



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

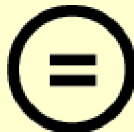
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

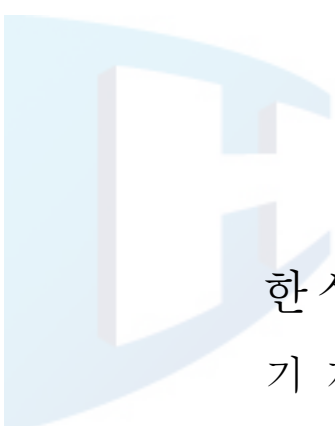
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

작업환경측정기관의 일상적인 유기용제
분석의 정확도에 관한 연구

2015년



한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
이연섭

석사학위논문

지도교수 박두용

작업환경측정기관의 일상적인 유기용제 분석의 정확도에 관한 연구

A Study on the Accuracy of Routine Analysis of Organic
Solvents in Several Industrial Hygiene Laboratories

2015년 12월 일

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
이 연 섭

석사학위논문

지도교수 박두용

작업환경측정기관의 일상적인 유기용제 분석의 정확도에 관한 연구

A Study on the Accuracy of Routine Analysis of Organic
Solvents in Several Industrial Hygiene Laboratories

위 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함

2015년 12월 일

한성대학교 대학원

기계시스템공학과

산업위생공학전공

이 연 섭

국 문 초 록

작업환경측정기관의 일상적인 유기용제 분석의 정확도에 관한 연구

한성대학교 대학원
기계시스템공학과
산업위생공학전공
이 연 섭

본 연구는 작업환경측정기관에서 통상적으로 측정시료를 분석할 때 정확도 및 오차의 발생정도를 파악하여 작업환경 측정의 정확도를 향상하기 위한 방안을 마련하는데 필요한 기초 자료를 제공하기 위해 수행되었다.

분석물질은 가장 일반적인 유기용제인 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 3종이었다. 시료는 작업환경 중 농도를 고려하여 4단계 수준으로 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 주입하여 제조하였다. 6개의 측정기관에 4단계의 농도수준별로 5개씩 총 20개의 시료분석을 의뢰하였다.

본 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

톨루엔의 경우, 6개의 실험실간 분석결과는 주입량별 4단계의 시료군에서 모두 통계적으로 실험실간 차이가 있는 것으로 나타났다. 5개의 실험실 분석결과는 약 $\pm 10\%$ 내외로 일정했으나 1개 실험실의 분석결과는 다른 실험실의 평균치보다 약 1.9배가 높게 나타났다. 이러한 오차가 나타난 원인으로는 검량선 작성 시 오류일 가능성이 가장 높은 것으로 보였다. 2개의 실험실에서는 시료간 분석변이가 다른 실험실에 비해 월등하게 높아 통상적인 시료 분

석시 무작위 오차도 상당히 크게 발생하고 있는 것으로 나타났다. 크실렌의 분석결과도 톨루엔 분석결과와 매우 유사한 형태(pattern)를 보였다.

벤젠의 분석결과, 일반적인 실험실에서의 정량한계인 0.02 mg의 1/2수준에서 1개의 실험실을 제외한 5개의 실험실에서 분석결과가 $\pm 15\%$ 이내로 나타났다. 이것은 상당히 정확하게 분석을 하고 있음을 의미한다. 1개의 실험실에서는 벤젠이 검출이 되지 않았는데 이것은 기기의 감도가 낮기 때문이었던 것으로 보인다. 벤젠의 양이 일반적인 정량한계의 2배 수준에서는 이 실험실에서도 다른 실험실과 마찬가지로 벤젠을 $\pm 15\%$ 이내로 분석하였다. 따라서 이 실험실도 분석능력에는 하자가 없는 것으로 판단되었다. 특히, 톨루엔과 크실렌이 다른 실험실에 비해 약 1.9배 정도 높게 분석했던 실험실도 벤젠의 분석결과는 다른 실험실과 크게 차이가 없었다. 따라서 모든 실험실은 기본적으로 분석능력을 잘 갖춘 것으로 판단된다.

위와 같은 실험적 연구결과를 종합해 볼 때, 작업환경측정기관의 유기용제 분석능력은 기본적으로 잘 구비되어 있는 것으로 보인다. 이것은 법적인 정도관리 제도의 덕분인 것으로 보인다. 그러나 통상적인 작업환경 측정시료를 분석할 때 계통적 오차(systematic error)는 물론 무작위 오차(random error)가 발생할 가능성이 크며, 실제 두 가지 오차가 모두 발생하고 있음을 알 수 있었다. 통상적인 시료 분석시 오류나 오차를 줄이기 위해서는 자체 정도관리를 실시하거나 외부에서 표준시료(reference sample) 또는 검량선을 교차검정(cross checking)할 수 있는 표준용액을 제공하는 등의 제도적 보완장치가 필요하다고 판단된다.

【주요어】 자체 정도관리, 측정의 정확도, 실험실 분석능력, 측정오차, 작업환경측정기관 정도관리.

목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구배경 및 목적	1
제 2 장 연 구 방 법	3
제 1 절 시료 제조	3
1) 활성탄관 시료의 벤젠, 톨루엔, 크실렌 주입량 수준	3
2) 시료의 제조방법 및 시료의 정확도 검증	5
제 2 절 시료 배분 및 분석	5
제 3 장 연 구 결 과	6
제 1 절 시료제조의 정확성 검증	6
1) 톨루엔	6
2) 크실렌	14
3) 벤젠	23
제 2 절 작업환경측정기관에서의 시료 분석결과	29
1) 톨루엔	29
2) 크실렌	36
3) 벤젠	43

제 4 장 결 론	50
참 고 문 헌	52
ABSTRACT	53



표 목 차

<표 1> 4단계 주입량 단계별 실제 주입량	4
<표 2> 주입량 단계별 3L와 96L의 공기량에서의 환산농도	4
<표 3> 주입량 수준 1단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	7
<표 4> 주입량 수준 2단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	8
<표 5> 주입량 수준 3단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	10
<표 6> 주입량 수준 4단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	11
<표 7> 톨루엔 시료 제조의 2차 검증 실험결과	13
<표 8> 주입량 수준 1단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	15
<표 9> 주입량 수준 2단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	17
<표 10> 주입량 수준 3단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	18
<표 11> 주입량 수준 4단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	20
<표 12> 크실렌 시료 제조의 2차 검증 실험결과	21
<표 13> 주입량 수준 1단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과	24
<표 14> 주입량 수준 2단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과	24
<표 15> 주입량 수준 3단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과	25
<표 16> 주입량 수준 4단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과	26
<표 17> 벤젠 시료 제조의 2차 검증 실험결과	27
<표 18> 작업환경측정기관의 톨루엔 시료 분석결과	29
<표 19> 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	30

<표 20> 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	· 32
<표 21> 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	· 33
<표 22> 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	35
<표 23> 작업환경측정기관의 크실렌 시료분석결과	 36
<표 24> 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	37
<표 25> 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	· 39
<표 26> 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	· 40
<표 27> 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	42
<표 28> 작업환경측정기관의 벤젠 시료분석결과	 43
<표 29> 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과	· 44
<표 30> 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과	 46
<표 31> 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과	 47
<표 32> 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과	· 49



그 립 목 차

[그림 1] 주입량 수준 1단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	7
[그림 2] 주입량 수준 2단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	9
[그림 3] 주입량 수준 3단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	10
[그림 4] 주입량 수준 4단계에서의 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과	12
[그림 5] 톨루엔 시료 제조의 2차 검증 실험결과	13
[그림 6] 톨루엔 주입량 수준별 시료 간 분석결과치의 상대표준편차	14
[그림 7] 주입량 수준 1단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	16
[그림 8] 주입량 수준 2단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	17
[그림 9] 주입량 수준 3단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	19
[그림 10] 주입량 수준 4단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과	20
[그림 11] 크실렌 시료 제조의 2차 검증 실험결과	22
[그림 12] 크실렌 주입량 수준별 시료 간 분석결과치의 상대표준편차	22
[그림 13] 주입량 수준 3단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과	25
[그림 14] 주입량 수준 4단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과	26
[그림 15] 벤젠 시료 제조의 2차 검증 실험결과	28
[그림 16] 벤젠 주입량 수준별 시료 간 분석결과치의 상대표준편차 ·	28
[그림 17] 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	31
[그림 18] 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	32
[그림 19] 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	34

[그림 20] 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과	35
[그림 21] 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	38
[그림 22] 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	39
[그림 23] 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	41
[그림 24] 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과	42
[그림 25] 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과	45
[그림 26] 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과 ...	46
[그림 27] 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과 ...	48
[그림 28] 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과	49
[그림 28] 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과 ...	50



제 1 장 서 론

제 1 절 연구배경 및 목적

산업위생의 기본은 작업환경 중 유해요인을 파악·평가·관리하는 것이다. 이러한 과정을 통하여 작업장의 유해요인을 안전하고 쾌적한 상태로 유지하여 근로자의 건강을 보호하고자 하는 것이다. 즉, 산업위생의 궁극적인 목적은 작업장의 환경을 안전하고 건강하게 관리하는 것이고, 근로자의 건강은 그로부터 얻게 되는 결과라고 할 수 있다.

작업환경 중 유해요인을 관리하려면 유해요인을 정량적 또는 정성적으로 측정해야 한다. 작업환경을 제대로 관리하려면 작업환경 중 어떤 유해요인이 있는지, 그러한 요인이 얼마나 발생하는지, 이러한 상태가 안전한지 또는 불안정한지를 알아야 한다. 따라서 산업위생의 핵심은 정확한 작업환경 측정이 라고 할 수 있다.

산업위생 분야에서 작업환경을 정확히 측정하기 위한 노력은 매우 다양하게 이루어져 왔다. 그 중 가장 대표적인 것이 검증된 또는 표준화된 작업환경 측정방법을 정하는 것과 작업환경측정 시료분석의 정도관리를 실시하는 것이 었다.

우리나라에서도 1992년 작업환경측정기관 정도관리 프로그램이 도입된 바 있다. 현재 산업안전보건법에 의한 작업환경측정기관은 의무적으로 안전보건공단 산업안전보건연구원에서 실시하는 작업환경측정 정도관리 프로그램에 참여하여 적합판정을 받아야 한다(산업안전보건법 시행령 제32조5 지정측정기관의 지정신청 등). 현재 시행되고 있는 법적인 작업환경측정기관 정도관리 는 측정기관이 신청을 하면 산업안전보건연구원에서 정도관리용 표준시료를 보내주고, 기관에서는 이를 분석하여 그 결과를 제출하면 분석결과의 정확도를 보고 정도관리 합격여부를 판정하고 있다.

최근 정도관리에 참여한 기관은 유기용제와 금속 모두 90% 이상이 적합한 판정을 받고 있는 것으로 알려져 있다(신정아, 2013).

이와 같이 현행 정도관리 프로그램은 특정한 시기에 특정한 표준시료를 분석하도록 하고 있어, 엄밀히 말하면 분석능력 시험제도 성격이 강하다. 작업환경측정기관 입장에서 정도관리의 합격여부는 기관의 존폐에 치명적인 영향을 미치는 매우 중대한 사안이다. 따라서 작업환경측정기관의 입장에서는 정도관리 시료 분석에 모든 역량을 집중할 수밖에 없다. 시행 초기의 적합률이 유기용제는 43.3%, 금속은 51.7%에 불과하던 것이 8회 이후(1999년도)부터는 두 분야의 적합률이 모두 90% 이상으로 향상된 것으로 보아 이렇게 함으로써 작업환경측정기관의 분석능력은 크게 향상될 수 있었던 것으로 보인다. 1992년 우리나라에 처음으로 정도관리 제도가 도입될 때 바로 이러한 점을 염두에 두고 제도가 설계되었다고 한다(박두용, 2015.10).

정도관리의 궁극적인 목적은 평소 작업환경측정 시료를 분석할 때 정확도를 높이기 위한 것이다. 정도관리를 통하여 분석과정에서 나타날 수 있는 오류를 파악하고 이를 개선하도록 하는 것이 필요하기 때문이다. 따라서 가장 바람직한 정도관리는 평상시 분석을 할 때 자체적으로 표준시료를 함께 분석하여 매번 분석의 정확도를 파악하고 검증하는 것이 가장 중요하다.

본 연구에서는 정도관리에 합격한 작업환경측정기관들의 평소 작업환경측정 시료를 분석할 때에도 그 정확도가 유지되고 있는지 파악하기 위해 실시되었다. 대표적인 유기용제인 벤젠, 톨루엔, 크실렌의 3가지 유기용제를 가지고 정도관리용 표준시료 제조와 같은 방법으로 알고 있는 표준시료를 만들어 작업환경측정기관에 분석을 의뢰하여 그 결과를 취합하였다. 시료를 의뢰할 때 작업환경측정기관에는 정도관리 실험을 하는 것이라고 알리지 않고 분석을 의뢰하였다.

본 연구는 제도가 시행된 지 20년이 훨씬 넘은 우리나라 작업환경측정기관 정도관리 제도의 개선 및 발전, 그리고 작업환경측정기관의 정확도 제고에 합리적인 방안을 모색하기 위한 기초적인 자료를 제공하고자 시행되었다.

제 2 장 연 구 방 법

제 1 절 시료 제조

작업환경측정기관에 분석을 의뢰하기 위해 알고 있는 양의 벤젠, 톨루엔, 크실렌을 미량주사기를 이용하여 활성탄관에 주입하였다. 실험에 사용한 활성탄관은 우리나라 작업환경측정에 널리 사용되고 있는 SKC사의 표준 활성탄관(coconut shell charcoal, SKC 226-1, 100 mg/50 mg)을 사용하였다. 활성탄 관에 벤젠, 톨루엔, 크실렌을 주입하기 전에 현장시료와 유사하게 제조하기 위해 활성탄관의 한쪽 끝만 연 다음 휘발유가 증발된 챔버 안에 일정시간 노출시켜 여러 가지 유기용제가 약간 오염되도록 하였다. 이때 오염되는 유기용제 양은 벤젠, 톨루엔, 크실렌 주입량의 1/100 이하가 되도록 하여 벤젠, 톨루엔, 크실렌의 주입량과 분석에는 전혀 영향을 미치지 않도록 하였다. 이렇게 배경농도 오염을 시킨 이유는 가스크로마토그래피로 분석할 때 아주 작은 여러 개의 피크(peak)가 검출되어 시료가 현장에서 채취된 것처럼 보이기 위한 것이었다.

1) 활성탄관 시료의 벤젠, 톨루엔, 크실렌 주입량 수준

최근 사업장에서 공기 중 유기용제 주입량 수준은 대부분 노출기준보다 상당히 낮은 수준이며, 단시간 노출(short term exposure)이 점점 더 중요해지고 있다. 또한 작업환경 측정시료의 분석은 미량일수록 분석이 어렵다. 따라서 본 실험의 주입량은 활성탄관으로 15분 동안 시료를 채취할 때 채취되는 유기용제 양이 단시간 노출기준의 1-2배 정도의 범위에서 4단계의 주입량 수준으로 하였다. 주입량은 4단계로 단계별 활성탄관에 주입한 벤젠, 톨루엔, 크실렌 양은 <표 1>과 같다. 이것을 0.2 Lpm으로 15분간 채취할 때의 공기량 3L와 480분간 시료를 채취할 때 96L로 환산했을 때 공기 중 주입량 수준은 <표 2>와 같다.

<표 1> 4단계 주입량 단계별 실제 주입량

주입량 수준	Benzene	Toluene	Xylene
	mg	mg	mg
Level 1	0.014	0.283	0.566
Level 2	0.022	0.425	0.848
Level 3	0.029	0.567	1.131
Level 4	0.058	1.133	2.262

<표 2> 주입량 단계별 3L와 96L의 공기량에서의 환산농도 (단위: ppm)

주입량 수준	공기량	Benzene	Toluene	Xylene
Level 1	3L	1.5	25	43
Level 2		2.3	38	65
Level 3		3.0	50	87
Level 4		6.0	100	174
Level 1	96L	0.05	0.78	1.36
Level 2		0.07	1.17	2.03
Level 3		0.09	1.57	2.71
Level 4		0.19	3.13	5.43

2) 시료의 제조방법 및 시료의 정확도 검증

벤젠, 톨루엔, 크실렌을 1:20:40의 비율로 혼합하여 미량주사기로 활성탄관에 1, 1.5, 2 및 4 μ l를 주입하였다. 활성탄관에 유기용제를 주입할 때 정확한 양을 주입하기 위해 flush injection방법을 사용하였다.

