

연구논문

폐기물 중 카드뮴 분석시 측정불확도 평가

최동진

한국환경공단 K-eco연구원

Evaluation of Measurement Uncertainty in Waste Cadmium Analysis

Dong-Jin Choi

Korea Environment Corporation, K-eco research institute, Incheon, Korea

Received June 25, 2025 / Revised September 08, 2025 / Accepted September 11, 2025

This study used inductively coupled plasma optical emission spectrometry to evaluate the uncertainty associated with measuring the cadmium content in waste sample. In this study, the uncertainty factors were divided into acid digestion, standard solutions for calibration curve, calibration curve, and repeated measurement. The cadmium content was determined to be 109.12 ± 3.60 mg/kg. In addition, it had a significant impact on the uncertainty in the calibration curve and the standard solutions for constructing the calibration curve. The uncertainty in the calibration curve can be reduced by increasing the concentration of the standard solution, as proposed in previous studies. In addition, to reduce the uncertainty that arises from preparing standard solutions, an alternative would be to pipette the liquid as the weight corresponding to the target volume instead of the volume itself.

Keywords: Cadmium, Measurement Uncertainty, Waste

1. 서 론

카드뮴은 인간에 영향을 주는 물질이며, 일반적으로 카드뮴의 중독을 이타이-이타이(itai-itai)병이라 하는데 골연화증을 일으키기도 한다. 카드뮴은 니켈-카드뮴 배터리 제조에 주로 사용되며, 그 외 페인트 등의 색소 제조, 도금, 플라스틱의 안정제, 합금 등에 이용된다¹⁾. 때문에 제조 공정에서 배출하는 폐수와 폐기물에 카드뮴이 존재 할 수 있다. 폐기물 중 카드뮴 농도가 지정폐기물 기준을 초과하게 되면, 지정폐기물로 간주²⁾되어 폐기물처리업자를 통해 처리해야한다. 또한 폐기물 중 카드뮴 함량농도가 재활용 기준을 초과하게 되면, 폐기물의 재활용이 불가능³⁾하기 때문에, 폐기물 내 카드뮴 분석시 오차를 줄이고 정확하게 분석하여야한다. 오차의 요인을 확인하기 위하여 측정불확도를 도입 할 수 있다. KOLAS(Korea Laboratory Accreditation Scheme) 국제공인시험기관에서의 경우, 한

국표준과학원으로부터 발간된 1998년 측정불확도 표현지침을 근거로 측정불확도 산출 및 평가를 의무화하고 있다⁴⁾. 토마토 페이스트에서 카드뮴 및 납 분석시 불확도 추정⁵⁾, 폐수 중 중금속 분석시 불확도 추정⁶⁾에 대한 선행연구는 존재하나, 고형 폐기물 중 중금속 분석시 정확한 불확도 인자 선정이나 합리적인 오차 발생 원인 규명에 대해서는 연구가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고형 폐기물 중 카드뮴 함량분석시 영향을 미칠 수 있는 요인들에 대해 수치화 하고, 최종 결과를 산출하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 100 mg/L의 검정곡선 작성용 중금속 인증표준원액(카드뮴 포함)은 Perkin Elmer사의 것을 사

[†]To whom correspondence should be addressed.

용하였다. 질산, 과산화수소, 염산은 각각 Wako, Daejung, Wako사의 것을 사용하였다. 전처리 및 분석과정의 회수율을 확인하기 위해 카드뮴 농도를 알고있는 미국환경자원협회의 인증표준 슬러지를 사용하였으며, 여과지의 경우 Whatman사 No.40FF 여과지를 사용하였다. 또한 건조기, 1 g분동, 가열판, 저울, 1/5/10 mL 피펫, 가열판, 50/100 mL 부피플라스크는 연구가 시작되기전에 공인교정기관으로부터 교정이 완료되었다.

2.2. 시료의 전처리

카드뮴 농도를 알고있는 인증표준 슬러지를 EPA method 3050B에 따라 전처리하였다. 시료의 전처리는 기온이 20°C인 실험실에서 수행되었다. 먼저 원시료 일부를 105°C의 건조기로 건조시켜, 수분이 제거된 고형물 비율(g/g)을 산출(EPA method 3051A, ES 06900.2) 한 후 폐기한다. 남은 원시료 중 1 g을 교정받은 저울로 측정한다. 측정된 시료를 100 mL비커에 넣고 (1:1)질산 10 mL를 투입 후 가열판에서 가열한다. 질산 5 mL를 넣고 가열한 후 정제수 2 mL와 과산화수소 3 mL를 투입하고 가열한다. 대략 5 mL가 될 때까지 180°C로 가열하고 식힌 후 염산 10 mL를 넣고 가열한다. 최종적으로 산분해된 액을 여과지로 100 mL플라스크에 여과하고, 정제수를 넣어 정용한다. 정용된 액을 분석용 시료용액으로 사용하였다. 추가적으로 사용된 시약의 오염을 확인하고 시료측정값에 대한 바탕보정을 위해, 시료를 투입하지않고 전처리한 분석용 바탕시료용액을 제조하였다.

