

## 수질자동측정기기 측정값의 성능기준 개선 연구

서원학 · 송기봉 · 최종우 · 유은진 · 최성현 · 박재구\* · 이영준†

국립환경과학원 측정기준연구과, \*한양대학교 지구환경시스템공학과

## Improvement of Performance Standards for Measurement Values with Continuous Water Monitoring Equipments

Won-hak Seo, Ki-bong Song, Jong-woo Choi, Eun-jin Yoo, Sung-hun Choe,  
Jae-koo Park\*, and Young joon Lee†

Measurement Standard Division, National Institute of Environmental Research  
Environmental Research Complex, Kyungseo-dong Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

\*Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University  
17 Haengdang-dong Seongdong-gu, Seoul 133-791, Kore

Certified monitoring instruments (for example, COD, TN and TP, etc) for water quality monitoring have been installed and operated in public treatment facilities. This study evaluated performance standard to improve the accuracy and reliability of monitoring instruments (COD, TN and TP). A revised performance standard should be below  $\pm 3.0\%$  to maintain confidential results of voltage variation, repeatability, zero drift and span drift for monitoring instruments.

**Key words:** 수질자동측정기기, 수질TMS, 총량관리제도, 오차범위

### 1. 서 론

수질오염의 증가에 대한 수질관리가 농도규제 중심의 오염원 관리제로 실시되어 운영되고 있다. 그러나 수질오염 배출수의 용량을 초과하는 경우 수질을 효과적으로 관리하지 못하는 한계가 있다. 배출되는 수질오염원을 효율적으로 제어하기 위해서는 환경감시 및 제어를 통한 수질원격감시체계(TMS)가 구축되어야 한다.<sup>1)</sup>

총량관리제도에 따라 계획한 공공처리시설의 경우에 대상물질의 배출량 확인을 위해 유량 자동측정기 및 유기물(화학적산소요구량, 생물화학적산소요구량 또는 유기탄소) 자동측정기를 설치하고 있다.<sup>2-3)</sup> 수질원격감시체계 구축을 위해 1~3중 폐수 배출업소 및 1일 처리능력 200 m<sup>3</sup> 이상의 공동방지사설은 '06년 7월 19일부터 수질자동측정기기를 의무적으로 부착하도록 하고, 폐·하수종말처리시설은 '07년 9월부터 수질자동측정

기기를 부착하여 관제센터에 연락하도록 하였다.<sup>4-5)</sup>

수질오염 대상물질을 측정하는 자동측정기는 환경측정기기 형식승인 제도에 따라 운영 관리하고 있어 자동측정기 측정결과의 신뢰성을 높이기 위해서는 형식승인의 성능기준에 따라 성능시험 및 현장 적용 시험이 수반되어야 정확성과 신뢰성이 확보되어야 한다. 그러나 측정자료는 측정자료의 신뢰성을 확보하기 위한 표준체계 수립이 필요하고, 측정자료의 성능기준을 정량화하기 위한 각 측정단계별 측정결과의 성능평가 방법을 통한 기준 개선이 요구되는 실정이다. 또한, 수질오염총량규제 등의 수질정책 수립을 위한 과학적 자료로 활용되려면 수질자동측정 시스템의 중요성은 더욱 증가되고 있다.<sup>6-7)</sup>

따라서 본 연구는 수질자동측정기기의 항목별 성능시험 결과값 분석을 통하여 성능기준 개선과 수질관리체계를 구축하는데 기여하고자 한다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: d8joony@me.go.kr

## 2. 연구내용

### 2.1. 자료 수집 및 분야

본 연구는 2005년부터 현재까지 형식승인을 받은 기기를 대상에 대한 자료를 조사분석 하였다. 측정기기는 H사, S사 등의 화학적산소요구량(COD), J사, H사 등의 총질소(암모니아성, 질산성 및 아질산성 질소 포함)(TN), D사, H사 등의 총인(인산염 인 포함)(TP) 3개 분야에 대하여 조사하였다.

