

=총 설=

측정 및 분석 결과의 불확도 (I)

- 국제 규범 (GUM)에 맞는 불확도 산출 및 표현 -

우진춘[♯]

한국표준과학연구원, 무기분석그룹

Uncertainty in Measurements and Analysis (I)

- Expression and Calculation of Uncertainty by the International Rule (GUM) -

Jin-Chun Woo[♯]

Inorganic Analytical Chemistry Group, Korea Research Institute of Standards and Science (KRIS),
P.O. Box 102 Yusong, Taejeon 305-600, Korea

1. 서 론

“분석 결과의 불확도 표현”에 관한 원고 청탁을 받고, 사실 많은 고민을 하게 되었다. 그것은 이 방법이 분석 과학에 적용하기 어려운 면이 있기 때문이기도 하겠지만, 분석과학자가 의무적으로 따라야 하는 규칙을 말하는 것이기 때문이었다. 그러나, 측정/분석 결과의 불확도 표현이 매우 중요한 시점인 만큼, 그 간 수집한 문제점과 고심한 결과를 바탕으로 최대한 정확하고 실용적으로 설명하도록 노력하겠다.

이 총설은 앞으로 수회에 걸쳐 게재할 예정이며, GUM¹ (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, 표현지침서)의 일반적인 해설과 함께 실제의 분석 과정에 대한 적용 방법도 기술할 예정이다. 특히, 계산 과정에서 PUMA (Program for Uncertainty-calculation in Measurement and Analysis, 불확도 산출용 컴퓨터 보조 프로그램)를 이용하여 계산하는 방법을 설명함으로써, 통계나 수학적 처리에 어려움이 있는 사람에게도 불확도 처리 과정을 이해시킬 수 있도록 할 예정이다. 앞으로 기술할 내용은 단계별로 다음과 같다.

- I. 불확도의 개념 및 계산 방법의 일반적인 해설
- II. 분석 과학에 대한 불확도 개념의 적용, 문제점

및 해결 방법

III. 적용 예 1

IV. 적용 예 2

2. 불확도와 GUM의 이해

2.1. 불확도를 지금부터 사용해야 하는 이유

측정 및 분석 결과의 신뢰도에 관한 정량적 표현의 방법으로서 오차나 오차분석을 오랫동안 사용하여 왔다. 그러나 오차를 아무리 잘 평가하고 보정하여도 표현된 결과가 정확하냐 하는데는 의문이 남아 있을 수 밖에 없다. 이러한 의문을 정량적으로 표현하는 것이 매우 중요하지만, 현재까지 학술 규범이나 단체에 따라 측정 결과의 품질을 표현하는 것이 다르기 때문에 커다란 혼란이 야기되어 왔다. 특히, 국가간의 교역이 크게 증대되는 상황에 비추어, 서로 다른 국가에서 이루어지는 측정 결과를 쉽게 비교할 수 있도록 측정 결과의 품질을 통일시키는 것이 중요한 실정에 있다. 따라서 측정 결과의 품질을 하나의 통일된 척도(불확도)로 정의하고 표현하고자, 국제표준화기구(ISO)가 BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML 등의 국제기구와 합동으로 측정불확도 표현 지침서(GUM)를 1993년에 발행하였다.¹ 새로 발행한 이 지침서는 1981년 국제도량형국(BIPM)이 작성하고 국제도량형위원회(CIPM)에서 승인한 권고안 INC-1 “실험불확도의 표현 (The Expression of Experimental Uncertainties)”

♯ Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-5364 Fax : +82-(0)42-868-5042
E-mail : jcwoo@kriss.re.kr

이 산업이나 상업적 분야에서도 확대 적용될 수 있도록 제정된 것이다.

[주 1] 이 지침서(GUM)가 발간된 이후, 측정 결과의 품질을 나타내기 위한 기본 수단으로서 측정 및 분석 분야에 활발히 이용되고 있다. 일부에서는 이것이 bible이라 일컬어질 만큼 측정 분야에 중요한 문서로 자리 매김하고 있는 실정이다.^{1,3} 특히, ISO의 모든 규격에서 이 지침서의 적용을 의무화하고 있으며, ISO의 국제 규격을 받아들이고 있는 우리 나라에서도 이것의 적용을 의무화하고 있다. 특히, 기술표준원에서 운영하고 있는 한국시험·검사기관인정기구(Korea Laboratory Accreditation Scheme, KOLAS)에서는 시험·검사기관 공인 및 사후관리를 실시하고 있으며, 이 과정에서 측정/분석의 불확도 계산을 의무화하고 있는 실정이다.