2.3. 검정곡선 작성

100 mg/L의 카드뮴이 포함된 검정곡선 작성용 인증표준원액 10 mL를 10 mL피펫으로 분취하여 50 mL플라스크에 담고 5배 희석하여 20 mg/L의 표준용액을 제조하였다. 그 후 제조목표 농도를 각각 0.1, 0.5, 1, 2 mg/L로 설정하였다. 먼저 100 mL 플라스크 5개를 준비한다. 검정곡선 바탕시료 제작시 100 mL플라스크에 5 mL피펫으로 질산 5 mL, 10 mL피펫으로 염산 10 mL를 분취하여 넣고 정제수로 표선을 맞춘다. 남은 4개의 플라스크에 20 mg/L 표준용액을 각각 0.5, 2.5, 5, 10 mL 투입 후 5 mL피펫으로 질산 5 mL, 10 mL피펫으로 염산 10 mL를 분취하여 넣고 정제수로 표선을 맞춘다. 검정곡선 바탕시료와 표준물질에 질산 및 염산을 투입하는 이유는 분석용 시료용액과 동일한 산농도를 포함하기 위함이다^{7,8)}. 이렇게 제조된 농도는 0, 0.1, 0.5, 1, 2 mg/L이다. 검정곡선 작성용 단계별 표준물질들과 분석용 시료용액은 ICP-

Table 1. Analysis condition for cadmium in waste

Parameter	Conditions or value
Sample flow rate (mL/min)	1.50
Used gas	Argon
Plasma gas flow (L/min)	15
Auxiliary gas flow (L/min)	0.2
Nebulization gas flow (L/min)	0.60
Generator power (w)	1300
Wavelength (nm)	226.502

OES(Optima 8300, Perkin Elmer)로 분석하였고, 분석조건은 Table 1과 같다.

2.4. 최종농도 산출식

먼저 검정곡선 작성용 단계별 표준물질들을 측정하면 x축이 농도, y축이 측정신호인 1차 방정식의 검정곡선을 작성할 수 있다. 그 후 분석용 시료를 측정하여 얻은 신호를 방정식에 대입하면, 분석용 시료의 mg/L 농도를 알 수 있다. 고형 폐기물시료 중 카드뮴 함량농도(mg/kg)를 산출하기 위한 식은 다음과 같다. 카드뮴 함량농도(mg/kg) = $(C - C_0) \times V \times F / W / G$

- C : 검정곡선으로부터 얻은 분석용 시료의 mg/L 농도
- C₀ : 검정곡선으로부터 얻은 바탕 시료의 mg/L 농도
- V : 분석용 시료의 부피(L)
- F : 희석배수
- W : 시료의 무게(kg)
- G : 시료 중 고형물 비율(g/g)

2.5. 불확도 산출 방법

고형 폐기물시료 중 카드뮴 분석시 불확도요인을 크게 분석용 시료 제조를 위한 산분해 전처리, 검정곡선 작성용 표준용액제조, 검정곡선, 반복측정으로 구분하였다. 또한 불확도요인을 세부적으로 분류하여 불확도요인 > 세 부인자 > 사용물품인자 > 측정인자로 분류하였다(Table 2) 분석과정의 불확도요인 산출과정은 Fig. 1과 같다. 불확도요인중 하나인 반복측정을 위하여, 농도를 알고있는 인증표준 슬러지를 5회 전처리하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수율 확인

회수율이란 참값에 가까운 정도를 나타내는 정확도를 평가하기 위한 척도로, 본 연구에서는 (최종함량농도(mg/kg) / 인증표준 슬러지의 기준값) × 100으로 계산하였다.

Table 2. Classification of measurement uncertainty factors

Uncertainty factor	Detail factor	Used item factor	Measurement factor
1. Sample pretreatment	Weight measurement	Balance	1. Calibration uncertainty 2. Resolution 3. Repeatability
	Addition Reagents	5/10 mL Pipette	1. Calibration uncertainty 2. Temperature deviation 3. Repeatability
	Making up to a final volume	100 mL Volumetric flask	1. Calibration uncertainty 2. Temperature deviation 3. Repeatability
2. Reference solutions for calibration curve	Preparing calibration blank	5/10 mL Pipette 100 mL Volumetric flask	1. Calibration uncertainty 2. Temperature deviation 3. Repeatability
	Preparing std1 0.1 mg/L	100 mg/L Reference material 1/5/10 mL Pipette 50/100 mL Volumetric flask	1. Certificate uncertainty 1. Calibration uncertainty 2. Temperature deviation 3. Repeatability
	Preparing std2 0.5 mg/L	100 mg/L Reference material 5/10 mL Pipette 50/100 mL Volumetric flask	1. Certificate uncertainty 1. Calibration uncertainty 2. Temperature deviation 3. Repeatability
	Preparing std3 1 mg/L	100 mg/L Reference material 5/10 mL Pipette 50/100 mL Volumetric flask	1. Certificate uncertainty 1. Calibration uncertainty 2. Temperature deviation 3. Repeatability
	Preparing std4 2 mg/L	100 mg/L Reference material 5/10 mL Pipette 50/100 mL Volumetric flask	1. Certificate uncertainty 1. Calibration uncertainty 2. Temperature deviation 3. Repeatability
	3. Calibration curve Analysis with Instrument	ICP-OES	1. Linearity
	4. Repeated analysis Analysis with Instrument	ICP-OES	1. Repeatability

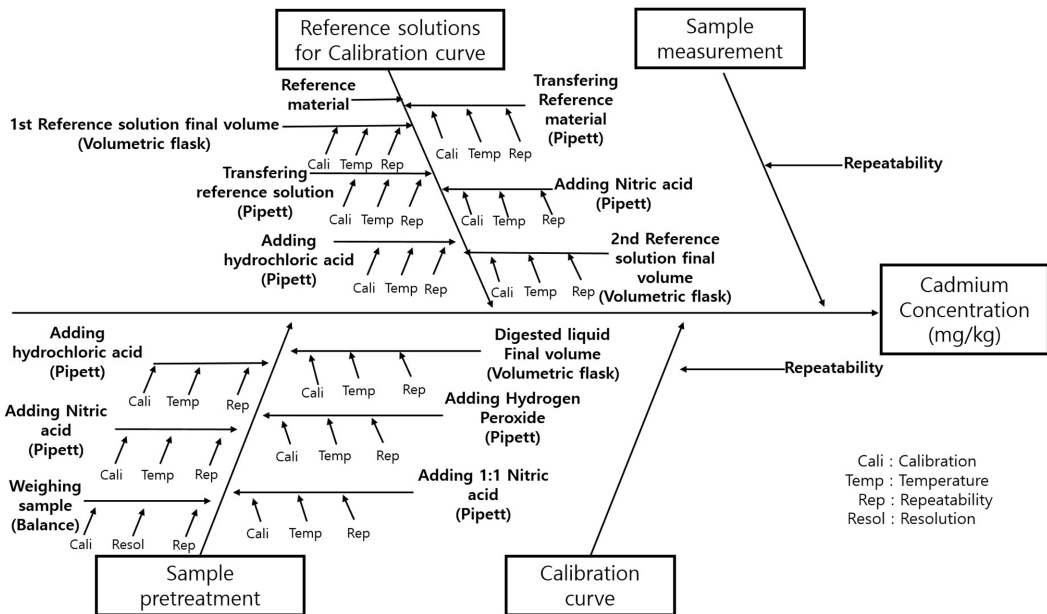


Fig. 1. Fish bone diagram of uncertainty sources in Cadmium analysis.