### 2.2. 평가방법

수질자동측정기기 성능평가는 고시<sup>8)</sup>에서 정하는 성능기준 및 방법에 따라 평가를 하였다. 수질분야 평가 항목은 재현성, 영점편차, 교정편차, 전압변동에 대한 안정성, 상대정확도, 시험가동시간, 절연저항, 내전압, 온도보상정도, 포도당 시험편차 등이다. 일부 항목 중 온도보상정도(DO, pH의 경우만 해당), 포도당 시험편차(COD의 경우만 해당)와 같이 평가항목 및 방법이 각 분야별로 적용방법이 상이한 경우도 있다. 본 연구에서의 평가항목은 수질자동측정기기 측정자료의 공인 측정 오차범위를 나타내고 각 분야별 동일하게 적용되고 있는 재현성, 영점 및 교정편차, 전압변동에 대한 안정성으로 선정하여 성능기준에 제시된 결과값과 비교하였다.

### 2.3. 적용범위 및 측정방식

수질자동측정기기의 적용범위는 공장, 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천, 호소 등의 공공용수역에서 물의 측정 항목을 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 하며, 각 분야별 측정방식은 COD는 100°C 과망간산칼륨법에 의한 산성 또는 알칼리성 법, TN은 자외선 흡수분광법, 카드뮴 환원법, TP는 이온전극법, 자외선으로 산화 후 아스코르빈산 환원법으로 규정하고 있다.<sup>8)</sup>

### 2.4. 용어정의 및 시험방법

#### 2.4.1. 재현성(Repeatability)

자동측정기기의 사용조건 즉 설치장소, 측정시기 등의 변경된 조건에서 같은 측정값을 측정하여 얻는 결과들 사이의 일치정도를 말한다.

재현성 성능시험은 일반적으로 정상조건하에서 영점 용액과 스패 용액을 번갈아 주입하면서 각각 측정된 후 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최

대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 식 (1)에 따라 평가한다.<sup>8)</sup>

$$\text{재현성}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $|\bar{d}|$  : (평균값 - 측정값)의 최대편차

$C.I._{95}$  : 식 (2)에 준함

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \quad (2)$$

여기서,  $di$  : 각 측정값의 오차(연속자동측정값-보정값)

$n$  : 측정회수

$t_{.975}$  : 측정값이 참값의 95% 이내에 존재할 확률에 대한 t값

#### 2.4.2. 영점편차(Zero drift)

자동측정기기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 측정하고자 하는 용액을 포함하지 않은 영점용액을 일정 시간 동안 측정된 후 발생한 지시값의 변화 정도를 말한다.

영점편차 성능시험은 자동측정기를 교정한 후 정상적으로 가동되는 조건하에서 영점표준액으로 일정한 간격으로 측정한다. 측정값은 초기에 교정한 값과 최대변동폭을 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 평가를 한다.

#### 2.4.3. 교정편차(Span drift)

자동측정기기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 교정용액(표준용액을 자동측정기기 최대눈금값의 90%에 해당하는 농도)을 일정시간 동안 측정된 후 발생한 지시값의 변화정도를 말한다.

교정편차 성능시험은 자동측정기를 교정한 후 정상적으로 가동되는 조건하에서 교정표준액으로 일정한 간격으로 측정한다. 측정값은 초기에 교정한 값과 최대변동폭을 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 평가를 한다.

#### 2.4.4. 전압변동에 대한 안정성(Voltage variation)

정격치(측정기기 설비의 최대 생산 능력을 표시한 수치)의  $\pm 10\%$ 의 범위에서 전압변동에 대한 영점 및 교정값이 측정값에 대하여 변화는 정도를 말한다.

전압변동에 대한 안정성 성능시험은 스패교정액을 도입시키고 전원 전압을 정격 전압의  $\pm 10\%$  변화시켰을

때의 지시값을 측정하고, 같은 방법으로 각 3회 이상 측정하여 각 평균값의 편차를 구하여 최대농도값에 대한 백분율을 평가한다.

### 3. 연구 결과 및 고찰

본 연구에서 수질자동측정기기의 형식승인 현황을 조사한 결과, COD 10종, TN 9종, TP 10종이었으며, COD, TN, TP를 대상으로 재현성, 영점편차, 교정편차, 전압변동에 대한 안정성에 대해 성능시험방법 및 결과값을 조사하였다.