[주 2] 불확도 계산 방법이 종래에 분석 과학 분야에서 사용된 오차 표현 방법에 비해 보다 과학적이고 엄격한 방법이므로 분석 과학에 종사하는 분석 담당자, 품질관리 책임자, 그리고 관계 분야의 교수 및 학생들이 이에 대한 이해와 적용 범위를 넓혀야 할 시점이다.

[주 3] 측정에 관해서는 이 지침서가 미터 협약 이후, 가장 중요한 협의 문서라고 말할 수 있다. 특히, GUM을 작성하는데 참여한 기관들은 측정에 있어서 국제적으로 가장 중요한 기관들이다. 약어 명칭에 대한 이들 기관의 정식 및 번역 명칭은 다음과 같다.

- BIPM : International Bureau of Weights and Measures, 국제도량형국
- CIPM : International Committee of Weights and Measures, 국제도량형위원회
- IEC : International Electro-technical Commission, 국제전기기술위원회
- IFCC : International Federation of Clinical Chemistry, 국제임상화학연합회
- ISO : International Organization for Standardization, 국제표준화기구
- IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry, 국제순수 및 응용화학연합회
- IUPAP : International Union of Pure and Applied Physics, 국제순수 및 응용물리연합회
- OIML : International Organization of Legal Metrology, 국제법정계량기구

2.2. 불확도의 정의

불확도의 정의와 계산 방법은 GUM에 기술되어 있으며, 한국표준과학연구원에서 발행한 측정불확도 표현 지침도 이것을 준용하고 있다. 한국표준과학연구원에서 발행한 지침서⁴에는 GUM에 정의된 “uncertainty”를 “불확도”로 번역하여 사용하기로 하고 있으며, 다음과 같이 정의하고 있다.

“측정결과에 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정한 값의 분산 특성을 나타내는 파라미터(GUM에서는, Parameter, associated with the result of measurement, that characterizes the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand).”

정의로부터 불확도는 측정량의 존재 범위를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 특히, 여기서 사용하고 있는 “측정량”은 측정의 대상이 되는 특정한 양을 말하며, 영어의 “measurand”를 번역하여 사용하고 있는 것이다. 이것은 대부분의 분석과학자들에게 매우 생소한 단어이고, 불확도를 정의하는 단계에서 왜 이 단어를 사용했는지 그 의미를 아는 것이 중요하기 때문에 이것을 [주 4]에 간략하게 기술하였다.

[주 4] 현재까지, 측정이나 분석에 관계하는 사람들은 측정을 끝내고 그 값의 범위를 나름대로 계산한 다음, 참값이 이 범위 안에 있다는 식의 표현을 해왔다. 물론 이것은 통계적인 지식에 바탕을 두고, 신뢰 수준을 병행하여 표기하기도 하기 때문에 믿을 만 한 것도 사실이다. 그러나, 측정자가 측정 과정에 있을 수 있는 중요한 오차 요인을 반영하지 못했다면, 계산된 불확도 범위 이내에 참값이 존재하지 않을 수도 있을 것이다. 따라서 GUM에서의 불확도는 참값의 존재 범위를 추정한 것이 아니라 파악된 오차 요인만으로 산출한 범위라고 보는 것이다. 다시 말해서, 파악하지 못한 오차 요인도 있을 수 있기 때문에 참값은 어디에 존재하는지 모르고, 다만, 측정자가 나름대로 파악한 측정량의 존재 범위만을 표기했다는 것이다. 이런 의미에서 참값과 측정량의 값은 그 의미에서 차이가 크며, GUM에서 측정 불확도를 정의하기 위하여 측정량이라는 단어를 사용하는 것도 불확도를 정확하게 정의하고자 했다는 것으로 판단할 수 있다.

[주 5] 오차와 불확도의 차이

오차는 측정결과의 값에서 참값을 뺀 값으로 정의하는데, 일반적으로 측정에는 여러 가지 불완전한 요

소가 있으므로 측정결과에는 오차가 있게 마련이다. 그러나, 오차는 하나의 이상적인 개념이며 실제로는 오차를 정확하게 알 수 없다. 왜냐하면 참값은 실제로 알 수 없는 양이기 때문이다. 한편, 측정결과와 불확도는 측정량의 값을 정확하게 알 수 없다는 사실을 반영하고 있다. 또한, 측정에 있어서, 계통효과에 대한 완전한 보정이 불가능하고 우연효과가 있기 때문에 측정결과에는 항상 불확실성이 존재한다는 것을 나타낸다.

