

=총 설=

측정 및 분석 결과의 불확도 (III)
- 국제 규범 (GUM)에 맞는 불확도 산출 및 표현 -

우진춘*

한국표준과학연구원, 무기분석그룹

Uncertainty in Measurements and Analyses (III)

- 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), Taejeon, Korea

1. 개 요

앞의 총설에서 언급한 바와 같이, GUM¹⁻³ (guide to the expression of uncertainty in measurement)에 의한 불확도의 개념을 예제와 함께 설명하기 위하여 유도 결합플라즈마원자방출분광분석법 (ICP-AES)을 이용한 폐수 중의 납 분석 과정을 선택하였다. ICP-AES를 첫 번째 예로 선정한 것은 이 분석방법이 가장 일반적인 화학분석 절차 (시료 전처리-검정곡선 작성-시료 분석과정)를 거치는 전형적인 분석방법이기 때문이다.

적용된 분석 방법을 설명하기 전에, 먼저, ICP-AES를 이용한 폐수 분석에서 전반적으로 적용되는 분석 요소들을 검토하고자 이것들을 Table 1과 같이 정리하였다. 이 표에서는 불확도 평가와 관계된 중요한 요소들로서 전처리 과정에 사용되는 분석기구, 검정곡선/표준화/교정 방법 및 사용되는 기준시료로 구분하였다.

표와 같이, 화학분석에서는 여러 종류의 보조적인 분석 기구를 사용하여 시료를 전 처리하게 되며, 검정곡선 및 교정 방법도 매우 다양하고, 이용되는 기준시료의 품질도 매우 다양하다. 불확도를 평가하기 위해서는 분석과정이 명확히 정의되어야 하기 때문에, 이 표의 quality control이라는 용어에 대해서 다시 정의하여 사용하고자 한다. 본 총설에서의 quality control

이라 하는 것은 검정곡선을 작성하여 분석 준비를 완료한 후, 품질관리 시료(또는 재교정 시료로서 분석 시료와 매질이나 농도 수준이 비슷한 시료이며, 농도를 불확도와 함께 알고 있는 시료)와 분석시료를 함께 분석하여, 확인하고 분석 결과를 조정하는 작업이다. 특히 이 작업은 불확도 계산 과정에서 검정곡선 작성 후 재 교정식(총설 2에서 언급)을 이용할 수 있기 때문에 매우 중요하며, 이 예제의 불확도 계산에서도 이것을 이용할 예정이다. 이와 함께 용어들의 정의가 분석 분야에 정립되어 있지 못한 실정이기 때문에, 표의 몇 가지 용어들을 다시 설명하고자 한다.

(1) Calibration curve (1-high order equation); 시료 중, 분석 성분의 농도를 포함할 수 있는 3-5개의 시료

Table 1. Major sources in the analysis of waste-water

Basic instruments	balance, volumetric-flask, pipet, buret, etc.
Calibration, standardization & quality control	- calibration curve (1-high order equation)
	- standardization
	- quality control
	- internal standard method
	- standard addition method
	- CRM & other reliable reference materials
Reference materials	- quality control solution obtained through the same pretreatments as those of sample

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

(ICP-AES에서는 일반적으로 이 용액 시료를 자체 제작하고 있다.)로 기기 반응(빛의 세기)과의 상관 관계를 작성하는 것

(2) Quality control; 검정곡선을 작성하여 분석 준비를 완료한 후, 품질 관리 시료와 분석시료를 함께 측정하여 확인하며, 분석 결과를 조정하는 것

(3) Standardization; 검정곡선 작성 후 기기적인 변동 요인을 보정하여 주는 것

(4) Internal standard method; 기기(또는 분석 시스템)의 변동 요인을 줄이기 위해, 모든 시료에 같은 농도로 존재하는 다른 원소의 기기 반응을 동시에 측정

하여 그 반응비를 분석에 이용하는 것

(5) Standard addition; 분석 시료를 여러 개로 나누어, 분석 대상 원소를 다른 농도로 각각 첨가하고, 이들 시료의 반응 값으로부터 분석 농도를 구하는 방법

본 예제에서는 기본 장비로 화학 저울, 용량플라스틱 및 피펫을 이용하였다. 또한, 검정곡선 작성 후 두 점 재교정 방법을 이용하기 위하여 검정곡선을 작성하고 분석 대상 시료와 똑 같은 전처리 과정을 거친 두 개의 품질관리용 시료를 용액으로 제작하여 이용하였다. 따라서 본 과정은 시료 전처리-검정곡선 작성-