먼저 시료가 일관되게 제조되었는지 확인하기 위해 각 주입량 수준별로 시료를 5개씩 제조하고 분석하는 실험을 7회 반복하여 제조된 시료가 일정한 수준을 유지하는 것을 확인하였고, 최종적으로 주입량 단계별로 10개씩 제조한 시료를 분석하여 제조단계에서의 정확도를 확인하였다.

제 2 절 시료 배분 및 분석

작업환경측정기관을 대상으로 활성탄관의 벤젠, 톨루엔, 크실렌 시료 분석을 의뢰하여 분석의뢰를 받아 준 6개 기관을 대상으로 하였다. 시료는 4단계의 주입량 수준별로 5개씩(총 20개)을 무작위로 시료번호를 붙여 측정기관에 우편으로 송부하였다. 분석한 결과는 크로마토그램을 포함한 정량분석 결과를 받았다.

제 3 장 연 구 결 과

제 1 절 시료제조의 정확성 검증

1) 톨루엔

본 실험은 작업환경 측정기관의 일상적인 시료 분석 시 분석의 정확도를 파악하고자 했으므로 먼저 알고 있는 시료를 제조하여야 했다. 알고 있는 시료는 활성탄관에 미량주사기를 사용하여 알고 있는 양의 시료를 주입하여 제조하였다. 4단계의 주입량 수준에서 각 주입량 수준별로 5개씩의 시료를 제조하여 제조군별로 시료 간 차이(변이)를 살펴보았으며, 이와 같은 실험을 7회 반복하였다.

톨루엔의 가장 낮은 주입량 수준에서 제조한 시료의 정확도를 검증한 실험 결과는 <표 3> 및 [그림 1]과 같다. 시료의 정확도 검증실험은 7번 실시하였는데 각각 5개의 시료를 제조하고 분석하였다. [그림 1]에서 보는 바와 같이 처음 1회차부터 3회차까지는 각 회차의 5개 시료 간 차이가 비교적 크게 나타났다. <표 3>에서 보는 바와 같이 1회, 2회, 3회차의 5개 시료 간 상대표준편차(relative standard variation, RSD)는 각각 13.4%, 6.4%, 7.4%로 나타났다. 4회차의 실험부터는 시료 간 차이가 점점 줄어들어 비교적 일정한 값을 보였다. 4회차부터 7회차까지의 실험에서 각 회차의 시료 간 상대표준편차는 각각 4.3%, 5.3%, 5.4%, 6.1%로 비교적 낮으면서도 일정하게 나타났다. 이것은 시료제조가 익숙해짐에 따라 시료제조에서 오는 오차가 크게 줄었으며, 분석오차를 감안 할 때, 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

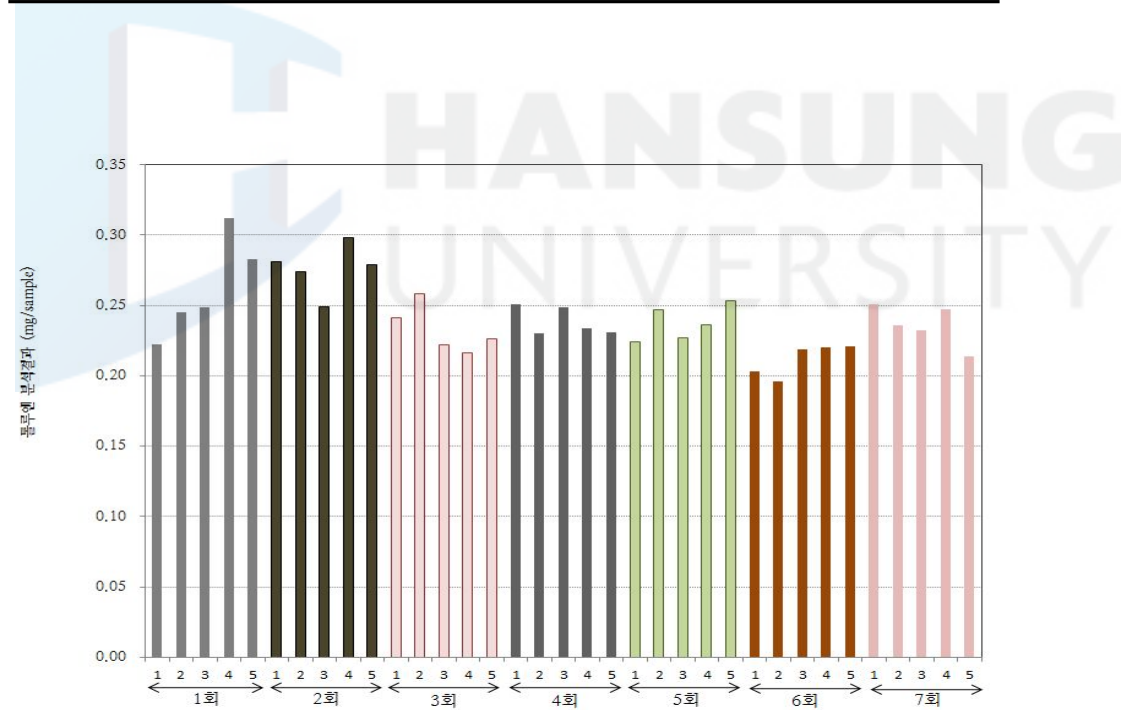
4회차 이후부터는 각 회차 내에서의 5개 시료 간 오차뿐만 아니라 회차 간 오차도 크지 않은 것으로 나타났다. 4회차부터 7회차까지 시료에서 검출된 톨루엔의 평균량은 각각 0.239 mg, 0.238 mg, 0.212 mg, 0.236 mg 으로 비교적 일정하게 나타났다. 따라서 시료제조에서 발생하는 오차는 크지 않은 것으로 확인되었다.

실험결과와 반복에 의한 평균값의 차이가 있는지 알아보기 위해 1회차부터

7회차까지의 분산분석을 한 결과 통계적으로 차이가 있는 것으로 나타났다. 그러나 3회차부터 7회차까지에서 6회차를 제외하고 분산분석을 한 결과, p 값이 0.05보다 크므로 통계적으로 차이가 없는 것으로 보인다.

<표 3> 주입량 수준 1단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.222	0.281	0.241	0.251	0.224	0.203	0.251
2	0.245	0.274	0.258	0.230	0.247	0.196	0.236
3	0.249	0.249	0.222	0.249	0.227	0.219	0.232
4	0.312	0.298	0.216	0.234	0.236	0.220	0.247
5	0.283	0.279	0.226	0.231	0.253	0.221	0.214
AM	0.262	0.276	0.233	0.239	0.238	0.212	0.236
SD	0.0352	0.0175	0.0172	0.0103	0.0127	0.0114	0.0144
RSD(%)	13.4	6.4	7.4	4.3	5.3	5.4	6.1



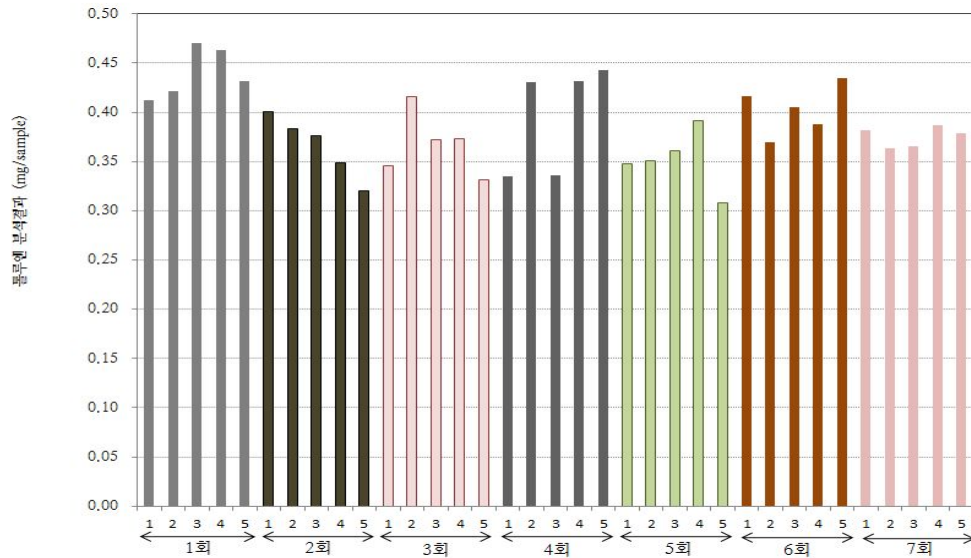
[그림 1] 주입량 수준 1단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과.

주입량 수준 2단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 4> 및 [그림 2]와 같다. [그림 2]에서 보는 바와 같이 4회차에서 5개 시료 간 차이가 크게 나타났다. <표 4>에서 보는 바와 같이 각 회차의 상대표준편차는 5.8%, 8.7%, 8.8%, 13.8%, 8.4%, 6.2% 2.9%로 나타난다. 4회차를 제외하고 회차가 진행될수록 시료제조에서 오는 오차가 줄었으며, 분석오차를 감안 할 때, 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

2회차부터 7회차까지의 시료에서 검출된 톨루엔의 평균량은 각각 0.366 mg, 0.367 mg, 0.396 mg, 0.352 mg, 0.403 mg, 0.375 mg 으로 비교적 일정하게 나타났다. 실험결과의 반복에 의한 평균값의 차이가 있는지 알아보기 위해 2회차부터 7회차까지의 분산분석을 한 결과, p 값이 0.05보다 크므로 통계적으로 차이가 없는 것으로 보인다.

<표 4> 주입량 수준 2단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.412	0.401	0.346	0.335	0.348	0.416	0.382
2	0.421	0.383	0.416	0.431	0.351	0.370	0.363
3	0.470	0.376	0.372	0.336	0.361	0.405	0.365
4	0.463	0.349	0.373	0.432	0.391	0.388	0.387
5	0.432	0.320	0.331	0.443	0.308	0.435	0.379
AM	0.440	0.366	0.367	0.396	0.352	0.403	0.375
SD	0.0257	0.0319	0.0325	0.0547	0.0297	0.0251	0.0107
RSD(%)	5.8	8.7	8.8	13.8	8.4	6.2	2.9



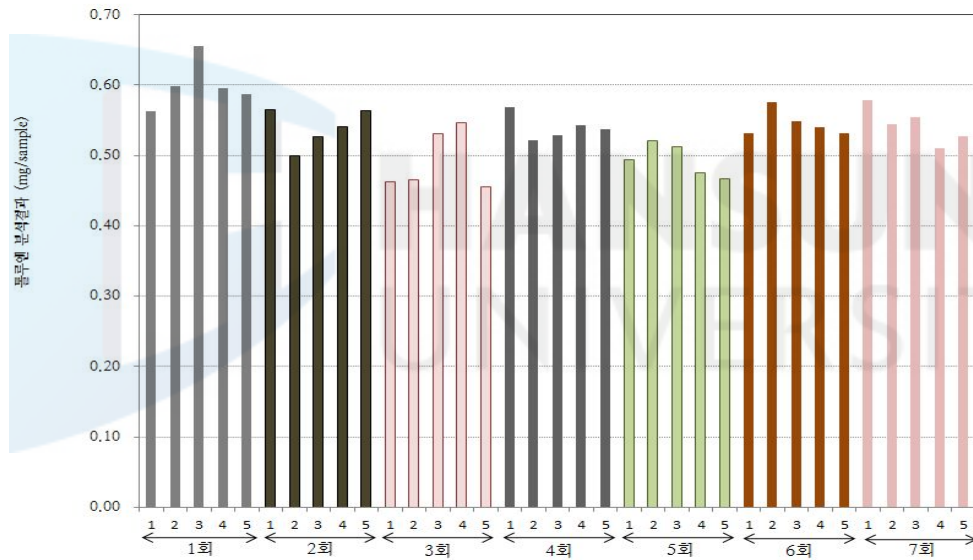
[그림 2] 주입량 수준 2단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과.

주입량 수준 3단계에서 제조한 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 5> 및 [그림 3]과 같다. [그림 3]에서 보는 바와 같이 처음 1회차부터 3회차까지는 각 회차의 5개 시료 간 차이가 비교적 크게 나타났다. <표 5>에서 보는 바와 같이 1회, 2회, 3회 차의 5개 시료 간 상대표준편차는 각각 5.7%, 5.1%, 8.7%로 나타났다. 4회차의 실험부터는 시료 간 차이가 점점 줄어들어 비교적 일정한 값을 보였다. 4회차부터 7회차까지의 실험에서 각 회차의 시료 간 상대표준편차는 3.2%, 4.6%, 3.3%, 4.8%로 비교적 낮으면서 일정하게 나타났다. 이것은 시료제조가 익숙해짐에 따라 시료제조에서 오는 오차가 크게 줄었으며, 분석오차를 감안 할 때, 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

4회차부터 7회차까지 시료에서 검출된 톨루엔의 평균량은 각각 0.540 mg, 0.494 mg, 0.545 mg, 0.543 mg 으로 비교적 일정하게 나타났다. 이들 평균에 차이가 있는지 알아보기 위해서 4회차부터 7회차까지의 분산분석을 한 결과 차이가 있는 것으로 나타났다. 5회차를 빼고 분산분석을 한 결과, p 값이 0.05보다 크게 나와 통계적으로 차이가 없는 것으로 보였다.

<표 5> 주입량 수준 3단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.563	0.565	0.462	0.568	0.494	0.532	0.578
2	0.599	0.499	0.466	0.522	0.521	0.575	0.544
3	0.656	0.527	0.531	0.529	0.512	0.548	0.555
4	0.596	0.541	0.546	0.543	0.475	0.540	0.510
5	0.587	0.564	0.456	0.537	0.467	0.532	0.527
AM	0.600	0.539	0.492	0.540	0.494	0.545	0.543
SD	0.0343	0.0275	0.0429	0.0175	0.0229	0.0178	0.0261
RSD(%)	5.7	5.1	8.7	3.2	4.6	3.3	4.8



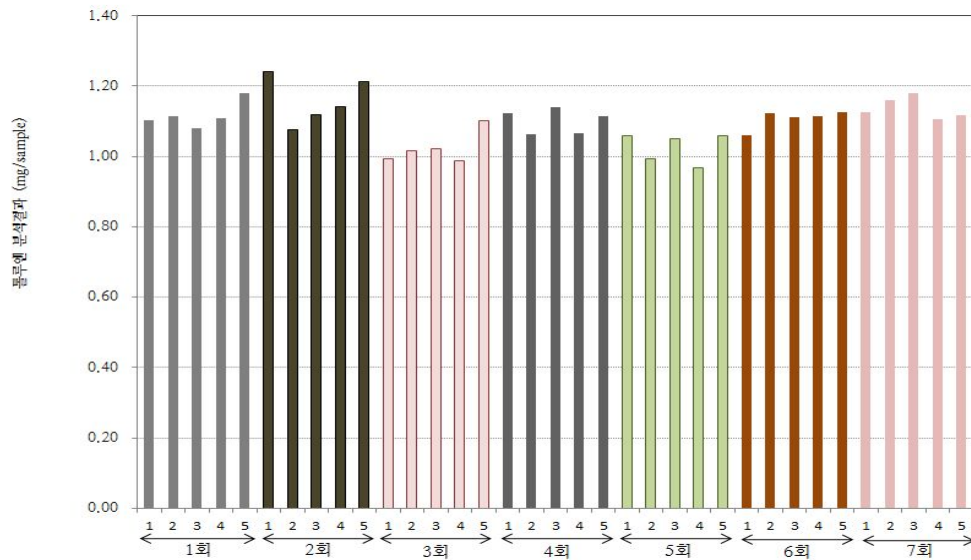
[그림 3] 주입량 수준 3단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과.