2.3. 불확도 계산 방법

이해를 쉽게 하기 위하여, 불확도 계산 과정을 아주 간단하게 요약하면 Fig. 1과 같이 4단계로 대별된다. 가장 간단하게 적용될 수 있는 측정 과정에 대한 단계별 핵심 내용을 먼저, 간략하게 설명할 것이다. 그러나 분석 과정이 복잡해지는 경우, 즉 요인이 서로 상관성이 있거나 합성과정 과정과 B형 불확도 평가에서 자유도가 계산되어야 하는 경우에는 [주]를 참조하여야 한다.

2.3.1. 요인별 관계 모델의 설정

최종 결과의 추정값, y 와 이것을 구하기 위하여, 관계된 여러 요인별 입력 추정값(x_1, x_2, \dots, x_n)에 의한 관계 모델을 식으로 구한다.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \tag{1}$$

2.3.2. 요인별 측정값과 표준불확도 (standard uncertainty, $u(x_i)$)의 계산

요인별 입력값을 각각 구한 후, 유형에 따라 각 요인의 표준불확도를 구하는데, 이것을 구하는 방법에는 두 가지가 있다.

첫째로, 여러 번 측정하여 구한 평균값을 해당 요인의 측정값으로 사용할 경우, 평균값의 표준편차(표준오차)⁵를 표준불확도로 정의하며, 이러한 유형으로 구하는 것을 A형 불확도 평가라 한다. 즉, n 개의 독립된 반복 관측값 $X_{i,k}$ 로부터 결정된 입력량 X_i 에 대한 추정값이 $x_i = \bar{X}_i$ 라면, 표준불확도 $u(x_i)$ 는 다음 식이 된다.

$$u(x_i) = s(\bar{X}_i) = \left[\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)^2 \right]^{1/2} \tag{2}$$

이렇게 구한 $u^2(x_i) = s^2(\bar{X}_i)$ 와 $u(x_i) = s(\bar{X}_i)$ 는 편의상 각각 A형 분산과 A형 표준불확도라고 부른다. 이 표준불확도의 자유도 ν_i 는 식(2)와 같은 계산에서 $n-1$ 이다.

둘째로, 해당 요인의 측정값이 이전의 측정된 선택적인 자료, 관계된 물질과 기기의 성질, 제작자의 규격, 교정 보고서의 자료, 편람에 나타난 자료로부터 구해졌다면, 표준불확도 $u(x_i)$ 는 해당 측정값의 변동성에 관하여 얻을 수 있는 모든 정보에 근거한 과학적 판단에 의해 평가되며, 이러한 유형으로 구하는 것을 B형 불확도 평가라 한다.

2.3.3. 합성표준불확도 (combined standard uncertainty, $u_c(y)$)의 계산

최종 결과, y 에 대한 합성표준불확도는 설정된 관계식을 이용한 불확도(오차)의 전파 방법에 의해 계산된다. 이때 합성표준불확도의 계산식은 두 개 이상의 변수들 간에 상관성이 없거나 각각의 요인별 표준불확도 값이 측정값과 비교하여 상대적으로 작을 때 식(3)과 같이 표현된다.

$$u_c^2(y) = \sum (\partial f / \partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i) \tag{3}$$

2.3.4. 확장불확도 (expanded uncertainty, U)

표현하고자하는 신뢰수준에 상응하는 포함인자 (coverage factor, k)를 곱하여 확장불확도를 구한다.

$$U = k \cdot u_c \tag{4}$$

자유도와 신뢰수준에 따른 t 값을 구하여 k 값으로 이용하며, 최종 결과의 자유도가 클 때, 95% 신뢰수준의 값으로서 $k=2$ 를 이용한다.

[주 6] B형 평가에 의해 표준불확도를 구하는 경우, 이용하려는 자료의 성질을 잘 고려하여야 한다. 대부분의 경우, 표준편차를 B형 표준불확도로 사용하는데,

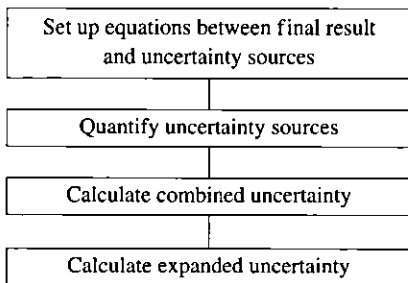


Fig. 1. The uncertainty estimation process.

