

잔류분석의 국제적 인정과 측정불확도

최 종 오

한국표준과학연구원

1. 측정결과와 신뢰성확보와 불확도

측정결과는 환경정책의 설정, 생산품 및 농산품의 품질관리, 국제간의 통상무역 등에서 이루어지는 결정에 중요한 자료로 사용된다. 이러한 결정은 측정값에 대한 신뢰성을 고려하여 이루어지게 되며, 신뢰성의 척도로서 항상 일정하게 정량화하여 그 의미를 전달할 수 있어야 하는 데, 이러한 것을 만족시킬 수 있는 것이 불확도인 것이다.

측정결과를 국제적으로 인정받기 위하여 측정불확도 평가 및 보고가 ISO/IEC 17025의 요건이 되어 있다. KOLAS와 같은 인정기구에서는 시험기관의 인정을 위한 평가에서 1) 적용된 추정방법이 유효하고 모든 중요한 불확도 요인의 포함하고, 2) 시험기관이 주장하는 최소불확도를 점검하며, 교정기관 또는 자체교정을 수행하는 시험기관은 모든 교정 및 교정유형에 대한 측정 불확도를 계산하는 절차의 보유 및 적용을 요구하고 있다.

이에 따라 잔류분석 시험기관도 측정불확도를 계산하는 절차를 보유하고 적용하여야 한다. 경우에 따라 시험방법의 특성상 유효한 측정 불확도에 대한 계산을 하는 것이 불가능할 수 있다. 이런 경우에도 시험기관은 적어도 불확도의 모든 요소를 확인하고 합리적인 추정을 시도하여야 하며, 결과 보고서에 그 불확도를 잘못 평가하였다는 인상을 주지 않도록 보장하여야 한다.

2. 측정불확도 표현지침

측정의 모든 분야에서 공통적으로 당면하였던 사항이었으며, 세계적으로 무역이 확대되고, 경제의 세계화가 진전됨에 따라 서로 다른 국가에서 이루어지고 있는 측정결과를 쉽게 비교할 수 있는 방법을 모색하게 되었다. 이러한 점들을 해결하기 위하여 많은 관련기관 및 국제기구들에 의하여 오랫동안 노력해왔음을 고려하여, 각 분야의 측정결과 표현에 대한 국제적인 통일규범의 필요성에 따라 국제도량형국(BIPM)에서는 1981년 10월에 열린 70회 총회에서 국제도량형위원회(CIPM)으로 하여금 그 해결방안을 모색하도록 하였다. 10여 년의 작업을 통하여 국제도량형위원회는 국제도량형국(BIPM), 국제전기기술위원회(IEC), 국제임상화학위원회(IFCC), 국제표준화기구(ISO), 국제순수 및 응용화학

최종 오

연합회(IUPAC), 국제순수 및 응용물리연합회(IUPAP), 국제법정계량기구(OIML) 등 각 분야를 대표하는 국제기구와 각국의 표준기관 공동으로 1993년에 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO"라는 지침서를 발간하게 되었다.

측정불확도의 정의 :

측정결과에 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정한 값의 분산특성을 나타내는 파라미터.

인류 역사상 처음으로, 서로 다른 국제기구들이 합의하여 발행한 이 책자는 앞으로의 모든 측정 및 시험분석에서 그 측정결과를 어떻게 나타내어야 하는가에 대한 국제규격의 지침서가 되었다. 이는 연구분야뿐만 아니라, 모든 산업 및 상업적 분야에도 적용될 수 있도록 마련된 것이다. 따라서 측정에 관련되는 모든 사람이 알고 있어야 하는 내용을 담고 있으며, 다음과 같은 분야에 활용될 수 있다.