주입량 수준 4단계에서 제조한 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 6> 및 [그림 4]과 같다. [그림 4]에서 보는 바와 같이 처음 1회차부터 3회차까지는 각 회차의 5개 시료 간 차이가 주입량 수준이 낮은 단계보다 비교적 작게 나타났다. <표 5>에서 보는 바와 같이 1회, 2회, 3회 차의 5개 시료 간 상대표준편차는 각각 3.4%, 5.9%, 4.5%로 나타났다. 4회차의 실험부터는 시료 간 차이가 점점 줄어들어 시료 간 차이가 낮게 나타났다. 4회차부터 7회차까지의 실험에서 각 회차의 시료 간 상대표준편차는 3.1%, 4.1%, 2.4%, 2.7%로 낮으면서 일정하게 나타났다. 이것은 시료제조가 익숙해짐에 따라 시료제조에서 오는 오차가 크게 줄었으며, 분석오차를 감안할 때, 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

4회차부터 7회차까지 시료에서 검출된 톨루엔의 평균량은 각각 1.101 mg, 1.026 mg, 1.107 mg, 1.138 mg 으로 비교적 일정하게 나타났다. 이들 평균에 차이가 있는지 알아보기 위해서 4회차부터 7회차까지의 분산분석을 한 결과, 통계적으로 차이가 있는 것으로 보였다. 5회차를 제외하고 분산분석을 한 결과, p 값이 0.05보다 크게 나와 통계적으로 차이가 없는 것으로 보였다.

<표 6> 주입량 수준 4단계에서 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1.102	1.242	0.993	1.122	1.058	1.061	1.126
2	1.115	1.076	1.015	1.062	0.994	1.124	1.161
3	1.080	1.118	1.023	1.141	1.049	1.111	1.179
4	1.109	1.140	0.987	1.067	0.969	1.115	1.107
5	1.181	1.214	1.102	1.113	1.059	1.126	1.116
AM	1.117	1.158	1.024	1.101	1.026	1.107	1.138
SD	0.0381	0.0687	0.0462	0.0346	0.0416	0.0269	0.0307
RSD(%)	3.4	5.9	4.5	3.1	4.1	2.4	2.7



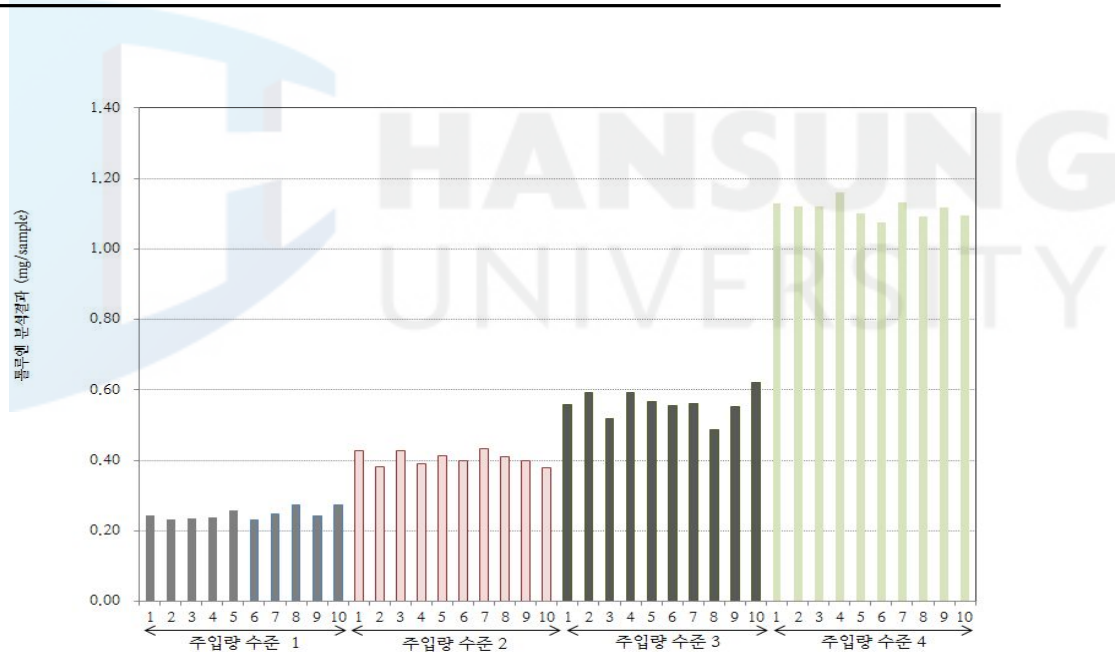
[그림 4] 주입량 수준 4단계서의 제조한 톨루엔 시료의 정확도 검증결과.

위와 같은 시료제조 정확도 검증결과를 바탕으로 각 실험실로 보낼 시료를 제조하기 위해 최종적으로 각 주입량 수준별로 10개씩의 반복시료를 제조하여 변이를 시험한 결과는 <표 7>과 같다.

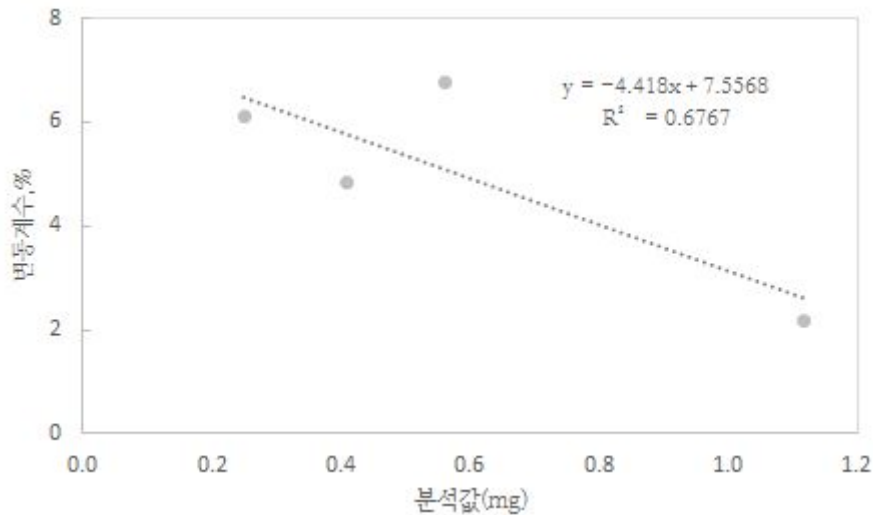
가장 낮은 주입량 수준으로 톨루엔 주입량은 0.248 mg 수준에서 시료의 표준편차는 0.015, 상대표준편차는 6.1% 수준을 보여 비교적 안정된 값을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 두 번째 주입량 수준으로 톨루엔 주입량 0.406 mg 수준에서 표준편차는 0.020, 상대표준편차는 4.8%였다. 세 번째 주입량 수준으로 톨루엔 주입량은 0.560 mg 이었고 표준편차는 0.038, 상대표준편차는 6.8%이다. 가장 높은 주입량 수준으로 톨루엔 주입량이 1.115 mg 으로 하였을 때 표준편차는 0.024, 상대표준편차는 2.2%였다.

<표 7> 톨루엔 시료 제조의 2차 검증 실험결과

반복 시료수	주입량 수준 1	주입량 수준 2	주입량 수준 3	주입량 수준 4
1	0.244	0.426	0.559	1.130
2	0.232	0.382	0.593	1.121
3	0.236	0.428	0.517	1.120
4	0.239	0.389	0.593	1.162
5	0.259	0.413	0.566	1.102
6	0.232	0.400	0.554	1.076
7	0.247	0.434	0.561	1.132
8	0.272	0.411	0.488	1.092
9	0.243	0.398	0.553	1.119
10	0.272	0.378	0.620	1.096
AM	0.248	0.406	0.560	1.115
SD	0.015	0.020	0.038	0.024
RSD(%)	6.1	4.9	6.8	2.2



[그림 5] 톨루엔 시료 제조의 2차 검증 실험결과.



[그림 6] 톨루엔 주입량 수준별 시료 간 분석결과치의 상대표준편차.

2) 크실렌

크실렌의 경우도 톨루엔과 마찬가지로 4단계의 주입량 수준에서 각 농도수준별로 5개씩의 시료를 제조하여 제조군별 시료 간 차이(변이)를 살펴보았으며, 이와 같은 실험을 7회 반복하였다.

가장 낮은 주입량 수준에서 제조한 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 8> 및 [그림 7]과 같다. 시료의 정확도 검증실험은 7번 실시하였는데 각각 5개의 시료를 제조하고 분석하였다. [그림 7]에서 보는 바와 같이 처음 1회차 부터 3회차까지는 각 회차의 5개 시료 간 차이가 비교적 크게 나타났다. <표 8>에서 보는 바와 같이 1회, 2회, 3회차의 5개 시료 간 상대표준편차(relative standard variation, RSD)는 각각 13.5%, 6.4%, 7.6%로 나타났다. 4회차의 실험부터는 시료 간 차이가 점점 줄어들어 비교적 일정한 값을 보였다. 4회차부터 7회차까지의 실험에서 각 회차의 시료 간 상대표준편차는 각각 4.4%, 5.3%, 5.5%, 6.3%로 비교적 낮으면서도 일정하게 나타났다.

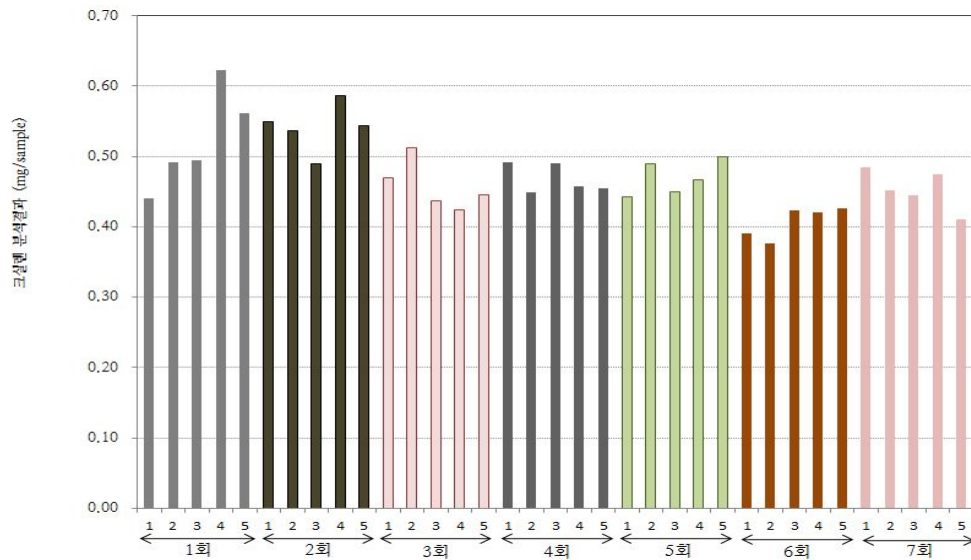
이것은 시료제조가 익숙해짐에 따라 시료제조에서 오는 오차가 크게 줄었으며, 분석오차를 감안 할 때, 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

4회차 이후부터는 각 회차내에서의 5개 시료 간 오차뿐만 아니라 회차간 오차도 크지 않은 것으로 나타났다. 4회차부터 7회차까지 시료에서 검출된 크실렌의 평균량은 각각 0.469 mg, 0.469 mg, 0.408 mg, 0.453 mg으로 비교적 일정하게 나타났다. 따라서 시료제조에서 발생하는 오차는 크지 않은 것으로 확인되었다.

실험결과의 반복에 의한 평균값의 차이가 있는지 알아보기 위해 1회차부터 7회차까지의 분산분석을 한 결과 통계적으로 차이가 있는 것으로 나타났다. 그러나 3회차부터 7회차까지에서 6회차를 제외하고 분산분석을 한 결과, p 값이 0.05보다 크므로 통계적으로 차이가 없는 것으로 보인다.

<표 8> 주입량 수준 1단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.441	0.550	0.470	0.491	0.443	0.391	0.484
2	0.492	0.537	0.512	0.449	0.489	0.377	0.452
3	0.494	0.490	0.437	0.490	0.449	0.424	0.445
4	0.622	0.586	0.424	0.458	0.467	0.421	0.474
5	0.562	0.543	0.445	0.455	0.500	0.426	0.410
AM	0.522	0.541	0.457	0.469	0.469	0.408	0.453
SD	0.0704	0.0345	0.0348	0.0205	0.0247	0.0225	0.0287
RSD(%)	13.5	6.4	7.6	4.4	5.3	5.5	6.3



[그림 7] 주입량 수준 1단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과.

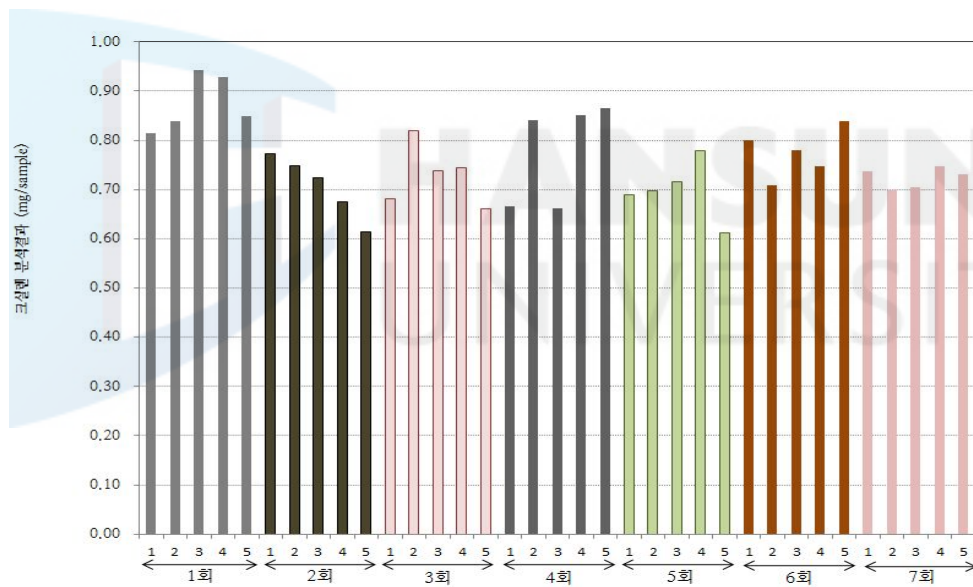
주입량 수준 2단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 9> 및 [그림 8]과 같다.

[그림 8]에서 보는 바와 같이 4회차에서 5개 시료 간 차이가 크게 나타났다. <표 9>에서 보는 바와 같이 각 회차의 상대표준편차는 6.5%, 9.0%, 8.5%, 13.4%, 8.5%, 6.3% 2.9%로 나타난다. 4회차를 제외하고 회차가 진행될수록 시료제조에서 오는 오차가 줄었으며, 분석오차를 감안 할 때, 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

2회차부터 7회차까지의 시료에서 검출된 톨루엔의 평균량은 각각 0.706 mg, 0.729 mg, 0.777 mg, 0.698 mg, 0.775 mg, 0.723 mg 으로 비교적 일정하게 나타났다. 실험결과의 반복에 의한 평균값의 차이가 있는지 알아보기 위해 2회차부터 7회차까지의 분산분석을 한 결과, p 값이 0.05보다 크므로 통계적으로 차이가 없는 것으로 보인다.

<표 9> 주입량 수준 2단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.815	0.773	0.682	0.665	0.689	0.801	0.736
2	0.838	0.748	0.819	0.840	0.697	0.709	0.698
3	0.942	0.723	0.738	0.661	0.715	0.779	0.704
4	0.928	0.674	0.744	0.851	0.778	0.748	0.747
5	0.848	0.613	0.661	0.866	0.612	0.838	0.730
AM	0.874	0.706	0.729	0.777	0.698	0.775	0.723
SD	0.0569	0.0636	0.0616	0.1041	0.0594	0.0491	0.0213
RSD(%)	6.5	9.0	8.5	13.4	8.5	6.3	2.9



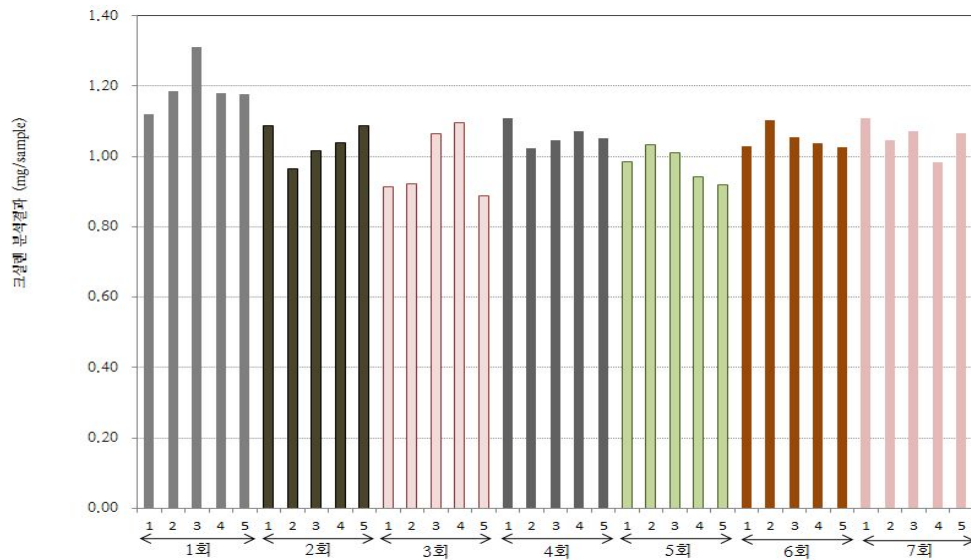
[그림 8] 주입량 수준 2단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과.

