Korean J. Limnol. 40 (2) : 193~200(2007)

수질자동측정시스템에서 온라인 TOC 자동측정장치의 불확도 산출

이충열* · 이용운[1] · 이준흥 · 임병진[2] · 권영진[3] · 강범주[4] · 홍영민[3]

(환경관리공단, [1]전남대학교 환경공학과,
[2]국립환경과학원, [3]동일시마즈 (주), [4]한국외국어대학교)

Uncertainty of Online TOC Analyzer in Water Quality Monitoring System. ***Lee, Chung-Yul*, Yong-Woon Lee[1], Jun-Hung Lee, Boung-Jin Lim[2], Young-Jin Kwon[3], Bum-Ju Khang[4] and Young-Min Hong[3] (Environmental Management Corporation; [1]Environmental Engineering, Chonnam National University; [2]National Institute of Environmental Research; [3]Dong-il Shimadzu Corporation; [4]Hankuk University of Foreign Studies)***

The objective of this study was to estimate uncertainty of online TOC analyzer in water quality monitoring system. A procedure for the estimation of measurement uncertainty of total organic compounds (TOC) based on the ISO approach is presented. It is based on a mathematical model that involves 4 input parameters (standardization, sensitivity, solute effect and representativeness). In this study, a major problem in estimating the uncertainty of online TOC analyzer was the solute effect. It was strongly depends on organic materials. So homogeneity of the sample is the most important consideration. Modified concentration and combined standard uncertainty was 4.71 ± 0.36 mg L^{-1} by model modified in this study.

Key words : uncertainty, online TOC analyzer, water quality monitoring

서 론

환경오염을 유발하거나 인간에게 유해한 오염물질에 대한 측정은 현장 시료를 채취하여 실험실에서 분석하는 방식과 실시간으로 현장시료를 채취하여 측정하는 온라인 방식으로 나누어진다. 국내에서는 대기와 수질에 대한 자동측정시스템을 국가에서 설치하여 운영중에 있고, 수질자동측정시스템은 산업폐수 배출감시와 상수원 수질감시를 목적으로 설치되어 운영중에 있다(환경부, 2004).

1974년 노량진 정수장에 수질자동측정시스템이 도입된 이후(환경부, 1995) 국가에서 운영중인 수질자동측정시스템에서 얻어지는 수질측정자료는 수온, pH, DO, 전기전도도, COD, 총유기탄소(TOC), 총인, 총질소 및 휘발성유기화합물질 등으로서 다양한 항목에 대한 실시간 자동측정이 가능한 상태이다(환경부, 2004). 2006년 환경부에서는 이러한 수질자동측정시스템을 기반으로 폐수배출업소에 대하여 배출부과금을 산정하는 방안을 구축중에 있다(환경관리공단, 2006). 따라서 현재 수질자동측정시스템에서 운영중인 온라인 수질자동측정장치의 측정자료에 대한 신뢰성 문제가 야기되고 있다.

일반적으로 수질자동측정시스템에서 운영중인 온라인 측정장치는 센서방식과 수동분석을 자동화한 측정장치로 나누어진다. 센서방식을 이용하는 항목은 수질, pH, DO, 전기전도도 등으로서 기본적인 물리화학적 자료만을 측정하고, TOC, 총인, 총질소, COD 등의 항목은 습식분석방식을 자동화한 장치들을 사용하고 있다.

현재 환경부, 국립환경과학원, 환경관리공단에서 수질

* Corresponding author: Tel: 032) 560-2268, Fax: 032) 560-2254, E-mail: emc1213@emc.or.kr

자동측정장치에 대한 정도관리 방안을 위한 연구와 체계 구축이 진행중이나, 이는 측정장치에 대하여 국한된 것으로서 측정시스템 전반에 대한 정도관리 방안을 수립하는 것이 시급한 상황이다.

