

= 단 신 =

반복측정의 불확도를 이용한 인증값 확인

최종오* · 소현영 · 우진춘 · 황의진

한국표준과학연구원 물질량표준부
(2002. 7. 26 접수)

Confirmation of reference value using uncertainty of multiple measurements

Jong-Oh Choi*, Hun-young So, Jin-Chun Woo and Eui-jin Hwang

Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation
Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600, Korea
(Received July. 26, 2002)

Abstract : New approach is developed employing the overall uncertainty obtained from multiple measurements to evaluate the statistical significance for the difference between a given reference value and its measured value determined in a lab. The overall uncertainty is determined by separate combinations of the uncertainties arising from systematic and random effects. It is shown that the uncertainty term in regular t -test can be underestimated by n measurements..

Key words : Reference Material, Uncertainty, Reference Value, GUM, Correlation

1. 서 론

기준값과의 이상 여부를 판정하는 경우에 불확도를 활용할 수 있다. 일반적으로 통계기법인 t -검정법이 이용되고 있으며, ISO Guide 35¹ (G35)에서는 t -검정법에 측정불확도 개념^{2,3}을 도입하여 소개하고 있다. G35의 방법을 반복측정이 많이 이루어지는 화학분석 분야에서 활용하기 위해서는 반복측정의 불확도를 구할 수 있어야 한다. 여기에서는, t -검정법과 G35의 방법을 비교 검토하고, 반복측정의 불확도를 구하는 방법을 제시하여 G35의 방법을 확장하여 사용할 수 있도록 하였다.

2. 표준물질과 t -검정법

표준물질은 알지 못하는 계통효과를 밝힐 수 있으므로, 분석오차를 줄여주는 역할을 한다. 각국의 표준기관 및 표준물질 생산기관에서 제조된 표준물질은 사용자가 국제규격에 맞추어 분석의 불확도를 쉽게 산출할 수 있도록 도움을 주고, 측정결과의 유효성 또는 신뢰성을 고려한 측정의 정확성에 관련된 정보를 제공한다. 표준물질은 제조기관이 균질도, 장기 및 단기 안정도 등을 고려하여 인증값을 설정하지만 주로 95%의 신뢰수준에 의거하여 이루어지며, 운반중에 변질될 수 있으므로, 분석자가 사용하기 전에 꼭 확인할 필요가 있다. 이를 위하여 표준물질의 인증값과 실험실에서 구한 측정값과의 차이 유무를 살펴보기 위해서 t -검정법이 사용되고 있으며, G35는 t -검정법에 측정불확도 개념을 도입하여 소개하고 있다.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-5353 Fax : +82+(0)42-868-5042

E-mail : jongoh@kriss.re.kr

2.1 t-검정법

표준물질의 인증값 x_{CRM} 과 표준물질을 n 회 반복 측정하여 얻은 측정값 x_m 과의 차이를, 반복측정의 표준편차 s_m 의 제곱을 측정횟수 n 으로 나눈 값의 제곱근과 비교하여 t -값을 구한 뒤 신뢰수준을 정하여 통계적인 차이의 유무를 판정한다.

$$t = \frac{|x_{CRM} - x_m|}{\sqrt{s_m^2 / n}} \dots\dots\dots (1)$$

2.2 ISO Guide 35의 방법

표준물질의 인증, 일반 및 통계방법에 관련한 G35에서는, t -검정법을 확장하여, 인증값의 불확도 u_{CRM} 와 실험실에서 표준물질을 측정된 값 x_m 의 불확도 u_m 를 합성하여 구한 불확도 항을 인증값과 측정값의 차이와 비교하여, 주어진 신뢰수준에서 k 값보다 작으면 통계적인 차이가 없는 것으로 판정한다.

$$\frac{|x_{CRM} - x_m|}{\sqrt{u_{CRM}^2 + u_m^2}} \leq k \dots\dots\dots (2)$$

여기서 k 는 포함인자이며 t -검정법의 t 값과 같다.

