

화학 분석 결과의 QA/QC를 위한 측정 불확도

우진춘 · 오상협 · 김병문 · 배현길 · 김광섭 · 김용두★

한국표준과학연구원, 물질량표준부
(2005. 8. 24 접수, 2005. 12. 1 승인)

Measurement uncertainty for QC/QA applied to the chemical analysis

Jin-Chun Woo, Sang-Hyub Oh, Byoung-Moon Kim, Hyun-Kil Bae,
Kwang-Sub Kim and Young-Doo Kim★

Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science(KRIS), Taejeon, Korea

(Received August 24, 2005, Accepted December 1, 2005)

요 약 : 화학분석 분야에는 ISO 17025에 따른 체계적 품질 관리/보증의 요구가 커지면서, 측정 불확도의 표기가 크게 요구되고 있다. 측정품질의 정량화를 위하여, 화학분석의 QA/QC 문헌들로부터 화학분석 품질에 영향을 미치는 중요한 불확도 요소를 선정하였고, 이것을 측정결과 평가 요소의 기본인 7개의 품질요소로서 반복성, 직선성, 소급성, 변동성, 매질효과, 균질성, 안정성으로 구분하였다. 화학분석의 QA/QC를 위한 이 7대 품질 요소의 측정 모델화, 표준불확도의 계산 및 합성방법을 각각 예로서 제시하였다.

Abstract : The expression of uncertainty applied to the chemical analysis is highly recommended with increasing demands upon the systematic quality assurance and control(QA/QC) with ISO 17025. For the quantification of quality source, 7 major common sources of uncertainty, normally contributing to the quality of the chemical analysis, were selected from QA/QC literatures of chemical analysis. They were classified into repeatability, drift, uncertainty in standards, linearity of calibration, homogeneity, stability of sample, and matrix effect. And, the quantification of the sources by means of measurement uncertainty was proposed as a prerequisite steps for QA/QC. Examples applied to the quantification procedures of modelling, combination and expression of standard uncertainty for the 7 major common sources were presented as a reference guide for QA/QC in chemical analysis.

Key words : measurement uncertainty, QA/QC, chemical analysis, general procedure.

1. 서 론

화학 성분 원소에 대한 분석 결과의 품질보증과 관리(QA/QC)를 위하여 그 동안 통계적이고 공학적인 여러

종류의 방법이 적용되어 왔다.^{1,2} 최근에는, ISO 17025³의 규격에 따른 실험실 인정제도의 적용이 국내외적으로 확대됨에 따라서, 측정 불확도의 표기가 화학분석 결과에 대한 품질 보증의 필수적인 요소로서 취급되고 있

★ Corresponding author

Phone : +82-(042)0868-5351 Fax : +82-(042)0868-5344

E-mail: ydkim@kriss.re.kr

다. 일반적으로 화학 분석의 QA/QC와 측정 품질을 보증하는 다양한 방법들이 이용되고 있으나, 최근에 요구되고 있는 측정 불확도의 표기방법은 통계적인 적용 절차가 다소 복잡하기 때문에 일률적인 적용에 한계가 있을 수 있다. 특히, 화학 분석 분야에 측정 불확도를 적용하기 위해서는 ‘측정 불확도 표현 지침서(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO-GUM),^{4,7)}의 정해진 규칙과 절차를 따라야 하고, 품질 요소를 개별적으로 확인하던 일반적인 QA/QC 방법과 달리, 여러 품질 요소를 한꺼번에 정량화하고 합성해야 하기 때문에, 실질적인 적용이 복잡한 실정이다.

화학 분석분야에서 지금까지 적용된 몇 가지의 측정 불확도의 계산 절차들^{8,9)}에는 측정 절차의 유효성과 관계된 중요 불확도 요소를 계산 절차에 포함시키지 않고 있다. 즉, 해당되는 측정 불확도 계산 절차를 이용하기 위해서는 먼저 해당 분석 절차의 유효성이 평가되어야 하고 이와 관계된 불확실성이 없는 것이 전제되어야 한다는 것이다. 따라서 이러한 측정 불확도 계산 절차는 분석 절차를 엄격하게 관리하고 유효성을 항상 확인하는 것을 업무로 하고 있는 국내외 표준기관의 화학 분석 실험실에서 적용할 수 있을 것이다.

