within-bottle homogeneity)와 병간 균질도( $s_b$ , between-bottle homogeneity)는 있는 것으로 판단하였다.

### 2.3. 안정성 시험(Stability test)

PTMs 시료의 안정성은 시료 운송과정에서의 온도변화와 실험실에서의 보관기간에 따라 영향을 받을 수 있다. 이에 따라 운송기간 0.5개월을 가정하여 운송온도 40°C와 실험실 보관온도 4°C에서의 온도에 따른 안정성과 6개월간 장기 보관기간에 따른 안정성으로 구분하여 실험하였다. 운송과정에 따른 온도별 안정성 시험은 병입된 시료를 12개 취해 40°C와 4°C에 각각 6개월씩 보관하고 0개월, 0.25개월, 0.5개월 경과한 시점에서 3개월씩 꺼내어 상온으로 유지시킨 다음 운송온도 시료의 농도 변화와 보관온도 시료의 농도변화를 비교하여 안정성을 평가하였다. 운송과정에서의 온도에 따른 시료의 안정성

여부는 운송온도와 보관온도 조건에 따른 측정결과로부터 운송 안정도 인자와 불확도를 식 (1)과 (2)와 같이 구하여 RT+UT와 RT-UT 범위 내에 1 포함여부로 판단하였다.<sup>13)</sup>

$$R_T = X_T/X_{4^\circ C} \quad \text{식 (1)}$$

$R_T$  : 평균값의 비

$X_T$  : 운송온도(40°C) 시료의 평균값

$X_{4^\circ C}$  : 보관온도(4°C) 시료의 평균값

$$U_T = (CV_T^2 + CV_{4^\circ C}^2)^{1/2} \times RT \quad \text{식 (2)}$$

$U_T$  : 온도에 따른 불확도

$CV_T$  : 운송온도(40°C) 시료의 변동계수

$CV_{4^\circ C}$  : 보관온도(4°C) 시료의 변동계수

$$|b_1| = t\text{-factor}(95\%, n-2) \times s_{b1} \quad \text{식 (3)}$$

보관기간에 따른 장기 안정성 시험은 병입된 시료를 36개 취해 4°C에 보관하고 0개월, 0.5개월, 1개월, 2개월, 4개월, 6개월 경과한 시점에서 3개월씩 꺼내어 상온으로 유지시킨 후 농도를 측정하였다. 측정결과로부터 ISO Guide 35에 따라 회귀분석을 통한 T-검정을 실시하여 식 (3)을 통해 student-t factor와 직선의 기울기의 불확도( $s_{b1}$ )를 이용하여 판단하였다. 0개월의 시료값은 각 물질의 균질성 시험에서 나온 평균치를 사용하였다.

### 2.4. 기준값 및 불확도 산출

기준값 설정을 위한 조사방법 및 결과 산출은 유해금속 측정용 한국표준연구원의 토양 CRM 인증 SOP<sup>14)</sup>에 따라 실시하였고 기준값의 불확도는 ISO Guide 98-3 측정불확도 표현지침에 따라 확장 불확도로 산출하였다. 성분별 기준값 설정을 위한 분석은 균질성 조사를 위해 사용된 11개의 시료병에 대해 각 시료병당 5회 반복으로 분석한 자료를 이용하였다. 분석은 ICP-AES를 사용했으며, 측정과정에서의 기기 drift에 의한 영향을 최소화하도록 내부표준물질(Yttrium)을 사용한 한점교정법으