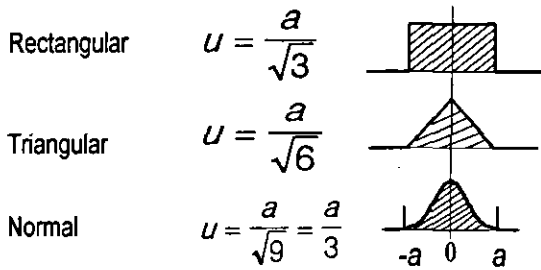


Fig. 2. The calculation technique for type-B evaluation of uncertainty.

그 이유는 측정값의 분산 정도가 표준오차보다는 표준편차와 같기 때문이다. Fig. 2는 얻을 수 있는 정보에 근거하여 표준편차(표준불확도)를 구하는 방법을 나타낸 것이다. 여기서 해당 요인에 관해 이용할 수 있는 정보가 거의 없고 다만 최소값은 $-a$ 이고 상한값은 a 이라는 정보와 이 분포가 자료 공급원으로부터 대칭직사각형 분포, 또는 삼각형 분포 또는 정규 분포라고 가정할 수밖에 없다고 하자. 이러한 경우 각 자료의 표준 편차, 즉 표준불확도는 그림에 표기한 바와 같이 수식적으로 계산될 수 있다.

[주 7] 어느 한 요인의 불확도가 B형 평가로 추정되었다면 얻을 수 있는 정보에 근거하여 자유도도 추정되어야 한다. 자유도 v_i 를 추정해야 하는 경우 다음 식을 이용할 수 있다.

$$v_i \approx \frac{1}{2} \left(\frac{100}{R} \right)^2 \quad (5)$$

여기서 $R = \Delta u(x_i) / u(x_i) \times 100$ 는 상대 불확도의 불확도를 백분율로 나타낸 값이다. R 값이 작다는 것은 표준불확도에 대한 신뢰성이 크다는 것을 의미한다. 예를 들어, 표준불확도 또는 추정범위의 한계값이 “약 25%까지 신뢰할 수 있다”고 하면 상대 불확도의 불확도는 $\Delta u(x_i) / u(x_i) = 0.25$ 가 되며, 식에 의하여 $v_i \approx (0.25)^{-2} / 2 = 8$ 이 된다. 또한 약 50%까지 신뢰할 수 있다면 $v_i = 2$ 가 된다. 따라서 추정범위의 한계값에 대하여 100%의 확신, 또는 확률 1, 또는 “0%까지 신뢰할 수 있음”이라고 추정될 때, $R = 0\%$ 가 되며, 자유도는 식(5)에 의해 무한대(∞)가 된다.

[주 8] 측정량 Y 가 입력량과 처음부터 선형 관계에 있을 경우, 즉

$$Y = c_1 X_1 + c_2 X_2 + \dots + c_N X_N \quad (6)$$

이라면(여기서 c_i 는 상수), 합성표준불확도는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) \quad (7)$$

[주 9] 측정량 Y 의 함수가 $Y = c X_1^{p_1} X_2^{p_2} \dots X_N^{p_N}$ 의 형태로 주어지면(여기서 c_i 는 상수, p_i 는 알려진 값임), 합성표준불확도는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i u(x_i)}{x_i} \right]^2 \quad (8)$$

이때 $[u_c(y)/y]^2$ 와 $[u(x_i)/x_i]^2$ 를 각각 상대합성분산과 상대분산이라고 하고, $u_c(y)/|y|$ 와 $u(x_i)/|x_i|$ 를 각각 상대합성표준불확도와 상대표준불확도라고 한다.

[주 10] 요인별 입력량이 서로 상관관계가 있는 경우 합성표준불확도를 구하는 식으로서 식(3)을 이용할 수가 없다. 입력량 X_1, X_2, \dots, X_N 들 사이에 상관관계가 존재하면 합성표준불확도 $u_c(y)$ 는 식(9)와 같이 입력량들의 공분산 항을 포함하여야 한다.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \\ = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (9)$$

[주 11] 포함인자 k 를 구하기 위해서는 합성표준불확도의 자유도를 추정하여야 하는데 추정된 자유도를 유효자유도, v_{eff} 라고 한다. 이 유효자유도는 합성표준불확도가 측정량, Y 의 표준편차를 얼마나 잘 추정하는가를 나타내는 것으로서 ‘합성표준불확도의 불확도 척도’라고 할 수 있다. 유효자유도가 10보다 크면 합성표준불확도의 불확도는 무시할 수 있을 정도가 된다. 요인별 입력 표준편차의 자유도로부터 유효자유도를 구하는 방법은 다음과 같이 Welch-Satterthwaite 공식을 이용하여 구할 수 있다.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{\left[\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right]^4}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (10)$$