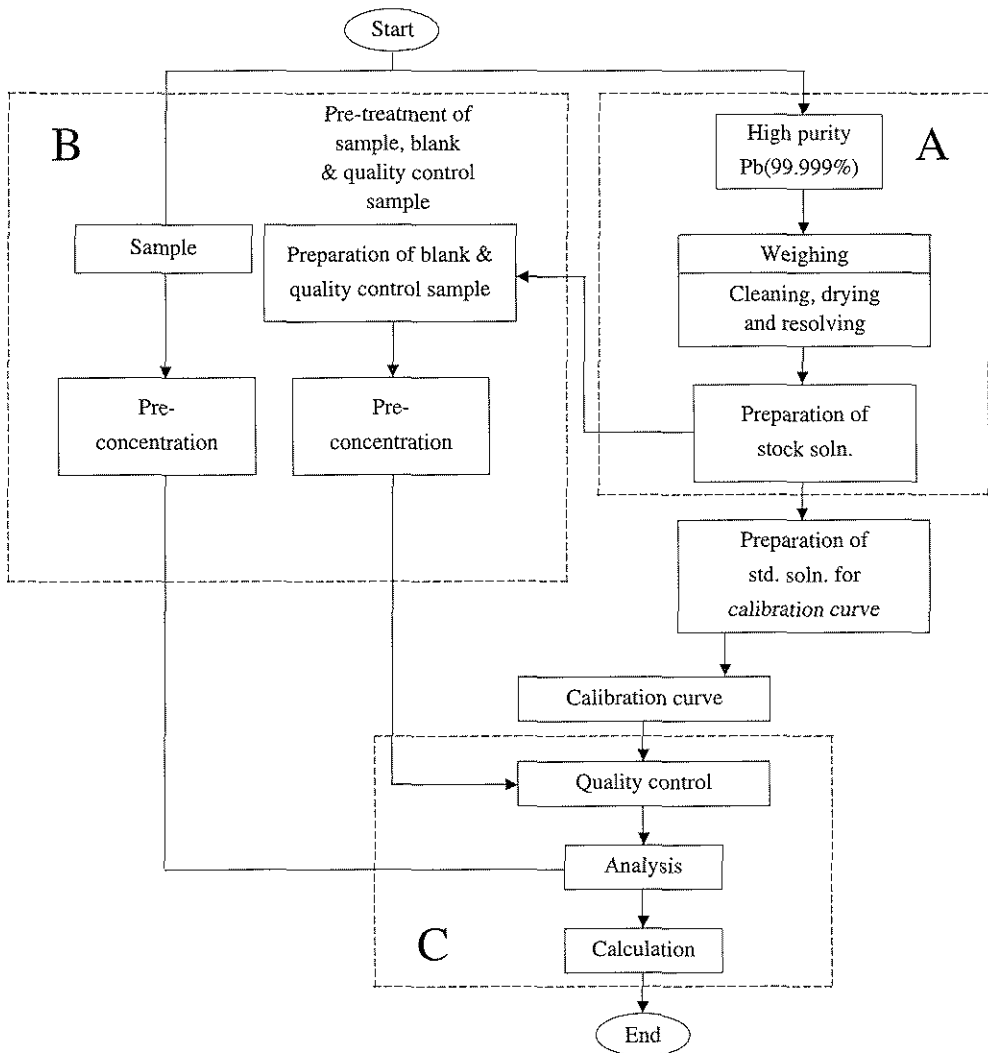


Fig. 1. Flow diagram for the analysis of Pb in waste-water.

품질관리/분석의 과정을 거치며 표준화, 내부표준물 및 표준물첨가의 방법은 적용하지 않았다.

1.1. 분석 방법의 개요

본 총설에서는, 수질오염공정시험방법⁴에 따라 수질 시료의 납을 ICP-AES로 분석하는 경우, 불확도를 평가하는 방법에 대하여 설명하고자 한다. 먼저, 분석 시료에는 NaCl이 Na, 200mg/L 수준으로 함유되어 있으며, 납의 농도는 약 2mg/L이며, 분석 방법으로서, 시료는 5배 농축 후에 분석하도록 실험실 내에서 표준화되어 있다고 가정하였다. 또한, 이 분석 작업을 수행하는 동안 분석실의 온도는 17-23°C로 유지되었다고 가정하였다.

수질 오염공정시험 방법에 따른 본 분석 방법의 흐름도는 Fig. 1과 같다. 특히, 여기서 설명하는 분석 방법과 자료는 표준과학연구원에서 실질적으로 수행하여 얻은 자료를 이용하였다.

1.2. 불확도 처리 방법의 개요

불확도를 구하는 일반적인 방법은 1. 요인별 관계식의 설정, 2. 요인별 표준불확도의 산출, 3. 합성표준불확도의 산출, 4. 확장불확도의 산출로 대별할 수 있다는 것은 앞의 총설에서 언급한 바와 같다. 그러나 많은 경우에 요인별 관계식이 여러 개 연결되어 설정되는 수가 있다. 한 가지 분석 결과의 관계식이 다음과 같이 2개로 연결되는 경우를 가정하여 보자.

$$y = ax + b \tag{1}$$

$$x = k^2 + 1 \tag{2}$$

앞의 총설에서는 불확도 계산과정을 간편하게 설명하기 위하여 모든 과정이 1개의 관계식으로 표현되어야 한다고 하였다. 따라서, 식 1과 2를 합성하여 식 3과 같이 표기되어야 한다.

$$y = a(k^2 + 1) + b \tag{3}$$

그러나, 이와 같은 관계식은 불확도 계산을 위한 보조 프로그램이 있는 경우에는 간편할지 모르지만, 프로그램의 도움이 없이 이용하기에는 무리한 점이 많다. 이와 같은 경우 식 1과 2를 각각의 불확도 계산 과정이라고 생각하고 각각의 불확도를 계산하면 간단해질 수가 있다. 여기서, 식 1의 a, b, 및 x의 표준불확

도를 구해야 최종 결과의 합성불확도를 구할 수 있는데, 이 때 사용하는 x의 표준불확도 값으로 식 2에서 계산된 합성불확도를 사용할 수 있다.