일반적인 화학 분석실의 분석 과정에서 화학 분석 절차의 유효성과 관련된 품질 요소는 측정량 또는 결과 값의 품질을 보증하기 위한 가장 중요한 조건들로서 QA/QC 및 불확도 계산에서도 가장 중요하게 취급하여야 할 요소들이다.¹²⁾ 따라서 이와 같은 측정 불확도 계산 절차^{8,9)}를 일반 화학 분석 실험실에 적용하여 측정 불확도를 산정하여 표시하더라도 분석 결과의 품질을 제대로 반영하지 못하게 된다. 이 경우, 측정 품질을 과학적으로 보증하기 위해서는 분석 절차의 유효성에 대한 평가 및 주요 품질 요소에 대한 추가적인 실험이 필요하게 된다.

본 논문에서는 화학 분석 절차의 유효성을 포함한 품질 요소들을 검토하여 화학 분석 품질의 중요 요소로서 선정하고 QA/QC와 불확도 계산에서 필수적으로 적용해야 하는 품질 요소로서 제안하였다. 특히, 일반 실험실 수준의 측정 결과에 대하여, QA/QC 및 측정 불확도에 동시에 적용할 수 있는 방법으로서 이들 요소에 대한 불확도의 정량화 방법과 합성 방법 그리고 품질 보증 방법을 예를 들어 제시하였다.

2. 측정 불확도 계산의 이론적 절차

일반적으로 측정 불확도를 계산하는 절차는 ISO-

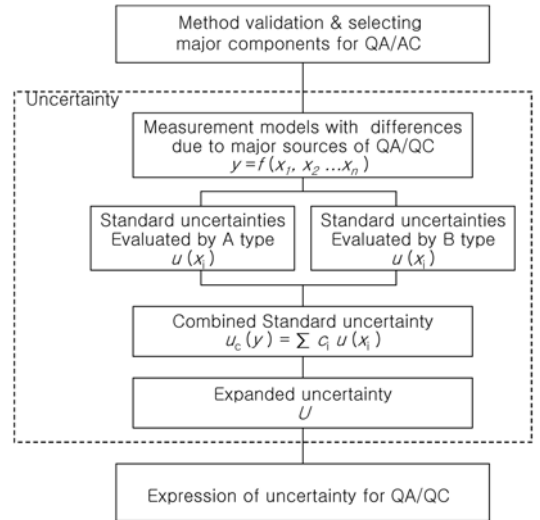


Fig. 1. Uncertainty as a mean of QA/QC.

GUM에 발표된 바와 같으며, Fig. 1과 같이, 측정 품질 및 불확도 요인을 파악한 다음 4단계로 나누어 계산할 수 있다. 첫째, 측정량에 대한 입력량의 관계 모델식 설정하고, 둘째, 입력량의 표준불확도를 표준편차(또는 표준 오차)로 계산하고, 셋째, 불확도 전파 법칙에 따라서 합성하여 측정량의 합성표준불확도를 계산하고, 넷째, 신뢰 수준에 따른 불확도 범위를 계산하여 표기하는 단계로 나눌 수 있다. 이에 따라서 각 절차의 구체적인 과정은 다음과 같다.

1. 측정량의 관계 모델식

관계된 여러 요인별(n개) 입력량들에 X_1, X_2, \dots, X_n 에 대한 관계 모델식이 다음과 같이 표현된다.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \tag{1}$$

여기서, 측정량과 입력량들의 기대값은 각각 y, x_1, x_2, \dots, x_n 으로 표기된다.

2. 입력량의 표준불확도 계산

식 1에서 각 입력량의 표준불확도는 A형 또는 B형으로 평가할 수 있다. 여러 번 측정하여 입력량으로서 평균값이 이용되는 경우, 표준불확도를 구하는 방법은 A형 평가라 하고, 선행적인 자료나 추가적인 실험을 통하여 입력 값의 표준불확도를 간접적으로 추정하는 경우 B형 평가라 한다.

A형 평가의 경우, 표준불확도는 표준오차로서 $u(x_i) = s/\sqrt{n}$ 이고 자유도는 $\nu = n - 1$ 이다. 여기서 n은 반복

측정 회수이다. B형 평가하는 경우, 표준불확도는 입력 량에 대한 불확실성의 표준편차 상당량을 사용하고 자유도는 다음과 같이 추정하여 구한다.

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

여기서 R은 B형으로 평가된 표준불확도의 상대 불확실성을 백분율로 나타낸 값, $R = \Delta u(x_i)/u(x_i) \times 100$ 이다. 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 불확도는 $\Delta u(x_i)/u(x_i) = 0.25$ 가 되며, 식에 의하여 자유도, $v_i \approx 1/2(100/25)^2 = 8$ 이 된다.

3. 합성표준불확도의 계산

측정량의 표준불확도를 합성표준불확도($u_c(y)$)라고 하며, 입력량의 표준불확도가 서로 상관성이 없는 경우 Taylor급수전개에 의한 불확도의 전파법칙에 의해 다음과 같이 구한다.

$$u_c^2(y) \equiv \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (3)$$

여기서, $\partial f/\partial x_i$ 는 측정 모델식을 입력량 x_i 로 편미분한 것으로서 감도계수이다.