[주 12] 포함인자의 계산을 위하여, 먼저, 요구되는

Table 1. The value of $t(v)$ from the t -distribution for degrees of freedom, v and level of confidence, $p\%$

degrees of freedom v	level of confidence $p(\%)$					
	68.27	90	95	95.45	99	99.73
1	1.84	6.31	12.71	13.97	63.66	235.80
2	1.32	2.92	4.30	4.53	9.92	19.21
3	1.20	2.35	3.18	3.31	5.84	9.22
4	1.14	2.13	2.78	2.87	4.60	6.62
5	1.11	2.02	2.57	2.65	4.03	5.51
6	1.09	1.94	2.45	2.52	3.71	4.90
7	1.08	1.89	2.36	2.43	3.50	4.53
8	1.07	1.86	2.31	2.37	3.36	4.28
9	1.06	1.83	2.26	2.32	3.25	4.09
10	1.05	1.81	2.23	2.28	3.17	3.96
11	1.05	1.80	2.20	2.25	3.11	3.85
12	1.04	1.78	2.18	2.23	3.05	3.76
13	1.04	1.77	2.16	2.21	3.01	3.69
14	1.04	1.76	2.14	2.20	2.98	3.64
15	1.03	1.75	2.13	2.18	2.95	3.59
16	1.03	1.75	2.12	2.17	2.92	3.54
17	1.03	1.74	2.11	2.16	2.90	3.51
18	1.03	1.73	2.10	2.15	2.88	3.48
19	1.03	1.73	2.09	2.14	2.86	3.45
20	1.03	1.72	2.09	2.13	2.85	3.42
25	1.02	1.71	2.06	2.11	2.79	3.33
30	1.02	1.70	2.04	2.09	2.75	3.27
35	1.01	1.70	2.03	2.07	2.72	3.23
40	1.01	1.68	2.02	2.06	2.70	3.20
45	1.01	1.68	2.01	2.06	2.69	3.18
50	1.01	1.68	2.01	2.05	2.68	3.16
100	1.005	1.660	1.984	2.025	2.626	3.077
∞	1.000	1.645	1.960	2.000	2.576	3.000

신뢰수준(일반적으로 95%)을 임의로 결정하고, t -분포표(Table 1)에서 유효자유도가 v_{eff} 일때의 값을 구한다. 만약 자유도 v_{eff} 가 정수가 아니라면 내삽법으로 계산하거나 소수점 아래를 버린 정수 값을 채택한다.

2.4. 불확도 계산 원리의 이해

2.4.1. 종래에 사용하던 통계 처리법과 중요한 차이

먼저, GUM에 따른 불확도 계산 방법과 종래에 사용하던 통계 처리법과의 차이점을 설명하고자 한다.

한마디로 “불확도에는, 종전 측정 결과의 품질 관리 기법에서 무시해 왔던, B형 불확도 요인을 과학적으로 포함시킨다”는 것이다. 또한, “불확도를 포함시키는 방법도 과학적이어야 한다”는 것으로서, 정확한 요인별 관계식과 불확도(오차) 전파 법칙을 사용해야 한다는 것이다. 화학 분석의 예를 들어보면, 표준시료(CRM 등) 농도값의 불확도는 종전까지 정량적으로 고려하지 않았는데, 현재의 불확도 계산에서는 B형의 불확도로서 포함되어야 한다는 것이다. 종전까지의 오차 개념에서는 일반적으로 측정값의 오차를 계통 오차와 우연 오차로 구분하고, 계통 오차는 보정에 의해 제거될 수도 있다는 생각을 하였다. 그러나 보정(또는 교정)을 하는 경우에도 보정 후 남은 오차가 언제나 크기 때문에 이것을 정확히 포함시켜야 한다는 것이다. 많은 경우, 이와같이 보정 후 남은 오차는 B형 불확도로 기술될 수 있으며, 불확도 계산에서 꼭 고려되어야만 한다.