이 총설에서는 불확도 계산을 간편하게 설명하기 위하여, 위에서 설명한 바와 같이, 관계식을 각각 세우고 각각의 불확도를 따로 따로 구하는 방법을 채택하였다.

[주 1] 만약 식 1, 2, 및 3에서 a 또는 b가 k의 상관관계가 있을 경우에는 식 3과 같이 한 개의 관계식을 세우고 각각의 상관관계를 고려하여 합성표준불확도를 구하여야 한다.

[주 2] 본 분석에서 두 점 재 교정에 사용되는 시료는 앞에서 말한 바와 같이 품질관리용 시료라고 불릴 수도 있다. 여기서부터는 두 개의 품질관리용 시료를 교정 시료 1 (Blank, 또는 바탕 시료) 및 교정 시료 2 (High, 고농도)라고 하기로 한다.

1.2.1. 주요 관계식의 설정

Fig. 1의 A, B, C로 표시한 것과 같이, 본 분석에서는 불확도와 관련된 주요 과정을 3개의 부분으로 나타낼 수 있으며, 이 과정은 다음과 같다.

- A. 순수한 납을 구입하고 납의 모 용액을 제조
- B. 두 종류의 교정시료(고농도 및 바탕 용액) 제조 그리고, 교정시료 및 분석 시료의 전처리/농축
- C. 교정시료 및 분석 시료의 농도 측정 그리고, 교정시료 및 분석 시료의 농도 확인(또는 교정) 후 농도 계산(품질관리)

Fig. 1에서 실질적으로 검정곡선의 불확도는 고려되지 않았다. 그러나 검정곡선 작성 후 두 점 교정 방법으로 분석을 수행하고 불확도를 구하는 경우에 교정 과정을 두 번 수행하게 되기 때문에 간편하게 불확도를 계산할 수 있다는 것은 총설 2에서 설명한 바와 같다. 이 경우, 검정곡선의 관계식과 이에 대한 불확도 전파를 고려하지 않아도 되며, 전체의 관계식은 두 점 교정식과 유사하다.

분석 농도를 구하기 위하여, 검정곡선 작성 후 두 점 교정법을 이용하였으며, 기본적으로는 두 점 교정식을 이용하였다.

$$C_x = \left(\frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1} \right) (C_2 - C_1) + C_1 \tag{4}$$

여기서, R₁과 R₂는 기지시료의 기기 반응이며, C₁과

C_2 는 기지시료의 농도이다. R_x 는 구하고자 하는 농도 C_x 에 대한 기기 반응이다. 여기의 예에서는, 특히, 검정곡선 작성 후 두 점 교정법을 이용하였기 때문에, C_1 과 C_2 는 교정 시료의 실제 농도이며, R_1 과 R_2 는 검정곡선으로부터 측정하여 계산된 농도(이것을 기기 반응값으로 대응)를 이용하였다.

1.2.2. 중요한 B형 불확도의 산출

분석 과정의 불확도를 구하기 위해서는 기본적으로 확보하거나 실험되어 있어야 하는 항목들이 있다. 이것은 주로 B형 불확도 요인에 관계된 것이며, 본 분석에 관계되어서도 화학 저울 및 유리 기구(용량 플라스크 및 피펫) 측정값의 불확도는 실험실에서 주기적으로 조사, 관리되어야 한다. 가령 신규로 분석 직원이 업무를 시작하게 되는 경우, 또는 숙련된 사람이라도 분석 기구들의 교정 또는 품질 관리 주기에 따라서 이 들 기구 사용에 따른 측정의 B형 불확도가 정량화 되어 있어야 할 것이다. 본 예제와 관련된 화학 저울 및 유리 기구 측정값의 B형 표준불확도는 다음과 같이 구할 수 있다.

(1) 질량 측정의 불확도⁵

화학저울을 사용하여 질량을 결정하는 과정에서의 2 가지 불확도 요인을 구분할 수 있으며, 오차 관계 모델은 다음 식과 같다.

$$M = M_0 + \delta M_c + \delta M_r \quad (5)$$

여기서, M_0 는 화학 저울을 사용하여 얻은 질량(이 식에서 M_0 의 불확실성이 없는 것으로 처리한다.)이고, δM_c 는 교정 성적서에 따른 저울 자체의 불확도 요인이고, δM_r 는 저울의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인이다. 먼저, 교정 성적서에 따라서 저울 자체의 불확도 요인이 최대 허용차(사용한 저울의 교정 성적서에 나타난 표현)로 ± 0.4 mg이었다고 가정하면 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 $\frac{0.4}{\sqrt{3}}$ mg = 0.230 mg이다. 이 저울의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 시료 측정과 유사한 분동(1g)을 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.11 mg의 표준편차를 얻었다면, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.11 mg이다. 따라서, 화학 저울을 사용하여 질량을 결정하는 과정에서의 합성표준 불확도($u(M)$)는 이들 2개 성분을 합성하여 계산할 수

있으며 합성표준불확도는 $\sqrt{0.230^2 + 0.11^2} = 0.255$ (mg)의 값을 나타낸다. 따라서, 이 값은 실험을 수행한 분석자가 향후 저울을 사용할 경우, B형 불확도로 계속 이용할 수 있다.