로 측정하였다. 이때 시료 중의 내부표준물질(Y) 첨가 농도는 측정원소의 농도와 감도를 고려하여 약 0.5 mg/kg 이 되도록 제조하였다. 주 매질 시료 보정 및 측정원소 교정용 혼합표준용액은 한국표준과학연구원의 일차표준 용액 PRM(Primary Reference Material)을 각각 0.25 g의 시료를 취해 용해한 다음 100 g으로 희석시켜 시료 용액을 제조하여 사용하였다. 시료 수도 동일한 방법으로 11병을 사용하여 시료용액 사이에 4개의 교정용 PRM 용액을 혼합하여 제조한 후 ICP-AES를 사용하여 순차적으로 시료를 흡입시키면서 같은 파장에서 시료별로 측정 후 평균을 구하였다. 사용된 기기는 Shimadzu사 ICP 9000으로서 축방향(axial)과 세로방향(radial)에서 관측이 가능하다. 실험에 사용한 기기의 최적 실험조건은 원소에 따라 다소의 차이가 있으나 일반적인 조건은 Table 2와 같다. 개별시료에 대한 평균의 표준편차와 합동표준편차로부터 합성 표준불확도를 구하고 여기에 포함인자(약  $k=2$ )를 곱해 95% 신뢰수준에서 확장불확도를 구하여 물질별 기준값과 불확도 산출결과를 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 균질성 평가

제조된 PMTs의 균질성 평가를 위해 ISO 13528과 IUPAC protocol을 적용한 결과 Metal-I과 Metal-II 모두 적합한 것으로 나타났고 그 결과를 Table 3과 4에 나타내었다. ISO 13528 평가에 의한 Metal-I 시료의

Cd, Pb, As, Ni과 Metal-II 시료의 Cu의 경우 병간 균질도( $S_b$ )가 음의 값으로 나타나 0으로 표기하였다. 또한, 본 연구의 경우 중금속 항목에 대한 목표 표준편차는 독일의 BAM에서 적용하는 7%로 설정하였다. 이는 측정 반복의 분산이 시료 불균질성에 의한 분산보다 커서 불균질한 정도가 가려진 상태로 ISO 13528에서 규정하고 있는 균질성 평가 방법을 분석을 통해 나타낼 수 있는 이상치에 대한 조치나 병간 균질도를 산출할 때 병내 균질도의 값의 허용범위에 대한 구체적인 규정이 정해져 있지 않아 평가 적용에 한계점을 가지고 있다. 그러나, IUPAC protocol에서는 코크란 테스트를 통해 이상값의 유무와 병내 균질도의 허용범위가 제시되어 있다. 따라서 IUPAC에 제시된 병내 균질도( $S_w$ )는  $s_w / \sigma_{pa}$ 가 0.5보다 작아야 한다. 이와 같은 요건에 따르면 Metal-I의 경우 Cd는 0.30, Pb는 0.29, As는 0.41, Ni는 0.28로 나타났고 Metal-II의 Cu는 0.15로 나타나 이들 성분 모두 0.5보다 작아서 병내 균질도 값이 허용 가능한 것으로 판단했다. 이상치 검증을 위해 ISO 5725-2 7절을 이용하였다.

#### 3.2. 안정성 평가

시료 운송과정에서의 보관온도 조건에 따른 안정성을 확인하기 위해 온도별 함량변화 차이를 조사하여 평가하였다. 각 온도별 변동계수를 평가한 결과 Metal-I은 0.31~3.05%, Metal-II는 0.06~3.50%으로 나타났으며 두 PMTs 배치를 비교해보면 Metal-II가 Metal-I보다

Table 2. Typical operating condition of ICP-AES

Item	Operating condition
1) Model:	Shimadzu 9000
2) Generator:	27.12 MHz, 1600W, Solid State, Free Running
3) Spectrometer:	Echell grating with CCD detector
4) Torch:	Cyclonic spray chamber
coolant:	8 L/min
auxiliary gas:	0.2 L/min
sample:	0.8 L/min
5) Sample uptake rate:	1.2 mL/min.
6) View system:	axial and radial
7) Nebulizer:	MEINHARD concentric nebulizer
8) Spectral wavelength:	As 193.696 nm (I), Cd 214.440 nm (II), Cr 267.716 nm (I), Cu 327.393 nm (I), Ni 231.604 nm (I), Pb 220.353 nm (II), Zn 213.857 nm (I), Y 360.073 nm (Internal Std.)
9) Point per Peak:	30-40 points
10) Spectrum Profile:	use
11) Integration Time:	2~5 s (3회 측정)
12) Spectral Window (nm):	As 0.124, Cd 0.295, Cr 0.303, Cu 0.21, Ni 0.149, Pb 0.141, Zn 0.137, Y 0.231
13) Stable time:	12 s
14) Pump Flush Time:	15 s