일반적으로 수질자동측정시스템은 하천이나 강에서 시료를 측정소로 이송하는 수중펌프와 측정장치에 필요한 시료를 공급하기 위한 시료 전처리부 그리고 측정장치의 분석 결과를 수집하여 관제소로 전송하는 전송시스템으로 구성되어 있다. 과거에 아날로그 센서를 사용할 경우 자료는 수집하는 데이터로거의 성능에 따라 측정자료에 많은 영향을 주었으나, 현재 대부분의 수질측정센서 경우 RS232C 디지털 자료를 데이터로거에 전송하므로 자료수집에서 발생하는 많은 문제점이 해결된 상태이다. 그러나 센서 및 측정장치의 정도관리를 위해서는 수질자동측정시스템 전반에 대한 고려가 필요하다. 일반적인 정도관리 기법에서는 측정장치에 대한 정도만을 관리하면 자료에 대한 불확도 산정이 가능하나, 현장에서 시료를 채취하여 온라인으로 분석하는 측정장치의 경우 측정장치 뿐만 아니라 채수시스템 및 전처리 시스템 등에서 발생하는 측정 영향인자를 고려하여 불확도를 산정해야 한다.

본 연구에서는 환경부에서 운영중인 국가 수질자동측정망에서 측정하고 있는 다양한 항목중 불확도 발생요소가 가장 많은 TOC에 대하여 측정장치 및 측정시스템에서 발생하는 불확도 요소를 도출하고 각 요소별 표준불확도(u_i)를 바탕으로 ISO에서 권고하는 합성불확도(u_c) 및 확장불확도(U)를 산출하였다(ISO, 1990; EURACHEM/CITAC, 2000; IVO Letia, 2002; Lauri Jalukse *et al.*, 2004). 그리고 산출된 각 항목별 불확도를 분석하여 온라인 수질자동측정시스템에서 측정된 자료에 대한 정도관리시 필요한 기초자료를 마련하였다.

재료 및 방법

본 연구는 환경관리공단에서 설치 및 운영중인 낙동강 유역의 성주 수질자동측정소에 설치된 TOC 자동측정장치를 대상으로 수행하였다.

1. 수질자동측정시스템 불확도 요소

수질자동측정시스템에서 발생하는 온라인 TOC 측정장치에 영향을 주는 불확도 요소를 도출하기 위하여 일반적으로 실험실에서 운영하는 측정장치에서 발생하는 불확도 요소와 수질자동측정시스템 전반에서 발생하는 온라인 측정장치의 불확도 요소로 구분하였다. TOC 측정장치에만 영향을 주는 요소를 제외하면 본 연구에서 고려한 불확도 요소는 일반적인 측정장치의 불확도 요소로 고려해도 될 것으로 사료된다.

1) 측정장치 불확도 요소

일반적으로 자동측정장치는 실험실용 또는 현장 온라인용 구분 없이 기본적으로 동일한 불확도 요소를 가지고 있다. 측정장치를 이용하여 시료를 측정하기 전에 실험자는 표준시료를 이용하여 검량선을 작성한 후, 시료에 대한 측정장치의 출력값을 농도로 산출해야 한다. 일반적으로 대부분의 자동측정장치는 연산기능을 포함하여 농도를 출력값으로 산출한다. 그러나 측정된 자료의 정확한 불확도를 산출하기 위해서는 측정장치의 신호값을 확보해야 한다.

따라서 본 연구에서는 검량선 작성시에 발생하는 불확도 요소로서, 표준물질 제조과정에 사용되는 시약 및 칭량기구의 오차와 동일 시료에 대한 반복측정에서 발생하는 재현성 오차를 불확도 요소로 선정하였다.

2) 수질자동측정시스템 불확도 요소

본 연구에서 사용한 온라인 TOC 자동측정장치(동일시마즈(주), TOC-2010K)는 사용자가 설정한 일정에 따라서 주기적으로 표준물질을 이용하여 자동보정을 수행한다. 따라서 동일시료에 대해서 자동측정장치의 보정시기에 따라 감도 및 분석능력에 변동이 발생할 수 있으므로, 자동측정장치의 자동보정 전 · 후 측정값 비교를 통하여 자동측정장치의 변동성에 대한 불확도를 산출하였다.

수질자동측정시스템에서는 자동측정장치의 불확도 요소 이외에 자동측정장치가 정상적인 자료를 산출할 수 있도록 설치된 부대시설에서 발생하는 불확도 역시 고려해주어야 한다. 현재 국가수질자동측정망에서는 수중펌프를 이용하여 시료를 측정소로 이송하는 채수시스템을 사용하고 있다. 따라서 시료가 측정소로 이송되는 과정에서 수온 및 DO 등의 물리화학적 특성에 변화가 발생할 수 있다. 또한 본 연구에서 사용한 TOC 자동측정장치는 시료내 포함된 유기물을 고온에서 산화시키고, 이때 발생하는 CO_2 가스를 NDIR(Non-Dispersive Infrared)을 이용하여 측정하므로, 산화에 영향을 주는 고형물질 및 탁도 유발물질 포함 시료의 성상으로 인한 불확도를 산출하였다.