3. 반복측정의 불확도

표준물질을 n 회 측정하여 n 개의 측정값 y_1, y_2, \dots, y_n 과 각 측정의 불확도 $u(y_1), u(y_2), \dots, u(y_n)$ 를 측정불확도 표현지침 (GUM)^{2,3}에 의거하여 구할 수 있다. 최종 측정값 m 은 n 개의 측정값의 평균이다.

$$m = f(y_1, y_2, \dots, y_n) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} \dots\dots\dots (3)$$

이때 평균값 m 에 대한 총 불확도는 각 측정의 불확도를 다음의 불확도 전파법칙에 의거하여 합성할 수 있다.

$$u^2(m) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right)^2 u^2(y_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial y_j} \right) r(y_i, y_j) u(y_i) u(y_j) \dots\dots\dots (4)$$

$r(y_i, y_j)$ 는 $u(y_i)$ 와 $u(y_j)$ 의 상관계수이다.

불확도 $u(y_i)$ 는 각 측정의 불확도로서 GUM의 추정 방법에 의하여 통계적인 방법으로 얻어지는 A형 평가에 의한 불확도 $u_A(y_i)$ 와 그 외의 방법으로 얻어지는 B형 평가에 의한 불확도 $u_B(y_i)$ 를 합성하여 얻으며 다음과 같이 표현될 수 있다.^{2,3}

$$u(y_i) = \sqrt{u_A^2(y_i) + u_B^2(y_i)} \dots\dots\dots (5)$$

식(5)에서 A형 평가에 의한 불확도는 우연효과에 의한 불확도만을, B형 평가에 의한 불확도는 우연효과에 의한 불확도 u_R 와 계통효과에 의한 불확도 u_S 를 포함하고 있으므로, 다시 생성원인에 따라 불확도 성분을 나누어 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$u(y_i) = \sqrt{u_S^2(y_i) + u_R^2(y_i)} \dots\dots\dots (6)$$

식(6)의 불확도는 1회 측정의 불확도이며, n 회 측정의 총불확도 $u_T(m)$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_T(m) = \sqrt{u_S^2(m) + u_R^2(m)} \dots\dots\dots (7)$$

이 때 $u_R(m)$ 과 $u_S(m)$ 는 각 측정의 우연효과와 계통효과에 의한 불확도를 각각 성분별로 n 회 측정된 경우로 합성한 불확도이다.

우연효과에 의한 불확도는 서로 상관관계가 없고 ($r = 0$), 계통효과에 의한 불확도는 상관계수 $r = 1$ 이므로 식(4)를 각 성분으로 분리하면, 식(8)과 (9)를 중간과정으로 하여

$$u_R^2(m) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n} \right)^2 u^2(y_i) \dots\dots\dots (8)$$

$$u_S^2(m) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n} \right)^2 u^2(y_i) + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{1}{n} \right) \left(\frac{1}{n} \right) u(y_i) u(y_j) \dots\dots\dots (9)$$

각 성분의 합성표준불확도는 각각 식(10), (11)과 같게 된다.

$$u_R(m) = \sqrt{\frac{u_R^2(y_1) + u_R^2(y_2) + \dots + u_R^2(y_n)}{n^2}} \dots\dots\dots (10)$$

$$u_S(m) = \frac{u_S(y_1) + u_S(y_2) + \dots + u_S(y_n)}{n} \dots\dots\dots (11)$$

같은 방법에 의하여 반복한 측정의 경우에 우연효과에 의한 불확도는 비슷하며, 계통효과에 의한 불확도는 모두 같으므로, 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$u_T = \sqrt{u_S^2(y) + u_{R,P}^2(y)/n} \dots\dots\dots (12)$$

여기서 $u_{R,P}(y) = \sqrt{\frac{u_R^2(y_1) + u_R^2(y_2) + \dots + u_R^2(y_n)}{n}}$

$$u_S(y) = u_S(y_1) = u_S(y_2) = \dots = u_S(y_n)$$

4. 방법의 비교 및 제한

측정값들의 변동이 측정의 불확도보다 크다면 불확도 평가가 제대로 이루어지지 않았다고 볼 수 있으므로, 여기서는 측정값 y_1, y_2, \dots, y_n 의 차이가 통계적으로 유의성이 없는 경우에 국한한다.