**Table 3.** Homogeneity test results for PTMs of Metal-I

		Mass fraction (mg/kg)					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
ISO 13528	Average	2.61	27.88	101.49	140.15	33.73	44.72
	S <sub>x</sub>	0.02	0.74	0.58	1.06	0.34	0.51
	S <sub>w</sub>	0.05	0.64	1.85	1.12	0.88	0.79
	S <sub>b</sub>	0	0.58	0	0.71	0	0
	0.3σ	0.05	0.59	2.13	2.94	0.71	0.94
	S <sub>b</sub> < 0.3σ	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept
IUPAC protocol	S <sub>w</sub> <sup>2</sup>	0.002	0.41	3.41	1.25	0.78	0.62
	S <sub>b</sub> <sup>2</sup>	0	0.34	0	0.50	0	0
	(0.3σ) <sup>2</sup>	0.003	0.34	4.54	8.66	0.50	0.88
	F <sub>1</sub> (0.3σ) <sup>2</sup> + F <sub>2</sub> S <sub>w</sub> <sup>2</sup>	0.01	1.01	11.48	17.02	1.64	2.19
	S <sub>b</sub> <sup>2</sup> < F <sub>1</sub> (0.3σ) <sup>2</sup> + F <sub>2</sub> S <sub>w</sub> <sup>2</sup>	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept

S<sub>x</sub>: Standard deviation of mean, S<sub>w</sub>: Within-bottle homogeneity, S<sub>b</sub>: Between-bottle homogeneity, σ: Targeted relative standard deviation for proficiency testing

**Table 4.** Homogeneity tests results for PTMs of Metal-II

		Mass fraction (mg/kg)					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
ISO 13528	Average	4.43	56.50	290.04	152.04	14.27	9.38
	S <sub>x</sub>	0.03	0.54	2.13	1.60	0.22	0.20
	S <sub>w</sub>	0.04	1.26	2.46	2.25	0.23	0.20
	S <sub>b</sub>	0.02	0	1.23	0.15	0.16	0.13
	0.3σ	0.09	1.19	6.09	3.20	0.30	0.66
	S <sub>b</sub> < 0.3σ	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept
IUPAC protocol	S <sub>w</sub> <sup>2</sup>	0.002	1.59	6.08	5.06	0.05	0.04
	S <sub>b</sub> <sup>2</sup>	0.0003	0	1.51	0.02	0.02	0.02
	(0.3σ) <sup>2</sup>	0.01	1.41	37.10	10.24	0.09	0.04
	F <sub>1</sub> (0.3σ) <sup>2</sup> + F <sub>2</sub> S <sub>w</sub> <sup>2</sup>	0.02	4.05	73.54	23.44	0.21	0.11
	S <sub>b</sub> <sup>2</sup> < F <sub>1</sub> (0.3σ) <sup>2</sup> + F <sub>2</sub> S <sub>w</sub> <sup>2</sup>	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept	Accept

변동계수가 다소 높은 경향을 보이고 있다. 두 PTMs는 Table 5와 6같이 금속 6종에서 불확도 범위 내에 1을 포함하고 있으므로 최대 40°C, 0.5개월 이내의 운송조건에서는 유의한 변화가 없이 안정한 것으로 확인되었다. 또한, 보관기간에 따른 안정성을 확인하기 위해 0개월, 0.25개월, 1개월, 2개월, 4개월, 6개월 경과한 시점에서 측정된 3개의 시료의 평균값을 이용하여 회귀분석을 실시하였고 그 결과를 Table 7과 8에 나타내었다. 시간에 따른 감소비율은 Cd는 0.02~0.04, Cu는 -0.18~-0.08, Pb는 0.82~2.36, Zn은 0.24~0.44, As는 -0.07~0.15, Ni는 0.06~0.26으로 나타났다. 안정성을 평가하는 척도인 student-t factor와 직선의 기울기의 불확도[S(b)]의 곱이 6종 항목 모두 5% 유의 수준에서 |b|보다 크고, p-value가 0.05보다 큰 것으로 나타났다. 따라서 6개월간 두 PTMs의 안정성을 평가한 결과 각 항목 모두 시간에 따른 유의한 차이는 없는 것으로 확인되어 안정한 것으로