[주 3] 질량 측정에서 δM_r 의 표준불확도(사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도)를 구하기 위하여, 여러 번 반복 측정된 자료로부터 표준편차를 구하여 표준불확도로 사용하여야 한다. 이 경우, B형 표준불확도를 구하는 과정이기 때문에 여러 번 측정하였다하더라도 표준오차 대신 표준편차를 표준불확도로 이용하여야 한다.

(2) 유리 기구의 부피 측정의 불확도⁵

유리 기구, 특히 용량 플라스크 및 피펫의 부피에 대한 불확도 요인과 B형 표준불확도를 계산하는 방식을 설명하고자 한다. 유리 기구의 부피에 대한 불확도 요인은 다음 3 가지로 구분할 수 있다.

I. 온도가 변하면서 기구 및 용액의 팽창으로 인한 불확도 요인

II. 유리 기구의 교정 자료나 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인

III. 기구 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인

온도가 변하면서 기구 및 용액의 팽창으로 인한 불확도 요인 중에서, pyrex 유리의 부피 팽창 계수는 수용액의 부피 팽창 계수에 비해 매우 작으므로 무시할 수 있다. 부피 팽창계수가 α_1 인 액체에 대해 온도 T 에서의 부피와 표준 상태의 부피의 차는 다음과 같이 주어진다.³

$$\delta V = V_s \cdot (\alpha_1 \cdot \delta T) \quad (6)$$

여기에서 V_s 는 표준 상태의 온도에서의 부피이고 δT 는 이 온도와 표준 상태의 온도 차이이다. 수용액의 팽창계수는 2.1×10^{-4} 이므로 100 mL 유리 기구가 표준 온도로부터 3°C 높은 온도가 되면 부피 변화는 $100 \times (3 \times 0.00021) = 0.063$ (mL)가 된다. 온도의 변화 형태를 장방형 분포로 보면, 표준편차는 $0.063/\sqrt{3} = 0.0364$ 이고, 이 요인에 의한 표준불확도 값이 된다.

유리 기구의 교정 자료나 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인은 B형 불확도 요인으로서, 교정 자료나 제작자의 규격으로부터 자료를 확보할 수 있다. 또한, 기구 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인은 해당 분석자가 유사한 유리 기

구를 사용하여 물의 무게를 여러 번 측정한 후, 그 값들의 표준편차를 얻어 이용할 수 있다.

[주 4] 부피 측정에서 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도도 B형 표준불확도를 구하는 과정이기 때문에 여러 번 측정하였다하더라도 표준오차 대신 표준편차를 표준불확도로 이용하여야 한다.

피펫 및 용량플라스크의 B형 불확도를 구하기 위한 유리기구 부피 측정의 불확도 관계식을 다음과 같이 표현할 수 있으며, 총 표준불확도는 이들 3개 성분을 합성(제곱합의 제곱근)하여 계산할 수 있다.

$$V = V_0 + \delta V_T + \delta V_c + \delta V_r \quad (7)$$

여기서, V_0 는 유리 기구를 사용해서 얻은 부피(이식에서 V_0 의 불확실성이 없는 것으로 처리한다.)이고, δV_T 는 실험실이 표준 온도를 유지하지 못하기 때문에 발생하는 불확실성이고 δV_c 는 기구 제작자에 의해 제작되거나 교정에 의한 불확실성으로서 교정 성적서 또는 제작자의 규격(class A 또는 class B)에 따른 기구 자체의 불확실성이고, δV_r 는 기구의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확실성이다. ICP-AES를 이용한 폐수 중의 납 분석에 사용되는 모든 피펫과 용량플라스크의 B형 불확도를 구하기 위하여, 표준 불확도를 정리하였고, 합성표준불확도를 각각 계산하여 Table 2에 정리하였다.

[주 5] 만약 회석 과정(피펫으로 일정 부피를 취해 용량플라스크에 옮기는 과정)과 같이 관계식의 분자와 분모(회석비의 관계식, $f = V_p/V_r$) 부피 값이 비교적

짧은 시간에 결정되는 경우에는 온도에 대한 불확실성을 무시할 수 있다. 이것은 부피에 대한 온도 상관성이 분자 및 분모에 모두 나타나기 때문이며, 본 총설의 설명에서도 이와 같은 회석 과정이 있을 경우 온도 효과를 무시하였다.

2. 분석 과정

앞서 설명한 바와 같이 본 분석 방법의 흐름도는 Fig. 1과 같으며, 분석 방법과 불확도 계산 방법은 표준과학연구원에서 실질적으로 수행하여 얻은 자료이다. 이들의 자료를 이용하여 분석 과정과 불확도 계산 방법을 설명하고자 한다.