1. 생산제품의 품질관리 및 품질보증
2. 법적 규정에 대한 시험분석
3. 각종 연구 및 개발
4. 기기의 교정
5. 표준물질의 인증

3. 화학분석과 불확도

측정의 결과인 데이터는 연구에 반영되고, 학술지 또는 공개매체를 통하여 발표도 된다. 이러한 데이터의 신뢰성은 많은 사람들에게 중요하게 인식되어, 분석값 또는 측정값을 구하고, 그 뒤에 "± 몇"을 하여, 자신들의 측정결과에 대한 신뢰성을 표시하여 왔다. 그 몇이라는 숫자의 의미가 무엇인가를 생각해 보자. 일반적으로 그 몇은 표준편차를 나타내는 경우가 많으며, 통계학에 관심을 가진 화학자는 표준오차를 사용한다. 매우 드문 경우이지만, 신뢰수준을 고려하여 신뢰구간으로서 그 몇을 결정하는 경우도 있다. 때로는 그 몇이 자기 측정결과의 재현성을 나타내기도 하며, 또는 반복성을 표현하기도 한다. 더욱이 정밀도 및 정확성에 관련지어 생각하게 되는 경우도 있다. 여기서 표준편차라고 하는 것은 여러 개의 측정값들이 있을 때, 그것들의 평균값을 구하고 각각의 측정값들이 평균에서 얼마나 떨어져 있는가를 하나의 값으로 나타낸, 즉 표준화된 편차를 나타내는 것이다. 표준오차는 표준편차를 측정된 회수의 제곱근으로 나누어서 구하는 값으로 평균값의 표준편차이다. 여기에 통계학에서 많이 쓰이는 t-분포를 고려하여, 자유도와 신뢰수준을 결정하여 t-인자를 구하고, 표준오차에 곱하여 신뢰수준을 반영하여 그 값을 산출하게 된다. 반복성이라는 것은 분석환경, 분석방법, 분석하는 사람 등이 같은 조건에서 빠른 시간 내에 여러 번 측정해서 얻은 값들의 일치되는 정도를 표준편차로 표현하는 것이며, 재현성은 반복성의 조건에서, 분석기기나, 분석방법, 장소, 분석조건 등에서 어느 하나 또는 여러 개를 변경하여 측정할 경우의 값들이 일치되는 정도를 나타내는 것이다. 정밀도는 측정값들이 어느 정도 분산되어 나타나는가에 대한 척도이며, 정확성은 자기의 측정값이 구하고자하는 대상의 참값에 얼마나 근접하는가에 대한 표현이다. 우리가 측정값들의 결과로 뒤에 붙이고 있는 "± 몇"이 이처럼 다양하게 쓰여지고 있는 현실에서 그 몇이라는 값이 어떻게 구해진 것이며, 무슨 의미를 갖고 있

는 것인가를 다시 한 번 생각해 볼 필요가 있다.

현재, 자신의 측정값 또는 분석값 뒤에 “± 몇”로 붙이는 과정을 살펴보자. 모두는 아니지만, 일반적으로 분석이나 실험의 마지막 과정에서 얻어지는 값들의 분산을 처리한 결과를 쓰고 있다는 것을 알게 된다. 이러한 요인은 기본이고, 앞으로는 다음과 같이 최종결과에 영향을 주는 인자들을 고려하여, 이들이 자신의 측정결과에 어떤 영향을 주는지를 살펴보고, 이를 정량화하여 자신의 측정결과에 반영하고자 하는 것이다.

1. 시료채취
2. 시료보관조건
3. 기기효과
4. 사용시약의 순도
5. 측정 및 분석의 조건
6. 매트릭스 효과
7. 분석자의 영향
8. 우연효과

이러한 모든 요소들이 우리가 측정 또는 분석에서 “측정값”을 결정하는 데 영향을 주며, 우리는 이러한 요소들을 고려하여 “± 몇”를 정해야 할 것이다.