판단되었다.

### 3.3. 기준값 및 불확도 산출

토양 금속 분석용 PTMs의 기준값 설정을 위한 분석은 선정된 11개의 시료병에 대해 각 시료병당 5회 반복으로 분석한 균질성 자료를 이용하였다. 각 배치별로 6종 물질의 합성표준편차값을 구하기 위해 11개 시험용 시료에 대한 5회 반복 측정과정으로부터 시료별 평균을 구하고 개별시료에 대한 평균의 표준편차와 합성표준편차로부터 합성표준편차를 구하였다. 이들 배치에서 구한 각 물질별 합성 표준편차값을 보면 Metal-I의 경우 Cd 0.05 mg/kg, Cu 1.37 mg/kg, Pb 2.30 mg/kg, Zn 2.51 mg/kg, As 1.39 mg/kg 및 Ni 1.43 mg/kg이었고, Metal-II의 경우 Cd 0.07 mg/kg, Cu 1.50 mg/kg, Pb 4.46 mg/kg, Zn 3.63 mg/kg, As 0.41 mg/kg 및 Ni 0.34 mg/kg로 나타났다. 또한, 두 배치의 합성표준편

**Table 5.** Short term stability of metals in soil PTMs of Metal-I by different storage conditions

Elaspsed time	Factors	Analysis of data					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
0.25 month	R <sub>T</sub>	1.009	1.006	1.008	1.010	0.996	1.006
	U <sub>T</sub>	0.010	0.008	0.013	0.013	0.018	0.016
	(R <sub>T</sub> +U <sub>T</sub> )	1.018	1.014	1.020	1.023	1.014	1.022
	(R <sub>t</sub> -U <sub>T</sub> )	0.999	0.997	0.995	0.997	0.977	0.989
0.5 month	R <sub>T</sub>	0.999	1.002	1.009	0.998	1.009	0.991
	U <sub>T</sub>	0.011	0.016	0.023	0.010	0.036	0.020
	(R <sub>T</sub> +U <sub>T</sub> )	1.010	1.018	1.032	1.008	1.044	1.011
	(R <sub>t</sub> -U <sub>T</sub> )	0.988	0.985	0.986	0.987	0.973	0.972

R<sub>T</sub>: Ratio of average concentration by temperature, U<sub>T</sub>: Uncertainty by temperature

**Table 6.** Short term stability of metals in soil PTMs of Metal-II by different storage conditions

Elaspsed time	Factors	Analysis of data					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
0.25 month	RT	1.007	1.000	1.008	1.009	1.009	0.995
	UT	0.010	0.004	0.009	0.013	0.012	0.014
	(R <sub>T</sub> +U <sub>T</sub> )	1.017	1.004	1.017	1.022	1.021	1.010
	(R <sub>t</sub> -U <sub>T</sub> )	0.997	0.997	0.999	0.995	0.997	0.981
0.5 month	RT	1.003	1.005	1.003	1.005	1.005	1.002
	UT	0.010	0.015	0.010	0.009	0.025	0.041
	(R <sub>T</sub> +U <sub>T</sub> )	1.013	1.020	1.014	1.014	1.030	1.044
	(R <sub>t</sub> -U <sub>T</sub> )	0.992	0.990	0.993	0.995	0.980	0.961