Table 3. Uncertainty sample analysis result

Sample name	Sample Weight (g)	Blank Conc. (mg/L)	Measured Conc. (mg/L)	Corrected Conc. with Blank (mg/L)	Final Conc. (mg/kg)
Uncertainty Sample-1	1.0001		1.047	1.047	109.05
Uncertainty Sample-2	1.0000		1.049	1.049	109.27
Uncertainty Sample-3	0.9999	0	1.035	1.035	107.82
Uncertainty Sample-4	1.0000		1.051	1.051	109.48
Uncertainty Sample-5	1.0000		1.056	1.056	110.00
Average					109.12498

Table 4. Uncertainty sample recovery

Sample name	Final Conc. (mg/kg)	Certified reference sludge cadmium reference value (mg/kg)	Recovery (%)
Uncertainty Sample-1	109.05		101.92
Uncertainty Sample-2	109.27		102.12
Uncertainty Sample-3	107.82	107	100.77
Uncertainty Sample-4	109.48		102.32
Uncertainty Sample-5	110.00		102.80

회수율(%)이 100%인 경우, 이론적인 회수율에 가깝다⁹⁾. 불확도 시료의 시료 중 고형물 비율(g/g)은 0.96이었고, 전처리된 불확도 시료들의 최종부피는 0.1 L, 희석배수는 1이었다. 산출식으로부터 얻은 카드뮴 최종함량농도는 Table 3과 같았으며, 회수율은 Table 4와 같았다. EPA method 3050B에서 정확도에 대한 기준이 존재하지 않으므로, 국내 공인시험기준인 폐기물공정시험기준을 참고하였고, ES 06900(금속함량-유도결합플라즈마-원자발광분광법)에서는 정확도 만족기준이 70~130%라는 것을 확인하였다. 5개 시료 모두 회수율이 70~130%였으므로, 전처리 및 측정과정에서 카드뮴의 손실이 없었고, 분석자의 분석능력이 검증되었다고 할 수 있다.

3.2. 분석용 시료 제조를 위한 산분해과정의 불확도

3.2.1 산분해의 세부인자인 무게측량시 상대표준불확도

본 연구에서 불확도는 소수점 다섯째자리까지 표기하였고, 계산의 정확성을 위해 합성불확도 및 유효자유도 산출시 스프레드시트 프로그램으로 계산하였다. 먼저 시료의 무게측량시 사용물품인자는 저울이며, 저울의 측정인자는 교정불확도, 분해능, 반복성이 있다. 고형 폐기물 1 g을 칭량하기 위해 저울을 사용시, 불확도평가는 저울의 교정불확도, 분해능, 반복성에 대해 실시한다. 첫째, 저울의 교정성적서에 의한 표준불확도는 교정성적서에 의한 B형 불확도이며, B형 불확도는 기존의 정보 또는 문헌을 통해 측정값이 가질 수 있는 확률밀도함수를 가정하여 구

한다¹⁰⁾. 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 교정성적서 불확도 $\div k$ 로 계산한다¹⁰⁾. 성적서에서 약 95% 신뢰수준의 교정성적서 불확도가 0.000 3 g이고 포함인자 k 가 2 이므로, 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 0.000 15 g (= 0.000 3 g \div 2)이다. 자유도란 관측값의 수에 대하여 특정 체계 내에서 임의로 결정될 수 있는 수의 개수로¹⁰⁾, B형 불확도의 자유도는 무한대이다¹⁰⁾. 자유도가 무한대의 경우, 수치 1,000,000을 적용한 연구¹¹⁾를 참고하여, 1,000,000으로 산정하였다. 둘째, 저울의 분해능에 의한 표준불확도는 다음과 같다. 제작사에서 제공한 수치는 0.000 1 g이며, B형 불확도로서 직사각형 분포를 보인다. 표준불확도($u_{\text{분해능}}$)는 (분해능 \div 2) $\div \sqrt{3}$ 로 계산한다¹⁰⁾. 표준불확도($u_{\text{분해능}}$)는 0.000 03 g (= [0.000 1 g \div 2] $\div \sqrt{3}$)이다. 이때 불확도의 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 셋째, 저울의 반복측정에 따른 표준불확도는 다음과 같다. 반복측정에 의한 A형 불확도이며, A형 불확도는 반복측정값의 빈도분포에 근거한 확률밀도함수를 가정하여 구한다¹⁰⁾. 교정된 1 g 분동을 10회 반복 측정하여 표준편차를 구하였으며, 표준편차는 0.000 08 g이었다. 표준불확도($u_{\text{반복}}$)는 표준편차 $\div \sqrt{\text{측정횟수}}$ 로 계산한다¹⁰⁾. 표준불확도($u_{\text{반복}}$)는 0.000 03 g (= 0.000 08 g $\div \sqrt{10}$)이다. A형 불확도의 자유도는 n 개의 독립된 분석값으로부터 계산되는 단순한 경우에 $n - 1$ 이며, 검량선(일차식)의 자유도는 $n - 2$ 이다¹⁰⁾. 10회 반복 측정하였기 때문에, 불확도의 자유도는 9(=10-1)이다. 마지막으로 무게측량에 의한 합성표준