주입량 수준 3단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 10> 및 [그림 9]와 같다. [그림 3]에서 보는 바와 같이 처음 1회차부터 3회차까지는 각 회차의 5개 시료 간 차이가 비교적 크게 나타났다. <표 5>에서 보는 바와 같이 1회, 2회, 3회차의 5개 시료 간 상대표준편차는 각각 5.9%, 5.1%, 9.8%로 나타났다. 4회차의 실험부터는 시료 간 차이가 점점 줄어들어 비교적 일정한 값을 보였다. 4회차부터 7회차까지의 실험에서 각 회차의 시료 간 상대표준편차는 3.0%, 4.8%, 3.1%, 4.4%로 비교적 낮으면서 일정하게 나타났다. 이것은 시료제조가 익숙해짐에 따라 시료제조에서 오는 오차가 크게 줄었으며, 분석오차를 감안 할 때, 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

2회차부터 7회차까지 시료에서 검출된 크실렌의 평균량은 각각 1.093 mg, 0.977 mg, 1.060 mg, 0.978 mg, 1.050 mg, 1.055 mg 으로 비교적 일정하게 나타났다. 이들 평균에 차이가 있는지 알아보기 위해서 2회차부터 7회차까지의 분산분석을 한 결과, p 값이 0.05보다 크므로 통계적으로 차이가 없는 것으로 보였다.

<표 10> 주입량 수준 3단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1.120	1.087	0.913	1.108	0.985	1.028	1.110
2	1.186	0.964	0.922	1.022	1.033	1.103	1.047
3	1.311	1.015	1.065	1.046	1.011	1.055	1.071
4	1.181	1.039	1.095	1.072	0.942	1.038	0.984
5	1.176	1.088	0.889	1.052	0.920	1.025	1.065
AM	1.195	1.039	0.977	1.060	0.978	1.050	1.055
SD	0.0702	0.0525	0.0956	0.0322	0.0470	0.0321	0.0463
RSD(%)	5.9	5.1	9.8	3.0	4.8	3.1	4.4



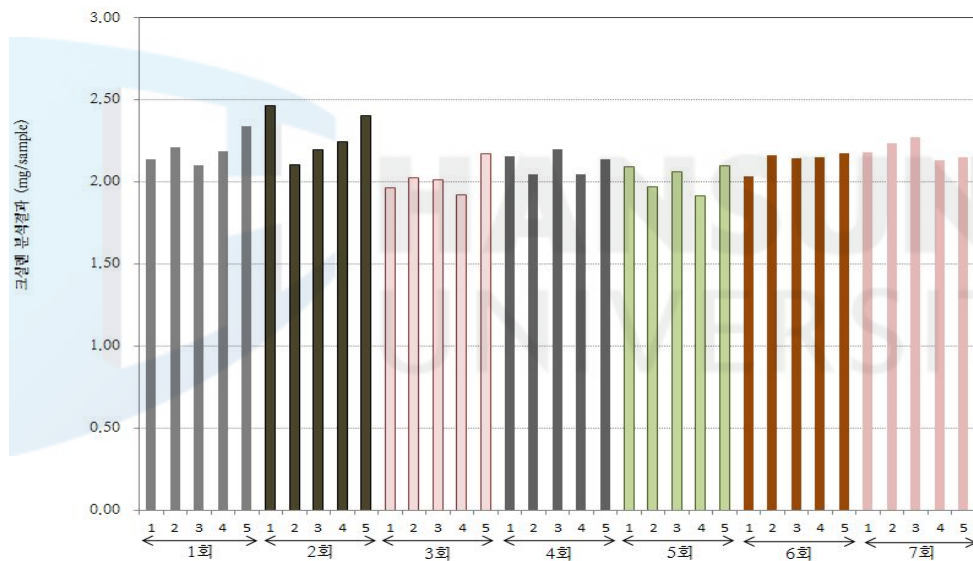
[그림 9] 주입량 수준 3단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과.

주입량 수준 4단계에서 제조한 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 11> 및 [그림 10]과 같다. [그림 10]에서 보는 바와 같이 처음 1회차부터 3회차까지는 각 회차의 5개 시료 간 차이가 주입량 수준이 낮은 단계보다 비교적 작게 나타났다. <표 11>에서 보는 바와 같이 1회, 2회, 3회 차의 5개 시료 간 상대표준편차는 각각 4.1%, 6.5%, 4.7%로 나타났다. 4회차의 실험부터는 시료 간 차이가 점점 줄어들어 시료 간 차이가 낮게 나타났다. 4회차부터 7회차까지의 실험에서 각 회차의 시료 간 상대표준편차는 3.2%, 4.0%, 2.7%, 2.8%로 낮으면서 일정하게 나타났다. 이것은 시료제조가 익숙해짐에 따라 시료제조에서 오는 오차가 크게 줄었으며, 분석오차를 감안 할 때, 시료 제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다.

4회차부터 7회차까지 시료에서 검출된 크실렌의 평균량은 각각 2.140 mg, 2.026 mg, 2.133 mg, 2.193 mg 으로 비교적 일정하게 나타났다. 이들 평균에 차이가 있는지 알아보기 위해서 4회차부터 7회차까지의 분산분석을 한 결과, 차이가 있는 것으로 나타났다. 5회차를 빼고 한 결과, p 값이 0.05보다 크게 나와 통계적으로 차이가 없는 것으로 보였다.

<표 11> 주입량 수준 4단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	2.140	2.464	1.965	2.155	2.094	2.034	2.179
2	2.209	2.106	2.025	2.047	1.967	2.165	2.235
3	2.104	2.195	2.014	2.197	2.059	2.144	2.274
4	2.189	2.243	1.923	2.048	1.914	2.148	2.130
5	2.339	2.406	2.173	2.140	2.097	2.177	2.147
AM	2.196	2.283	2.020	2.117	2.026	2.133	2.193
SD	0.0897	0.1490	0.0947	0.0669	0.0817	0.0574	0.0604
RSD(%)	4.1	6.5	4.7	3.2	4.0	2.7	2.8



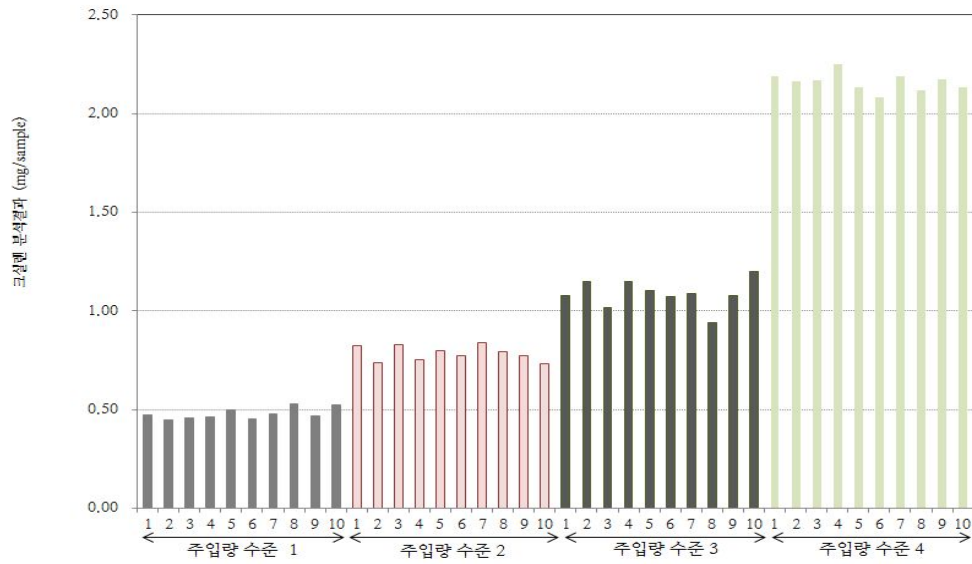
[그림 10] 주입량 수준 4단계에서 제조한 크실렌 시료의 정확도 검증결과.

위와 같은 시료제조 정확도 검증결과를 바탕으로 각 실험실로 보낼 시료를 제조하기 위해 최종적으로 각 주입량 수준별로 10개씩의 반복시료를 제조하여 변이를 시험한 결과는 <표 12>와 같다.

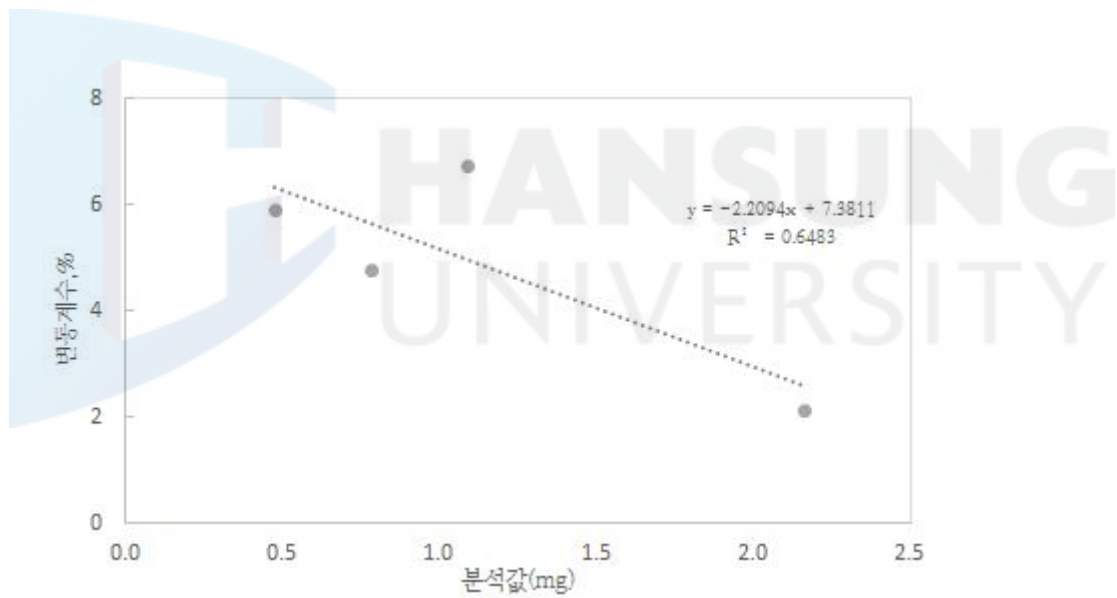
가장 낮은 주입량 수준으로 크실렌 주입량은 0.479 mg 수준에서 시료의 표준편차는 0.0283, 상대표준편차는 5.9% 수준을 보여 비교적 안정된 값을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 두 번째 주입량 수준으로 크실렌 주입량 0.785 mg 수준에서 표준편차는 0.0376, 상대표준편차는 4.8% 였다. 세 번째 주입량 수준으로 크실렌 주입량은 1.087 mg 이었고 표준편차는 0.0733, 상대표준편차는 6.7%이다. 가장 높은 주입량 수준으로 크실렌 주입량이 2.159 mg 으로 하였을 때 표준편차는 0.0460, 상대표준편차는 2.1% 였다.

<표 12> 크실렌 시료 제조의 2차 검증 실험결과

반복 시료수	주입량 수준 1	주입량 수준 2	주입량 수준 3	주입량 수준 4
1	0.471	0.824	1.079	2.187
2	0.449	0.738	1.150	2.164
3	0.459	0.827	1.015	2.171
4	0.463	0.754	1.148	2.248
5	0.499	0.799	1.103	2.131
6	0.452	0.771	1.072	2.083
7	0.478	0.839	1.090	2.190
8	0.527	0.795	0.939	2.118
9	0.470	0.773	1.076	2.172
10	0.524	0.732	1.201	2.133
AM	0.479	0.785	1.087	2.159
SD	0.0283	0.0376	0.0733	0.0460
RSD(%)	5.9	4.8	6.7	2.1



[그림 11] 크실렌 시료 제조의 2차 검증 실험결과.



[그림 12] 크실렌 주입량 수준별 시료 간 분석결과치의 상대표준편차.

3) 벤젠

벤젠의 경우도 4단계의 주입량 수준에서 각 주입량 수준별로 5개씩의 시료를 제조하여 제조군별로 시료 간 차이(변이)를 살펴보았으며, 이와 같은 실험을 7회 반복하였다.

가장 낮은 주입량 수준에서와 주입량 수준 2에서의 불검출 되어 정확도 검증을 하지 못하였다(<표 13~14>).

주입량 수준 3에서의 정확도 실험결과는 <표 15> 및 [그림 13]과 같다. 전체 35개의 시료 중 11개만 검출되었다.

가장 높은 주입량 수준에서 제조한 시료의 정확도를 검증한 실험결과는 <표 16> 및 [그림 14]와 같다. 시료의 정확도 검증실험은 7번 실시하였는데 각각 5개의 시료를 제조하고 분석하였다. [그림 14]에서 보는 바와 같이 전체 실험반복 차수에서 시료 간 차이가 비교적 낮으면 일정하게 나타났다. 1회차부터 7회차까지 시료에서 검출된 벤젠의 평균량은 0.066 mg, 0.068 mg, 0.060 mg, 0.057 mg, 0.060 mg, 0.058 mg, 0.059 mg 으로 비교적 일정하게 나타났으며, 분석오차를 감안 할 때 시료제조에서 발생하는 오차는 $\pm 2\%$ 이내일 것으로 추정된다. 따라서 시료제조에서 발생하는 오차는 크지 않은 것으로 확인되었다.

벤젠의 주입량 수준 4단계에서의 평균에 차이가 있는지 알아보기 위해서 1회차부터 7회차까지의 분산분석을 실시한 결과, 통계적으로 차이가 있는 것으로 보였다. 시료제조가 익숙해지는 3회차부터 7회차까지의 평균을 분산분석으로 한 결과, p 값이 0.05보다 크게 나와 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다.