2. 합성불확도 산출모델

수질자동측정망 정도관리지침(국립환경과학원, 2006)에 설정된 자동측정장치에 대한 합성불확도 관계모델(ISO, 1990; Klee, 1992)은 다음과 같다.

$$C_x=C_s \cdot \frac{R_x}{R_s} \cdot f_d \cdot f_m \cdot f_h \cdot f_s+\Delta_t$$

C_x : 측정값에 대한 불확도
C_s : 표준물질에 대한 불확도
R_x : 채수시료 반복측정 불확도
R_s : 표준물질 반복측정 불확도
f_d : 교정 전과 후의 측정값의 변동성 불확도
f_m : 매질의 효과에 따른 불확도
f_h : 시료 균질성 불확도
f_s : 시료 안정성 불확도
Δ_l : 표준물질 측정결과값의 직선성 불확도

위의 모델식에서는 자동측정장치가 표준물질을 이용하여 직선성에 대한 불확도를 산출하고, 1개의 표준물질에 대한 감도를 이용하여 시료에 대한 측정불확도를 산출하였다. 그러나 본 연구에서 사용한 TOC 자동측정장치는 자동보정시 3개의 표준물질을 이용하여 측정감도 및 검량선 작성이 가능하므로 위와 같이 복잡한 관계모델을 적용하지 않고 다음과 같은 관계식을 수립하여 측정장치로부터 측정된 농도와 측정시스템의 불확도 요소를 이용하여 농도를 산출하였다.

$$C(TOC)=C_l \cdot f_d \cdot f_m \cdot f_s$$

$C(TOC)$: 최종 산출농도
C_l : 측정장치 측정값
f_d : 측정장치 감도변동 보정계수
f_m : 매질효과 보정계수
f_s : 시료 이송에 의한 보정계수

위 식에 따른 TOC 측정자료의 합성불확도는 다음과 같다.

$$u_c(TOC)=u(C_l) \cdot u(f_d) \cdot u(f_m) \cdot u(f_s)$$

$u_c(TOC)$: 합성불확도
$u(C_l)$: 최소자승법에 의한 측정값 불확도
$u(f_d)$: 자동보정으로 인한 감도변동 불확도
$u(f_m)$: 매질효과에 따른 불확도
$u(f_s)$: 시료 이송에 의한 불확도

3. 요소별 불확도 산출방법 및 실험방법

1) 최소자승법을 이용한 시료측정값 불확도, $u(C_l)$

이전 모델식에서는 표준물질에 대한 불확도 및 반복측정에 대한 불확도를 개별적으로 산출하여 관계모델에 적용하였다. 본 연구에서는 위에서 언급한 바와 같이 최소자승법을 이용하여 표준물질에 측정과 관련된 모든 불확도 요소들과 반복측정에 대한 불확도를 다음의 식을 이용하여 산출하였다.

본 연구에서는 TOC 표준물질을 제작하기 위하여 KHP ($C_8H_5O_4K$)를 증류수에 용해시켜 각각 0, 10, 20 mg L^{-1} 만들었고, 이를 농도별로 3회씩 측정하였다. 시료의 농도값은 동일한 시료에 대하여 10회 반복 측정한 평균값을 이용하였다.

$$u(C_l)=\frac{S_y}{m} \cdot \sqrt{\frac{1}{L}+\frac{1}{N}+\frac{(\overline{y_c}-\overline{y})^2}{m^2 \cdot S_{xx}}}$$

$$S_y=\sqrt{\frac{S_{yy}-m^2 S_{xx}}{N-2}}$$

$S_{xx}=\Sigma x_i^2-(\Sigma x_i)^2/N$
$S_{yy}=\Sigma y_i^2-(\Sigma y_i)^2/N$

m : 검정곡선 기울기
S_y : 수직(잉여)오차의 표준편차
S_{xx} : x값에 대한 수직(잉여)오차
S_{yy} : y값에 대한 수직(잉여)오차
L : 시료분석 반복횟수
N : 표준시료분석 반복횟수
$\overline{y_c}$: 시료농도의 평균값(mg L^{-1})
$\overline{y}$: 표준액의 평균농도(mg L^{-1})

2) 측정장치 감도변동 불확도, $u(f_d)$

위에서 언급한 바와 같이 현재 수질자동측정소에서 운영중인 TOC 자동측정장치는 일정한 간격으로 표준물질을 자동교정하여 변동된 감도에 따라서 시료를 측정하여 농도를 계산한다.