#### 3.1. 재현성 평가

수질분야에서 자동측정기기는 공공처리시설에 설치·운영되고 있으며, 측정하여 얻은 값은 결과값에 대한 정확성 및 신뢰성과 매우 밀접하다.

Fig. 1~3은 각 분야별 재현성 성능시험 결과값 및 성능기준 개선을 나타낸 것이다. 각 분야별 재현성 결과값이 성능기준인 COD  $\pm 5\%$ , TN, TP  $\pm 3\%$ 와 비교하여 안정된 값을 나타내었다. COD의 경우 평균값인 0.56%와 비교하여 결과값의 범위가 0.2~0.9%로 편차의 폭이 적게 나타났으며, 현재 성능기준인  $\pm 5\%$ 의 약 60%에 해당하는  $\pm 3.0\%$ 로 개선하여 측정값에 대한 신뢰성을 확보해야 한다고 판단된다.

TN, TP 결과값의 평균값이 각각 0.62%, 0.85%로 COD와 비교하여 유사한 경향이 나타났다. 그러나 TN 결과값의 범위가 0.1~1.55%로 평균값과 비교하여 약

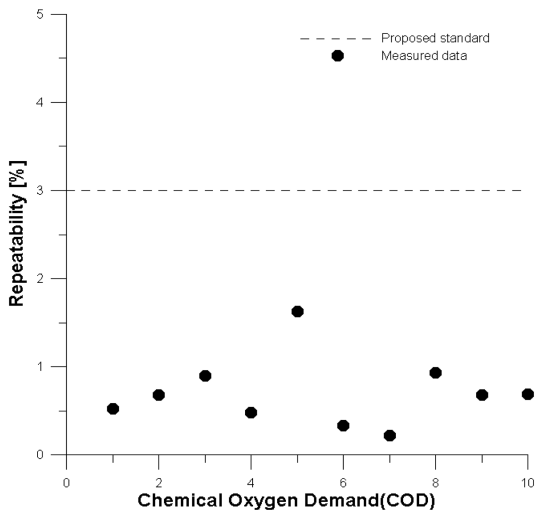


Fig. 1. The measured data and standard for repeatability of COD.

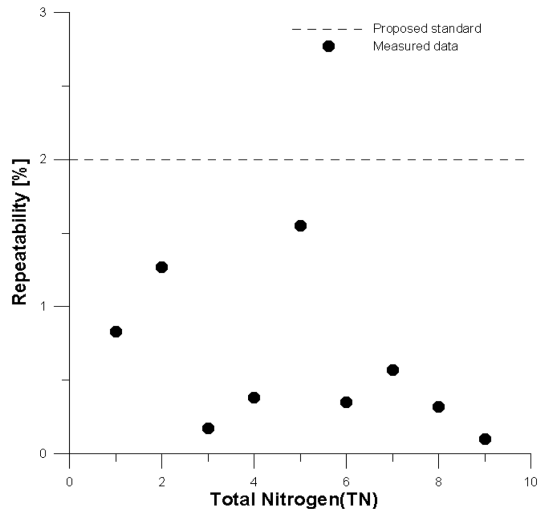


Fig. 2. The measured data and standard for repeatability of TN.

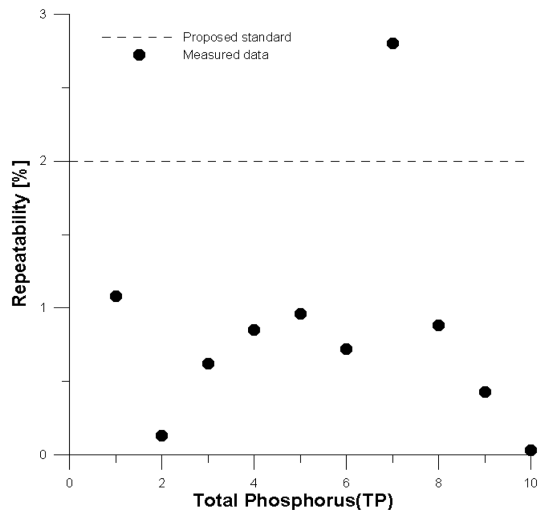


Fig. 3. The measured data and standard for repeatability of TP.