**Table 7.** Long term stability for PTMs of Metal-I

		Analysis of data					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
Linear Regression	Intercept, b0	2.82	24.26	104.81	134.28	32.29	42.74
	Slope, b1	0.02	-0.18	0.82	0.44	0.15	0.26
	s(b1)	0.01	0.10	0.63	.40	0.15	0.35
	t-factor (t0.95,n-2)*s(b1)	0.03	0.27	1.75	1.12	0.42	0.98
ANOVA Regression	p-value	0.23	0.14	0.26	0.33	0.38	0.51

**Table 8.** Long term stability for PTMs of Metal-II

		Analysis of data					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
Linear Regression	Intercept, b0	4.63	55.00	283.98	154.40	14.21	9.35
	Slope, b1	0.04	-0.08	2.30	0.24	-0.07	0.06
	s(b1)	0.02	0.14	1.26	0.43	0.04	0.03
	t-factor (t0.95,n-2)*s(b1)	0.05	0.38	3.50	1.19	0.11	0.10
ANOVA Regression	p-value	0.09	0.60	0.14	0.61	0.13	0.14

차값에 포함인자(k)를 곱해 95% 신뢰수준에서 확장불확도(expanded uncertainty)를 구하여, 물질별 기준값과 그 불확도 산출 결과를 Table 9와 10에 나타내었다. 물질별 상대불확도를 보면 Cd는 3.20~3.86%, Cu 5.30~9.85%, Pb 3.08~4.54%, Zn 3.59~4.75%, As 5.78~8.24% 및

Ni 6.40~7.29%의 수준으로 나타났다. 따라서, 각 물질의 기준값은 Metal-I의 경우 Cd 2.61±0.10 mg/kg, Cu 27.88±2.75 mg/kg, Pb 101.49±4.61 mg/kg, Zn 140.15±5.03 mg/kg, As 33.73±2.78 mg/kg, Ni 44.72±2.86 mg/kg이었고, Metal-II의 경우, Cd 4.34±0.14 mg/kg,

Cu 56.50±3.0 mg/kg, Pb 290.04±8.93 mg/kg, Zn 152.35±7.25 mg/kg, As 14.27±0.83 mg/kg, Ni 9.38 ±0.68 mg/kg로 설정되었다.

### 3.4. 환경시험검사기관의 숙련도 시험 분석결과 평가

금속 PTMs를 이용한 환경시험검사기관의 분석결과를 기준값과 비교평가하였다. 숙련도 시험은 Metal-I의 경우 35개 기관이었으며 Metal-II의 경우 38개 기관이 참가하였다. 숙련도 시험 결과는 ISO 17043과 ISO 13528에 제시된 식(4)와 같이 Z-score를 이용하여 평가하였다. Xi는 환경시험검사기관의 측정값, Xs는 기준값, σ는 목표 표준편차이다.<sup>15)</sup>

$$Z = (X_i - X_s) / \sigma \quad \text{식 (4)}$$

ISO/IEC 17043에서는 Z-score에 의한 평가방법을 z-score ≤ ±2인 경우는 “만족”, 3 ≥ z-score > ±2인 경우는 “의심”, z-score > ±3인 경우는 “불만족”으로 규정하고 있으나, 본 연구에서는 |z-score| ≤ 2인 경우는 “만족”, |z-score| > 2인 경우는 “불만족”으로 평가하였다. Z-score에서 숙련도 시험에 참가한 환경시험검사기관의 평균값을 기준값으로 사용하기 위해서는 참가기관의 분석결과값들이 정규분포 형태에 근접해야 하며 일부 이상값에 의한 영향을 최소화하기 위해 로버스트 통계를 이용하여 평가할 수 있다.<sup>16,17)</sup> 본 연구에서는 숙련도 시험에 참가한 환경시험검사기관이 제출한 분석결과를 로버스트 통계 처리하여 제조된 두 배치의 PTMs 기준값과 로버스트 평균값, 상대표준편차를 Table 9와 10

에 나타내었다. PTMs의 기준값과 검사기관이 제출한 값의 로버스트 평균값을 비교한 결과 Metal-I과 Metal-II의 기준값은 검사기관의 분석결과값의 로버스트 표준편차 15~20%를 적용한 평균값에 포함되는 것으로 나타났다. Cd, Cu, Pb, Zn, As, Ni 6종 항목에 대한 숙련도 시험 결과를 분석결과값과 로버스트 z-score로 각각 Fig. 1에 나타내었다.