2.1. 모 용액의 조제 (납 1000.2 mg/L)

고순도 납 금속 (Baker, 99.9995%, chip form) 약 2g을 취해 묽은 HCl에 2-3분간 침적한 다음, 고순도 탈이온수로 세척하였다. 순수 아세톤으로 수 회 씻어 수분을 제거한 다음 고순도 질소가스로 아세톤을 휘발시킨 후 120°C 오븐에서 20분간 건조시켰다. 화학저울을 이용하여 건조시킨 납 금속 1.0002 g을 정확히 취한 다음 밀이 평평한 1L의 2구 플라스크에 옮겼다. 이 플라스크 상부에 water cooling condenser를 설치하고 condenser 상부에는 작은 구멍이 뚫린 joint로 막고 작은 비이커를 덮어 외부 공기 및 이물질 등이 유입되지 않도록 하였다. 플라스크 하단에 hot plate를 설치하여 반응 시에 발생하는 산 증기를 condenser에

Table 2. Type B uncertainty of glass-ware used

	Uncertainty of temperature drift	Uncertainty of repeatability from analyst	Uncertainty of class A, glass-ware	Type B combined standard uncertainty
Pipet. 15 mL, class A	$\frac{15 \times 3 \times 0.00021}{\sqrt{3}}$ mL	0.0081 mL	$0.02/\sqrt{3}$ mL	0.0151 mL
Pipet. 50 mL, class A	$\frac{50 \times 3 \times 0.00021}{\sqrt{3}}$ mL	0.011 mL	$0.05/\sqrt{3}$ mL	0.0359 mL
Volumetric flask. 100 mL, class A	$\frac{100 \times 3 \times 0.00021}{\sqrt{3}}$ mL	0.021 mL	$0.08/\sqrt{3}$ mL	0.0624 mL
Volumetric flask. 500 mL, class A	$\frac{500 \times 3 \times 0.00021}{\sqrt{3}}$ mL	0.140 mL	$0.2/\sqrt{3}$ mL	0.256 mL
Volumetric flask. 1 L, class A	$\frac{1 \times 3 \times 0.00021}{\sqrt{3}}$ mL	0.00015 L	$0.0003/\sqrt{3}$ L	0.000427 L

서 응축되도록 하였다. 1+1 질산 40 mL (sub boiling still)를 소량씩 가하면서 서서히 가열 용해시켰다. 초순수로 condenser 내부를 씻어내려 시료용액과 합친 다음 1 L 용량 플라스크로 옮겼다. 정제된 진한 질산 30 mL를 추가로 가해 최종 산 농도를 5%로 하여 순수로 표선 가까이 채우고 잘 흔들었다. 용액을 실온으로 냉각시킨 다음 표선까지 순수를 채워 1 L LDPE 병에 옮겼다.

2.2. 교정 시료의 제작과 시료 전처리(질산 분해)

2.2.1. 시료의 전처리

분석 시료 500 mL를 용량 플라스크에 넣어 선까지 채운 후, 1 L 비이커에 옮겼다. 용량 플라스크 내부를 2-3회 씻어 비이커에 합친 후 정제한 질산 5 mL와 유리구 4-5개를 넣고 서서히 가열하였다. 용액이 15 mL 될 때까지 clean draft fume hood 내에서 증발시킨 다음, 방치하여 냉각하였다. 여과하여(필요한 경우) 100 mL 용량 플라스크에 채웠다(5배 농축). 이때 산 농도는 약 0.7N로서 약 4% 정도의 용액이 되었다. 독립적으로, 4개의 시료를 같은 식으로 처리하였다.

2.2.2. 교정시료 1(바탕용액)의 전처리

순수 500 mL에 정제한 질산 5 mL를 가하고 매질 보정용으로서 NaCl 0.2542 g을 첨가한 다음 시료와 같은 전처리 과정을 거쳤다(농축 후, Na 1000 mg/L). 이 용액은 분석 시료와 같은 전처리 과정에서 5배 농

축되었다. 독립적으로, 4개의 시료를 같은 식으로 처리하였다.

2.2.3. 교정시료 2의 제작 및 전처리

교정시료는 납 1000.2 mg/L의 모 용액으로부터 50 mL를 피펫으로 취한 후, 500 mL 용량 플라스크에 옮기고, 질산 농도가 0.025% 되게 조정된 후 탈 이온수로 채웠다. 피펫으로 이 용액을 15 mL 취한 후, 500 mL의 용량플라스크에 옮겼다. 매질 보정을 목적으로(측정시료와 매질의 상태를 같게 하기 위하여) NaCl 0.2542 g (Na 200 mg/L)을 첨가하고 질산 4%로 만든 후, 탈 이온수로 채웠다(납, 3.00 mg/L). 이 용액도 측정시료와 같은 전처리 과정에서 5배 농축 후 교정시료 2로 사용하였다(5배 농축 후에는 15.00 mg/L). 독립적으로, 5개의 시료를 같은 식으로 처리하였다.

2.3. 검정곡선 작성

검정곡선 작성시료는 총 4개이며 각 시료는 농도에 따라 모 용액으로부터 희석하여 사용하였으며, 그 과정은 Table 3과 같다. 이 과정에서 NaCl을 첨가하였으며 각각 Na의 농도로서 1000 mg/L가 유지되도록 하였다. 또한, 이 시료의 산 농도가 전처리된 다음의 분석 시료의 산 농도와 비슷하게 유지되도록 질산을 첨가하였다. 검정곡선 작성 시료의 납 농도는 각각 0.3, 1, 8 및 15 mg/L이었다.