2~6배, TP 결과 값의 범위가 0.03~2.80%로 약 3~25배 정도로 평균값과 비교하여 편차의 폭이 크게 나타났다. TN, TP의 경우 조사 기간에 형식승인 취득한 측정기기의 측정방식은 모두 자외선 흡수분광법이 었다. 향후 각각에 대한 측정방식(TN: 카드뮴 환원법, TP: 이온전극법)과 성능시험 비교 평가를 통하여 측정 값에 대한 재현성 평가에 연구가 진행되어야 한다고 판단된다. 평균값에 대한 편차의 폭이 크게 나타났으나, 기준값에 대한 안정성을 고려할 때 COD와 동일하게 적용하여 성능기준을  $\pm 2.0\%$ 로 개선할 필요가 있다고

사료된다.

**3.2. 영점 및 교정편차 평가**

영점 및 교정편차는 재현성과 마찬가지로 자동측정 기기로 측정된 결과값이 공인측정 오차범위를 나타내는 중요한 인자이다.

영점 및 교정편차 성능시험 결과값 및 개선 기준을 나타낸 것이 Fig. 4~6 이다. 영점 및 교정편차에 대한 분야별 평균값이 성능기준과 비교하여 안정된 결과값을 나타남을 확인할 수 있었으며, 특히 COD의 경우 영점 및 교정편차에 대한 평균값 및 측정값의 분포가 유사한 경향이 나타났다. 평균값은 각각 1.22%, 1.09%로 성능기준인  $\pm 5.0\%$ 와 비교하여 상당히 안정되었으며, 결과값의 분포 역시 0~2.0% 범위내에서 균일하게 분포되었다.

TN, TP의 경우 영점편차의 평균값이 TN, TP 0.3%이고, 교정편차는 TN, TP 1.2 %로 약 4배 정도의 변화를 나타냈다. 영점편차와 교정편차의 값이 차이가 나타난 것은 교정편차 성능시험 시 자동측정기기 최대눈금값의 90%에 해당되는 교정용액에 대한 측정값이 성능시험 평가로 영점편차의 농도와 비교하여 높은 농도에 대한 측정값의 변동폭이 크게 나타나어 영점편차의 평균값과 비교하여 높은 결과값을 나타낸 것이라 사료된다.

Fig. 4~6의 결과값 분석을 통하여 현재 규정에 명시한 성능기준의 약 60%에 해당하는 COD  $\pm 3.0\%$ , TN, TP  $\pm 2.0\%$ 로 개선의 필요성이 요구되며, TP

는 교정편차 성능 결과값에 대한 신뢰성 확보를 위해 제시한 기준으로 조정해야 할 필요가 있다고 판단된다.

**3.3. 전압변동에 대한 안정성 평가**

전압변동에 대한 안정성은 시험이나 계측기를 자유롭게 조절하는 콘트롤 소프트웨어(control software)의 전압에 대한 안정성을 평가하는 것으로 과전압(overvoltage)이나 저전압(undervoltage)의 변동에 대한 장비운영의 문제점을 야기하므로 수질자동측정기기의 측정 결과에 영향을 미치는 중요한 요소이다.

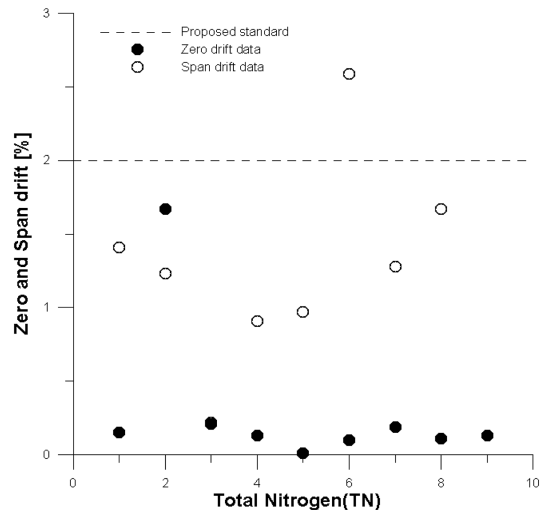


Fig. 5. The measured data and standard for zero drift of TN.