이에 본 연구에서는 측정장치의 자동교정 전·후로, 농도가 10 mg L^{-1}인 표준물질을 교정전과 교정후에 각각 10회씩 측정하여 얻은 평균값을 이용하여 감동변동에 대한 불확도를 다음의 식을 이용하여 산출하였다.

$$u(f_d)=\frac{|\text{교정전}-\text{교정후}|}{\sqrt{3}}$$

3) 매질효과 불확도, $u(f_m)$

TOC의 경우 시료내 포함된 고형물질 및 탁도유발물질에 대한 산화율에 따라 측정값이 다르게 나타난다. 현재 수질자동측정시스템은 강이나 하천에서 운영중인 것이 대부분이다. 따라서 집중 강우시에 바닥에 침전된 퇴적물들이 와류와 함께 시료에 혼합되면서 시료의 탁도와 고형물의 농도를 증가시키면서 시료내 매질성질이 매우 달

라지게 된다. 본 연구에서는 TOC 측정값에 직접적인 영향을 산출하기 위하여 측정시스템이 설치된 하천의 퇴적물 시료를 10 mg, 20 mg 채취하여 시료 4 L에 각각 첨가하여 교반한 후, 3회 반복 측정한 평균값을 이용하여 매질효과 불확도를 다음과 같이 산출하였다.

$$u(f_m)=\frac{|\text{매질첨가시료}-\text{표준시료}|}{\sqrt{3}}$$

4) 시료이송에 의한 불확도, $u(f_s)$

국가수질자동측정망에서 운영하는 수질자동측정시스템은 하천 또는 강의 시료를 측정소내로 유입한 후 측정하므로, 채수지점과 측정지점의 차이에서 기인하는 불확도가 발생한다. 따라서 다음과 같은 방법으로 시료채취 펌프가 장착된 하천수 시료와 측정소로 이송된 시료를 각각 10회 반복 측정하여 다음과 같이 불확도를 산출하였다.

$$u(f_s)=\frac{|\text{측정소채수}-\text{하천수채수}|}{\sqrt{3}}$$

4. 합성표준불확도, $u_c(TOC)$의 계산

합성표준불확도는 설정된 관계식을 이용한 불확도의 전파 방법에 의해 계산된다. 이것은 Taylor 전개 방법에 따른 계산 방법이며, 두 개 이상의 변수들 간에 상관성이 없으면 합성표준불확도의 계산식은 다음 식과 같이 근사식으로 표현된다.

$$u_c^2(TOC)\cong\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)$$

여기서, 편미분 계수$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}=C_i\right)$를 입력량의 감도계수라 하고, 다음과 같이 다른 형태의 변수 표기가 가능하다.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)=c_i^2u^2(x_i)=u_i^2(TOC)$$

만약 입력량이 서로 상관성이 있는 경우에는 Taylor 전개 방법에 따라 다음과 같이 표현되고, 여기서 r은 입력량 x_i와 x_j간의 상관계수를 의미한다.

$$u_c^2(TOC)\cong\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}u(x_i)\,u(x_j)\,r_{ij}$$

따라서, TOC의 합성표준불확도는 다음의 식을 이용하여 산출하였다.

$$u_c(TOC)=C_l\cdot\sqrt{\left(\frac{u(C_l)}{C_l}\right)^2+\left(\frac{u(f_d)}{f_d}\right)^2+\left(\frac{u(f_m)}{f_m}\right)^2+\left(\frac{u(f_s)}{f_s}\right)^2}$$

5. 확장불확도, U의 계산

측정량의 불확도 분포 형태와 표현하고자하는 신뢰수준에 따른 포함인자(coverage factor, k)를 곱하여 확장불확도를 구한다. 측정량의 불확도 분포가 정규분포인 경우, 즉 자유도가 ∞인 경우, 신뢰수준 95% 및 99%에 대응하는 포함인자는 각각 1.96 및 2.58이다.

$$U=k\cdot u_c(TOC)$$

여기서 포함인자 k를 구하기 위해서는 합성표준불확도의 자유도를 추정하여야 하는데 추정된 자유도를 유효자유도, v_{eff}라고 한다. 요인별 입력량의 표준불확도 및 자유도 그리고 합성표준불확도를 이용하여 유효자유도를 구하는 방법은 다음과 같이 Welch-Satterthwaite 공식을 이용하였다.