검정곡선 작성 시료의 기기 반응값(ICP/AES에 의한 빛의 세기)을 측정하여 Table 4에 정리하였고 이를

Table 3. Preparation of standard solution for calibration curve

Concentration	Process
0.300 mg/L	1000.2 mg/L stock soln. - dilution (5 mL pipet to 1 L volumetric flask) - dilution (6 mL pipet to 100 mL volumetric flask) - adding acid (4 mL nitric acid) - adding matrix element(0.2542 g NaCl) - marking deionized water
1.00 mg/L	1000.2 mg/L stock soln. - dilution (5 mL pipet to 1 L volumetric flask) - dilution (20 mL pipet to 100 mL volumetric flask) - adding acid (4 mL nitric acid) - adding matrix element (0.2542 g NaCl) - marking deionized water
8.00 mg/L	1000.2 mg/L stock soln. - dilution (5 mL pipet to 1 L volumetric flask) - dilution (8 mL pipet to 100 mL volumetric flask) - adding acid (4 mL nitric acid) - adding matrix element (0.2542 g NaCl) - marking deionized water
15.00 mg/L	1000.2 mg/L stock soln. - dilution (5 mL pipet to 1 L volumetric flask) - dilution (15 mL pipet to 100 mL volumetric flask) - adding acid (4 mL nitric acid) - adding matrix element (0.2542 g NaCl) - marking deionized water

Table 4. Signal intensity of ICP-AES for calibration

Concentration (mg/L)	Intensity (au) from ICP/ES	Concentration (mg/L)	Intensity (au) from ICP/AES
0.3	48.5	8	1472.5
	49.5		1489.5
	51		1482.5
	48.5		1482.5
average : 49.4		average : 1481.8	
1	162	15	2785
	169		2773
	162		2774
	167		2782
average : 165.1		average : 2778.6	

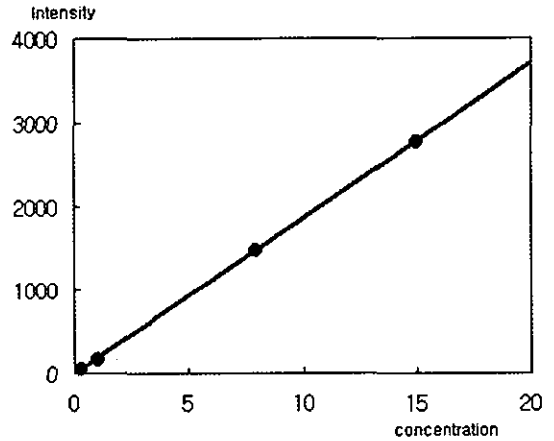


Fig. 2. Calibration curve.

이용해 검정곡선을 작성하였다. 농도의 계산을 위한 검정곡선식은 컴퓨터 프로그램을 이용하여 계산하였다. 설명의 간편성을 위하여, 여기서는 결과인 검정곡선 식에 대해서만 언급하였다. 검정곡선은 1차의 선형 회귀식에 잘 맞았으며 검정곡선 식은 다음과 같다.

$$C(I) = 0.00538 I + 0.0485 \quad (8)$$

여기서 $C(I)$ 는 검정곡선으로부터 구할 수 있는 납의 농도이고, I 는 ICP/AES로부터 측정된 빛의 세기이다. 이 검정곡선의 그림을 Fig. 2에 실었다.

2.4. 교정시료 및 분석 시료들의 측정

검정곡선을 작성한 후 교정시료 1(바탕용액) 및 교

정시료 2(고농도의 교정시료)와 분석 시료의 기기 반응값을 측정하였다. 검정곡선의 관계식으로부터 측정 대상의 미지시료, 바탕용액과 교정시료의 농도를 측정하여 계산하였다. 이 들 시료의 측정된 농도와 제조농도를 Table 5에 각각 실었다.

2.5. 분석 시료의 최종 농도

분석 농도를 구하는 기법으로서, 검정곡선 작성 후 두 점 교정법을 이용하였으며, 기본적으로는 두 점 교정식을 이용하여 계산하였다. 검정곡선으로부터 측정하여 계산된 농도(이것을 기기 반응값으로 이용)를 실제적으로 제조된 교정 시료의 제작 농도로 두 점

Table 5. Blank and re-calibration solutions for quality control and adjustment of results

Re-calibration soln. 1 (blank)		Re-calibration soln. 2 (for quality control, high concentration)		Sample	
No.	Concentration measured (mg/L)	No.	Concentration measured (mg/L)	No.	Concentration measured (mg/L)
1	0.034	1	14.868	1	10.16
2	0.022	2	14.940	2	10.15
3	0.029	3	14.811	3	10.08
4	0.055	4	14.949	4	10.11
		5	14.822		
Average	0.035	Average	14.878	Average	10.13
Standard deviation	0.0142	Standard deviation	0.0644	Standard deviation	0.037
Standard error	0.0071	Standard error	0.0288	Standard error	0.0185
Concentration prepared	0	Concentration prepared	15.00	-	-

교정을 한 후에 최종 농도를 구하는 방법이다.

$$C_x = \left(\frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1} \right) (C_2 - C_1) + C_1 = \left(\frac{10.13 - 0.035}{14.892 - 0.035} \right) (15.00 - 0.0000) + 0.0000 = 10.19 \text{ (mg/L)} \quad (9)$$

3. 불확도의 계산

3.1. 전체 관계식의 설정

GUM에 따라서 농도와 불확도를 계산하기 위해서 관계된 전체 농도식을 작성해야 하며 이것은 다음과 같다.

$$C = f \cdot C_x \quad (10)$$

$$= f \cdot \left[\left(\frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1} \right) (C_2 - C_1) + C_1 \right]$$