측정이나 분석의 결과를 발표하는 것은, 그 측정값을 사용자 즉, 소비자, 동료연구자, 또는 국민들에게 “선언”하는 것과 같다. 우리가 발표하는 측정값을 그대로 믿을 수밖에 없는 사용자에게 전하는 것이다. 이러한 과정에서 사용자의 선별력을 따지기 전에 자신이 선언하는 측정값에 대한 과학적인 근거를 준비해두어야 한다. 이를 위하여 측정의 결과로서 측정값과 그 값의 불확실한 정도를 국제규격에 맞게 나타내어야 할 것이다. 중요한 정책 결정에 사용될 측정결과가 그 신뢰성에 대한 기반이 부족할 때, 결정의 중요한 자료로 쓰일 수 없게 된다는 것은 너무나 당연하다고 할 수 있다.

4. 오차와 불확도

우리가 어떤 기기나 도구를 사용하여, 측정하고자 하는 양(측정대상의 양, 측정량)을 측정하였을 때, 우리는 그 측정값을 믿을 수 있는가 하고 의문을 가지게 된다. 그러나, 우리가 과학적으로 노력해서 구한 값은 그 한도 내에서 최선의 값이다. 따라서 그 값을 믿을 수 있는 가라고 의문하기보다는 어디까지 믿을 수 있는 가를 알고 싶을 것이다. 이 불확실한 정도를 정량적으로 표현하길 바라는 인간의 바람이 측정학자들로 하여금 불확도라는 양으로 나타낼 수 있는 길을 제시하게 하였다.

측정에 관하여 상상을 하도록 해보자. 우리는 온도, 압력 등 여러 가지 외적 상황이 확정된 상태에서 어떤 측정 대상의 참값을 상상할 수 있다. 우리가 신이라면 이 값을 알 수 있겠으나, 인간의 능력으로는 완벽한 측정이란 있을 수 없으므로 이 값을 알 길이 없다. 따라서, 우리의 측정결과는 주어진 상황에서 인간의 능력으로 가장 잘 추정한 값(the best estimate)일 수밖에 없으며 거기에는 항상

최종 오

오차가 있기 마련이다. 즉, 참값으로부터 벗어난 정도가 있다는 뜻이다. 그러나, 우리가 참값을 알 수 없는데 오차인들 알 수가 있겠는가? 다만 그 값이 존재한다는 것을 확신할 뿐인 것이다.

전통적으로 오차를 크게 우연오차와 계통오차로 분류하고 있다. 오차란 '측정 결과에서 측정 대상의 참값을 뺀 값'으로 정의된다. 우연오차는 '측정 결과에서 반복성이 유지되는 조건에서 같은 측정 대상을 무한히 측정한 결과의 평균값을 뺀 값'으로 정의되며, 계통오차는 '반복성이 유지되는 조건에서 같은 측정 대상을 무한히 측정한 결과의 평균값에서 측정 대상의 참값을 뺀 값'으로 정의된다. 즉, 다음과 같이 정리될 수 있다.

우연오차 = 측정 결과 - 무한 측정의 평균값

계통오차 = 무한 측정의 평균값 - 참값

이 두 식과 오차의 정의로부터 다음 식을 쉽게 유도할 수 있다.

우연오차 + 계통오차 = 측정 결과 - 참값 = 오차

즉, 오차란 우연오차와 계통오차의 합이다.