4. 확장불확도의 계산

신뢰수준에 따른 측정량의 추정 범위를 확장불확도(U)라고 하고 다음과 같이 구한다.

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (4)$$

여기서, k를 포함인자라고 하고, 통계적인 구간 추정식에서와 같이 설정하고자 하는 신뢰 수준과 유효 자유도에 의하여 해당 통계 분포표로부터 구한다. k를 구하기 위한 합성표준불확도의 자유도를 유효자유도(v_{eff})라고 하고 다음과 같은 Welch-Satterthwaite 공식으로 구한다.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{\left[\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right]^4}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (5)$$

여기서, v_i 는 입력량 x_i 의 표준불확도에 대한 자유도이다.

3. QA/QC 및 불확도의 필수 요인의 파악과 검토

화학 분석에서 ISO-GUM에 의해 계산된 측정 결과의 불확도가 측정 결과의 품질을 적절히 나타내게 하기 위해서는 QA/QC에서 중요하게 취급하였던 품질 요소와 유효성에 관련된 요소들을 파악하고 정리하여 측정

Table 1. Details of 7 major sources of uncertainty in chemical analysis

Source	Details of uncertainty
Repeatability	Variability of measurement result at the same replicated measurement condition over a short period of time; a) due to proficiency of operator, b) due to measuring system.
Traceability	Uncertainty of standard used for calibration; a) due to uncertainty of standard materials, b) due to uncertainty of calibration for physical quantities, c) due to purity of chemicals for sample treatment.
Linearity	uncertainty due to non-linearity of measurement system.
Drift	Difference of measurement result due to time interval between calibration and measurement.
Matrix effect	Difference due to the difference of matrix and other difference characteristics between sample and standard; a) due to interference, blank and so on, b) due to extraction factor, c) due to environmental difference, d) due to solvent and chemicals used.
Stability	Variability due to the chance of sample component over a long period of time
Homogeneity	Variability due to the inhomogeneity of sample component; a) due to inhomogeneity of sample component, b) due to definition of measureand.

불확도를 구하는 과정에 적절히 포함시키고 합성시키는 방법이 제시되어야 한다.

화학 분석의 측정 품질 및 불확도의 중요 요소를 파악하기 위해서 먼저, 측정 절차의 유효성, QA/QC 및 불확도에 관계된 여러 문헌과 측정 절차를 검토하였다.^{1,8,9} 이들을 근거로 하여 측정의 품질과 불확도에 관계된 중요 요소들을 반복성, 직선성, 소급성, 변동성, 매질효과, 안정성 및 균질성의 7개의 부분으로 나누었고, 이것들을 측정 품질 및 불확도의 7대 요소로서 Table 1에 정리하였다.

이들의 요소는 대부분의 측정 절차에서 QA/QC를 위하여 기본적으로 중요하게 관리되는 것이기 때문에 계산된 측정 불확도가 측정 결과의 품질을 표현하기 위해서는 측정 불확도를 구하는 과정에 포함되어야 한다. 특히, 이들의 품질 요소가 비록 불확실성이 크지 않다고 하더라도 계산된 측정 불확도를 측정의 품질 보증의 목적으로 이용하기 위해서는 계산 과정에 필히 포함시켜야 한다. 따라서 이 품질 요소의 표준불확도는 대부분 B형으로 평가되어야 하기 때문에 추가적인 실험을 통하여 관계된 자료를 주기적으로 갱신하고 관리하여야 할 것이다.

4. QA/QC를 위한 불확도 계산법의 고찰

4.1. 요인별 관계 모델 설정 방법의 고찰

ISO-GUM에 따른 측정 불확도를 합성하기 위해서는 측정의 품질과 불확실성에 관계된 모든 요소들을 정량

화하고 포함시켜야 한다. 이를 위해서는 측정량만의 수학적인 계산식으로부터 측정의 7대 품질 요소가 포함된 불확도 계산용 관계 모델식을 유도하여야 한다. 이러한 불확도 계산용 측정량의 관계 모델식을 유도하기 위해서 다음 절차를 따랐다.