여기서 C는 시료의 농도

$f = V_p/V_o =$ 시료농축 역 배율

여기서, $V_o =$ 농축전의 시료부피

$V_p =$ 농축후의 시료부피

$C_2 =$ 교정시료 2의 제작농도

$$= \{(P \cdot M/V_i) \cdot f_{10} \cdot f_{33}\} \cdot f_2$$

여기서, P = 납 시료의 순도

M = 납 시료의 질량

$V_i =$ 모용액의 부피

$f_{10} = V_{50}/V_{500}$; 50 mL의 피펫으로 취해서 500 mL의 용량플라스크에 채우는 경우의 희석비

$f_{33} = V_{15}/V_{500}$; 15 mL의 피펫으로 취해서 500 mL의 용량플라스크에 채우는 경우의 희석비

$f_2 = V_o/V_p =$ 교정시료의 농축 배율

여기서, $V_o =$ 농축전의 시료부피

$V_p =$ 농축후의 시료부피

$C_1 =$ 교정 시료 1(바탕용액)의 제작농도

R_1, R_2 는 바탕시료와 교정시료의 측정농도

R_x 는 분석 대상 시료의 교정 전의 측정농도

3.2. 주요 요인별 측정값과 불확도의 계산

3.2.1. 시료 농축 역 배율(f)과 표준불확도

시료의 농축과정에서 발생하는 용기 조작의 과정은

다음 식으로 나타난다.

$$f = V_p/V_o \quad (11)$$

$$= 100/500 = 0.2$$

(1) 500 mL 용량 플라스크를 사용한 부피

여기서, class A의 500 mL 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 3가지 불확도 요인을 구분하여 구하였다. 먼저, 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인으로서 사용한 class A 용량 플라스크의 최대 허용차는 ± 0.2 mL이므로 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 $\frac{0.2}{\sqrt{3}}$ mL = 0.115 mL이다. 이 기

구의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 유사한 플라스크에 채우고 무게를 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.14 mL의 표준편차를 얻었으므로, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.140 mL이다. 표준 온도로부터 3°C 높은 온도에서 부피 변화에 따른 영향은 $500 \times (3 \times 0.00021) = 0.315$ 로 주어진다. 이런 분포를 장방형 분포로 보면, 표준편차는 $0.315/\sqrt{3} = 0.182$ 이고, 온도 요인에 의한 표준불확도 성분이 된다. 따라서, class A의 500 mL 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 표준 불확도는 이들 3개 성분을 합성하여 계산할 수 있으며 표준불확도는 $\sqrt{0.115^2 + 0.140^2 + 0.182^2} = 0.257$ 의 값을 나타낸다.

(2) 100 mL 용량 플라스크를 사용한 부피

여기서, class A의 100 mL 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 3가지 불확도 요인을 구분하여 구하였다. 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인으로서 사용한 class A 용량 플라스크의 최대 허용차는 ± 0.08 mL이므로 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 $\frac{0.08}{\sqrt{3}}$ mL = 0.0462 mL이다. 이 기

구의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 유사한 플라스크에 채우고 무게를 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.021 mL의 표준편차를 얻었으므로, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.021 mL이다. 표준 온도로부터 3°C 높은 온도에서 부피 변화에 따른 영향은 $100 \times (3 \times 0.00021) = 0.063$ 으로 주어진다. 이런 분포를 장방형 분포로 보면, 표준편차는 $0.063/\sqrt{3} = 0.0364$ 이고, 이 요인에 의한 표준불확도 성분이 된다. 따라서, class A의 100 mL 용량 플

라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 표준 불확도는 이들 3개 성분을 합성하여 계산할 수 있으며 표준불확도는 $\sqrt{0.0462^2+0.021^2+0.0364^2} = 0.0624$ 의 값을 나타낸다.

(3) 시료 농축 역 배율 (f)의 표준불확도

농축 역 배율(f)의 의한 불확도 전파식과 표준불확도는 다음과 같다(식 11의 f 의 관계 모델로부터).

$$\begin{aligned} u_c^2(f) &= \left(\frac{1}{V_o}\right)^2 \cdot u^2(V_p) + \left(\frac{V_p}{V_o^2}\right)^2 \cdot u^2(V_o) \\ &= \left(\frac{1}{500}\right)^2 \cdot (0.0624)^2 + \left(\frac{100}{500^2}\right)^2 \cdot (0.257)^2 u_c(f) \\ &= 0.00016 \end{aligned}$$

3.2.2. 교정시료 2의 농도 및 표준불확도

식 10에서와 같이 교정시료의 농도는 다음과 같이 표현된다.

$$C_2 = (P \cdot M/V_I) \cdot f_{10} \cdot f_{33} \cdot f_2 \tag{13}$$

- 여기서, P = 납 시료의 순도
= 0.9999975 (단위, 없음)
- M = 납 시료의 질량
= 1000.2 (단위, mg)
- V_I = 시료의 부피
= 1 (단위, L)
- $f_{10} = V_{50}/V_{500}$; 1차 희석비
= 50/500 = 0.1 (단위, 없음)
- $f_{33} = V_{15}/V_{500}$; 2차 희석비
= 15/500 = 0.03 (단위, 없음)
- $f_2 = V_o/V_p$ = 농축배율
= 500/100 (단위, 없음)

여기서, $V_o = 500$ mL, 농축전의 시료부피
 $V_p = 100$ mL, 농축후의 시료부피
따라서, 교정시료의 농도는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} C_2 &= (0.9999975 \times 1000.2/1) \times 1 \times 0.1 \times 0.03 \times 5 \\ &= 15.00 \text{ (mg/L)} \end{aligned} \tag{14}$$

(1) 납 금속의 순도 (P)와 표준불확도

구입한 시료의 농도는 제작자에 의해 0.999995로 알려져 있으므로 순도는 0.9999975로 하고, 표준불확도는 정방향 분포로 생각하여 $0.0000025/\sqrt{3} = 0.00000144$ 로 하였다.