우리가 어떤 측정 대상을 반복해서 측정하는 경우를 상상해 보자. 그럴 리는 없겠지만 만약에 각 측정값이 항상 같다면 거기에는 우연오차가 없다고 할 수 있다. 그렇다고 해서 그 값이 참값이라고 할 수는 없다. 측정할 때마다 똑같은 크기의 오차가 첨가되었을 수 있기 때문이다. 이 오차 성분을 계통오차라 한다. 계통오차는 바이어스(bias)라고 불리기도 한다. 이 계통오차는 보정이나 교정 등을 통해서 줄일 수 있다. 우리가 정확한 측정을 하기 위하여 보정이나 교정을 하는 이유가 바로 이 계통오차를 줄여 측정 결과를 참값에 가까이 가져가려는 것이다. 그러나, 우리가 모든 계통오차의 요인을 알 수 있을까? 항상 모든 것을 안다는 것은 신의 경지를 뜻하는 것이며 우리는 이 점에 있어서 겸허한 마음을 가져야 한다. 따라서, 아무리 노력을 하여도 보정이나 교정을 하지 못한 경우도 있을 것이다. 그러나, 최대한 계통오차를 줄이려면 자신의 측정 시스템에 대해 확고하고 해박한 지식을 갖추고 면밀히 자신의 측정에 계통오차를 유발하는 요소가 없는지 살펴보아야 한다. 그러면 최선을 다한 보정이나 교정에 의한 작업에 의한 보정값이나 교정값은 과연 확실한 것일까? 이 또한 불확실한 값이며 거기에도 불확실한 정도는 있을 것이다. 이 모든 불확실한 정도를 우리는 계통효과에 의한 불확도라고 표현한다. 다시 말하면 우리가 행한 보정이나 교정의 믿을 수 없는 정도를 계통효과에 의한 불확도라 하며, 이는 계통오차가 아니라 계통오차를 줄이려는 우리 노력의 불확실한 정도를 의미하는 것이다. 이 점이 바로 오차와 불확도의 차이이며, 전통적으로 오차라는 표현을 사용한 것을 왜 불확도라는 표현으로 바꾸어야 하는가를 단적으로 설명하고 있는 것이다.

다시 어떤 측정 대상을 반복해서 측정하는 경우를 상상해 보자. 이번에는 모든 계통 오차가 보정된 경우를 생각해 보자. 그러나, 무슨 까닭인지는 모르겠으나 측정할 때마다 그 값이 다르게 나타나는 경우를 상상하자는 것이다. 이런 경험은 우리 모두가 얼마든지 가지고 있을 것이며, 이렇게 측정값이 분산되는 정도를 표준편차로 나타내기도 한다. 이 측정값들이 분산되는 이유는 우리가 측정값에 영향을 미치는 인자를 정확하게 알지 못하고 있었거나 제어할 수 없었기 때문일 것이다. 이때 참값으로부터의

오차는 매년 측정을 할 때마다 마구잡이로 다르게 나타날 것이다. 이 오차를 우연오차라 부른다. 어찌 되었든지 이 경우에 우리는 할 수만 있다면 여러 번 측정하여 평균을 구하고 이 값을 측정 결과로 채택하고 싶어한다. 이 여러 번 측정의 의미는 무엇일까? 무한히 측정하여 평균값을 구한다면 그때 우연 오차의 크기는 얼마일까? 무한히 측정한 측정결과의 우연오차의 값은 0이다. 다른 오차성분이 있다면 그것은 계통오차이다. 즉, 여러 번 측정할수록 그 측정결과(평균값)는 믿을 만 하다고 생각할 수 있다. 즉, 우연오차의 기대값은 0이라는 것이다. 그러나, 무한히 측정한 결과가 아닌 측정결과를 참값(정확히 표현하면 참값 + 계통오차)이라고 믿을 수 있겠는가? 우리는 무한히 측정할 수 없기 때문에 항상 유한한 횟수만큼 측정을 하고 이로부터 무한히 측정한 경우의 결과를 유추하는 것이다. 이때 유추한 결과에는 항상 의문이 따르고, 이 불확실한 정도를 우연효과에 의한 불확도라고 한다.

지금까지 우리는 측정 오차를 줄이기 위한 노력을 상상해 보았다. 이 상상 속에서 우리는 참값이나 오차를 생각할 수 있었다. 그러나, 실제에 있어서 우리는 참값도 오차도 알 수가 없다. 따라서, 우리는 측정 결과를 어디까지 믿을 수 있는가. 즉, 불확실한 정도가 얼마인가를 생각하게 된 것이다. 오차를 줄이고자 하였으나 우리가 노력한 행위의 불확실한 정도는 얼마인가를 표현해야 하는 것이다. 이것이 불확도를 사용하는 이유인 것이다. 신이 아닌 인간이 가지고 있는 고민인 것이다. 여기서 불확도라는 단어는 의심(의혹, 불확실함)을 뜻한다. 따라서, 넓은 의미에서 측정 불확도는 어떤 측정 결과가 정확한 한가에 대한 의심뿐만 아니라 측정 결과가 타당한가(유효한가, 정당한가, 근거가 확실한가)에 대한 의심을 뜻한다.