- (1) 먼저, 최종 결과, 즉 측정량을 구하기 위하여, 입력량들을 이용하여 측정량을 구하는 계산식을 설정한다.
- (2) 둘째로, 측정량의 불확실성에 영향을 미칠 수 있고 정량화가 가능한 요인을 중복되지 않게 열거한다.
- (3) 셋째, 이들 요인이 첫째 과정에서 설정한 관계식에 어느 입력량의 불확실성에 영향을 미치는 지를 검토한다. 만일 어느 한 입력량에 두 개 이상의 품질 요인이 영향을 미치거나, 전체 모델식(측정량)에 추가적으로 영향을 미치는 경우, 입력량 또는 전체 수식에 새로운 변수를 “차이” 또는 “보정”항으로 명명하고 삽입한다.

일반적인 화학분석을 교정이나 검정곡선 작성에 사용하는 표준물질의 수에 따라서 3가지로 구분하고, 상기의 절차를 각각 2가지 방법으로 적용하여, 품질의 7대 요인을 포함하여 불확도 계산에 적용할 수 있는 측정량과 입력량의 관계 모델식을 작성하여 Table 2에 정리하였다. 이 표에 예시된 교정식은 한점 교정, 두점 교정 그리고 다점교정에 의한 일반 회귀식으로서, 기준값 C_s , C_{s1} , 및 ... C_{sn} 의 표준물질을 분석하여 R_s , R_{s1} 및 ... R_{sn} 라는 반응값을 얻고, 미지 대상 물질에 대하여 R_x 라는 반응값을 얻어 교정식을 구하고 분석값을 결정할 경우이다. 각 교정식의 첫 번째 식들에서 추가적으로 도입된 입력량은 Δ_b , Δ_l , Δ_m , Δ_h , Δ_s 및 Δ_{std} 이며, 각각은 표준물질을 사용한 교정 시점의 차이에 의한 차이, 감도 직

Table 2. Model equations used for the calculation of uncertainty with the 7 major quality sources.

Type of calibration	Model equation
One-point	1. $C_x = C_s \cdot \frac{R_x}{R_s} \cdot \Delta_d + \Delta_l + \Delta_m + \Delta_h + \Delta_s$
	2. $C_x = C_s \cdot \frac{R_x}{R_s} \cdot f_d \cdot f_l \cdot f_m \cdot f_h \cdot f_s$
Two-point	1. $C_x = \left(\frac{R_x - R_{s1}}{R_{s2} - R_{s1}} \right) \cdot (C_{s2} - C_{s1}) + \Delta_d + \Delta_l + \Delta_m + \Delta_h + \Delta_s$
	2. $C_x = \left(\frac{R_x - R_{s1}}{R_{s2} - R_{s1}} \right) \cdot (C_{s2} - C_{s1}) \cdot f_d \cdot f_l \cdot f_m \cdot f_h \cdot f_s$
Multi-point with ordinary linear regression	1. $C_x = f(R_{x1}, R_{x1-n}, C_{x1-n}) + \Delta_d + \Delta_l + \Delta_m + \Delta_h + \Delta_s + \Delta_{std}$
	2. $C_x = f(R_{x1}, R_{x1-n}, C_{x1-n}) \cdot f_d \cdot f_l \cdot f_m \cdot f_h \cdot f_s \cdot f_{std}$ where $C_x = f(R_{x1-n}, C_{x1-n})$ is an equation obtained by ordinary linear regression analysis of n points.

선성에 의한 차이, 표준물질과 매질 차이에 의한 차이, 측정 시료의 균질성에 의한 차이, 시료 안정성에 의한 차이 및 표준물질의 인증값 불확실성의 차이로 나타내었다. 이 때, 각 입력량의 표준불확도와는 달리 입력량의 값은 0으로 취급하여야 한다. 또한, 각 교정식의 두 번째 식들에서 추가적으로 도입된 입력량은 f_d, f_i, f_m, f_h, f_s 및 f_{sd} 이며, 각각은 표준물질을 사용한 교정 시점의 차이에 의한 차이비, 감도 직선성에 의한 차이율, 표준물질과 매질 차이에 의한 차이비, 측정 시료의 균질성에 의한 차이비, 시료 안정성에 의한 차이비 및 표준물질의 인증값 불확실성의 차이비로 나타낼 수 있다. 이 때, 추가 입력량에 대한 값은 1로 취급하고 해당 요인의 측정 불확도도 비율로 계산한다.

한점 교정과 두점 교정의 경우, 반복성과 표준물질의 불확도는 입력량, R_x, R_x 및 C_s 의 불확도로 취급할 수 있기 때문에 이 외의 품질 요소들에 대해서만 추가적으로 입력량을 삽입하여 측정 모델식을 작성하였다. 일반 회귀식을 이용한 다점 교정의 경우, 반복성의 불확도는 회귀식의 불확도로 취급하고, 이 외의 품질 요소들에 대해서는 추가적으로 입력량을 삽입하여 측정 모델식을 작성하였다.