불확도 및 유효자유도이다. 불확도를 합성하여 합성표준 불확도를 산출하는 경우, $\sqrt{(u_1)^2+(u_2)^2+\dots+(u_n)^2}$ 로 계산 할 수 있다¹⁰⁾. 무게측량시 교정불확도, 분해능, 반복측정 불확도를 합성한 무게측정시 합성표준불확도(u) 계산은 다음과 같다. $u_{\text{무게측정}} = \sqrt{(u_{\text{교정}})^2+(u_{\text{분해능}})^2+(u_{\text{반복}})^2} = \sqrt{(0.00015)^2+(0.00003)^2+(0.00003)^2} = 0.00015 \text{ g}$ 또한 각 불확도 요인의 표준불확도를 불확도 요인의 측정값으로 나누어 각 요인 별 상대표준불확도를 구할 수 있는데, 계산식은 $u_R(x_i) = u(x_i) \div x_i$ 이다¹⁰⁾. 시료로서 1.000 0 g의 인증표준 슬러지 시료를 사용하여 측량하였으므로, 상대표준불확도(U)를 계산시, $U_{\text{무게측정}} = u_{\text{무게측정}} \div \text{시료무게} = 0.00015 \text{ g} \div 1.0000 \text{ g} = 0.00015$ 였다. 또한 유효자유도는 합성표준불확도가 측정량 Y의 표준편차를 얼마나 잘 추정하는가를 나타내는 것으로 ‘합성표준불확도의 불확도 척도’라고 할 수 있으며, Welch-Satterthwaite 공식을 이용하여 산출하며⁵⁾, 공식은

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

과 같다¹⁵⁾. 위의 3가지 측정인자에 대한 무게측량시 유효자유도(v) 계산은 다음과 같다. $v_{\text{무게측정}} = u_{\text{무게측정}}^4 \div ((u_{\text{교정}}^4 \div 1,000,000) + (u_{\text{분해능}}^4 \div 1,000,000) + (u_{\text{반복}}^4 \div 9)) = 0.00015^4 \div ((0.00015^4 \div 1,000,000) + (0.00003^4 \div 1,000,000) + (0.00003^4 \div 9)) = 11184$.

3.2.2. 산분해의 세부인자인 시약투입시 상대표준불확도

(1:1) 질산 투입을 위한 사용물품인자는 10 mL 피펫이며, 표준물질 10 mL 분취시 불확도평가는 피펫의 교정 불확도, 온도, 반복성에 대해 실시한다. 첫째, 10 mL 피펫의 교정성적서에 의한 표준불확도는 다음과 같다. 교정 성적서에 의한 B형 불확도이며, 성적서에서 약 95% 신뢰수준의 교정성적서 불확도가 0.01 mL이고 포함인자 k가 2 이므로 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 교정성적서 불확도 $\div k$ 로 계산한다. 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 0.005 00 mL (= 0.01 mL $\div 2$)이다. 둘째, 10 mL 피펫의 온도편차에 의한 표준불확도는 다음과 같다. 온도편차에 의한 B형 불확도이며, 산 희석용액의 온도에 따른 정확한 부피팽창계수를 알 수 없기 때문에 물의 팽창계수를 확인하였고, 25°C에서 물의 부피팽창계수는 0.000 21도로 설정하였다¹⁰⁾. 실험실 온도가 20°C이었기 때문에 온도차는 5°C였다. 표준불확도($u_{\text{온도편차}}$)는 (측정용량 x 온도차 $\div 2 \times$ 부피팽창계수)

$\div \sqrt{3}$ 으로 계산한다¹⁰⁾. 표준불확도($u_{\text{온도편차}}$)는 0.003 03 mL (= [10 mL $\times 5 \div 2 \times 0.00021$] $\div \sqrt{3}$)이다. 셋째, 10 mL 피펫의 반복측정에 의한 표준불확도는 다음과 같다. 반복측정에 의한 A형 불확도이며, 정제수 10 mL에 해당되는 무게를 측량하였고, 20°C에서의 물의 비중인 0.998206¹²⁾을 나누어 실제 부피를 산출하였다. 10회 반복 측정하여 실제 부피에 대한 표준편차를 구하였으며, 표준편차는 0.028 28이었다. 표준불확도($u_{\text{반복}}$)는 0.008 94 mL (= 0.028 28 mL $\div \sqrt{10}$)이었다. 위의 3가지 표준 불확도를 합성한 피펫사용시 합성표준불확도, 상대표준 불확도, 유효자유도는 각각 0.010 68 mL, 0.001 07 (=0.010 68 mL $\div 10$ mL), 18이었다. 또한 5 mL 피펫을 이용한 질산 5 mL 투입, 5 mL 피펫을 이용한 과산화수소수 3 mL 투입, 10 mL 피펫을 이용한 염산 10 mL 투입도 동일한 과정으로 수행시 상대표준불확도는 각각 0.000 70, 0.000 97, 0.001 07이었으며, 유효자유도는 각각 38, 48, 18이었다.

3.2.3. 산분해의 세부인자인 산분해액 정용시 상대표준 불확도

산분해액을 정용시 사용물품인자는 100 mL 플라스크이며, 100 mL 플라스크 정용시 불확도평가는 플라스크의 교정불확도, 온도, 반복성에 대해 실시한다. 첫째, 100 mL 플라스크의 교정성적서에 의한 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 0.050 00 mL이고, 불확도의 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 둘째, 100 mL 플라스크의 온도편차에 의한 표준불확도($u_{\text{온도편차}}$)는 0.030 31 mL이고, 불확도의 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 셋째, 100 mL 플라스크의 반복측정에 의한 표준불확도($u_{\text{반복}}$)는 0.014 50 mL, 불확도의 자유도는 9이다. 마지막으로 100 mL 정용에 의한 3가지 측정인자의 합성표준 불확도 및 상대표준불확도, 유효자유도는 각각 0.060 24 mL, 0.000 60, 2678이었다.