불확도가 작다고 해서 오차가 작다는 말은 아니다. 오차는 믿음의 문제이다. 많은 오차요인을 고려할수록 그 결과에 대한 믿음은 커질 수 있다. 그러나, 그 노력이 오차를 얼마나 줄였는지에 대해서는 정량적으로 말할 수 없다. 우리가 말할 수 있는 것은 이 오차를 줄이는 행위의 불확실한 정도일 뿐이며 이것을 통계적으로 추정된 값이 불확도인 것이다. 오차에는 결과의 분산된 상태가 없다. 오차는 정해진 한 값이다. 신은 알고 있겠지만 우리는 이 값을 알 지 못한다. 단지 추측할 뿐이다. 모든 추측에는 확률이 존재한다. 신에게는 확률의 개념이 존재하지 않는다. 인간에게 확률의 개념이 있는 이유는 모든 것을 확실히 알고 있지 못하기 때문이다. 믿음은 확신으로부터 출발하나 과학은 불신으로부터 출발하는 것일까? 과학은 객관성과 논리성을 생명으로 한다. 따라서, 우리는 이 불확실한 정도를 객관적이고 논리적으로 표현하려하는 것이다.

5. 불확도의 개념 변화

측정 불확도에 대한 새로운 정의는 측정값과 이에 대한 불확도에 초점을 맞춘 것이며 지금까지 사용되어온 불확실성의 개념과 모순된 것은 아니다. 지금까지 사용되어 왔던 불확실성의 개념은,

- 측정량의 추정값이 가질 수 있는 오차
- 측정량의 참값이 속해있는 범위를 나타내는 추정값이며,

이 두 개념들은 이상적으로는 타당하지만 현실적으로는 알 수 없는 양들 즉, 측정결과의 “오차”와

측정량의 “참값”에 초점을 맞춘 것이다. 그러나 어떠한 불확도의 개념을 사용하더라도 불확도 성분은 항상 동일한 데이터와 관련정보를 사용하여 평가된다.

새로운 불확도의 평가방법은 여러 번의 관측값을 통계적인 방법으로 평가하는 방법(A형 평가)과 그 이외의 수단을 이용하는 방법(B형 평가)으로 구별하여 여러 입력량의 표준불확도를 구하고, 불확도의 전파법칙에 따라 모든 표준불확도를 합하여 합성표준불확도를 구한다. 그 다음 포함인자를 적용하여 총체적인 확장불확도를 구한다. 이 확장불확도를 이용하여 여러 분야에서 실제로 사용될 수 있는 측정량의 값이 포함될 수 있는 구간을 나타낼 수 있다.

새로운 방법과 기존방법을 비교해 보면 불확도 성분의 분류 방법에 있어서도 차이가 있음을 알 수 있다. 불확도 성분의 분류방법을 보면 과거에는 그 발생요인에 따라 각각 우연오차와 계통오차로 분류하였으나, 새로운 방법의 경우는 평가방법에 따라 즉, 일련의 반복 측정결과에 통계적 방법을 적용하여 얻어진 A형 불확도와 기타의 방법으로 평가된 B형 불확도로 분류한다. 과거와 현재의 불확도 성분의 분류방법은 분류성격이 완전히 다르기 때문에 기존의 오차 성분을 새로운 개념의 불확도 성분으로 직접 연관지으려는 생각은 버려야 한다. 우연효과에 대한 불확도가 A형 평가에 의하여 구해질 수도 있고, B형 평가에 의하여 구해질 수도 있는 것이다.