4.2. 입력량의 요인별 표준불확도 계산 방법의 고찰

작성된 모델 식으로부터, 각 품질 요인에 의한 차이를 포함한 입력량의 표준불확도와 자유도의 정량 방법을 제시하기 위하여, 임의의 자료를 이용하여 계산하고 그 결과를 기술하였다. 이 계산에서는 Table 2에서 한 점 교정 방법에 의한 다음과 같은 모델식을 예로 사용하였다.

$$C_x = C_s \cdot \frac{R_x}{R_s} \cdot f_d \cdot f_i \cdot f_m \cdot f_h \cdot f_s \tag{6}$$

여기에서는 농도, C_s , 20.12 mg/kg의 표준물질을 사용하여 반응량, R_s 의 5회 측정 결과를 각각 6554, 6547, 6558, 6554 및 6545로 얻고(평균이 6552), 미지 시료의 반응량, R_x 를 1 회 측정하여 4772로 얻은 화학분석 상황을 예로 들어 기술하였다. 여기서, 추가적인 입력량, 품질 요인에 의한 차이비, f_n 는 각각 1로 취급하였다. 따라서 측정량인 미지 시료의 농도, C_x 는

$$C_x = 20.12 \times \frac{4772}{6552} = 14.65$$

mg/kg로 계산된다.

여러 종류의 측정 품질 요소의 정량화 방법을 검토하기 위하여 측정 반복성의 표준불확도는 A형 평가하였

고, 나머지 품질 요소의 표준불확도는 B형 평가하였다. 각 품질 요인에 대하여 B형으로 평가하는 과정을 기술하기 위하여 사전에 실험이 수행되어야 하기 때문에 임의로 정량화된 자료를 얻었다고 가정하고 수치화된 계산 방법을 제시하였다.

4.2.1 반복성의 표준불확도

식 6에서 반복성은 입력량, R_s, R_x 의 표준불확도로 정량화 가능하고, 이 때, R_x 의 값은 항상 여러 번 측정하게 된다. 이 경우 각각의 값이, 6554, 6547, 6558, 6554, 6545로 측정된 경우 평균(R_x)은 6552이고, 표준편차(s)는 5.41(상대 표준편차는 0.82%)이기 때문에 A형으로 평가한 R_x 의 표준불확도($u(R_x)$)는 평균의 표준편차($s/\sqrt{5}$)로서 2.42이다. 이 경우 자유도는 $n-1=4$ 이다.

여기서, R_x 의 측정은 1회 측정하여 4772로 설정된 경우를 예로 선정하였기 때문에 측정 반복성의 불확실성은 알 수가 없으나, 표준물질 측정의 반복성과 상대적으로 같다고 가정하는(상대 표준편차가 같다고 가정) 경우 R_x 의 표준불확도($u(R_x)$)는 B형 평가 방법으로 $4772 \times 0.82/100=3.9$ 로 계산하였다. 이 경우 ($u(R_x)$)의 자유도는 R_x 의 측정에서와 같이 4이다.

4.2.2 표준시료의 표준불확도

표준 물질의 불확도는 일반적으로 이 물질을 공급하는 단체로부터 구하며, 인증서의 표준불확도 값으로부터 직접 구하여 사용해야하기 때문에 B형 평가로 구할 수 있다. 가령, 이 경우의 표준물질 농도가 20.12 mg/kg이고, 인증서에 표준불확도와 자유도가 각각 0.30 mg/kg 및 ∞ 인 경우, 이것을 직접 사용할 수 있다. 따라서 인증값 20.12 mg/kg의 표준불확도는 $u(C_s)=0.30$ mg이 되고 이 표준불확도의 자유도는 인증서에 의해서가 된다.

4.2.3 변동성의 표준불확도

변동성은 교정 또는 검정곡선 작성과 미지시료 측정의 시간적 차이에 의해 측정 반복성의 불확도보다 크게 변하는 경우에 나타난다. 일반적인 화학 측정 장비들은 교정 및 검정곡선 작성 후에도 시간이 지남에 따라서 감도 등이 변화함에 따라서 측정 결과에 차이가 발생한다. 이러한 요인의 존재 여부를 확인하기 위하여 측정을 종료하기 전에 교정 또는 검정곡선 작성용 시료를 재분석하여 확인하여야 한다. 일반적으로 이러한 불확도는 이 추가조작에 의해 B 형으로 평가할 수 있다.