3.2.4. 산분해시 사용물품인자들의 합성

결과적으로 시료 1 g 측량시 상대표준불확도, (1:1) 질산 10 mL 투입시 상대표준불확도, 질산 5 mL 투입시 상대표준불확도, 과산화수소수 3 mL 투입시 상대표준 불확도, 염산 10 mL 투입시 상대표준불확도와 산분해액 100 mL 정용시 상대표준불확도를 합성시 상대표준합성 불확도($U_{\text{시료전처리}}$)는 0.002 03이며, 유효자유도는 101이었다.

3.3. 검정곡선 작성용 표준물질 제조과정의 불확도

3.3.1. 0.1 mg/L 표준용액 제조시 상대표준불확도

3.3.1.1. 표준물질의 불확도

표준물질을 2번의 단계희석으로 표준용액을 조제하는 경우, 조제된 표준용액의 농도는 다음과 같은 식으로 계산될 수 있다¹³⁾.

$$C_{solution} = C_{crm} \times \frac{V_{p1}}{V_{m1}} \times \frac{V_{p2}}{V_{m2}}$$

여기서, $C_{solution}$: 표준용액의 농도 (mg/L), C_{crm} : CRM(인증표준물질)의 농도 (mg/L), V_{p1} : 1차 희석에서 취한 CRM의 부피 (mL), V_{m1} : 1차 희석에서의 make up 부피 (mL), V_{p2} : 2차 희석에서 취한 1차 희석용액의 부피 (mL), V_{m2} : 2차 희석에서의 make up 부피 (mL)이다. 20 mg/L 표준용액을 제조시, 먼저 100 mg/L 표준용액을 5배 희석(10 mL 분취 후 50 mL로 정용)하여 20 mg/L의 1차 표준용액을 제조한다. 제조된 20 mg/L 표준용액을 0.5 mL 분취 및 100 mL 플라스크로 정용하여, 최종 0.1 mg/L의 2차 표준용액을 제조한다. 먼저 검정곡선 작성용 표준용액 제조를 위한 사용물품인자는 100 mg/L 표준물질이며, 표준물질의 측정인자는 인증서불확도이다. 100 mg/L 표준물질 사용에 대한 불확도평가는 인증서불확도에 대해 실시한다. 표준물질 인증서에 의한 표준불확도는 B형 불확도이며, 성적서의 불확도가 0.5 ug/mL (약 95% 신뢰수준, $K = 2$)이므로, 표준불확도($u_{인증서}$)는 $0.5 \text{ ug/mL} \div 2 = 0.250 \text{ 00 ug/mL}$ 이다. 100 mg/L 표준물질을 사용하였으므로, 상대표준불확도 계산은 다음과 같

다. $U_{표준물질} = u_{표준물질} \div \text{표준물질 농도} = 0.250 \text{ 00 ug/mL} \div 100 \text{ mg/L} = 0.002 \text{ 50}$. 또한 자유도의 경우는 다음과 같다. 표준물질의 불확도는 B형 불확도이며, B형 불확도의 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다.

3.3.1.2. 20 mg/L 1차 표준용액 제조시 사용물품요인인 10 mL 피펫의 불확도

표준물질 투입을 위한 사용물품인자는 10 mL 피펫이며, 100 mg/L 표준물질 10 mL 분취시 불확도평가는 피펫의 교정불확도, 온도, 반복성에 대해 실시한다. 첫째, 피펫의 교정성적서에 의한 표준불확도($u_{교정}$)는 0.005 00 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 둘째, 피펫의 온도편차에 의한 표준불확도($u_{온도편차}$)는 0.003 03 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 셋째, 피펫의 반복측정에 의한 표준불확도는 다음과 같다. 반복측정에 의한 A형 불확도이며, 정제수 10 mL에 해당되는 무게를 측량하였고, 20°C에서의 물의 비중인 0.998206을 나누어 실제 부피를 산출하였다. 10회 반복 측정하여 실제 부피에 대한 표준편차를 구하였으며, 표준편차는 0.028 28이었다(Table 5). 표준불확도($u_{반복}$)는 0.008 94mL, 자유도는 9이다. 마지막으로, 피펫에 의한 합성표준불확도, 상대표준불확도 및 유효자유도는 각각 0.010 68 mL, 0.001 07, 18이었다.

3.3.1.3. 20 mg/L 1차 표준용액 제조시 사용물품요인인 50 mL 플라스크의 불확도

정용시 측정인자는 플라스크의 교정불확도, 플라스크의 온도편차, 반복성이 있으며, 50 mL 플라스크를 정제

Table 5. Ten repetitions of weight of 10 mL of water

Number of measurements	Weight of 10 mL of water (g)	Actual volume (mL)	Volume deviation [= 10 - Actual volume] (mL)
1	9.974 5	9.992 4	0.007 6
2	9.902 9	9.920 7	0.079 3
3	9.959 9	9.977 8	0.022 2
4	9.924 4	9.942 2	0.057 8
5	9.883 2	9.901 0	0.099 0
6	9.906 5	9.924 3	0.075 7
7	9.916 7	9.934 5	0.065 5
8	9.925 4	9.943 2	0.056 8
9	9.901 0	9.918 8	0.081 2
10	9.942 2	9.960 1	0.039 9
Average		9.941 5	
Standard deviation		0.028 28	
n		10	
Degree of freedom		9	

수로 정용시 불확도평가는 플라스크의 교정불확도, 플라스크의 온도편차, 반복성에 의해 실시한다. 상기, 50 mL 플라스크의 상대표준불확도(U)는 0.000 44, 유효자유도(v)는 3593이다.