6종 항목에 대한 robust z-score 평가 결과 Cd의 경우 부적합 기관이 Metal-I에서 18.7%, Metal-II에서 2.9%로 나타났으며 Cu와 Pb, Ni의 경우 Metal-I은 각각 6.5%, 6.5%, 2.9%로 나타났고 Metal-II는 모두 적합으로 나타났다. Zn은 Metal-I과 Metal-II에서 9.7%, 2.9%로 나타났고 As은 5.7%, 7.9%로 각각 나타났다. 이는 PTMs의 제조농도에 의한 영향으로 판단되며 두 배치 중 농도가 낮게 제조된 PTMs의 항목에서 부적합 기관의 비율이 높게 나타났고 가장 농도가 낮은 Metal-I의 Cd 항목 분석에서 부적합 기관 비율이 가장 높게 나타났다. 이는 저농도 항목 분석에 대한 시험검사기관의 숙련도 차이가 시험결과에 영향을 미친 것으로 보이며 PTMs의 제조 농도 범위에 대한 기준값 설정이 중요할 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

숙련도 평가용 표준물질(PTMs)의 제조방법 확립을 위해 금속 6항목(Cd, Cu, Pb, Zn, As, Ni)을 대상으로 균질도와 안정도 평가를 수행하고 제조된 PTMs를 이용하

**Table 9.** Comparison of reference values and robust means of soil PTMs of Metal-I

		Analysis of data					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
Reference labs	Value (mg/kg)	2.61	27.88	101.49	140.15	33.73	44.72
	U (mg/kg)	0.10	2.75	4.61	5.03	2.78	2.86
	Rel. U(%)	3.86	9.85	4.54	3.59	8.24	6.40
Participants	Robust mean (mg/kg)	3.08	24.73	79.80	130.33	29.20	39.48
	Robust SD (mg/kg)	0.46	3.71	11.97	19.55	5.84	7.90

U: Expanded uncertainty, Rel. U: Relative uncertainty

**Table 10.** Comparison of reference values and robust means of soil PTMs of Metal-II

		Analysis of data					
		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni
Reference labs	Value (mg/kg)	4.34	56.50	290.04	152.35	14.27	9.38
	U (mg/kg)	0.14	3.00	8.93	7.25	0.83	0.68
	Rel. U(%)	3.20	5.30	3.08	4.76	5.78	7.29
Participants	Robust mean (mg/kg)	4.54	53.99	266.96	149.21	13.39	8.34
	Robust SD (mg/kg)	0.68	8.10	40.04	22.38	2.68	1.67