6. 불확도 평가에서 고려할 사항

1) 측정모델

측정 불확도는 모든 영향량에 대한 통계처리에 의해 구할 수 있지만, 시간적 또는 경제적인 면을 고려하여 실제적으로는 측정의 수학적 모델과 불확도의 전파법칙을 이용하여 구한다. 수학적 모델은 요구되는 정확도 수준에 맞추어 설정한다.

수학적 모델이 불완전할 수도 있으므로, 각 관련되는 양들의 변화를 충분히 측정해야 한다. 경험적 모델은 충분한 기간을 두고 얻은 데이터나, 표준기 및 표준물질이나 관리도 등을 이용하여 설정한다. 모델이 부적합할 경우에는 수정해야 하며, 신뢰성이 있는 결과와 불확도의 산출을 위하여 실험계획을 잘 설정하는 것이 중요하다.

측정이 적절하게 수행되는지의 여부를 확인하기 위해서 실제 측정값의 변화에 따른 표준편차와 여러 입력량으로부터 예상되는 표준편차를 비교해 볼 수도 있다. 이러한 경우에 실제 실험적 관측이 가능한 변화(A형이나 B형에 관계없이)에 직접 관련된 사항만이 고려되어야 한다.

또한 계통효과에 대한 보정의 불확도를 측정결과의 불확도 평가에 포함시킬 필요가 없는 경우도 있다. 비록 그에 대한 불확도가 산출되었더라도 합성표준불확도에 미치는 영향이 작을 때는 무시하여도 된다. 보정값 자체가 합성표준불확도에 비해 매우 작을 때에도 역시 무시할 수 있다.

2) 측정기의 오차

특히 법정계량에 관련되어, 검사대상 측정기기가 측정표준기와의 비교를 통하여 검사될 때, 표준기 및 비교절차에 관련된 불확도가 검사에서의 요구되는 정확도에 비하여 무시할 수 있을 때가 종종 있

다. 한 예로서 잘 교정된 질량 표준기를 이용하여 상품용 저울의 정확도를 검사하는 경우로서, 앞에서 언급한 불확도 성분들이 무시할 정도로 작으므로, 측정은 검사대상 측정기기의 오차를 결정하는 것으로 간주될 수 있다.

3) 불량 데이터

자료를 분석하거나 기록하는 과정에서의 오류는 측정결과에 알 수 없는 오차를 유발시킨다. 큰 값을 가진 오류는 쉽게 찾아낼 수 있지만, 작은 값을 가진 것은 마치 우연효과에 의한 것으로 보일 수도 있다. 불확도는 이러한 불량 데이터까지 고려하고자하는 것은 아니다.

4) 불확도의 품질과 유용도

측정불확도 표현지침서는 불확도의 산출에 필요한 기본 틀을 제공할 뿐이며, 이를 위한 필수적 요소는 깊은 사고력, 학자적인 양심, 전문적인 기술이라 하겠다. 불확도의 산출은 단순한 반복적인 작업이 아니며, 순수한 수학적 일도 아니며, 측정에 관련된 세부내용에 따라 달라진다. 보고되는 불확도의 품질과 유용성은 불확도에 대한 이해수준, 분석의 정확한 정도, 계산하는 사람의 인격 등에 달려 있다.

7. 측정불확도 평가와 보고

측정의 목적, 방법 및 가정을 서술하고, 다음 순서에 따라 측정불확도를 평가하고 보고한다.

1) 측정모델 설정

측정값에 영향을 주는 입력량을 모두 고려하여, 측정방법에 부합하고 요구되는 정확도 수준에 맞는 수학적 모델을 설정하고, 모델에 포함된 각 입력량에 대해 설명한다.

$$Y=f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

여기서, Y 는 출력량이고 (X_1, X_2, \dots, X_N) 은 N 개의 입력량이다.