3.3.1.4. 0.1 mg/L 2차 표준용액 제조시 사용물질요인인 1 mL 피펫의 불확도

표준물질 투입을 위한 사용물질인자는 1 mL 피펫이며, 20 mg/L 표준물질 0.5 mL 분취시 불확도평가는 피펫의 교정불확도, 온도, 반복성에 대해 실시한다. 첫째, 피펫의 교정성적서에 의한 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 0.000 50 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 둘째, 피펫의 온도편차에 의한 표준불확도($u_{\text{온도편차}}$)는 0.000 15 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 셋째, 피펫의 반복측정에 의한 표준불확도($u_{\text{반복}}$)는 0.000 85 mL, 불확도의 자유도는 9이다. 마지막으로, 피펫에 의한 합성표준불확도, 상대표준불확도 및 유효자유도는 각각 0.001 00 mL, 0.001 99, 17이었다.

3.3.1.5. 0.1 mg/L 2차 표준용액 제조시 사용물질요인인 5 mL 피펫의 불확도

분석용시료와 표준용액의 산농도를 유사하게 하기 위해 질산 5 mL를 투입시 불확도평가는 5 mL 피펫의 교정불확도, 온도, 반복성에 대해 실시한다. 첫째, 피펫의 교정성적서에 의한 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 0.002 00 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 둘째, 피펫의 온도편차에 의한 표준불확도($u_{\text{온도편차}}$)는 0.001 52 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 셋째, 피펫의 반복측정에 의한 표준불확도($u_{\text{반복}}$)는 0.002 45 mL, 불확도의 자유도는 9이다. 마지막으로, 피펫에 의한 합성표준불확도, 상대표준불확도 및 유효자유도는 각각 0.003 51 mL, 0.000 70, 38이었다.

3.3.1.6. 0.1 mg/L 2차 표준용액 제조시 사용물질요인인 10 mL 피펫의 불확도

분석용시료와 표준용액의 산농도를 유사하게 하기 위해 염산 10 mL를 투입시 불확도평가는 10 mL 피펫의 교정불확도, 온도, 반복성에 대해 실시한다. 첫째, 피펫의 교정성적서에 의한 표준불확도($u_{\text{교정}}$)는 0.005 00 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 둘째, 피펫의 온도편차에 의한 표준불확도($u_{\text{온도편차}}$)는 0.003 03 mL, 자유도는 무한대이므로, 1,000,000으로 산정하였다. 셋째, 피펫의 반복측정에 의한 표준불확도($u_{\text{반복}}$)는 0.008

94 mL, 불확도의 자유도는 9이다. 마지막으로, 피펫에 의한 합성표준불확도, 상대표준불확도 및 유효자유도는 각각 0.010 68 mL, 0.001 07, 18이었다.

3.3.1.7. 0.1 mg/L 2차 표준용액 제조시 사용물질요인인 100 mL 플라스크의 불확도

정용시 측정인자는 플라스크의 교정불확도, 플라스크의 온도편차, 반복성이 있으며, 100 mL 플라스크를 정제수로 정용시 불확도평가는 플라스크의 교정불확도, 플라스크의 온도편차, 반복성에 의해 실시한다. 상기, 100 mL 플라스크의 상대표준불확도(U)는 0.000 60, 유효자유도(v)는 2678이다.

3.3.1.8. 0.1 mg/L 2차 표준용액 제조의 세부인자 합성 조제된 표준용액의 불확도는

$$\frac{\sqrt{(U_{\text{표준용액}})^2 + (U_{10 \text{ mL 피펫}})^2 + (U_{50 \text{ mL 플라스크}})^2 + (U_{1 \text{ mL 피펫}})^2 + (U_{5 \text{ mL 피펫}})^2 + (U_{10 \text{ mL 피펫}})^2}}{(U_{100 \text{ mL 플라스크}})^2}$$

로 계산 될 수 있다^{10,13}). 0.1 mg/L 표준용액 제조시 사용된 사용물질들의 상대표준불확도를 합성시 $U_{0.1 \text{ mg/L 표준용액}}$ 는 0.003 68, 유효자유도($v_{0.1 \text{ mg/L 표준용액}}$)는 171이었다.

3.3.2. Calibration blank, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L 표준용액 제조시 상대표준불확도

Calibration blank의 경우 100 mL 플라스크에 질산 5 mL, 염산 10 mL 투입에 대한 불확도만 고려하였고, 나머지 표준용액들은 0.1 mg/L 표준용액 제조시와 동일하게 불확도를 산출하였다. Calibration blank, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L 표준용액 제조시 상대표준불확도는 각각 0.001 41, 0.003 28, 0.003 17, 0.003 27이었다. 또한 유효자유도는 각각 51, 680, 655, 523이었다.

3.3.3. 불확도 요인인 검정곡선작성용 표준용액의 세부인자 합성

사용된 표준용액들의 불확도 합성식은

$$\frac{\sqrt{(U_{\text{표준용액}_1})^2 + (U_{\text{표준용액}_2})^2 + (U_{\text{표준용액}_3})^2 + (U_{\text{표준용액}_4})^2}}{(U_{\text{표준용액}_4})^2}$$

과 같다¹³). Calibration blank, 0.1 mg/L 표준용액의 상대

표준불확도, 0.5 mg/L 표준용액의 상대표준불확도, 1 mg/L 표준용액의 상대표준불확도와 2 mg/L 표준용액의 상대표준불확도를 합성시 $U_{\text{검정곡선작성용 표준용액}}$ 는 0.006 86이었다. 또한 자유도를 합성시 $v_{\text{검정곡선작성용 표준용액}}$ 는 1309이었다.