$$v_{eff}=\frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N}\frac{\left[\frac{\partial f}{\partial x_i}u(x_i)\right]^4}{v_i}}=\frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N}\frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

결 과

1. 최소자승법을 이용한 시료측정값 불확도, $u(C_l)$

3개의 다른 표준물질을 각각 3회 반복 측정하여 TOC 측정장치의 신호값을 측정하였다(Table 1). 측정된 자료를 최소자승법을 이용하여 기울기, 절편 그리고 표준불확도를 산출하였다.

$S_{xx}=500-(30)^2/3=200$

$S_{yy}=5{,}516{,}993-(3{,}169)^2/3=2{,}169{,}473$

$S_{xy}=52{,}520-30\times3{,}169/3=20{,}830$

Table 1. Output signal of TOC standards.

STD (mg L^{-1}) x_i	Output signal (mV) 1st	2nd	3rd	Average y_i	x_i^2	y_i^2	x_iy_i
0	13	20	19	17	0	289	0
10	1,050	1,061	1,044	1,052	100	1,106,704	10,520
20	2,110	2,101	2,089	2,100	400	4,410,000	42,000
30				3,169	500	5,516,993	52,520

Table 2. Output signal of sample (average concentration=4.66 mg L^{-1}).

Sample	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th	Ave.
Output (mV)	500	505	502	496	499	496	505	498	497	499	499.7

따라서, 위 값을 이용하여 기울기와 절편을 각각 구하면 다음과 같다.

$$\text{기울기 (m)}=\frac{20,830}{200}=104.15$$

$$\text{절편 (b)}=\frac{3,169}{3}-104.15\times\frac{30}{3}=14.833$$

그러므로 최소자승식은 $y=104.15x+14.833$이고 수직오차의 표준편차는 다음과 같다.

$$S_y=\sqrt{\frac{2,167,473-(104.15^2\times 200)}{3-2}}=5.307$$

위의 값을 이용하여 10회 측정한 시료측정값 (Table 2)의 불확도 ($u(C_l)$)를 산출하였다.

$$u(C_l)=\frac{5.307}{104.15}\cdot\sqrt{\frac{1}{10}+\frac{1}{3}+\frac{(499.7-3,169/3)^2}{104.15^2\cdot 200}}=0.039$$

이때, 자유도 ($v(C_l)$)는 9이다.

2. 측정장치 감도변동 불확도, $u(f_d)$

농도가 10 mg L^{-1}인 표준물질을 교정전과 교정후에 각각 10회씩 측정하여 얻은 평균값은 각각 10.24 mg L^{-1}과 10.30 mg L^{-1}이었다. 측정된 TOC 농도의 감도변동에 대한 보정값은

$f_d=\frac{10.24}{10.30}=0.99$이고,

교정전후에 발생하는 감동변동 불확도는 다음과 같이 산출하였다.

$$u(f_d)=\frac{|10.24-10.30|}{\sqrt{3}}=0.03\text{ mg L}^{-1}$$

이때 자유도는 B type 표준불확도에 대한 75% 신뢰를 가정하므로 다음과 같이 산출하였다.

$$v(f_d)=\frac{1}{2}\left(\frac{100}{R}\right)^2=\frac{1}{2}\left(\frac{100}{25}\right)=8$$

Table 3. Uncertainty of solute effect.

Sample property / Addition (Turbidity)	1st	2nd	3rd	Ave.	$u(f_m)$
0 mg (45 NTU)	4.66	4.64	4.68	4.66	0.059
10 mg (110 NTU)	35.33	24.63	24.55	28.17	0.062
20 mg (250 NTU)	59.59	59.29	63.55	60.81	0.066

3. 매질효과 불확도, $u(f_m)$

유기물질과 탁도물질에 대한 불확도를 산출하기 위하여 현장 퇴적물을 채취하여 Table 3에서 보는 바와 같이 시료수에 10 mg, 20 mg을 첨가하였다. 퇴적물을 첨가하지 않은 상태의 탁도는 45 NTU였고, 시료를 첨가함에 따라 탁도와 불확도가 증가함을 알 수 있었다.