<표 13> 주입량 수준 1단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과

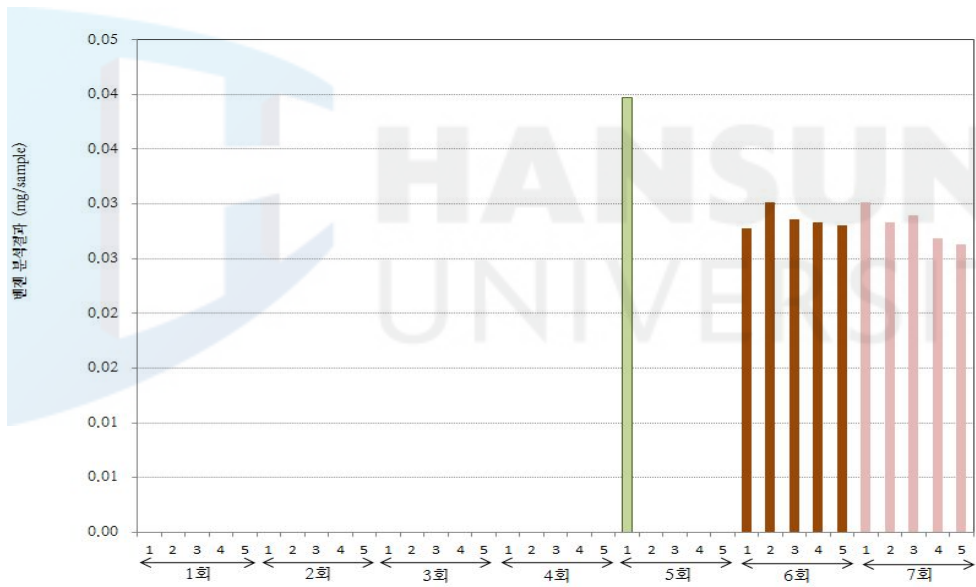
N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AM	—	—	—	—	—	—	—
SD	—	—	—	—	—	—	—
RSD(%)	—	—	—	—	—	—	—

<표 14> 주입량 수준 2단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AM	—	—	—	—	—	—	—
SD	—	—	—	—	—	—	—
RSD(%)	—	—	—	—	—	—	—

<표 15> 주입량 수준 3단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과

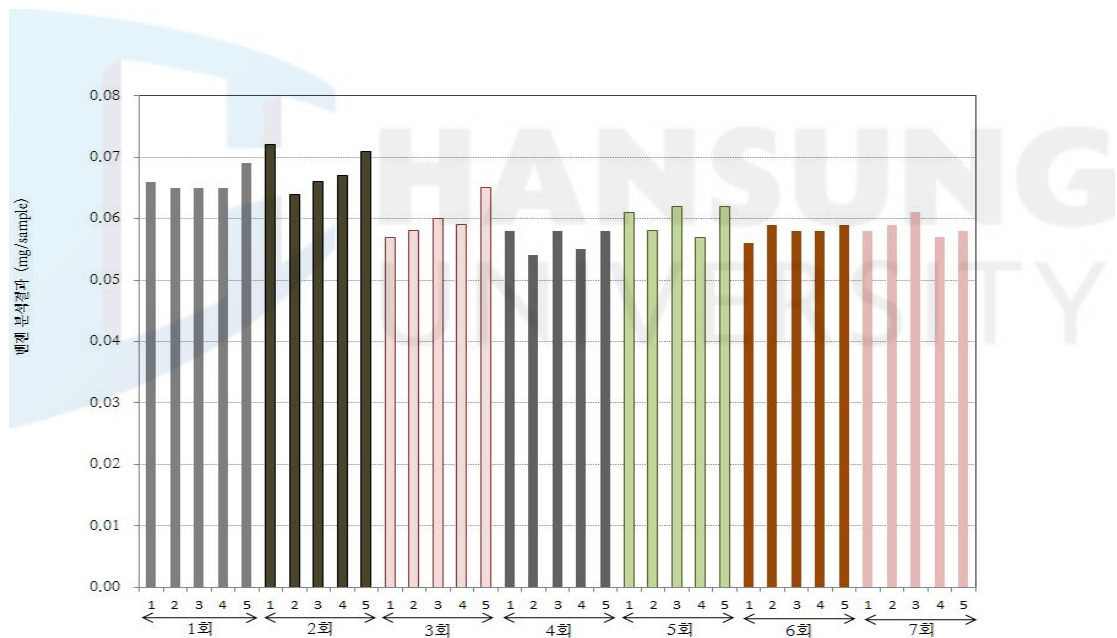
N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	ND	ND	ND	ND	0.040	0.028	0.030
2	ND	ND	ND	ND	ND	0.030	0.028
3	ND	ND	ND	ND	ND	0.029	0.029
4	ND	ND	ND	ND	ND	0.028	0.027
5	ND	ND	ND	ND	ND	0.028	0.026
AM	—	—	—	—	0.040	0.029	0.028
SD	—	—	—	—	—	0.0009	0.0016
RSD(%)	—	—	—	—	—	3.3	5.5



[그림 13] 주입량 수준 3단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과.

<표 16> 주입량 수준 4단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과

N	실험반복 차수						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.066	0.072	0.057	0.058	0.061	0.056	0.058
2	0.065	0.064	0.058	0.054	0.058	0.059	0.059
3	0.065	0.066	0.060	0.058	0.062	0.058	0.061
4	0.065	0.067	0.059	0.055	0.057	0.058	0.057
5	0.069	0.071	0.065	0.058	0.062	0.059	0.058
AM	0.066	0.068	0.060	0.057	0.060	0.058	0.059
SD	0.0016	0.0034	0.0030	0.0018	0.0025	0.0012	0.0014
RSD(%)	2.4	5.0	5.0	3.2	4.2	2.1	2.5



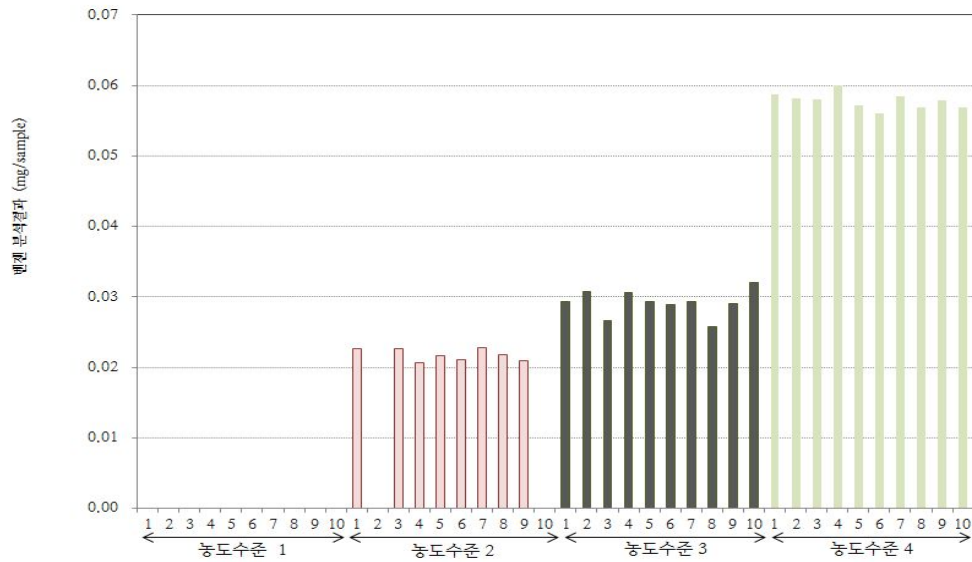
[그림 14] 주입량 수준 4단계에서의 벤젠 시료 정확도 검증결과.

위와 같은 시료 제조 정확도 검증결과를 바탕으로 각 실험실로 보낼 시료를 제조하기 위해 최종적으로 각 주입량 수준별로 10개씩의 반복시료를 제조하여 변이를 시험한 결과는 <표 17> 및 [그림 15]와 같다.

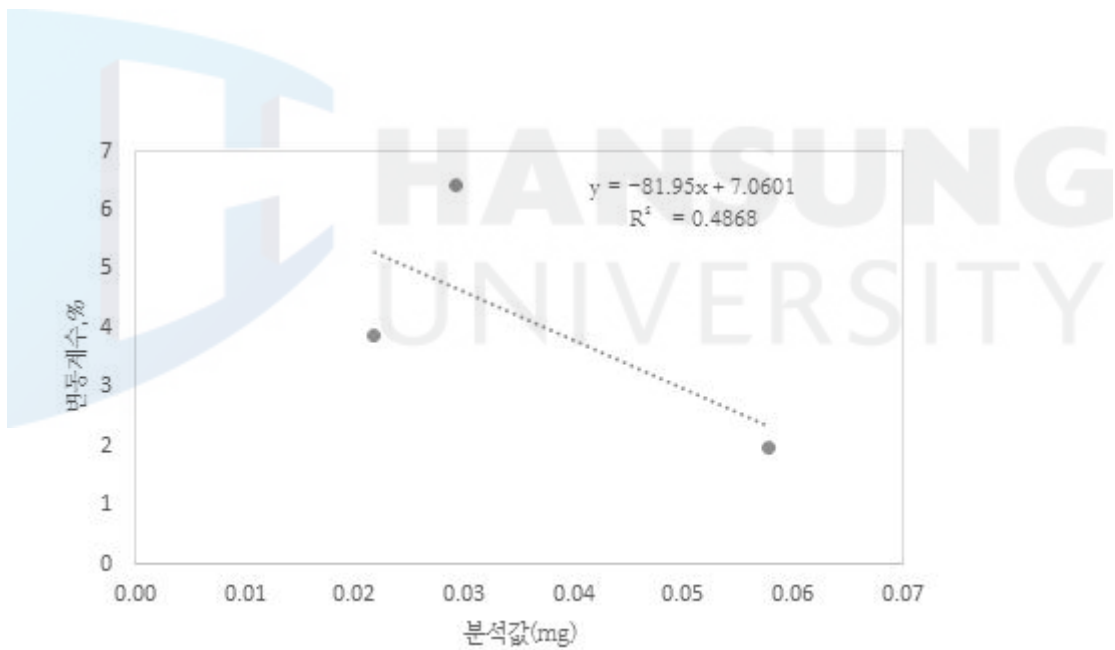
가장 낮은 주입량 수준은 불검출로 나타났다. 두 번째 주입량 수준으로 벤젠 주입량 0.022 mg 수준에서 표준편차는 0.0008, 상대표준편차는 3.9 %였다. 세 번째 주입량 수준으로 벤젠 0.029 mg 수준에서 표준편차는 0.0019, 상대표준편차는 6.4%였다. 가장 높은 주입량 수준으로 벤젠 주입량이 0.058 mg 으로 하였을 때 표준편차는 0.0011, 상대표준편차는 2.0%였다.

<표 17> 벤젠 시료 제조의 2차 검증 실험결과

반복 시료수	농도수준 1	농도수준 2	농도수준 3	농도수준 4
1	ND	0.023	0.029	0.059
2	ND	ND	0.031	0.058
3	ND	0.023	0.027	0.058
4	ND	0.021	0.031	0.060
5	ND	0.022	0.029	0.057
6	ND	0.021	0.029	0.056
7	ND	0.023	0.029	0.058
8	ND	0.022	0.026	0.057
9	ND	0.021	0.029	0.058
10	ND	ND	0.032	0.057
AM	—	0.022	0.029	0.058
SD	—	0.0008	0.0019	0.0011
RSD	—	3.9	6.4	2.0



[그림 15] 벤젠 시료 제조의 2차 검증 실험결과.



[그림 16] 벤젠 주입량 수준별 시료 간 분석결과치의 상대표준편차.

제 2 절 작업환경측정기관에서의 시료 분석결과

1) 톨루엔

작업환경측정기관에서 통상적인 측정과 분석과정에서의 시료분석의 정확도를 알아보기 위해 앞 절에서와 같은 방법으로 알고 있는 농도의 활동탄관 시료를 제조하여 시료 분석을 의뢰하였다. 시료 의뢰를 받아 준 기관은 모두 6개 기관이었다.

6개 기관이 톨루엔을 분석한 결과는 <표 18>과 같다.

톨루엔의 가장 낮은 주입량 수준의 시료 분석결과는 평균이 0.206 mg, 표준편차는 0.053, 상대표준편차는 25.7%로 나타났다. 두 번째 주입량 수준의 시료 분석결과는 평균이 0.375 mg이었고, 표준편차는 0.104, 상대표준편차는 27.8%였다. 세 번째 주입량 수준의 시료 분석결과는 평균이 0.507 mg이었고, 표준편차는 0.138, 상대표준편차는 27.3%였다. 가장 높은 주입량의 시료 분석결과가 1.081 mg이었고, 표준편차가 0.218, 상대표준편차는 20.2%였다.

<표 18> 작업환경측정기관의 톨루엔 시료 분석결과

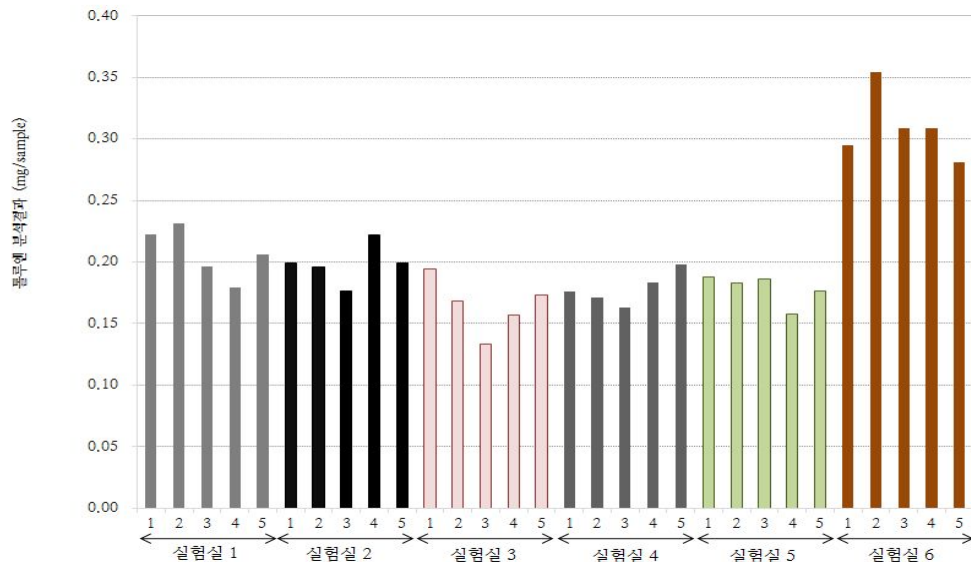
실험실	주입량 수준 1	주입량 수준 2	주입량 수준 3	주입량 수준 4
실험실 1	0.207±0.0206	0.350±0.0132	0.475±0.0307	1.029±0.0280
실험실 2	0.198±0.0162	0.394±0.0781	0.502±0.0442	1.039±0.1413
실험실 3	0.165±0.0223	0.314±0.0184	0.445±0.0278	1.042±0.0910
실험실 4	0.178±0.0131	0.301±0.0129	0.415±0.0160	0.938±0.0301
실험실 5	0.178±0.0123	0.313±0.0110	0.424±0.0169	0.926±0.0248
실험실 6	0.310±0.0276	0.576±0.1121	0.782±0.0965	1.513±0.0655
AM	0.206	0.375	0.507	1.081
SD	0.0530	0.1043	0.1384	0.2179
RSD(%)	25.7	27.8	27.3	20.2

톨루엔의 가장 낮은 주입량 수준에서 기관별로 시료를 분석한 결과는 <표 19> 및 [그림 17]과 같다.

실험실간 차이를 보기 위해 분산분석을 한 결과 실험실 3, 4, 5간에는 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 세 실험실의 분석결과 평균은 0.174 mg이었다. 이를 대푯값으로 하여 다른 실험실의 분석결과와 비교해 보면, 실험실 6은 이보다 약 1.8배 높게 분석하여 커다란 차이를 보였고, 다른 실험실의 분석결과는 0.9~1.1배 사이인 것으로 나타나 큰 차이를 보이지 않았다. 각 실험실에서 분석한 결과값의 실험실내 변이는 대개 10% 이내로 나타났다. 실험실 6의 분석결과는 5개의 시료가 모두 높게 나타난 것으로 보아 시료제조과정이나 분석과정에서의 무작위 오차가 아니라 분석과정에서 계통적 오차(systematic error)가 발생한 것으로 추정된다. 계통적 오차의 원인으로 가장 가능성이 높은 것은 검량선의 오류이다. 각 실험실에서 분석한 5개 시료의 변이는 상대표준편차로 6.9%~13.5%인 것으로 나타났다. 톨루엔 시료를 제조하고 분석하는 검증에서 나타난 변이는 $5\% \pm 2\%$ 정도였다. 시료 제조과정 등에서 나타날 수 있는 오차를 감안하면 각 실험실에서 무작위 분석오차는 약 5% 내외 수준인 것으로 추정된다. 즉, 실험실내의 무작위 오차는 그다지 크지 않은 것으로 보인다.

<표 19> 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	0.222	0.199	0.194	0.176	0.188	0.295
	0.231	0.196	0.168	0.171	0.183	0.354
	0.196	0.176	0.133	0.163	0.186	0.309
	0.179	0.222	0.157	0.183	0.158	0.309
	0.206	0.199	0.173	0.198	0.176	0.281
AM	0.207	0.198	0.165	0.178	0.178	0.310
SD	0.0206	0.0162	0.0223	0.0131	0.0123	0.0276
RSD(%)	10.0	8.2	13.5	7.3	6.9	8.9



[그림 17] 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과.