3.4. 검정곡선의 불확도

검량선 직선성에 의한 표준불확도는 A형 불확도이며¹⁰⁾, 검량선 작성시 표준불확도 계산식은 표준불확도($u_{\text{검량선}}$)

$$= \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}}$$

과 같다¹³⁾. B_1 : 검량선의 기울기,

B_0 : 검량선의 절편, p : 1개 시료당 전처리 및 분석 횟수, n : 검정곡선작성을 위한 blank 및 스탠다드 측정 횟수, C_0 : 시료 측정농도값(mg/L), \bar{C} : 기입한 표준용액들의 평균 농도(mg/L), S_{xx} : 얻은 농도의 잔차 제곱의 합¹³⁾, S : 선형 회귀 계산에서 잔차의 표준 편차¹³⁾이다. 그 중 S_{xx} 는 $S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$ 로 구할 수 있으며¹³⁾, C_j 는 각 표준용액의 j 기입농도이다. 또한 S 는 $S =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot C_j)]^2}{n-2}}$$

로 구할 수 있으며¹³⁾, A_j 는 각

표준용액을 실제로 측정시 농도에 해당되는 신호값이다. Calibration blank 및 4개의 표준용액을 측정하여 검정곡선을 작성하였고, 식은 $Y = B_1 \cdot X + B_0$ 으로 표현하여 $Y=135400x + 994.8$ 이었다. 시료를 5회 반복측정하였을 때 검정곡선으로부터 얻은 농도는 Table 3과 같이 1.04760 mg/L였다. 표준용액 농도와, 표준용액 농도에 따른 방출되는 선의 세기(Intensity), $(C_j - \bar{C})^2$, $[(A_j - (B_0 + B_1 \times C_j)]^2$ 값은 Table 6과 같았다. 표준불확도($u_{\text{검량선}}$)는 0.011 57 mg/L, 상대표준불확도는 0.011 04(0.011 57 ÷ 1.047 60)이었다. 검량선의 자유도는 $n - 2$ 이고¹⁰⁾, 검량선

작성을 위해 calibration blank 및 표준용액 4개, 총 5회 측정하였기 때문에, 자유도는 3(=5 - 2)이다.

3.5. 반복측정시의 불확도

시료를 5회 반복하여 분석한 결과, 카드뮴의 함량농도(mg/kg) 평균값 및 표준편차는 각각 109.124 98 mg/kg, 0.808 11 mg/kg이었다. 반복측정에 의한 표준불확도는 0.361 40(=0.808 11 ÷ $\sqrt{5}$) mg/kg이었으며, 상대표준불확도는 0.003 31(=0.361 40 ÷ 109.124 98)이었다. 또한 반복에 의한 A형 불확도이므로, 자유도는 4(=5 - 1)이다.

3.6. 확장불확도 및 불확도 요인 분석

불확도요인/세부인자별 합성상대표준불확도, 유효자유도 및 기여율(%)은 Table 7과 같았다. 기여율(%)의 경우 불확도요인/세부인자별 합성상대표준불확도를 모두 합한 후 해당하는 합성상대표준불확도를 나눈 후 100을 곱하여 산출하였다. 앞서 산출한 시료전처리, 검정곡선 작성용 표준용액 제조, 검량선, 반복측정시 합성상대표준불확도를 합성시 $U_{\text{폐기물 내 카드뮴 분석}}$ 는 0.013 57이었고, 유효자유도($v_{\text{폐기물 내 카드뮴 분석}}$)는 7이었다. T 분포에서 자유도가 7이고, 신뢰수준 약 95%에서의 k값은 2.43이다¹³⁾. 확장불확도는 상대합성표준불확도 × 최종농도의 평균값 × k 으로 나타내며¹³⁾, 확장불확도를 계산하면, 고형 폐기물 내 카드뮴 분석시 확장불확도는 3.597 44(=0.013 57 × 109.124 98 × 2.43)이다. 이렇게 산출된 확장불확도를 고형 폐기물 내 카드뮴 함량농도와 함께 표현하는데, EPA 3050B에서 결과표기방법에 대해 기재되어 있지 않아, 폐기물공정시험기준(ES 06900.2)에 따라 소수점 둘째자리까지 표기하였다. 최종적으로 109.12 ± 3.60 mg/kg (신뢰수준 약 95%, k=2.43)로 표현할 수 있다. 불확도 인자의 상대불확도가 최종 실험결과 값에 미치는 영향을 살펴보면 카드뮴의 경우, 검량선(47.50%) > 검정곡선 작성용 표준용액 제조시 불확도(29.53%) > 반복측정(14.25%) > 산분해 전처리에 따른 불확도(8.72%)에 따른 불확도 순으로 나타

Table 6. Measured Intensity, $(C_j - \bar{C})^2$, $[(A_j - (B_0 + B_1 \times C_j)]^2$ result

Calibration Curve	Typed concentration (C _j)	Measured Intensity (A _j)	(C _j - \bar{C}) ²	[(A _j - (B ₀ + B ₁ × C _j)] ²
Calibration-1	0.00 mg/L	-327.0	0.518	1747155.24
Calibration-2	0.10 mg/L	14111.1	0.384	179521.69
Calibration-3	0.50 mg/L	68241.1	0.048	205843.69
Calibration-4	1.00 mg/L	139853.7	0.078	11963989.21
Calibration-5	2.00 mg/L	270178.0	1.638	2614042.24
Average(\bar{C})=	0.720 mg/L	-	Sxx = 2.66800	S = 2360.12373

Table 7. Uncertainty of factors involved in cadmium determination

Uncertainty factor	Detail factor	Detail factor's relative standard uncertainty	Detail factor's freedom degree	Uncertainty factor's relative standard uncertainty	Uncertainty factor's freedom degree	Relative standard uncertainty's contribution rate about detail factor (%)	Relative standard uncertainty's contribution rate about uncertainty factor (%)
1. Sample pretreatment	Weight measurement	0.00015	11184	0.00203	101	0.46	8.72
	Addition 10 mL (1:1) nitric acid	0.00107	18			3.17	
	Addition 5 mL nitric acid	0.00070	38			2.08	
	Addition 3 mL hydrogen peroxide	0.00122	48			2.88	
	Addition 10 mL hydrochloric acid	0.00107	18			3.17	
	Making up to a final volume with a flask	0.00060	2678			1.79	
2. Reference solutions for calibration curve	Preparing calibration blank	0.00141	51	0.00686	1309	4.19	29.53
	Preparing std1 0.1 mg/L	0.00368	171			10.91	
	Preparing std2 0.5 mg/L	0.00328	680			9.72	
	Preparing std3 1 mg/L	0.00317	655			9.41	
	Preparing std4 2 mg/L	0.00327	523			9.70	
3. Calibration curve		0.01104	3	0.01104	3	32.72	47.50
4. Repeated analysis		0.00331	4	0.00331	4	9.82	14.25

났다. 즉, 불확도 요인 중 검량선과 검량선 작성용 표준용액 제조시 불확도가 가장 크게 영향을 미쳤다는 것을 알 수 있었다.