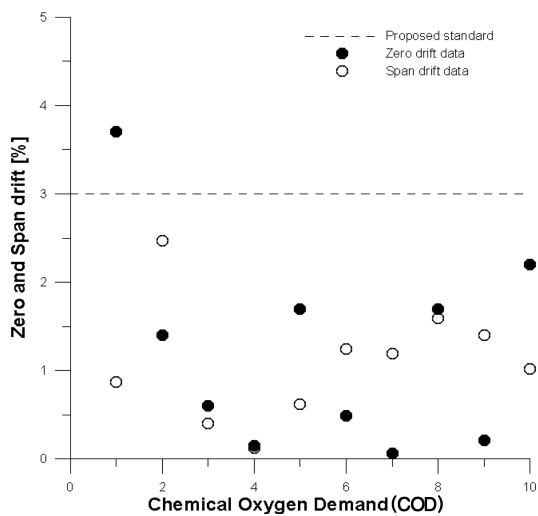


Fig. 4. The measured data and standard for zero drift of COD.

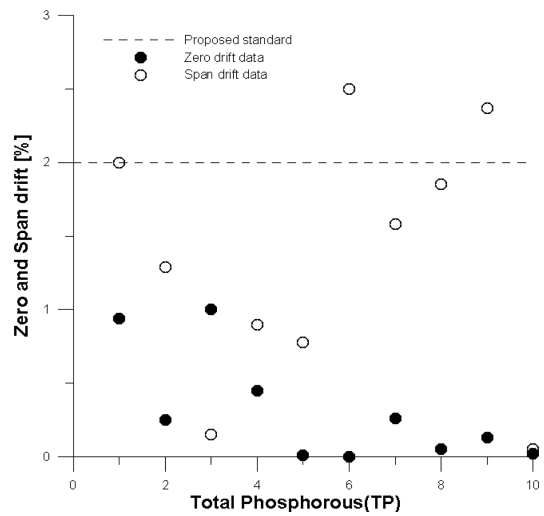


Fig. 6. The measured data and standard for zero drift of TP.

Fig. 7~9는 분야별 전압변동에 대한 안정성 시험에 대한 결과 및 개선 기준을 나타낸 것이다. 전압변동에 대한 안정성의 평균값을 살펴보면, COD는 1.35%, TN, TP는 1.67~1.82%로 성능기준인 COD  $\pm 5\%$ , TN, TP  $\pm 3\%$ 와 비교하여 보다 정확하고 신뢰성 있게 측정 결과를 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 재현성, 영점 및 교정편차와 비교하여 평균값에 대한 편차의 폭이 적게 나타남을 확인할 수 있었다. COD는 평균값 및 결과값을 통하여 규정되어 있는 성능기준을  $\pm 3\%$ 로 강화하고 TN, TP는 현재 규정된

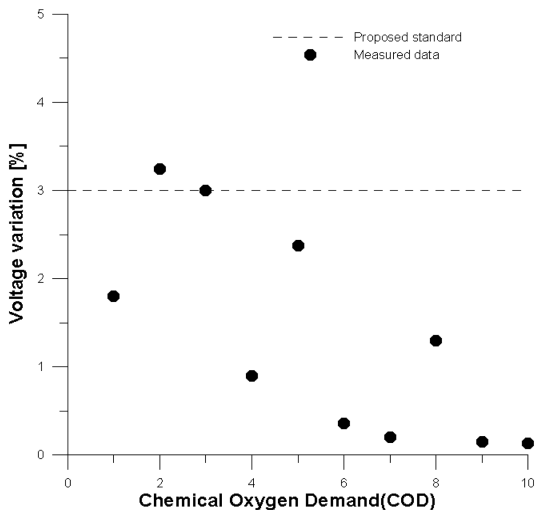


Fig. 7. The measured data and standard for voltage variation of COD.