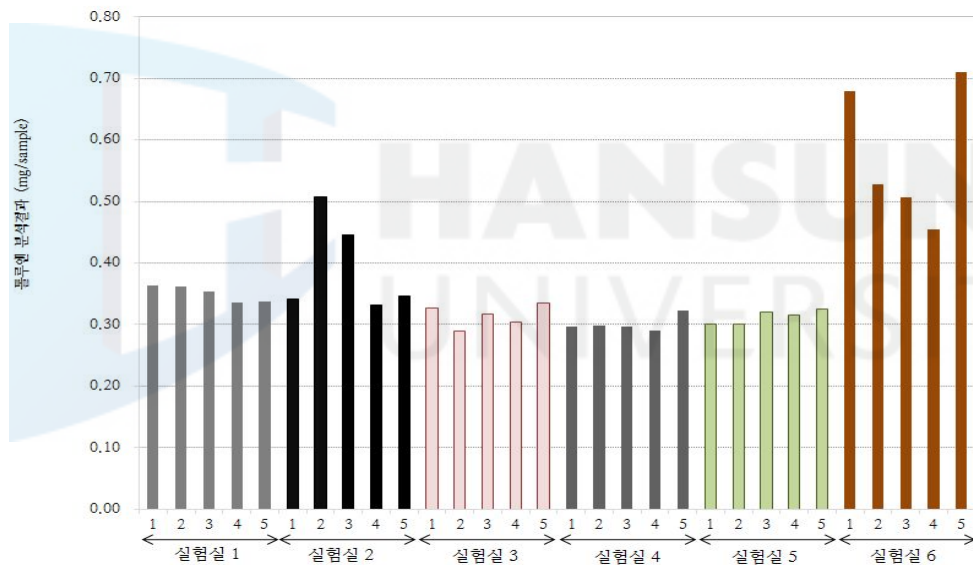
톨루엔의 두 번째 주입량 수준인 약 0.3 mg 수준에서의 기관별 시료 분석결과는 <표 20> 및 [그림 18]과 같다.

이 분석결과의 분산분석 결과에서도 실험실 3, 4, 5간에 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 세 실험실에서 분석한 결과의 평균은 0.309 mg이었다. 이를 대푯값으로 본다면 실험실 6은 주입량 수준 첫 단계의 시료와 마찬가지로 약 1.8배 높게 분석하였다. 다른 실험실의 분석결과는 0.9~1.1배 이내인 것으로 나타났다.

[그림 18]에서 보면 실험실 6은 전체적으로 과대평가하고 있을 뿐만 아니라 시료 간 무작위 오차도 매우 큰 것으로 나타난다. 또한 실험실 2에서도 무작위 오차가 나타남을 알 수 있다. 보통 유기용제 분석에서 이와 같은 무작위 오차가 나타날 가능성은 그다지 높지 않다. 따라서 통상적인 작업환경 측정시료 분석시 이러한 무작위 오차가 나타났다는 것은 평상시의 정확도 관리가 필요함을 말해 준다. 평상시 정도관리가 없으면 이런 오차가 발생하는지 알 방법이 없다는 점에서 이러한 결과는 상당히 중요한 의미가 있다.

<표 20> 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	0.364	0.341	0.326	0.296	0.301	0.679
	0.361	0.507	0.289	0.299	0.301	0.527
	0.353	0.445	0.317	0.296	0.321	0.507
	0.336	0.332	0.304	0.290	0.315	0.455
	0.337	0.347	0.335	0.323	0.325	0.710
AM	0.350	0.394	0.314	0.301	0.313	0.576
SD	0.0132	0.0781	0.0184	0.0129	0.0110	0.1121
RSD(%)	3.8	19.8	5.8	4.3	3.5	19.5



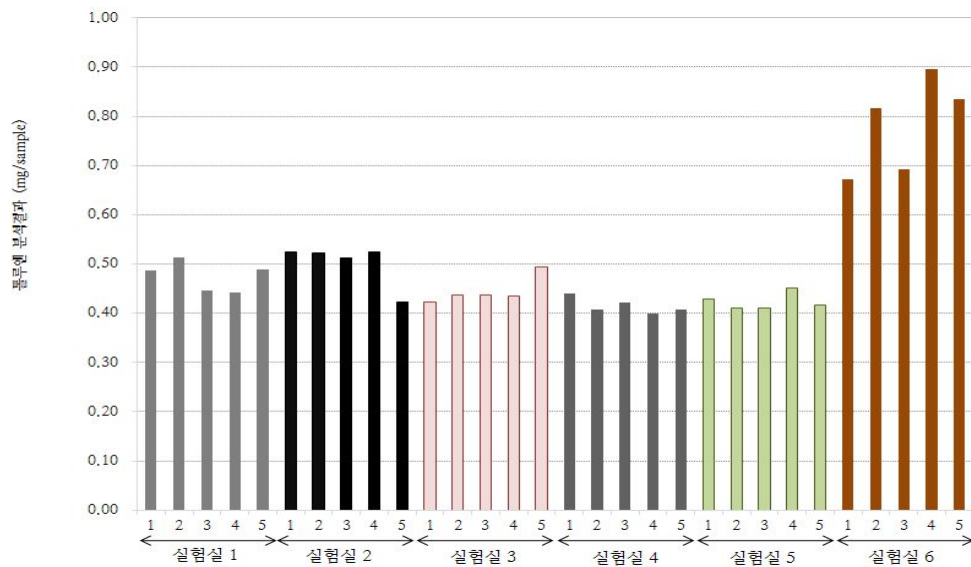
[그림 18] 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과.

톨루엔의 세 번째 주입량인 0.43 mg 수준에서 기관별 시료분석결과는 <표 21> 및 [그림 19]와 같다.

실험실간 분석결과에 대한 분산분석 결과는 앞서와 마찬가지로 실험실 3, 4 및 5에서 통계적으로 차이가 없었다. 세 실험실에서 분석한 결과의 평균은 0.428 mg을 기준으로 다른 실험실과 비교한 결과도 역시 앞서와 마찬가지로 실험실 6의 분석결과값이 약 1.8배 높은 것으로 나타났고, 다른 실험실은 약 0.9~1.1배 이내였다.

<표 21> 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	0.486	0.525	0.423	0.440	0.429	0.671
	0.514	0.523	0.437	0.408	0.411	0.817
	0.446	0.512	0.437	0.422	0.411	0.692
	0.442	0.525	0.435	0.399	0.451	0.896
	0.489	0.423	0.494	0.408	0.417	0.834
AM	0.475	0.502	0.445	0.415	0.424	0.782
SD	0.0307	0.0442	0.0278	0.0160	0.0169	0.0965
RSD(%)	6.5	8.8	6.2	3.9	4.0	12.3



[그림 19] 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과.

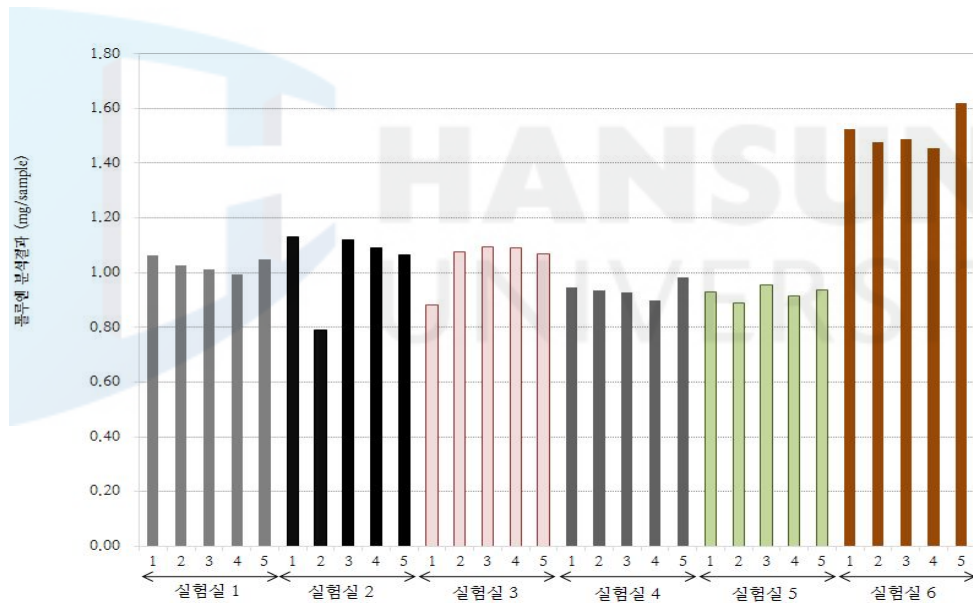
가장 높은 주입량 수준인 1 mg 정도의 톨루엔 시료를 기관별로 분석한 결과는 <표 22> 및 [그림 20]과 같다.

이 분석결과에 대하여 분산분석을 실시한 결과 실험실 1, 2, 및 3의 분석결과간 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다.

그러나 [그림 20]에서 보는 바와 같이 실험실 2와 3은 가끔씩 일부 시료의 분석결과가 다른 것에 비해 크게 낮은 것이 나타나는 등 오차가 발생하고 있는 것으로 나타났다.

<표 22> 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	1.063	1.131	0.881	0.947	0.931	1.526
	1.026	0.790	1.077	0.935	0.890	1.475
	1.010	1.118	1.094	0.928	0.956	1.489
	0.994	1.091	1.092	0.899	0.915	1.455
	1.049	1.064	1.067	0.982	0.937	1.621
AM	1.029	1.039	1.042	0.938	0.926	1.513
SD	0.0280	0.1413	0.0910	0.0301	0.0248	0.0655
RSD(%)	2.7	13.6	8.7	3.2	2.7	4.3



[그림 20] 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 톨루엔 시료 분석결과.

2) 크실렌

크실렌 시료도 크실렌량이 4단계였으며 검출된 크실렌 양은 약 0.4 mg, 0.7 mg, 0.96 mg 및 2 mg 수준이었다.

가장 낮은 주입량 수준인 0.390 mg 수준의 시료를 실험실에서 분석한 결과의 표준편차는 0.127, 상대표준편차는 32.5%였다. 두 번째 주입량 수준의 시료를 분석한 결과의 평균은 0.702 mg이고, 표준편차는 0.231, 상대표준편차는 32.9%였다. 세 번째 주입량 수준의 시료를 분석한 결과의 평균은 0.962 mg이고, 표준편차는 0.308, 상대표준편차는 32.0%였다. 가장 높은 주입량 수준인 2.033 mg 수준의 시료를 실험실에서 분석한 결과의 표준편차는 0.491, 상대표준편차는 24.2%였다.

6개 기관이 크실렌을 분석한 결과는 <표 23>과 같다.

<표 23> 작업환경측정기관의 크실렌 시료분석결과

실험실	주입량 수준 1	주입량 수준 2	주입량 수준 3	주입량 수준 4
실험실 1	0.415±0.0366	0.704±0.0248	0.956±0.0521	2.064±0.0667
실험실 2	0.334±0.0226	0.631±0.0772	0.857±0.0257	1.699±0.1842
실험실 3	0.273±0.0334	0.532±0.0279	0.758±0.0435	1.801±0.1325
실험실 4	0.336±0.0220	0.575±0.0211	0.794±0.0278	1.813±0.0508
실험실 5	0.349±0.0213	0.611±0.0224	0.831±0.0290	1.817±0.0447
실험실 6	0.632±0.0716	1.158±0.2039	1.575±0.1656	3.005±0.1263
AM	0.390	0.702	0.962	2.033
SD	0.1269	0.2310	0.3078	0.4913
RSD(%)	32.5	32.9	32.0	24.2

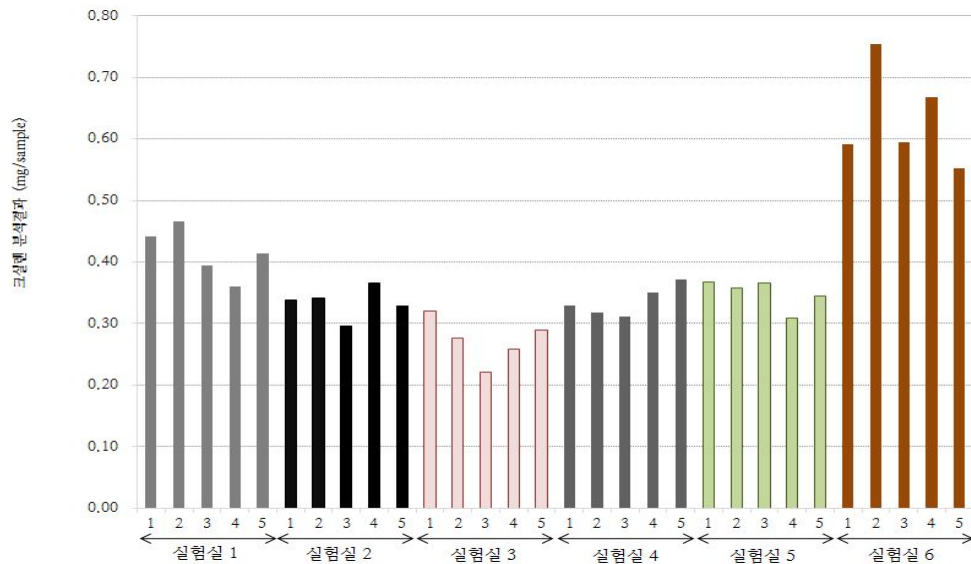
크실렌의 가장 낮은 주입량 수준인 0.39 mg의 시료를 6개 기관에서 분석 결과는 <표 24> 및 [그림 21]과 같다.

[그림 21]에서 보는 바와 같이 실험실 2, 4 및 5의 분석결과가 가장 유사하게 나타났으며, 이들의 실험실간 분석결과는 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 세 실험실에서 분석한 결과값의 평균은 0.339 mg이었다. 실험실 6의 결과는 여기에서도 앞의 3개의 실험실 평균값과 1.9배 높은 것으로 분석하였다. 실험실 6을 제외한 5개의 실험실에서 분석한 값은 평균값을 중심으로 0.8~1.2배 사이로 톨루엔 보다 다소 높게 나타났다.

실험실내의 5개 시료의 크실렌 분석치의 변이는 실험실 3이 13.7%로 가장 높았고, 그 다음은 실험실 6으로 12.7%였다. 실험실 3의 톨루엔 분석결과도 13.5%로 나타난 바 있다. 이것은 시료의 분석과정에서 일정한 오류가 있었던 것으로 추측된다.

<표 24> 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	0.441	0.338	0.321	0.329	0.367	0.591
	0.466	0.341	0.277	0.317	0.358	0.754
	0.395	0.296	0.221	0.312	0.365	0.595
	0.360	0.366	0.258	0.351	0.309	0.667
	0.414	0.329	0.290	0.371	0.345	0.552
AM	0.415	0.334	0.273	0.336	0.349	0.632
SD	0.0410	0.0253	0.0374	0.0246	0.0238	0.0801
RSD(%)	9.9	7.6	13.7	7.3	6.8	12.7



[그림 21] 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과.

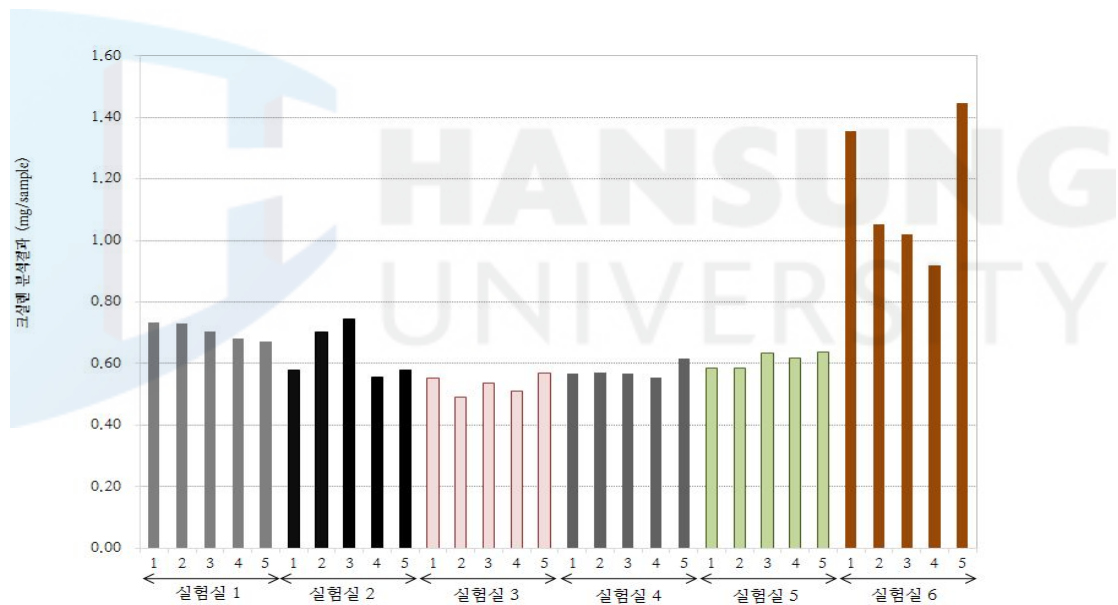
크실렌의 두 번째 주입량 수준에서 기관별로 시료를 분석한 결과는 <표 25> 및 [그림 22]와 같다.