매질효과에 의한 불확도는 퇴적물의 첨가량에 따라 상관관계를 가지므로, 퇴적물의 첨가량과 측정농도에 대한 최소자승법을 이용하여 첨가량 변화에 대한 각각의 표준불확도를 산출하였다.

매질효과의 경우 매질의 농도와 이로 인한 탁도 물질의 변화에 따라 보정인자가 변동되므로 이에 대한 보정인자를 적용하지 않도록 하였다. 따라서 보정인자 $f_m=1$이고, 자유도는 3개의 시료에 대하여 수행하였으므로 $v(f_m)=2$로 계산하였다.

4. 시료 이송에 의한 불확도, $u(f_s)$

하천원수와 측정소내 시료를 각각 10회씩 측정한 결과 하천원수의 농도는 4.73 mg L^{-1}, 측정소내 채수된 시료의 농도는 4.66 mg L^{-1}이었다. 측정된 TOC 농도의 채수지점에 대한 보정값은 $f_d=\frac{4.73}{4.66}=1.02$이고, 표준불확도는 다음과 같이 산출하였다.

$$u(f_s)=\frac{|4.73-4.66|}{\sqrt{3}}=0.04\text{ mg L}^{-1}$$

이때 자유도는 B type 표준불확도에 대한 75% 신뢰를 가정하므로 다음과 같이 산출하였다.

$$v(f_s)=\frac{1}{2}\left(\frac{100}{R}\right)^2=\frac{1}{2}\left(\frac{100}{25}\right)^2=8$$

Table 4. Combined uncertainty of online TOC analyzer (sediment addition=0 mg).

NO.	Measured value			Standard uncertainty				
	Variable	Value	Unit	Variable	Standard uncertainty	Degree of freedom	Qulity factor	$\left(\frac{u_i(C_x)}{u_c(C_x)}\right)^2 \times 100$
1	C_l	4.66	mg L^{-1}	$u(C_l)$	0.039	9.00	Least square analysis	1.16
2	f_d	0.99	–	$u(f_d)$	0.030	8.00	Sensitivity	15.29
3	f_m	1.00	–	$u(f_m)$	0.059	2.00	Solute effect	57.95
4	f_s	1.02	–	$u(f_s)$	0.040	8.00	Sample representative	25.60
$C(TOC)$		4.71	mg L^{-1}	$u_c(TOC)$	0.360	5.36	–	100.0

※ $C(TOC)=C_l \cdot f_d \cdot f_m \cdot f_s$

Table 5. Combined uncertainty of online TOC analyzer (sediment addition=10 mg).

NO.	Measured value			Standard uncertainty				
	Variable	Value	Unit	Variable	Standard uncertainty	Degree of freedom	Qulity factor	$\left(\frac{u_i(C_x)}{u_c(C_x)}\right)^2 \times 100$
1	C_l	4.66	mg L^{-1}	$u(C_l)$	0.039	9.00	Least square analysis	1.10
2	f_d	0.99	–	$u(f_d)$	0.030	8.00	Sensitivity	14.42
3	f_m	1.00	–	$u(f_m)$	0.062	2.00	Solute effect	60.34
4	f_s	1.02	–	$u(f_s)$	0.040	8.00	Sample representative	24.14
$C(TOC)$		4.71	mg L^{-1}	$u_c(TOC)$	0.386	5.03	–	100.0

※ $C(TOC)=C_l \cdot f_d \cdot f_m \cdot f_s$

Table 6. Combined uncertainty of online TOC analyzer (sediment addition=20 mg).

NO.	Measured value			Standard uncertainty				
	Variable	Value	Unit	Variable	Standard uncertainty	Degree of freedom	Qulity factor	$\left(\frac{u_i(C_x)}{u_c(C_x)}\right)^2 \times 100$
1	C_l	4.66	mg L^{-1}	$u(C_l)$	0.039	9.00	Least square analysis	1.01
2	f_d	0.99	–	$u(f_d)$	0.030	8.00	Sensitivity	13.34
3	f_m	1.00	–	$u(f_m)$	0.066	2.00	Solute effect	63.30
4	f_s	1.02	–	$u(f_s)$	0.040	8.00	Sample representative	22.35
$C(TOC)$		4.71	mg L^{-1}	$u_c(TOC)$	0.390	4.65	–	100.0