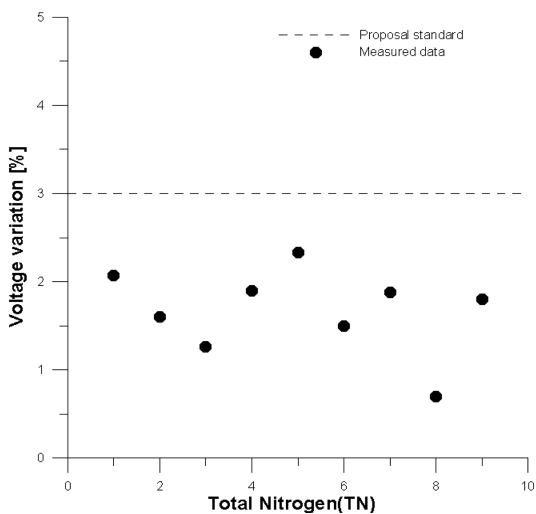


Fig. 8. The measured data and standard for voltage variation of TN.

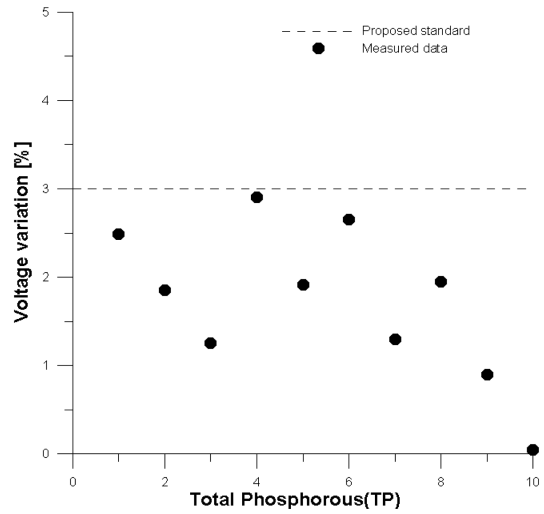


Fig. 9. The measured data and standard for voltage variation of TP.

성능기준으로 유지하는 것이 바람직하다고 판단된다. 본 연구 결과를 통하여 수질자동측정기에 대한 장비운영 및 측정결과에 대한 정확성 및 신뢰성이 클 것이라 예상된다.

#### 4. 결 론

수질자동측정기 측정결과의 정확성 및 신뢰성을 높이고자 COD, TN, TP 분야에 대한 재현성, 영점 및 교정편차, 전압변동에 대한 안정성 등의 공인측정 오차 범위의 주요 요소를 평가한 결과 개선된 성능기준은 다음과 같다.

1) COD는 재현성, 영점 및 교정편차, 전압변동에 대한 안전성에 대한 성능 결과값의 분포가 본 연구에서 제안하는  $\pm 3\%$  이하로 나타난 것으로 볼 때, 현재 성능기준  $\pm 5.0\%$ 의 약 60%에 해당하는  $\pm 3.0\%$ 로 개선하는 것이 타당하다고 판단된다.

2) TN, TP는 재현성 및 영점편차 성능 결과값이 약  $\pm 2.0\%$  이하로 분포되어 안정된 성능을 나타내었다. 그러나 교정편차는 동일한 기준과 비교하여 편차의 폭이 크게 나타났으며, 성능 결과값에 대한 정확성을 위해 성능기준을 강화해야 한다고 판단된다. 전압변동에 대한 안정성은 현재 성능기준인  $\pm 3.0\%$ 로 유지하고, 성능 시험 결과값이 향상되는 경향을 통하여 성능기준을 조정해야 할 것이다.

**참고문헌**

1. 이영수, *대한산업공학회*, **1995**, 2, 66-77.
2. Seok Ki Lee, Young Jin Kwon et al, *J of the Korean Society for Environmental Analysis*, **2006**, 9, 235-242.
3. 환경관리공단, “폐수배출업소 오염물질 자동감시시스템 구축방안 수립을 위한 연구”, **2005**.
4. 환경부, 수질환경보전법, **2007**.
5. 환경부, 수질측정망 운영계획, **2007**.
6. 국립환경과학원, “수질자동측정망 정도관리체계 개발”, **2005**.
7. 환경부, 환경기술 개발 및 지원에 관한 법률, **2007**.
8. 국립환경과학원, 환경측정기기 형식승인 · 정도검사등에 관한 고시, **2007**.