2) 합성표준불확도 관계식 유도

측정모델로부터 측정불확도 전파법칙에 따라 식(2)와 같이 합성표준불확도 관계식을 유도한다.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i) u(x_j) r_{ij} \quad (2)$$

여기서 $u_c(y)$ 는 출력량의 값 y 의 합성표준불확도, $u(x_i)$ 는 입력량의 값 x_i 의 표준불확도, c_i 는 감도계수로서

$$c_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (3)$$

이고, r_{ij} 는 상관계수로서, 두 입력량의 값 x_i 와 x_j 의 공분산이 $u(x_i, x_j)$ 일 때 다음과 같다.

$$r_{ij} = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)} \quad (4)$$

해당 두 입력량이 서로 독립인 경우에는 식(2)의 두 번째 항의 상관계수가 0이 되어 이 항을 고려하지 않아도 된다.

3) 표준불확도 산출

각 입력량의 값의 표준불확도를 A형 평가(일련의 관측값을 통계적으로 분석하는 방법) 또는 B형 평가(A형 평가 이외의 모든 평가 방법으로 과거의 측정 데이터, 제조자의 규격, 성적서 등의 정보를 활용하는 방법을 포함함)를 통해 구한다.

이때 한 입력량의 값 x_i 의 표준불확도 $u(x_i)$ 에 기여하는 불확도 성분이 여러 개(p)인 경우에는, 각 성분의 표준불확도 $u(x_{i,j})$ 를 구한 후 제곱합의 제곱근으로 합성한다.

$$u(x_i) = \sqrt{\sum_{j=1}^p u^2(x_{i,j})} \quad (5)$$

(1) A형 평가

반복측정에 따른 불확도는 A형 평가로 구하며, 일반적으로 다음과 같은 두 가지 방법을 사용한다. 경우에 따라 최소제곱법 또는 분산분석 등을 이용할 수도 있다.

① 평균의 표준편차를 계산하는 방법

반복 측정한 데이터의 평균의 표준편차를 구한다.

$$u = s(\bar{q}) = \frac{s(q_j)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (6)$$

여기서 q_j 는 j 번째 관측값, \bar{q} 는 반복 관측값의 산술평균, $s(q_j)$ 는 실험표준편차, n 은 반복 측정횟수이다. 자유도는 $v = n - 1$ 이 된다.

② 합동실험표준편차를 활용하는 방법

반복횟수가 충분치 않은 경우에는 식(6)의 $s(q_j)$ 대신 합동실험표준편차 s_p 를 사용한다.

$$u = s(\bar{q}) = \frac{s_p}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \nu_i s_i^2}{n \sum_{i=1}^N \nu_i}} \quad (7)$$

여기서 N 은 보유하고 있는 과거 측정데이터 세트의 갯수이며, s_i 와 ν_i 는 각각 과거에 수행한 i 번째 실험 데이터 세트로부터 구한 실험표준편차와 자유도이다.

(2) B형 평가

B형 평가의 경우는 입력량의 확률분포를 추정한 후, 이 확률분포의 표준편차를 계산하여 구한다. 주요 확률분포에 대한 표준불확도는 그 확률분포의 반너비를 a_i 라고 할 때 다음과 같다.

• 직사각형분포: $u(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{3}}$ (8)

• 삼각형분포: $u(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{6}}$ (9)

• U-형분포: $u(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{2}}$ (10)

• 정규분포: $u(x_i) = \frac{U}{k}$ (11)

식(11)에서 U 는 포함인자 k 로 평가된 확장불확도이며, 교정성적서의 확장불확도를 인용하는 경우라면 다른 분포인 경우에도 적용된다.

4) 합성표준불확도 계산

식(3)~식(11)을 이용하여 구한 감도계수와 표준불확도, 그리고 상관계수를 측정불확도 관계식인 식(2)에 대입하여 합성표준불확도를 구한다.