만약, 표준물질 또는 검정곡선 작성용 시료의 농도가 10.21 mg/kg인 물질을, 검정곡선을 이용하여 측정된 결과의 평균값이 10.41 mg/kg이었다면, 검정곡선 또는 교정 후 차이만큼이 그동안의 측정 자료의 변동성에 의한 최대 불확실성이라고 예상할 수 있다. 이 경우 불확실성의 확률분포가 직사각형으로서 표준편차는 $10.41-10.21/\sqrt{3}=0.12(\text{mg/kg})$ 이며, 비율로서 표시하면, $u(f_0)=0.12/10.21=0.0113$ 이다. 또한, 이 표준불확도의 자유도는, 식 2에 의하여, 표준불확도 값을 100% 확신할 수 있는 경우, $R=0\%$ 가 되어 무한대($1/2(100/R)^2=\infty$)가 된다.

4.2.4. 직선성의 표준불확도

직선성의 불확도는 일반적으로 분석과정의 일부로서 또는 추가적인 실험에 의해 구하여 사용해야하기 때문에 B 형 평가로 구할 수 있다. 즉, 측정 범위 내의 표준물질 또는 검정곡선 작성용 시료들을 검정곡선식을 이용하여 다시 측정하고, 구한 값과 제조된 값과의 차이의 표준편차를 표준불확도로 사용한다. 가령, 인증값이 각각 0.98, 5.2, 12.5, 20.4, 25.5 mg/kg인 표준물질의 측정값이 각각 0.97, 5.31, 12.62, 20.22, 25.3 mg/kg으로 측정되었다면 이들의 차이의 표준편차는 0.23 mg/kg으로서 $f=1$ 과 $C_x=14.65$ mg/kg에 상대적인 값으로서 표준불확도, $u(f)=0.23/14.65=0.016$ 이 된다. 또한, 이 표준불확도의 자유도는 5가 된다.

4.2.5. 매질 효과의 표준불확도

시료 측정에 적용하고자 하는 교정 또는 검정곡선 작성용 시료와 측정 시료 간의 매질, 추출율, 간섭 등에 차이로 인하여 측정량의 차이를 수반하는 경우가 많다. 매질 효과를 확인하는 방법은 측정 원리가 다른 분석 방법으로 병행 분석하여 확인하거나, 추출 및 첨가 시료의 동시비교분석 등의 추가적인 실험에 의해 B형 평가 방법으로 정량화할 수 있다.

첨가 시료를 이용하여 확인하는 경우의 예는 다음과 같다. 매질 효과에 의한 차이를 확인하기 위하여 측정 대상 시료를 채취하여 2 등분한 다음, 하나의 측정 시료에만 측정 대상 성분을 20.00 mg/kg첨가하고, 각각 측정한다. 가령, 각각의 첨가 시료와 비 첨가 시료 측정값의 평균이 21.11과 42.135 mg/kg으로서 차이가 42.135-21.11=21.125(mg/kg)이면, 매질 효과에 의한 차이가 21.125-20.00=1.125(mg/kg)이 된다. 따라서 매질 효과에 의한 표준편차는 $s=1.125/\sqrt{3}=0.72$ mg/kg이 되고 비율로 계산한 표준불확도는 $u(f_m)=0.72/21.11=0.034$ 이

된다. 또한, 표준불확도 값을 70% 확신하는 경우, 표준 불확도의 자유도는, 식 2에 의하여, $R=30\%$ 가 되므로, $1/2(100/R)^2=5$ 가 된다.

4.2.6. 균질성의 표준불확도

일반적인 시료 분석에서 측정량이 산포되어 있는 경우가 많다. 이러한 경우, 모든 측정 대상을 대표할 수 있도록 시료를 채취하고 측정하여 그 분포의 표준불확도를 B 형으로 평가할 수 있다.

가령, 측정대상을 대표할 수 있는 5개의 시료를 채취하여 측정하고 각각의 농도의 측정 평균이 각각 19.81, 19.85, 19.89, 19.80, 19.77 mg/kg이었다면, 평균값과 표준편차는 각각 19.82 및 0.0047 mg/kg이다. 여기서, 측정 자료가 식 6의 미지 시료의 농도, $C_x=14.46$ mg/kg와 다소 다르게 가정한 것은 이 추가 실험의 목적이 시료의 균질성만을 확인하기 위한 것이기 때문에 측정 시스템의 표준화가 덜된 상태에서 균질성에 의한 차이만을 측정했다고 가정하였기 때문이다. 따라서 균질성에 의한 표준편차는 0.047 mg/kg이고 비율로 계산한 표준불확도는 $u(f)=0.047/19.82=0.0023$ 이 된다. 또한, 이 표준 불확도의 자유도($n-1$)는 4가 된다.