※ $C(TOC)=C_l \cdot f_d \cdot f_m \cdot f_s$

5. 온라인 TOC 자동측정장치의 합성표준불확도 ($u_c(TOC)$) 산출

자동보정에 의하여 측정감도가 변경된 이후 측정소로 이송된 시료를 측정한 TOC 자동측정장치의 농도값($C(_l)$) 4.66 mg L^{-1}에 대하여 모델 보정요소 요소별 입력값을 산출하고 모델에 이를 적용하여 4.71 mg L^{-1}의 교정 농도값과 이에 대한 합성표준불확도를 산출하였다.

$$\because C(TOC)=C_l \cdot f_d \cdot f_m \cdot f_s=4.66 \cdot 0.99 \cdot 1.00 \cdot 1.02 = 4.71 \text{ mg } L^{-1}$$

$$\because u_c(TOC)=4.66 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.039}{4.66}\right)^2+\left(\frac{0.03}{0.99}\right)^2+\left(\frac{0.059}{1}\right)^2+\left(\frac{0.04}{1.02}\right)^2} = 0.360$$

6. 확장불확도 (U) 산출

본 연구에서는 Table 4~6의 자료를 바탕으로 퇴적물 첨가량에 따라 합성표준불확도와 확장불확도를 산출하였다. Table 7은 95% 신뢰구간에서 계산한 보정인자(k)와 이에 대한 확장불확도를 보여주고 있다. 연구결과에서 알 수 있듯이 퇴적물의 첨가량에 따라서 합성표준불확도와 확장불확도가 함께 증가하는 것을 알 수 있었다.

Table 7. Expanded uncertainty and coverage factor.

Sediment (mg)	Uc	k	U
0	0.360	2.57	0.925
10	0.386	2.57	0.992
20	0.390	2.57	1.00

고 찰

본 연구에서는 수질자동측정시스템에서 운영중인 TOC 자동측정장치의 측정자료에 대한 불확도를 측정장치와 측정시스템에서 발생하는 불확도로 구분하여 계산한 후, TOC 자동측정장치의 측정 불확도에 가장 큰 영향을 주는 요인을 분석하기 위하여 불확도 요소별 기여율을 Fig. 1과 같이 도식화하였다. 여기서 기여율은 개별 불확도 요인이 최종 측정결과에 미치는 영향을 분산의 비율로 표시한 것으로서, 연구결과 매질 효과에 의한 기여율이 50% 이상이며, 시료이송, 감도변동, 측정장치 농도산출 순서로 측정 불확도에 영향을 주는 것으로 나타났다.

매질효과에 의한 기여율은 퇴적물의 첨가량이 증가할수록 기여율이 증가하는데, 이는 TOC 자동측정장치가 현장에서 시료를 채취할 때, 시료내 포함된 유기물질 및 탁도유발물질에 대한 균일성을 유지하는 것이 가장 중요한 요소임을 알 수 있다. 즉 수질자동측정시스템에서 균일하게 혼합된 시료를 TOC 자동측정장치에 공급할 수 있도록 시스템을 구성해야만 자동측정장치의 측정 불확도를 최소화하는 것이 가능하다.

따라서 수질자동측정시스템에서 TOC 자동측정장치의 정확한 불확도를 산출하기 위해서는 측정장치 및 측정시스템에서 발생하는 매질효과의 보정 방법에 대한 연구가 다양한 조건하에서 진행되어야 할 것으로 사료된다.

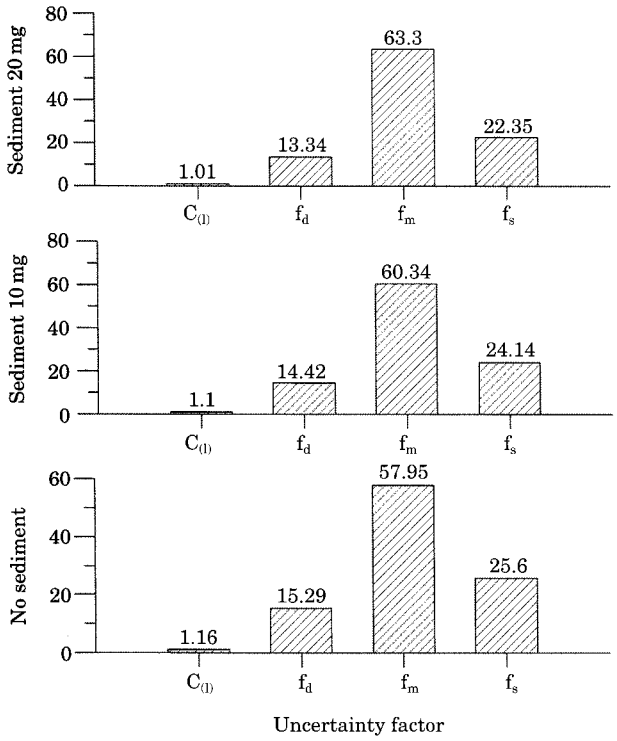

Fig. 1. Uncertainty factor of online TOC analyzer.