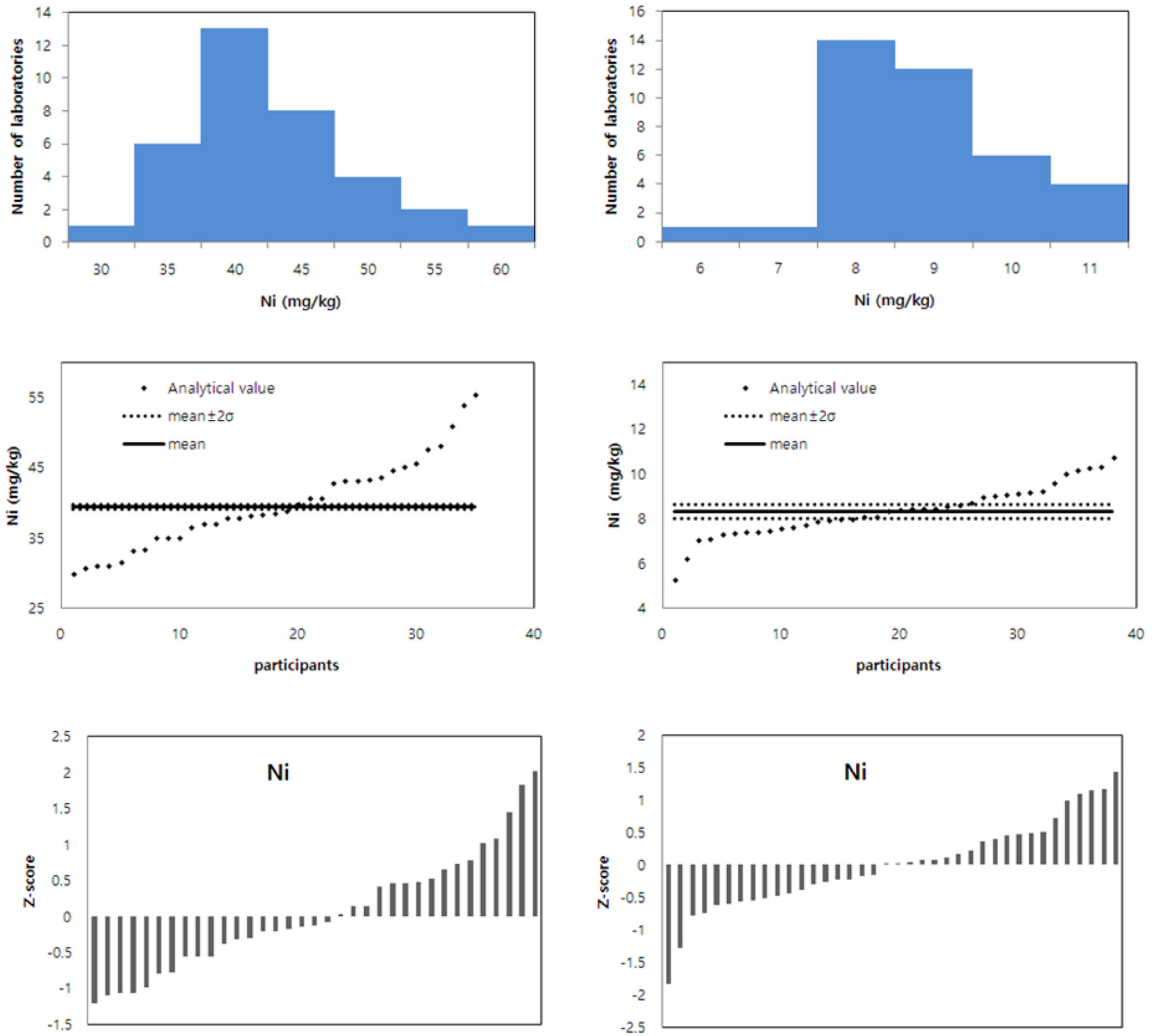


Fig. 1. Histogram, analytical results and Z values of participants of proficiency testing results for Ni of Metal-I (left) and Metal-II (right).

여 숙련도 시험 참가기관을 대상으로 적용성을 평가하였다. PTMs는 오염된 휴·폐 금속광산 폐광석 및 광미 시료를 대상으로 제조농도에 적합한 후보 소재를 선정하여 제조하였다. 제조된 시료는 토양오염공정시험기준에 따라 전처리한 후 ICP-AES를 이용하여 농도를 측정하여 균질도와 안정도를 평가하였다. 제조한 토양 PTM의 균질도 확인을 위해 ISO 13528 및 ISO Guide 35에 규정된 절차를 적용하여 각 물질별 숙련도 표준편차( $\sigma_{pa}$ )와 시료간 균질도( $s_b$ )를 비교하였을 때, 이들 시료 모두 토양 측정 숙련도 시험용으로서의 균질성을 충분히 만족하는 것으로 판단되었다. 또한, 제조한 토양 PTMs