4.2.7. 안정성의 표준불확도

일반적인 측정에서 시료의 보관이나 수송에 의해서 시료의 채취 시점과 측정 시점의 차이가 발생하는 경우가 많다. 이러한 경우, 측정량의 변화를 보정하거나 안정성에 의한 불확도를 확인하기 위하여 추가적인 실험을 실시하고 B 형으로 측정 불확도를 평가하여 포함시켜야 한다.

가령, 미지시료와 비슷한 방법으로 시료를 수송할 때, 각각의 시점에서 시료를 채취하여 측정하고 평균값이 각각 15.81 및 15.92 mg/kg이었다면, 그 차이가 15.92-15.81=0.11(mg/kg)이다. 여기서, 측정 자료가 식 6의 미지 시료의 농도, $C_x=14.46$ mg/kg와 다소 다르게 가정한 것은 이 추가 실험의 목적이 시료의 안정성만을 확인하기 위한 것이기 때문에 측정 시스템의 표준화가 덜된 상태에서 안정성에 의한 차이만을 측정했다고 가정하였기 때문이다. 따라서 안정성에 의한 불확실성의 확률분포가 직사각형으로 추정할 수 있고, 표준편차는 $s=0.11/\sqrt{3}=0.063$ mg/kg이 되고 비율로 계산한 표준불확도는 $u(f_s)=0.063/(15.81+15.92)/2=0.0040$ 이 된다. 또한, 이 표준불확도의 자유도는, 표준불확도 값을 70% 확신할 수 있는 경우, 식 2에 의하여, $R=30\%$ 가 되어 $1/2(100/R)^2=5$ 가 된다.

4.3. 측정 품질 보증을 위한 확장불확도

측정 품질(불확도)의 7대 요소가 포함된 확장불확도는 QA/QC를 위한 목적 특히 품질 보증을 위한 결과로 직접 사용할 수 있을 것이다. 측정 품질(불확도)의 7대 요소를 포함하는 측정량의 확장불확도를 구하는 방법을 예시하기 위하여 전 항에서 예로서 계산된 각각의 표준 불확도를 이용하여 식 6의 의해 계산된 미지 시료의 농도(측정량), $C_x(C_x=14.65 \text{ mg/kg})$ 의 확장불확도와 신뢰 수준을 구하였다.

먼저, 측정량의 합성표준불확도를 구하는 식 3은 측정 모델식이 식 6과 같이 입력량의 곱과 나누기로 이루어진 경우 다음과 같이 구할 수 있으므로 표준불확도 ($u_c(C_x)$)를 직접 구하였다.

$$\left\{ \frac{u_c(C_x)}{C_x} \right\}^2 = \left\{ \frac{u(C_s)}{C_s} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(R_s)}{R_s} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(R_x)}{R_x} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(f_d)}{f_d} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(f_i)}{f_i} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(f_m)}{f_m} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(f_h)}{f_h} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(f_s)}{f_s} \right\}^2 \quad (7)$$

이와 같이 얻은 합성표준불확도는 $u_c(C_x)=0.62 \text{ mg/kg}$ 이다. 또한, 합성표준불확도의 자유도를, 식 5와 같이, 유효자유도라고 하는데 측정 모델식이 식 6과 같이 입력량의 곱과 나누기로 이루어진 경우 다음 식 8과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{\{u(C_x)/C_x\}^2}{V_{eff}} = \frac{\{u(C_s)/C_s\}^4}{V_{Cs}} + \frac{\{u(R_s)/R_s\}^4}{V_{Rs}} + \frac{\{u(R_x)/R_x\}^4}{V_{Rx}} + \frac{\{u(R_x)/R_x\}^4}{V_{Rx}} + \frac{\{u(f_d)/f_d\}^4}{V_{fd}} + \frac{\{u(f_i)/f_i\}^4}{V_{fi}} + \frac{\{u(f_m)/f_m\}^4}{V_{fm}} + \frac{\{u(f_s)/f_s\}^4}{V_{fs}} \quad (8)$$

여기서, v_i 는 첨자로 표시된 입력량의 자유도를 나타내었고 계산된 유효자유도는 $v_{eff}=11$ 이다.

이 예시에서 확장불확도의 신뢰수준을 95%로 결정하였고, 먼저 식 4의 포함인자를 구하기 위하여 t 분포표를 사용하였다. 신뢰수준 95%와 유효자유도에 따라 $t=2.2$ 를 구하여 k 값으로 사용하였다. 이와 같이 얻은 k 값과 식 4로부터 구한 확장불확도(U)는 $k \cdot u_c(y)=2.2 \times 0.62=1.2(\text{mg/kg})$ 이다.

계산된 결과의 확장불확도는 95%의 신뢰수준에서 1.2 mg/kg이므로, 분석 결과의 품질 요인을 종합적으로 검토한 결과로서 측정량인 미지 시료의 농도가 95%의 신뢰수준에서 $14.65 \pm 1.2 \text{ mg/kg}$ 에 존재한다고 보증할 수 있다.