2.4.2. 종래에 사용하던 통계 처리법과 정확성 비교

이러한 차이를 비교하기 위하여 다음과 같은 분석의 예를 들어 설명하고자 한다. 먼저, 표준 시료를 이용하여 분석기를 교정하고 시료의 한 개 성분 농도를 측정하여, 각각 12.45, 12.55, 12.65 mg/L의 값을 얻은 경우를 가정하고, 여러 분야의 분석자들이 이 측정 결과를 어떠한 방법으로 표기할까 하는 것을 살펴보자. 일부의 사람들은 먼저 평균값을 구하고 이것만을 표기할 것이다. 평균값은 다음 공식에 의해 구할 수 있다.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{(12.45 + 12.55 + 12.65)}{3} = 12.55 \text{ (mg/L)} \quad (11)$$

그러나 여기에는 측정의 품질이 표시되어 있지 못하기 때문에 일부의 사람들은 표준편차를 구하여 표기할 것이다. 표준편차는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)} \right]^{1/2} \\ = \left[\frac{(12.45 - 12.55)^2 + (12.55 - 12.55)^2 + (12.65 - 12.55)^2}{(3-1)} \right]^{1/2} \\ = 0.10 \text{ (mg/L)} \quad (12)$$

따라서 이 사람들은 측정 결과가 12.55 mg/L이고

표준편차는 0.10 mg/L라고 말할 것이다. 또한 일부의 사람들은 자의적으로 이 측정값의 분포형식이 정규분포임을 가정하고 일반적인 신뢰 수준의 값(95%의 신뢰구간)을 표시하기 위하여 이 표준편차에 2를 곱하여 표기하려할 것이다. 따라서 이 사람들은 측정 결과가 12.55 ± 0.20 mg/L라고 말할 것이다. 이와 같이 표기하는 경우 먼저, 여러 가지 통계적 관점의 잘못이 있기 때문에 이것을 열거하면 다음과 같다.

(1) 측정을 수행하고 나서 먼저 표기할 대상을 명확히 하여야 한다. 즉 측정값 개개의 분산된 상태를 표기할 것인가 아니면 측정 참값(또는 측정량)이 평균값을 중심으로 어느 범위에 있는가를 표기할 것인가를 명확히 구분하여야 한다(두 추정량이 분명히 다름).

(2) 측정값 개개의 분산된 상태를 표기할 것이면, "표준편차"에 신뢰 수준에 해당하는 계수를 곱하여 표기하여야 할 것이고 측정 참값(또는 측정량)이 평균값을 중심으로 어느 범위에 있는가를 표기할 것이면 "표준오차(평균의 표준편차)"에 신뢰 수준에 해당하는 계수를 곱하여 이용하여야 할 것이다.

(3) 측정횟수가 유한한 경우, 신뢰 수준에 해당하는 표준편차 또는 표준오차의 계수를 각각 정규분포가 아닌 t-분포로부터 구해야 한다. 다만 측정횟수(자유도라고 표현하는 것이 정확함)가 10 이상인 경우 정규분포표를 이용할 수도 있다.

(4) n개의 독립된 반복 측정값 X_i 로부터 표준오차는 다음 식과 같다.

$$s(\bar{X}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \left[\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]^{1/2} \quad (13)$$

따라서, 앞의 분석 결과를 이용해서 분석 결과를 통계적으로 정확히 표기하고자 표준오차를 구하면 다음과 같다.

$$s(\bar{X}) = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ (mg/L)} \quad (14)$$

또한 95% 신뢰구간의 계수를 구하고자 Table 1과 같은 t-분포표에서 자유도, 2(여기서 자유도는 측정횟수-1로서 2임)의 계수 값으로 4.30을 얻을 수 있다. 이러한 사실로부터, 측정값 개개의 분산된 범위를 표기하기 위해서는, 표준편차(0.10) \times 4.30 = 0.43 (mg/L)이므로 "측정한 개개의 값들이 95%의 신뢰 수준에서

12.55 ± 0.43 mg/L에 분포한다"라고 표기하여야 통계적으로 맞는 방법이다. 또한, 참값(또는 측정량)이 평균값을 중심으로 어느 범위에 있는가를 표기하여야 하기 위해서는 표준오차(0.058) \times 4.30 = 0.25 (mg/L)이므로 "95%의 신뢰 수준에서 참값(또는 측정량)이 12.55 ± 0.25 mg/L 이내에 존재한다"라고 표기하여야 통계적으로 맞는 방법이다.