[그림 22]에서 보면 실험실 3, 4 및 5의 결과가 매우 고르게 엇비슷한 것으로 나타났다. 그러나 분산분석을 해보면 이 세 실험실의 분석결과는 실험실간 차이가 있는 것으로 나온다. 아마도 그 이유는 실험실내 반복시료의 변이가 매우 작아 실험실간 사소한 차이가 더 커보였기 때문인 것으로 보인다. 수치상으로 분산분석결과는 실험실 2, 4 및 5의 분석결과간에 차이가 없는 것으로 나타났다. 이것을 실험실 내의 반복시료간 변이가 비교적 크기 때문에 실험실간 차이를 상쇄하기에 충분했기 때문인 것으로 보인다.

한편 실험실 6의 결과는 다른 실험실의 분석결과 평균에 비해 1.8배 높게 분석한 것으로 나타났다. 나머지 5개의 실험실에서 분석한 결과는 0.9~1.1배 사이인 것으로 나타났다. 실험실 6의 경우는 시료간 반복 분석의 변이는 19.7%로 매우 높았다. 이러한 결과로부터 실험실 6은 계통적 오차(systematic error) 뿐만 아니라 무작위 오차(random error)도 상당히 크다는 것이 다시 한번 나타났다.

<표 25> 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	0.734	0.577	0.552	0.566	0.585	1.354
	0.730	0.702	0.491	0.570	0.586	1.053
	0.704	0.746	0.535	0.568	0.634	1.020
	0.681	0.555	0.511	0.554	0.616	0.920
	0.672	0.577	0.569	0.615	0.636	1.446
AM	0.704	0.631	0.532	0.575	0.611	1.158
SD	0.0278	0.0863	0.0312	0.0236	0.0250	0.2280
RSD(%)	3.9	13.7	5.9	4.1	4.1	19.7



[그림 22] 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과.

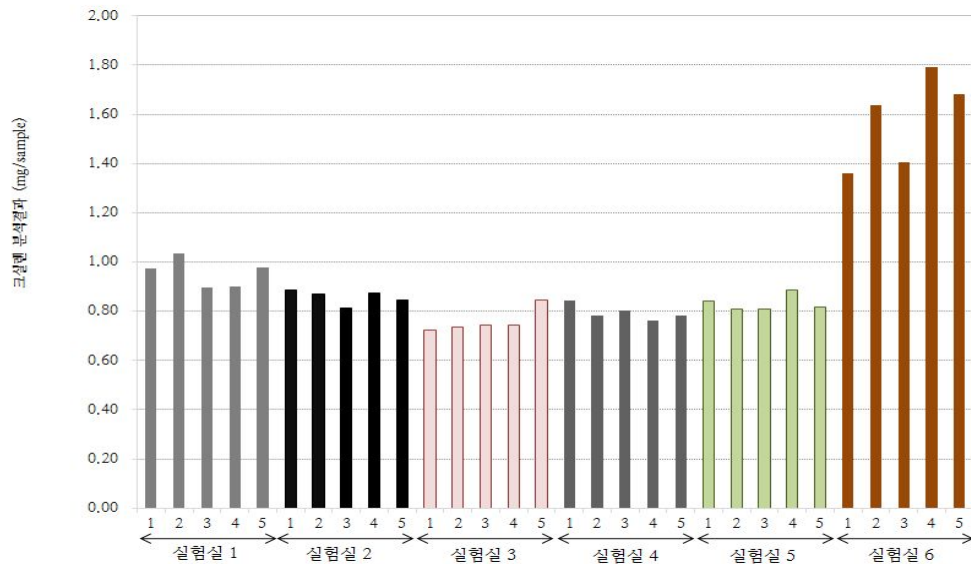
<표 26> 및 [그림 23]에서 보는 바와 같이 크실렌의 세 번째 주입량 수준에서 기관별로 시료를 분석한 결과도 앞과 비슷한 결과를 보여준다.

분산분석을 통해서 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타난 집단이 없었다. 이전 수준에서 차이가 없는 집단으로 나타난 실험실 2, 4, 5에서 실험실 2의 가장 높은 값을 제외하였을 때 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다.

각 실험실의 시료 간 변이는 상대표준편차로 3.4%~11.8%로 나타났다. 시료 제조의 오차를 고려하면 실험실 6에서만 실험실내의 오차가 나타났다.

<표 26> 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	0.975	0.885	0.722	0.844	0.840	1.359
	1.033	0.869	0.737	0.783	0.808	1.637
	0.897	0.812	0.745	0.801	0.807	1.406
	0.899	0.872	0.743	0.762	0.884	1.790
	0.977	0.845	0.844	0.782	0.818	1.683
AM	0.956	0.857	0.758	0.794	0.831	1.575
SD	0.0582	0.0288	0.0487	0.0310	0.0324	0.1851
RSD(%)	6.1	3.4	6.4	3.9	3.9	11.8



[그림 23] 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과.

크실렌의 가장 높은 주입량 수준에서 기관별로 시료를 분석한 결과는 <표 27> 및 [그림 24]와 같다.

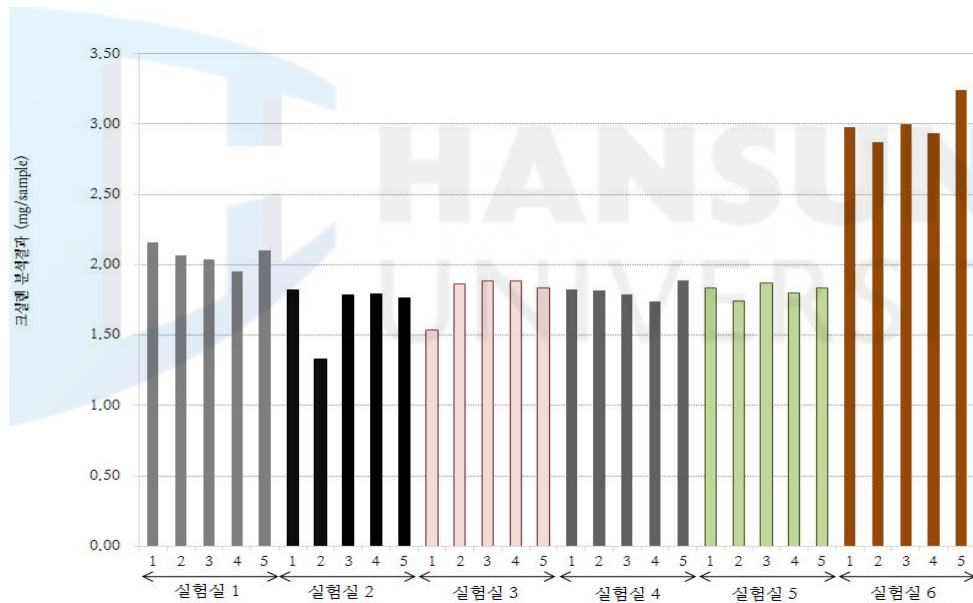
분산분석을 통해서 실험실 3~5이 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 세 실험실 결과의 평균은 1.810 mg 으로 이를 대푯값으로 하여 다른 실험실과 비교 하였다. 실험실 6은 약 1.7배 차이가 나타나고 다른 실험실은 약 0.9~1.1배 차이가 나타났다. 이러한 결과는 이전 수준의 분석과 같이 계통적 오차(systematic error)가 발생한 것으로 추정된다.

각 실험실의 시료 간 변이는 상대표준편차로 2.8%~12.1%로 나타났다. 시료 제조의 오차를 고려하면 실험실 2에서만 실험실내의 오차가 나타났다.

실험실 2의 두 번째 시료를 제외하면 상대표준편차는 1.4%로 상당히 낮게 나타났다. 실험실 2는 이전 수준에서도 제조과정의 오차를 제외하여도 시료 간에 차이가 크게 나타났다.

<표 27> 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
5	2.156	1.823	1.539	1.827	1.832	2.977
	2.068	1.332	1.862	1.818	1.740	2.870
	2.040	1.786	1.885	1.792	1.873	3.000
	1.955	1.790	1.887	1.736	1.802	2.937
	2.101	1.762	1.832	1.892	1.838	3.242
AM	2.064	1.699	1.801	1.813	1.817	3.005
SD	0.0745	0.2060	0.1482	0.0568	0.0500	0.1412
RSD(%)	3.6	12.1	8.2	3.1	2.8	4.7



[그림 24] 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 크실렌 시료 분석결과.

3) 벤젠

가장 낮은 주입량 수준으로 분석결과가 0.009 mg 수준에서 표준편차는 0.0032, 상대표준편차는 36.3%였다. 두 번째 주입량 수준으로 분석결과가 0.016 mg 수준에서 표준편차는 0.0019, 상대표준편차는 11.9%였다. 세 번째 주입량 수준으로 분석결과가 0.022 mg 수준이고 표준편차는 0.0014, 상대표준편차는 6.6%였다. 가장 높은 주입량 수준으로는 분석결과가 0.047 mg 수준에서 표준편차가 0.0042, 상대표준편차는 9.0%였다.

6개 기관이 벤젠을 분석한 결과는 <표 28>과 같다.

<표 28> 작업환경측정기관의 벤젠 시료분석결과

실험실	주입량 수준 1	주입량 수준 2	주입량 수준 3	주입량 수준 4
실험실 1	0.010±0.0011	0.017±0.0006	0.024±0.0017	0.051±0.0008
실험실 2	0.003±0.0001	0.013±0.0003	0.021±0.0001	0.051±0.0009
실험실 3	0.009±0.0009	0.016±0.0007	0.021±0.0011	0.045±0.0039
실험실 4	0.011±0.0007	0.018±0.0006	0.023±0.0008	0.049±0.0015
실험실 5	0.008±0.0006	0.015±0.0005	0.020±0.0008	0.043±0.0010
실험실 6	0.011±0.0011	0.018±0.0032	0.023±0.0026	0.042±0.0019
AM	0.009	0.016	0.022	0.047
SD	0.0032	0.0019	0.0014	0.0042
RSD(%)	36.3	11.9	6.6	9.0

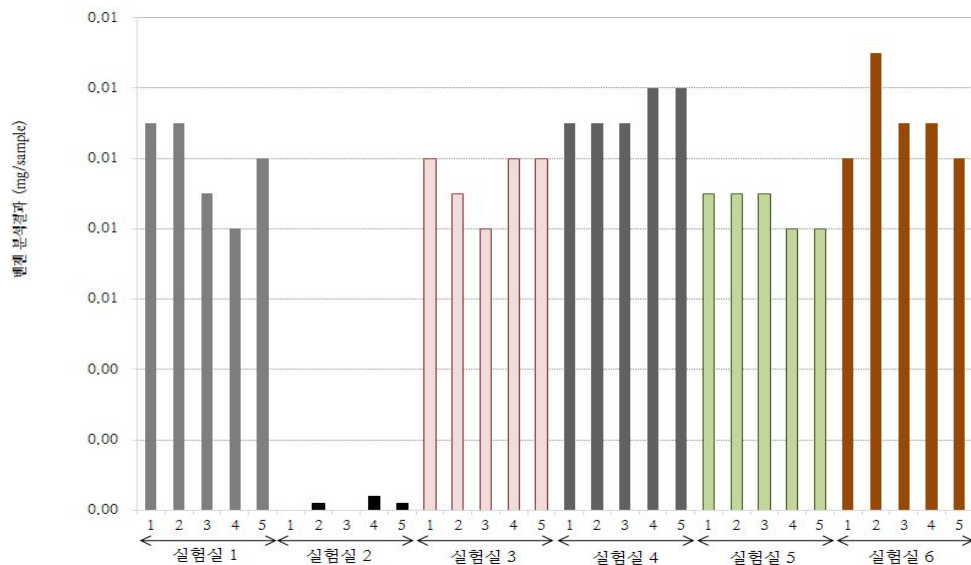
벤젠 시료의 가장 낮은 주입량 수준은 일반적인 산업위생실험실의 분석한계 또는 정량한계로 알려진 20 µg의 1/2수준인 0.01 mg 수준이었다. 이 수준에서의 기관별 시료분석 결과는 <표 29> 및 [그림 25]와 같다.

[그림 25]에서 보는 바와 같이 실험실 2에서는 정량한계 미만으로 나타났고, 5개의 실험실에서는 0.01 mg 수준으로 분석하였다. 실험실 2를 제외하고는 모두 분석값이 평균값의 0.8~1.1배 사이였으며, 10% 이내의 비교적 정확한 분석결과를 보였다.

미량의 벤젠을 이 정도로 정확하게 분석해 낼 수 있다는 것은 분석기기의 상태나 기본적인 분석자의 실력이 상당히 양호하다는 것을 의미한다. 즉, 앞에서 상대적으로 분석이 쉬운 상당히 많은 양의 톨루엔이나 크실렌의 분석에서 나타난 오류는 기기의 결함이나 근본적으로 분석자의 실력이 미흡하다기 보다는 통상적인 분석에 있어서 자체 정도관리를 하지 않음으로써 분석에서 오류가 발생하고 있음을 의미한다. 현재 평소 시료 분석시 자체 정도관리를 하지 않으면 오류가 발생해도 그것을 알기가 어려워 바로잡을 수 있는 기회를 가지기 어렵다는 문제가 있다. 향후 작업환경측정기관의 정확도를 향상시키기 위해서는 통상적인 작업환경측정 시료 분석시 자체 정도관리나 기준값(reference)과의 비교를 통한 정확도 검증 등 현행의 정도관리 체도를 보완할 수 있는 방안을 마련하는 것이 필요한 것으로 보인다.

<표 29> 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
1	0.011	ND	0.010	0.011	0.009	0.010
2	0.011	0.0002	0.009	0.011	0.009	0.013
3	0.009	ND	0.008	0.011	0.009	0.011
4	0.008	0.0004	0.010	0.012	0.008	0.011
5	0.010	0.0002	0.010	0.012	0.008	0.010
AM	0.010	0.0003	0.009	0.011	0.008	0.011
SD	0.0011	0.00027	0.0009	0.0007	0.0006	0.0011
RSD(%)	11.2	43.3	10.1	6.3	6.7	10.0



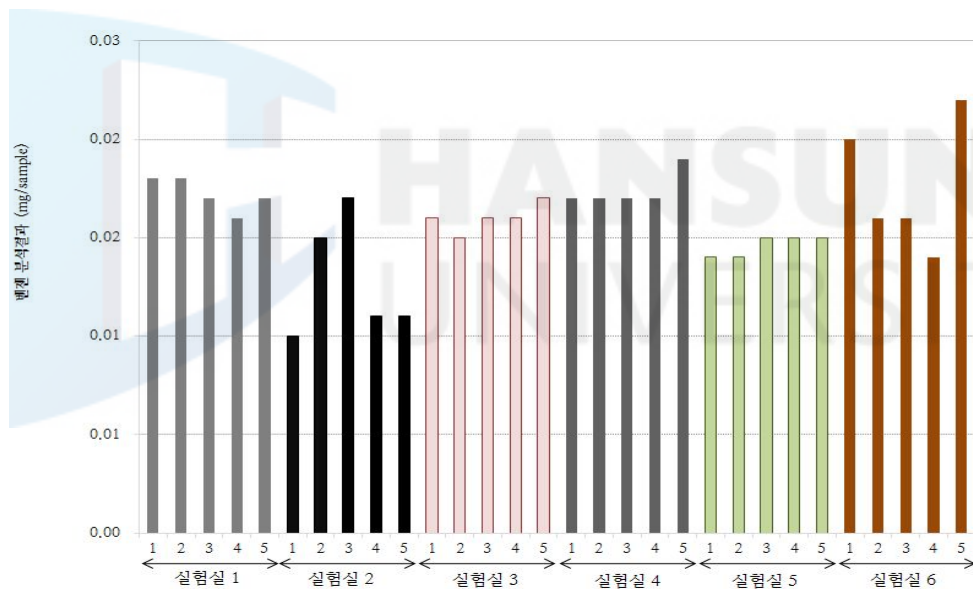
[그림 25] 가장 낮은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과.