5) 불확도 총괄표 작성

<표 1>과 같이 불확도 총괄표를 작성한다. 각 불확도 성분의 표준불확도, 확률분포, 감도계수, 불확도 기여량과 자유도를 기재한 후, 그 아래 열에는 합성표준불확도와 확률분포, 그리고 유효자유도를 기입한다.

<표 1> 불확도 총괄표 양식

기 호	불확도 요인 ¹⁾	표준불확도 $u(x_i)$	감도계수 c_i	불확도 기여량 $ c_i u(x_i)$	확률분포	자유도
$u(x_1)$						
$u(x_{1,1})$						
$u(x_{1,2})$						
$u(x_{1,3})$						
$u(x_2)$						
$u(x_{2,1})$						
$u(x_{2,2})$						
$u(x_N)$						
$u(x_{N,1})$						
$u(x_{N,2})$						
$u_c(y)$	합성표준 측정불확도					

²⁾

6) 확장(측정)불확도 계산

확장불확도는 합성표준불확도에 포함인자(k)를 곱하여 계산한다.

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (12)$$

일반적으로 $k=2$ 를 사용하며, 약 95% 신뢰의 수준을 의미한다.

특히, 고객이 요구하거나 법적으로 필요한 경우, 그리고 출력량의 확률분포가 정규분포가 아니거나, 유효자유도가 10이하인 분포 등 필요한 경우에는 유효자유도(v_{eff})를 Welch-Satterthwaite 식(식(13))에 의해 계산한 후, 분포표에서 신뢰수준 95%일 때 자유도 v_{eff} 에 해당하는 k 값을 포함인자로 사용한다.

화학측정의 경우, 유효자유도가 7 이상인 경우 포함인자 $k=2$ 를 사용할 수 있다.

한 입력량이 값에 대한 표준불확도가 여러 불확도 성분으로 합성되는 경우에도 Welch-Satterthwaite 식을 사용하여 유효자유도를 구한다.

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (13)$$

여기서 N 은 입력량의 개수이며, $u_i(y)$ 는 $c_i u(x_i)$ 로서 i 번째 입력 추정값의 불확도 기여량을 의미한다. v_i 는 i 번째 입력량의 자유도인데, A형 평가 반복측정의 경우 $v_i = n-1$, s_p 의 경우는 $v_i = v_p$ 가 되고, B형 평가의 경우 $v_i \approx \frac{1}{2} \left(\frac{100}{R} \right)^2$ 이 되며, 여기서 R 은 불확도 $u(x_i)$ 의 상대불확도를 백분율로 나타낸 값이다.

8. 측정불확도 보고

측정불확도는 확장불확도로 보고하는 것을 원칙으로 하되 관습적인 경우 또는 합의된 경우에는 합성표준불확도로 보고할 수 있다. 확장불확도로 보고할 때에는 신뢰의 수준과 포함인자를 명시하며, 특수한 확률분포인 경우에는 이를 함께 명시한다. 정규분포를 사용하는 경우에는 확률분포의 보고는 생략할 수 있다.

측정불확도의 유효숫자는 두 개 이하로 하며, 한 개로 하는 경우에는 그 아랫자리에서 반올림한 값을 반올림하기 전의 값과 비교하여 5%보다 더 작아지면 올림을 하고, 그렇지 않은 경우는 반올림한다. 유효숫자를 두 개로 하는 경우에는 그 아랫자리에서 반올림을 한다. 측정값의 최소자리수는 확장불확도의 자릿수에 동일하게 맞추어 보고한다.

참고문헌

- 1) BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML, 측정불확도 표현지침(GUM), KRISS-99-070-SP, 1999; ISO/IEC Guide 98-3, 2008.
- 2) 한국표준과학연구원, 도전! 측정불확도, 기초에서 중급까지, KRISS/SP-2008-004, 2008.
- 3) ISO/IEC Guide 99, 국제 측정학 용어집, 기본 및 일반 개념과 관련 용어(VIM), KRISS/SP-2008-022, 2007.
- 4) EA-4/02, Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, 1999.
- 5) EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition, 2000.