식 (1)은 표준물질의 불확도가 고려되지 않았다는 것에 주의할 필요가 있다. 즉 표준물질의 불확도가 측정의 불확도보다 1/5 이하로 작을 경우에만 사용할 수 있다. 이는 불확도 전과법칙에 의거하여 불확도를 합성할 때, 제곱합의 제곱근 방법이 이용되므로, 상대적인 크기가 5:1인 경우, 인증표준물질의 불확도는 전체 불확도의 5% 미만으로 기여하게 되므로 무시할 수 있다. 이러한 경우라도 의미가 있는 표준편차를 구하기 위하여 10회 이상의 반복측정을 하여야 한다.¹ 화학분석에서 전체 과정을 10회 이상 반복하여 측정값들을 얻어내는 것은 시간적으로나 경제적으로 문제점이 있다. 더욱이, 많은 반복측정을 통하여 표준편차를 구해도 측정회수의 제곱근으로 나누게 되어 불확도가 과소 평가될 수 있다. 즉, 전체 불확도가 A형 평가에 의한 우연효과에 의한 불확도로 간주되어, B형 평가에 들어있는 계통효과에 의한 불확도가 과소 평가되는 현상이 생기게 된다. 반복측정에 의하여 우연효과에 의한 불확도는 감소되지만, 계통효과에 의한 불확도는 측정회수에 관계가 없다는 것을 식 (12)에서 알 수 있다.

식 (2)는 측정의 불확도와 표준물질의 불확도를 고려하여 인증값을 검증하는 것으로 G35에 소개되어 있다. 측정을 반복하는 것은 측정값의 우연효과에 의한 변동을 살펴봄으로써 각 측정값에 이상이 없다는 것을 확인하는 절차이며, 우연효과에 의한 불확도를 줄일 수 있는 기회를 제공한다. 화학분석에서 일반적으로 이루어지는 반복측정을 활용하기 위하여, GUM 방법을 확장하여 반복측정의 총불확도를 구하였다. 식 (13)은 식 (12)에서 구한 반복측정의 불확도를 식 (2)의 불확도 항에 사용할 수 있도록 확장한 것이다.

$$\frac{|x_{CRM} - m|}{\sqrt{u_{CRM}^2 + u_T^2}} \leq k \dots\dots\dots (13)$$

식 (2)대신에 식 (13)을 사용하여, 반복측정의 불확도를 이용하여 인증값과 측정값의 통계학적 차이의 유무를 판정할 수 있게 된다.

이로써, 10회 이상의 반복측정을 필요로 하는 일반적인 t-검정법을 보완하고, 측정의 불확도 개념을 도입한 G35의 방법을 확장하여, 수회 반복한 측정의 불확도를 이용하여 기준값과 측정값의 차이를 검증할 수 있게 되었다.

5. 결 론

기준값과의 차이 여부를 확인하기 위하여 기존 t-검정법을 사용하는 경우에 표준물질의 불확도가 고려되지 않으며, 측정값의 변동이 우연효과로 고려되어 불확도가 과소 평가되어 잘못된 결정을 초래할 수 있다. 새로이 제시한 방법은 ISO Guide 35의 방법을 확장하여 반복측정의 불확도를 사용할 수 있도록 하였다. 각 측정의 불확도를 우연성분과 계통성분으로 나누어 합성하여, 반복측정의 총불확도를 구하는 방법을 제시하였으며, 일반 t-검정법의 단점을 개선한 ISO Guide 35의 방법을 확장하여 사용할 수 있도록 하였다.

감사의 글

이 연구는 과기부의 국가지정연구실 사업의 지원으로 수행되었다.

참고 문헌

1. ISO Guide 35, Certification of reference materials- General and statistical principles, ISO, Geneva, Switzerland (1989).
2. ISO GUM, Guide to the expression of uncertainty in measurement; ISO, Geneva, Switzerland, (1993).
3. 측정불확도 표현지침, 한국표준과학연구원 (1998) .
4. JongOh Choi, Euijin Hwang, Hun-Young So, Byungjoo Kim, *Accreditation and Quality Assurance*, (in press).