벤젠의 두 번째 주입량 수준에서 기관별로 시료를 분석한 결과는 <표 30> 및 [그림 26]과 같다.

<표 30>과 [그림 26]에서 보는 바와 같이 실험실 1, 3, 4 및 5는 반복분석한 시료의 변이가 5% 미만으로 상당히 일관성이 있었으며, 분석결과는 0.15~0.18 mg의 범위내로 비교적 정확하게 분석하였다. 그러나 실험실 2와 실험실 6은 반복 시료분석값의 상대표준편차가 23.7%와 18.2%로 상당히 높게 나타나 톨루엔이나 크실렌과 마찬가지로 분석에 있어서 무작위 오차가 큰 것으로 나타났다, 다만 실험 6의 경우 벤젠분석결과는 톨루엔이나 크실렌과는 달리 전반적으로 과대평가 되지 않아 벤젠의 검량선은 제대로 작성된 것으로 보인다.

<표 30> 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
1	0.018	0.010	0.016	0.017	0.014	0.020
2	0.018	0.015	0.015	0.017	0.014	0.016
3	0.017	0.017	0.016	0.017	0.015	0.016
4	0.016	0.011	0.016	0.017	0.015	0.014
5	0.017	0.011	0.017	0.019	0.015	0.022
AM	0.017	0.013	0.016	0.018	0.015	0.018
SD	0.0006	0.0030	0.0007	0.0006	0.0005	0.0032
RSD(%)	3.4	23.7	4.7	3.5	3.4	18.2



[그림 26] 두 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과.

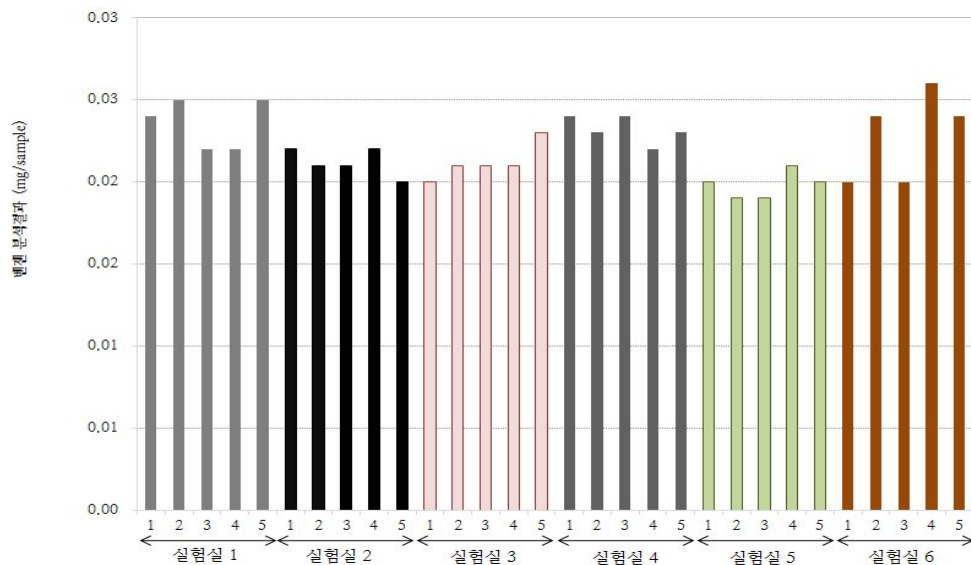
벤젠의 세 번째 주입량 수준에서 기관별로 시료를 분석한 결과는 <표 31> 및 [그림 27]과 같다.

분산분석을 통해서 실험실 1~6에서 실험실 5를 제외하고 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 다섯 실험실 결과의 평균은 0.017 mg 으로 이를 대푯값으로 하여 다른 실험실과 비교하였다. 실험실간의 차이는 약 0.9~1배 인 것으로 나타났다.

실험실 2에서 다른 물질인 톨루엔과 크실렌의 분석결과와는 다른 패턴(pattern)을 나타내고 있다. 톨루엔과 크실렌의 분석결과에는 두 번째와 세 번째 시료 분석결과는 차이가 나타나지만 벤젠의 경우에는 같은 결과가 나타났다. 실험실내 시료변이는 시료 제조의 오차를 감안하면 실험실 1과 6에서 시료 간 오차가 나타났다. 이는 실험실내의 무작위 오차로 인한 것으로 추정된다.

<표 31> 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
1	0.024	0.022	0.020	0.024	0.020	0.020
2	0.025	0.021	0.021	0.023	0.019	0.024
3	0.022	0.021	0.021	0.024	0.019	0.020
4	0.022	0.022	0.021	0.022	0.021	0.026
5	0.025	0.020	0.023	0.023	0.020	0.024
AM	0.024	0.021	0.021	0.023	0.020	0.023
SD	0.0017	0.0008	0.0011	0.0008	0.0008	0.0026
RSD(%)	7.4	3.9	5.0	3.3	3.9	11.4



[그림 27] 세 번째 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과.

벤젠의 가장 높은 주입량 수준에서 기관별로 시료를 분석한 결과는 <표 3 2> 및 [그림 28]과 같다.

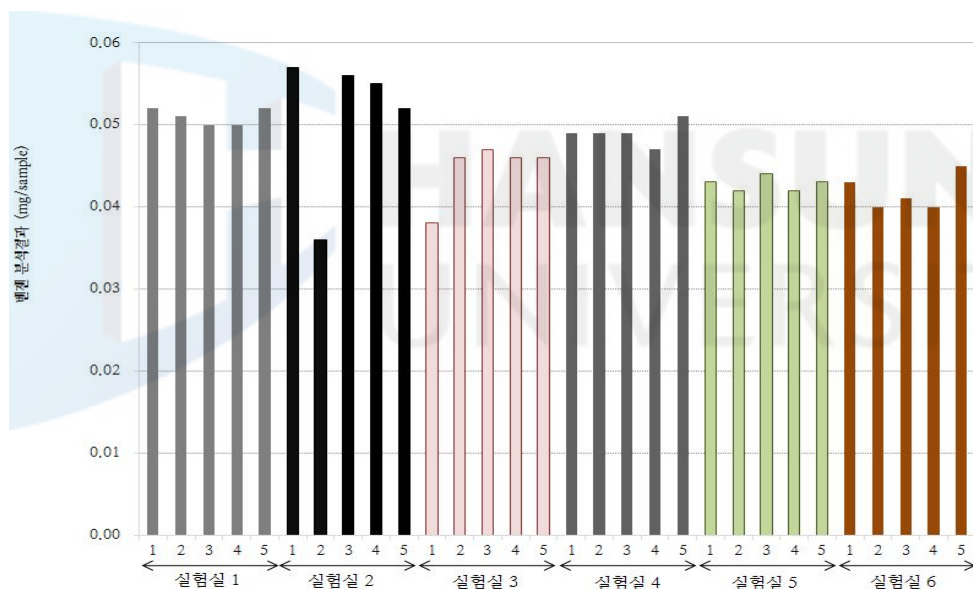
분산분석을 통해서 실험실 3, 5, 6에서 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 세 실험실 결과의 평균은 0.043 mg 으로 이를 대푯값으로 하여 다른 실험실과 비교하였다. 실험실간의 차이는 약 0.9~1.2배인 것으로 나타났다.

실험실 2에서 두 번째 시료를 제거하면 벤젠의 분석결과는 과대평가로 나타난다. 이는 톨루엔과 크실렌의 분석결과에도 나타나는 현상으로 계통적 오차에 의한 것으로 추정된다.

실험실내 시료변이는 시료 제조의 오차를 감안하면 실험실 2과 3에서 시료 간 오차가 나타났다. 이는 실험실내의 무작위 오차로 인한 것으로 추정된다.

<표 32> 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과

N	실험실 1	실험실 2	실험실 3	실험실 4	실험실 5	실험실 6
1	0.052	0.057	0.038	0.049	0.043	0.043
2	0.051	0.036	0.046	0.049	0.042	0.040
3	0.050	0.056	0.047	0.049	0.044	0.041
4	0.050	0.055	0.046	0.047	0.042	0.040
5	0.052	0.052	0.046	0.051	0.043	0.045
AM	0.051	0.051	0.045	0.049	0.043	0.042
SD	0.0008	0.0087	0.0039	0.0015	0.0010	0.0019
RSD(%)	1.5	17.0	8.7	3.0	2.4	4.6



[그림 28] 가장 높은 주입량 수준에서의 기관별 벤젠 시료 분석결과.

제 4 장 결 론

본 연구는 작업환경측정 기관들의 평소 시료를 분석할 때 분석의 정확도가 유지되고 있는 파악하여 작업환경 측정기관의 분석 정확도를 향상하기 위한 현행의 정도관리 보안방안을 마련하는데 필요한 기초 자료를 제공하기 위해 수행하였다.

6개의 작업환경측정기관을 대상으로 시료분석의 정확도를 평가하기 위해 활성탄관에 일정량의 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 주입한 시료를 제조하였다. 주입량은 작업환경에서의 공기 중 농도수준을 고려하여 4단계로 제조하였으며 1개 기관에는 각 단계별로 5개씩 총 20개의 시료를 분석하도록 의뢰하였다.

이러한 시료분석 결과로부터 얻은 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 톨루엔의 경우, 6개의 실험실간 분석결과를 통계적으로 분석한 결과, 주입량별 4단계의 시료군에서 모두 실험실간 차이가 있는 것으로 나타났다. 그러나 대부분 분석결과는 약 ± 10 내외로 일정했으나 1개 실험실의 분석결과는 다른 실험실의 평균치보다 약 1.9배가 확실하게 높게 나타나 분석오차가 있는 것으로 나타났으며, 이것은 검량선 오류에 의한 계통적 오차일 가능성이 가장 높은 것으로 보인다.

2개의 실험실에서는 시료간 분석변이가 다른 실험실에 비해 월등하게 높아 통상적인 시료 분석시 무작위 오차도 상당히 크게 발생하고 있는 것을 나타냈다.

2. 크실렌의 분석결과도 톨루엔의 분석결과와 매우 유사한 형태(pattern)을 보였다.

3. 벤젠의 분석결과, 일반적인 실험실에서의 정량한계인 0.02 mg의 1/2수준에서 1개의 실험실을 제외한 5개의 실험실에서 $\pm 15\%$ 이내로 나타나 5개의 실험실 모두 상당히 정확하게 분석을 한 것으로 나타났다. 1개의 실험실에서는 약 0.01 mg의 벤젠이 검출되지 않았는데 이것을 기기의 감도가 낮기

때문이었던 것으로 보인다. 이 실험실에서도 벤젠의 양이 일반적인 정량한계의 2배 수준인 0.04 mg 정도로 시료분석결과와 다른 실험실의 분석결과와 마찬가지로 $\pm 15\%$ 이내로 나타났기 때문에 분석능력에는 하자가 없는 것으로 보인다. 특히, 톨루엔과 크실렌의 분석결과가 다른 실험실에 비해 약 1.9 배 정도 높게 나타난 바 있던 실험실 6도 벤젠의 분석결과는 다른 실험실과 크게 다르지 않았다. 따라서 기본적으로 작업환경 측정기관의 실험실은 모두 기본적으로 분석능력을 잘 갖춘 것으로 판단된다.

4. 위와 같은 실험적 연구결과를 종합하면 작업환경 측정기관의 유기용제 분석능력은 기본적으로 잘 구비되어 있는 것으로 보인다. 이것은 법적인 정도 관리 제도의 덕분인 것으로 보인다. 그러나 통상적인 작업환경 측정시료를 분석할 때 계통적 오차(systematic error)는 물론 무작위 오차(random error)가 발생할 가능성이 크며, 실제 두 가지 오차가 모두 발생하고 있음을 알 수 있었다. 통상적인 시료 분석시 오류나 오차를 줄이기 위해서는 자체 정도관리를 실시하거나 외부에서 표준시료(reference sample) 또는 검량선을 교차검정(cross checking)할 수 있도록 표준용액을 제공하는 등의 제도적 보완장치가 필요하다는 판단된다.

참 고 문 헌

1. 국내문헌

- 고용노동부. (2013). 『화학물질 및 물리적인자의 노출기준(노동부고시 제 2013-38호)』 . 고용노동부.
- 고용노동부. (2103). 『작업환경측정 및 지정측정기관 평가 등에 관한 고시 (노동고시 제2013-39호)』 . 고용노동부
- 노영만·김현욱·박용규. (2001). 『작업환경측정 정도관리평가와 발전방향제시』 . 산업안전보건공단, 산업안전보건연구원.
- 박동권. (2002). 『분산분석과 반복측정자료』 . 민영사.
- 신정아·이광용·박승현. (2013). 개정된 정도관리제도를 적용한 작업환경측정기관의 실험실 현장 평가, 『한국산업위생학회지』 , 23(3), 243-249.
- 양정선. (1997). 우리 나라 산업보건 분야의 분석정도관리 프로그램. 『분석과학』 , 10(2), 56-80.
- 이나루. (2008). 작업환경측정기관 정도관리 현황과 발전방향. 『안전보건 연구동향』 , Vol.14, 57-60.
- 박동욱·신용철·이나루·이광용·오세민. (1994). 작업환경측정기관의 정도관리를 통한 분석능력이 미흡한 기관들의 분석오차 유발요인에 관한 고찰 『한국산업위생학회지』 , 4(1), 96-102.
- 박두용·신용철·박동욱·오세민·정규철. (1992). 제1회 작업환경 측정기관의 정도관리 실시결과. 수록처: 『작업환경 측정의 정도관리』 (87~104). 한국 산업위생학회, 산업안전보건연구원.
- _____. (2015.10.). 개인적 대화.

ABSTRACT

A Study on the Accuracy of Routine Analysis of Organic Solvents in Several Industrial Hygiene Laboratories

Lee, Yeon-Sub

Major in Industrial Hygiene Engineering

Dept. of Mechanical Systems Engineering

The Graduate School

Hansung University

This study was conducted to evaluate accuracy of routine analysis of organic solvents in the workplace measurement laboratories. Benzene, toluene and xylene were selected for the test. Known spiked charcoal samples were prepared at 4 levels of injected amount considering the workplace airborne concentrations. Samples were sent to 6 laboratories.

The results of the study were as follows.

Toluene analysis results among laboratories were statistically different for all 4 concentration levels. Five laboratories showed the analysis results with $\pm 10\%$ but one laboratory's result showed 1.9 times higher than the average of analysis results of the rest laboratories. It was highly suspected that the error was due to the wrong standard curve. Since the significantly high values of relative standard variation of analysis of repeated samples with the laboratory were found in two laboratories, it was found that there are high possibility to have random errors as well

as systematic errors during routine sample analysis. Analysis results of xylene showed very similar patterns with those of toluene.

Except for one laboratory, all five laboratories reported the benzene amount with $\pm 15\%$ at the 0.01 mg that is known as a half of the limit of quantification in the normal industrial hygiene laboratory. One laboratory reported as non detected (ND). Thus, it is believed due to the low gas chromatography detection sensitivity rather than the personal skill. At the 0.04 mg level, this laboratory reported the benzene analysis result with $\pm 15\%$. Therefore it is believed that all laboratories have generally good analytical performance.

In summary, work environment measurement laboratories have generally good capability for sample analysis. It might be due to the legal quality control program. However, there are high possibilities to have both random and systematic errors during routine sample analysis procedure. Thus, it was found that it is necessary to introduce an internal quality control program or an institutional way to provide reference samples or standard sample solutions to the laboratories for cross-checking their accuracy during routine sample analysis.

【Keywords】 workplace monitoring quality control, work environment measurement, organic sample analysis accuracy, Internal quality control.