상기 두 요인에 대한 불확도를 줄이는 것이 중요하며, 두 요인은 반복측정을 통해 얻은 데이터들로 불확도를 산출한다. 측정 결과의 불확실성을 정량적으로 평가하고 표현하기 위한 국제적인 지침¹³에 따라 반복측정 불확도 = 표준편차 / \sqrt{n} 으로 표현된다. 즉 불확도를 줄이기 위하여 표준편차를 낮추거나, 측정횟수(n)를 증가시켜야 한다.

먼저 검량선에 의한 불확도를 감소시키기 위하여 선행연구^{11,14}들이 제시한 바와 같이 표준용액 농도단계를 늘려 측정횟수를 증가시킬 수 있다.

또한 검량선 작성용 표준용액 제조시 불확도를 감소시키기 위하여 액체를 분취시 부피 대신 목표부피에 해당되는 무게를 분취할 수 있다. Table 5에서와 같이 표준원액을 피펫으로 분취하는 과정에서 피펫으로 10 mL 분취시, 10 mL의 무게에 해당하는 실제부피와 편차가 최소 0.007 6 mL에서 최대 0.099 0 mL까지 발생되기 때문에, 오차 및 표준편차 크게 산출되어 불확도가 크게 발생되었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고형 폐기물인 인증표준슬러지 시료 중

카드뮴 함량을 측정하는 과정에서 발생하는 측정불확도를 평가하였다. 불확도요인은 크게 분석용 시료 제조를 위한 산분해 전처리, 검정곡선 작성용 표준용액제조, 검정곡선, 반복측정으로 구분하였다. 불확도 요인별 상대표준 불확도는 각각 0.002 03, 0.006 86, 0.011 04, 0.003 31 이었고, 요인들을 고려한 카드뮴의 결과는 109.12 ± 3.60 mg/kg(신뢰수준 약 95%, $k=2.43$)으로 산출되었다. 또한 분석용 시료 제조를 위한 산분해, 검정곡선 작성용 표준용액제조, 검정곡선, 반복측정의 불확도 기여율은 각각 8.72%, 29.53%, 47.50%, 14.25% 이었다. 즉, 카드뮴 분석시 불확도에 영향을 미치는 순서는 검정곡선>검정곡선 작성용 표준용액 제조>반복측정>산분해 전처리 순이었다.

불확도에 큰 영향을 미치는 요인은 검정곡선과 검정곡선 작성용 표준용액 제조과정임을 확인하였다. 두 요인은 반복측정에 의해 발생하는 불확도로, 표준편차를 줄이거나 반복측정 횟수를 증가시켜 불확도를 감소시킬 수 있다.

검정곡선 작성시 발생하는 불확도는 관련 선행연구에서 제시한 바와 같이, 검정곡선 작성에 사용되는 표준용액들의 반복측정 횟수를 증가시켜 감소시킬 수 있다.

또한 검정곡선 작성용 표준용액제조시 발생하는 불확도를 감소시키기 위해, 액체를 분취시 부피 대신 목표부피에 해당되는 무게를 분취하여 표준편차를 낮추는 방법이 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 한국환경공단의 지원으로 수행되었습니다

참고문헌

1. 국립암센터, “카드뮴과 그 화합물 발암 요인 보고서”, **2022**.
2. 환경부, “폐기물관리법 시행령”, **2025**, 제35590호.
3. 환경부, “폐기물관리법 시행규칙”, **2025**, 제1168호.
4. 김영준, 김현위, “야채음료 중 비타민 C 분석에 있어서의 측정불확도 추정”, *한국식품과학지*, **2003**, 35(6), 1053-1059.
5. 김지영, 김영준, 류지혁, 이지호, 김민지, 강대원, 임건재, 홍무기, 신영재, 김원일, “불확도 추정을 통한 토마토 페이스트에서 카드뮴 및 납 분석의 오차 발생 요인 규명”, *한국환경농학회지*, **2011**, 30(2), 179-188.
6. J. R. Marques, S. M. Villa-Soares, T. B. Stellato, T. B. S. C. Silva, M. G. Faustino, L. R. Monteiro, M. A. F. Pires and M. E. B. Cotrim, “Uncertainty Estimation of Metals and Semimetals Determination in Wastewater by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)”. *Journal of Physics: Conference Series*, **2016**, 733(1), 012023.
7. 국립환경과학원, “폐기물공정시험기준”, **2024**, 제2024-42호.
8. 한국환경공단, “토양오염공정시험기준 주해”, **2025**.
9. 국립환경과학원, “환경시험검사 QA/QC 핸드북”, **2011**, 제2판.
10. 식품의약품안전처, “측정불확도 추정을 위한 세부적용지침”, **2016**.
11. 최필권, 서수정, 황선민, 이진영, “산업폐수 중 노닐페놀류 측정불확도 산출”, *한국환경분석학회*, **2023**, 26, 118-126.
12. S. Palmtag and S. Stimpson, ‘MPACT Validation with Critical Experiments, United States of America, 2017.
13. 국립환경과학원, “환경데이터의 불확도 평가방안 확립을 위한 연구”, **2012**.
14. 김진영, 권남희, “Estimation of uncertainty in quantifying urinary lithium via the standard addition method using ion chromatography”, *한국분석화학지*, **2025**, 38(1), 1-7.