4.4. 불확도 평가를 통한 측정 품질의 고찰

품질(불확도) 평가가 끝난 후 계산과정에서 얻은 자료를 이용하여 각각의 입력량과 표준불확도를 Table 3

Table 3. Analysis and evaluation of measurement quality.

Input quantity			Standard uncertainty				
Symbol	Value	Units	Symbol	Value	Degrees of freedom	Source of measurement quality	Contribution, $\frac{u_i^2(x_i)}{u_c^2(C_x)} \times 100 \%$
C_s	20.12	mg/kg	$u(C_s)$	0.3	∞	uncertainty of certified value of RM	12.5
R_x	4772	-	$u(R_x)$	3.9	4	repeatability of measurement response of unknown sample	0.0
R_s	6552	-	$u(R_s)$	2.42	4	repeatability of measurement response of RM	0.0
f_d	1	-	$u(f_d)$	0.0113	∞	drift	7.2
f_m	1	-	$u(f_m)$	0.034	5	matrix effect	64.8
f_i	1	-	$u(f_i)$	0.016	5	linearity	14.3
f_h	1	-	$u(f_h)$	0.0023	4	homogeneity	0.3
f_s	1	-	$u(f_s)$	0.0040	5	stability	0.9
Measurand, C_x	14.65	mg/kg	$u_c(C_x)$	0.62	11	Total uncertainty	100.0

과 같이 정리할 수 있다. 표 좌측의 백분율은 해당 요인의 불확도의 분산(표준불확도의 제곱)이 최종 결과인 합성표준불확도 분산에 미치는 영향을 분산의 비율로서 나타낸 것이다. 이 계산을 위하여 사용한 계산식은 식 9와 같다.

$$\text{기여율(\%)} = \frac{u_i^2(X_i)}{u_c^2(C_x)} \times 100 \quad (9)$$

여기서,

$$u_i(X_i) = \frac{\partial f}{\partial x_i} \times u(x_i)$$

이며, 이 기여율은 개별 품질요소에 대한 품질 관리 지표로서 확장불확도에 영향을 미치는 정도를 요인별로 나타낸다. 만약, 측정 결과의 신뢰성을 높이려 한다면 이 값이 가장 큰 품질요인(불확도 요인)부터 줄이는 노력이 필요할 것이다. 이 예시의 결과 중에서 가장 큰 품질(불확도) 요소는, Table 3으로부터, 측정 시스템의 매질효과라는 평가가 가능하며, 전체 측정 품질(불확도) 크기에 64.8%의 영향을 미치는 것으로 평가할 수 있다.

5. 결 론

화학 성분 원소에 대한 측정 결과의 품질보증과 관리(QA/QC)에 사용할 수 있는 측정 불확도 처리 절차를 제안하고 예를 들어 정량화하였으며 그 계산 결과를 검토하였다. 일반적인 불확도 산정 방법은 화학 측정 절차의 유효성과 관계된 중요 불확도 요소가 측정 품질에 영향을 미치지 않는 경우에 적용할 수 있는 절차이기 때문에 실질적으로 적용하는 경우, 측정 결과의 품질을 정확히 나타내기 힘든 경우가 있다. 본 연구에서는 불확도 계산의 일반 절차를 준용하여, 측정의 주요한 품

질 요소를 항상 포함시킬 수 있는 모델을 개발하여 제시하였고 이를 불확도 계산 과정에 적용하는 방법을 정량적으로 제시하였으며, 이것을 평가하는 방법을 기술하였다. 본 논문의 예시된 결과는 화학 측정 결과에 대하여 측정 품질과 요인별 기여율을 정량적으로 판단하거나 측정 결과의 품질을 보증하고 관리하는 방법에 적용할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. "Practical Statistics for analytical Scientist", Trevor J. Farrant, LGC, Teddinton, UK, 1997.
2. "Data fitting in the Chemical Sciences by the Method of Least Squares", Peter Gans, Hohn Wiley & Sons, Toronto, 1992.
3. "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories", 1st Edition, ISO/IEC Guide 25, 1990.
4. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements", ISO, 1993.
5. "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results", NIST, Technical Note 1297, NIST, 1993.
6. "측정불확도 표현 지침", KRISS-99-070-SP, 한국표준과학연구원, 1999.
7. "Grundlagan der Messtechnik", DIN 13 19-4, 1999.
8. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements", EURACHEM, 1995.
9. "불확도 평가 및 표현 사례집, draft", 한국표준과학연구원, 2005.