시료를 분석한 다음, 표기하고자 하는 것은 참값(또는 측정량)이 평균값을 중심으로 어느 범위에 있는가 하는 경우가 대부분이기 때문에 후자의 표기법을 준용해야 한다. 그러나 분석 방법의 정확성을 표기하거나 비교하기 위해서는 전자의 표기법을 준용해야 할 경우도 많이 있다. 이 둘 두 종류의 표기 방법 중에서 참값(또는 측정량)이 평균값을 중심으로 어느 범위에 있는가 하는 것은 측정 결과의 불확도를 표기하는 방법과 같다. 물론 앞의 예의 경우, 표준시료의 불확실성과 이에 대한 교정 불확실성을 고려하지 않았기 때문에 GUM에 의한 불확도 처리 과정과 다르지만, A형 불확실성만 고려하는 경우, 두 개의 계산과정은 같다. 즉, 불확도라는 것은 측정량이 평균값을 중심으로 어느 범위에 있는가 하는 것을 표기하기 위한 것이기 때문이다. GUM의 불확도 처리 과정에서는 일반적인 통계처리 방법에서 전형적으로 사용하는 표준오차를 표준불확도라고 표기하였을 뿐이다. 따라서 불확도는 새로운 의미의 통계처리 방법이라기보다는 측정에 잘 맞도록 고안된 통계처리 방법이라고 말할 수 있다.

2.4.3. B형 불확도를 포함시키는 방법의 이해

앞에서 설명한 바와 같이, GUM에 따른 불확도 계산 방법은 종전의 오차 관리 방법과 달리 B형 불확도 요인을 과학적으로 포함시키는 것이다. 앞(2.4.2.의 예)에서는 여러 가지 불확도 요인 중에서 반복 측정에 의한 불확실성만이 고려된 것이다. 그러나 이 분석에는 반복 측정된 불확실성 외에 다른 종류의 불확실성도 포함되어 있는데, 이것 중 가장 중요한 것이 표준 시료 농도와 표준 시료 측정의 불확실성이다. 이것을 정량적으로 설명하기 위하여 하나의 표준시료를 사용하여 교정하고 분석하는 경우(한 점 교정 후 분석)를 예로서 설명하고자 한다. 또한 앞에서 설명한 바와 같이 불확도를 구하는 과정(1. 관계식 설정, 2. 요인별 표준불확도의 산출, 3. 합성불확도의 계산 4. 확장불확도의 계산)을 그대로 이용하여 설명할 것이

Table 2. The responses of GC-FID for the analysis of a gas sample through one-point calibration

No. of measurement	sample peak area (a. u.)	standard peak area (a. u.)
1	1175	2543
2	1155	2570
3	1160	2582
4	1174	2559
5	1142	
6	1144	
평균 값	1158	2564
표준편차 (s)	14.2	16.6
표준불확도, (s/\sqrt{n})	5.8	8.3
자유도 (ν)	5	3

다. 한 점 교정에 의한 불확도 계산 방법을 설명하기 위하여, 불꽃 이온화검출기가 장착된 크로마토그래프법(GC-FID)으로써 채집된 공기 시료 중 메탄의 농도를 분석하고자 하는 경우를 예로서 설명하고자 한다. 채집된 공기 시료 중 메탄의 농도를 분석하기 위하여 구입한 표준시료는 공기가 주요한 매질이며, 메탄의 인증값이 $9.79 \mu\text{mol/mol}$ 이고, 이 값의 최대 차이가 $\pm 0.07 \mu\text{mol/mol}$ 라는 것이 표준 시료 인증서에 나타나 있다고 하자. 또한, 시료 중의 메탄 농도가 대략 $5 \mu\text{mol/mol}$ 이라는 것과 이 농도 부근에서 검정곡선의 직선성이 유지되며 원점을 지난다는 것을 선행적인 실험 결과로부터 알고 있다고 가정하자. 이 때 GC-FID 방법으로 표준시료와 분석 시료 각각을 1 ml씩 측정하여 각 크로마토그램의 peak 넓이를 각각 Table 2와 같이 얻었다고 하자.

(1) 관계 모델식의 설정

한 점 교정 방법은 한 개의 표준 시료와 분석 시료의 반응 값을 비교하여, 농도를 구하는 방법으로서 그림으로 나타내면, Fig. 3과 같다. 한 점 교정 방법에서 분석 결과 값의 관계식은 간단히 식(15)와 같이 나타낼 수 있다.

$$C_x = \frac{R_x}{R_1} C_1 \quad (15)$$

여기서, C_x 와 C_1 는 미지의 분석시료 농도, 알고 있는 표준시료 농도를 각각 나타내며, R_x 와 R_1 은 미지

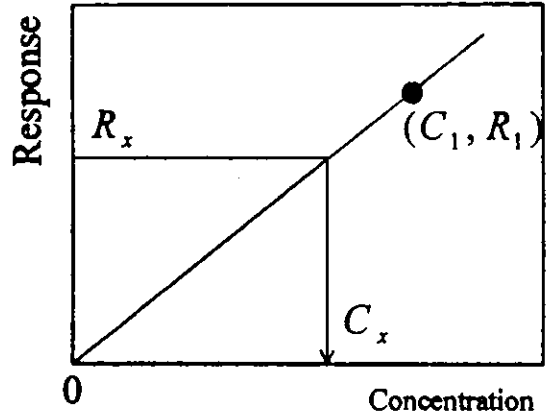


Fig. 3. The preparation of an equation in one-point calibration.