적 요

수질자동측정시스템에서 운영하는 온라인 TOC 자동측정장치의 측정값에 대한 불확도를 산출하였다. 본 연구에서 개발한 모델식을 이용하여 ISO 불확도 규정을 바탕으로 요소별 불확도 및 표준합성불확도 그리고 확장불확도를 산출하였다. 온라인 TOC 자동측정장치는 검량선을 이용한 농도산출, 측정감도 변동, 매질효과 및 채수지점에 따라 가장 많은 불확도를 가지는 것으로 사료된다. 환경부에서 운영중인 수질자동측정시스템에 설치된 온라인 TOC 자동측정장치를 이용하여 4가지 불확도 요소별 불확도 측정실험을 진행한 결과 매질효과에 의한 불확도가 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 매질효과에 의한 불확도는 주입한 퇴적물의 양이 증가할수록 기여율이 함께 증가하였다.

인 용 문 헌

국립환경과학원. 2003. 수질측정망 측정 신뢰도 제공방안 연구. 156pp.

국립환경과학원. 2005. 담수중의 총유기탄소 분석법 연구. 95pp.

국립환경과학원. 2005. 수질자동측정망 정도관리체계 개발. 211pp.

국립환경과학원. 2006. 수질자동측정망 정도관리지침. 53pp.

기술표준원. 2005. 시험분야 측정불확도 표현지침 개발. 260 pp.

환경관리공단. 2001. 수질자동측정망 정도관리지침. 26pp.

환경관리공단. 2006. 수질원격감시체계 구축을 위한 수질자동측정기기 부착처리 절차. 10pp.

환경부. 1995. 하천 및 호소수 수질자동측정망설치 기본계획 보고서. 155pp.

환경부. 2004. 수질자동측정망 운영계획. 42pp.

KOLAS. 2002. 측정결과의 불확도 추정 및 표현을 위한 지침, KOLAS-G-002. 165pp.

KOLAS. 2004. 시험분야 측정불확도 추정에 관한 지침, KOLAS-G-005. 19pp.

Barry, N. Taylor and Chris E. Kuyatt. 1994. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measuring Results. NIST technical note 1297. 27pp.

Charles, E. Yoe and Leigh Skaggs. 1997. Risk and Uncertainty Analysis Procedures for the Evaluation of Environmental Outputs. IWR report 97-R-7. 139pp.

EURACHEM/CITAC. 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 126pp.

Christopher, H. Frey. 1992. Quantitative Analysis of Uncertainty and Variability in Environmental Policy Making. AAAS/EPA. 78pp.

Hammonds, J.S., F.O. Hoffman and S.M. Bartell. 1994. An Introductory Guide to Uncertainty Analysis in Environmental and Health Risk Assessment. SENES Oak Ridge, Inc. 47pp.

Internation Organization for Standardization (ISO). 1993. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO/IEC-17025.

Leito, I., L. Strauss, E. Koort and V. Pihl. 2002. Estimation of uncertainty in routine pH measurement. *Accreditation and quality assurance*. **7**: 242-249.

Jalukse, L., I. Leito, A. Mashirin and T. Tenno. 2004. Estimation of uncertainty in electrochemical amperometric measurement of dissolved oxygen concentration. *Accreditation and quality assurance* **9**: 340-348.

Buzoianu, M. 2000. Practical considerations on the traceability to conventional scales. *Accreditation and quality assurance* **5**: 142-150.

MCERTS. 2003. Continuous Water Monitoring Equipment Part 2: Procedures for Conformity Testing of On-Line Analysers. U.K.EA. 60pp.

Spitzer, P. 2001. Traceable measurements of pH. *Accreditation and quality assurance* **6**: 55-60.

U.S. EPA. 2000. Quality Manual for Environmental Programs. EPA-5360 A1. 62pp.

U.S. EPA. 2006. Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners. EPA QA/G-9s. 198pp.

(Manuscript received 12 February 2007,
Revision accepted 3 June 2007)