의 안정도를 온도와 보관기간으로 구분하여 안정성에 대한 유효성을 ISO Guide 35에 규정된 절차에 따라 확인한 결과, 해당 물질 모두 안정한 것으로 확인되었다. 국내 환경시험검사기관을 대상으로 숙련도 시험을 실시한 결과, 분석결과값은 대체로 정규분포를 만족하는 것으로 나타났으며 로버스트 표준편차 15~20%를 적용한 결과 항목별로 z-score 만족기관은 Metal-I 81.3~97.1%로 확인되었고 Metal-II에서 97.1% 이상으로 확인되었다. 이는 Metal-II가 상대적으로 농도가 높아 분석이 용이했기 때문인 것으로 판단되며 분석결과는 두 배치에서 모두 기준값보다 더 낮게 분석된 경향이 확인되었다. 본 연구

에서 제조된 PTMs는 국제 기준에 부합되는 요구조건을 만족하였으며 숙련도 평가에 있어 매질 특성을 반영한 숙련도 시료로서 국제적 적합성과 과학적 타당성을 확보한 것으로 판단된다. 향후에도 환경 매체에 대한 환경 시험검사기관의 분석능력 향상을 위해 토양오염물질 항목 확대를 통한 매질표준물질의 지속적인 개발이 필요할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. C. Micó, L. Recatalá, M. Peris and J. Sánchez, "Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis", *Chemosphere*, **2006**, 65(5), 863-872.
2. S. Khan, "Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China", *Environmental Pollution*, **2008**, 152, 686-692.
3. O. Weber, Roland W. Scholz, Renate BÜhlmann and Dirk GrasmÜck, "Risk Perception of Heavy Metal Soil Contamination and Attitudes toward Decontamination Strategies", *Risk analysis*, **2001**, 21(5), 967-978.
4. R. A. Wuana, "Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation", *Ecology*, **2011**, 1-20.
5. ISO 13528, "Statistical methods for use in proficiency testing interlaboratory comparisons", **2015**.
6. ISO Guide 35, "Reference materials - General and statistical principle for Certification", **2006**.
7. ISO/IEC 17043, "Conformity assessment-General requirements for proficiency testing", **2010**.
8. ISO/IEC Guide 43-2, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons-Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies", **1997**.
9. ISO/IEC 5725-2, "Accuracy of measurement methods and results-part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method", **2002**.
10. ISO/CEI/Suppl 1 Guide 98-3, "Uncertainty of Measurement, Part 3: Guide to the expression of Uncertainty in Measurement", **2008**.
11. IUPAC, "The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories IUPAC Technical Report", *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78 (1), 145-196.
12. 김인중, 민형식, 서정기, 한명섭, 임명철, 김영희, 신선경, 조경행, "유해원소 측정용 토양 인증표준물질 개발", *한국분석과학회*, **2010**, 23(5), 485-491.
13. Holger scharf, "ERM-CC020: Trace elements in contaminated river sediment", *Certification report*, **2011**.
14. 국립환경과학원, "환경측정분석 정도관리를 위한 표준물질 제조 및 보급-토양분석용 중금속 표준물질", **2008**.
15. 송기봉, 김영희, 신선경, 이수영, 김현정, 강학구, 김일규, 안희주, "중금속분석용 하천수 매질표준물질을 이용한 숙련도 결과 평가", *한국분석과학회*, **2010**, 23(3), 284-294.
16. "Analytical methods committee", *Analyst*, **2002**, 114, 1693-1697.
17. 김명옥, 김영란, 홍석영, 허귀석, 임현우, 최성현, 이원석, 한진석, 김금희, "살내공기질 VOCs 측정의 신뢰도 평가를 위한 연구", *한국분석과학회*, **2013**, 26(3), 165-173.
18. "Heavy metals-A meaningless term IUPAC, Chemistry international", **2001**, 23(6), 163-167.
19. KSSN, "KS Q 1003 랜덤샘플링 방법", **2014**.