및 표준시료의 반응 값을 각각 나타낸다. 이것은 일반적으로 농도 구하는 식인데, 이 분석 예에서는 하나의 변수에 대하여 하나의 불확도 요인이 존재하기 때문에 농도의 관계식과 불확도 관계 모델이 같다고 볼 있다.

(2) 요인별 측정값과 표준불확도의 산출

Table 2에서와 같이, 표준 시료와 측정 시료 크로마토그램의 peak 넓이의 불확도는 식(2)를 이용하여 A 형으로 평가하며, 이 때 자유도는 $n-1$ (n 은 측정 회수) 이 된다. 한편, 표준 시료 농도의 표준불확도를 계산하기 위하여, 표준 시료 인증서에 따라서 농도값의 B 형 불확도 평가를 한다. 인증서에 나타난 “최대 차이”라는 문구를 Fig. 2의 직사각형 분포로 보고 표준시료 농도의 표준불확도를 구하면,

$$u(C_1) = \frac{0.070}{\sqrt{3}} = 0.040 \mu\text{mol/mol}$$

이다. 또한 식(5)에서와 같이 표준 시료 불확도 불확실성의 자료를 확실하게 믿을 수 있다고 가정하면, $R = 0\%$ 가 되고 이것의 자유도는 무한대(∞)가 된다. 또한, 시료 메탄의 농도를 구하면,

$$C_x = \frac{1158}{2564} \times 9.79 = 4.42 (\mu\text{mol/mol}) \text{ 이다.}$$

(3) 합성불확도의 계산

관계식, 모든 요인의 분석값 및 그들의 표준불확도

로부터 합성표준불확도를 구할 수 있다. 식(3)을 이용하여 합성표준불확도의 관계식을 구하면 다음과 같다.

$$[u_c(C_x)]^2 = \left[\frac{C_i}{R_1} u(R_x) \right]^2 + \left[\frac{R_x \cdot C_1}{(R_1)^2} u(R_1) \right]^2 + \left[\frac{R_x}{R_1} u(C_1) \right]^2 \quad (16)$$

각각의 관측값, 표준불확도를 이용하여 합성표준불확도를 구한다.

$$[u_c(C_x)]^2 = \left[\frac{9.79}{2564} \cdot 5.8 \right]^2 + \left[\frac{1158 \cdot 9.79}{(2564)^2} \cdot 8.3 \right]^2 + \left[\frac{1158}{2564} \cdot 0.04 \right]^2 \quad (17)$$

$$u_c(C_x) = ([0.0221]^2 + [0.0143]^2 + [0.0181]^2)^{1/2} = 0.032 \text{ (}\mu\text{mol/mol)} \quad (18)$$

(4) 확장불확도의 계산

먼저, 유효자유도는 식(10)으로부터 구할 수 있으

며, 식(18)로부터는 계수 $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right)$ 를 구할 수 있다.

$$v_{eff} = \frac{(0.032)^4}{\frac{(0.0221)^4}{5} + \frac{(0.0143)^4}{3} + \frac{(0.0181)^4}{\infty}} = 17 \quad (19)$$

95% 신뢰 수준의 t 값은 자유도(17)를 이용하여 Table 1에 의해 2.11로 구해진다. 이에 따라 95% 신뢰 수준의 확장불확도는 $U = 2.11 \times 0.032 = 0.068 \text{ (}\mu\text{mol/mol)}$ 이다.

(5) 분석 결과의 표기

시료 중 메탄 농도(C_i) 값은 $4.42 \mu\text{mol/mol}$ 이고 95% 신뢰 수준의 확장불확도는 $0.068 \mu\text{mol/mol}$ 이다.

참고문헌

1. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements," ISO, 1993.
2. "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST Technical Note 1297, NIST, 1993.
3. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements," EURACHEM, 1995.
4. "측정불확도 표현 지침," KRIS-99-070-SP, 한국표준과학연구원, 1999.
5. N. L. Johnson and F. C. Leone, "Statistics and Experimental Design in Engineer and Physical Science," 2nd. Ed., Vol. I, p. 128, Wiley, New York, U.S.A., 1977
6. "대기 오염물질의 측정 기술," 한국대기환경학회, 한국환경분석학회, 1999.