(2) 납 금속의 질량 (M)과 표준불확도

화학저울로 1000.2 mg의 납 금속을 달았다. 여기서, 화학저울을 사용하여 질량을 결정하는 과정에서의 2 가지 불확도 요인을 구분하여 구하였다. 먼저, 교정 성적서에 따른 저울 자체의 불확도 요인으로서 최대 허용차는 ± 0.4 mg이므로 이 요인에 의한 표준불확도

성분은 $\frac{0.4}{\sqrt{3}}$ mg = 0.230 mg이다. 이 저울의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 유사한 분동을 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.11 mg의 표준편차를 얻었으므로, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.11 mg이다. 따라서, 화학 저울을 사용하여 질량을 결정하는 과정에서의 표준불확도는 이들 2개 성분을 합성하여 계산할 수 있으며 표준불확도는 $\sqrt{0.230^2+0.11^2} = 0.255$ (mg)의 값을 나타낸다.

(3) 모 용액 부피 (V)와 표준불확도

여기서, class A의 1 L 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 3가지 불확도 요인을 구분하여 구하였다. 먼저, 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인으로서 사용한 class A 용량 플라스크의 최대 허용차는 ± 0.0003 L이므로 이 요인에 의한

표준불확도 성분은 $\frac{0.0003}{\sqrt{3}}$ mL = 0.000173 L이다. 이 기구의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 유사한 플라스크에 채우고 무게를 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.00015 L의 표준편차를 얻었으므로, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.00015 L이다. 표준 온도로부터 3°C 높은 온도에서 부피 변화에 따른 영향은 $1 \times (3 \times 0.00021) = 0.00063$ 로 주어진다. 이런 분포를 장방형 분포로 보면, 표준편차는 $0.00063/\sqrt{3} = 0.000364$ 이고, 이 요인에 의한 표준 불확도 성분이 된다. 따라서, class A의 1 L 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 표준 불확도는 이들 3개 성분을 합성하여 계산할 수 있으며 표준불확도는 $\sqrt{0.000173^2+0.00015^2+0.000364^2} = 0.000430$ 의 값을 나타낸다.

(4) 희석비 (f_{10})의 표준불확도

먼저, 희석과정에서 발생하는 용기조작 과정은 다음 식으로 나타낸다.

$$\begin{aligned} f_{10} &= V_{50}/V_{500} \\ &= 50/500 = 0.1 \end{aligned} \tag{15}$$

이 과정에서는 V_{50} 와 V_{500} 를 결정하는 시간이 짧고,

적용된 용액(같은 수용액으로서 부피 팽창률이 같음)이 같기 때문에 회석비를 결정하는 과정에서 온도 요인은 무시하였다.

먼저, class A의 500 mL 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 2가지 불확도 요인을 구분하여 구하였다. 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인으로서 사용한 class A 용량 플라스크의 최대 허용차는 $\pm 0.2 \text{ mL}$ 이므로 이 요인에 의한 표준 불확도 성분은 $\frac{0.2}{\sqrt{3}} \text{ mL} = 0.115 \text{ mL}$ 이다. 이 기구의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 유사한 플라스크에 채우고 무게를 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.14 mL의 표준편차를 얻었으므로, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.140 mL이다. 따라서, class A의 500 mL 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 표준불확도는 이들 2개 성분을 합성하여 계산할 수 있으며 표준불확도는 $\sqrt{0.115^2 + 0.140^2} = 0.181$ 의 값을 나타낸다.

또한, class A의 50 mL 피펫을 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 2가지 불확도 요인을 구분하여 구하였다. 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인으로서 사용한 class A 피펫의 최대 허용차는 $\pm 0.05 \text{ mL}$ 이므로 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 $\frac{0.05}{\sqrt{3}} \text{ mL} = 0.0289 \text{ mL}$ 이다. 이 기구의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 유사한 50 mL의 피펫으로 측정할 수 있는 순수의 무게를 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.011 mL의 표준편차를 얻었으므로, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.011 mL이다. 따라서, class A의 50 mL 피펫을 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 표준불확도는 이들 2개 성분을 합성하여 계산할 수 있으며 표준불확도는 $\sqrt{0.0289^2 + 0.011^2} = 0.0309$ 의 값을 나타낸다. 따라서 식 15의 불확도 전파식은

$$u_c^2(f_{10}) = \left(\frac{1}{V_{500}}\right) \cdot u^2(V_{50}) + \left(\frac{V_{50}}{V_{500}^2}\right) \cdot u^2(V_{500}) \quad (16)$$

$$= \left(\frac{1}{500}\right)^2 \cdot (0.0309)^2 + \left(\frac{50}{500^2}\right) \cdot (0.181)^2$$

$$u_c(f_{10}) = 0.000072$$

(5) 회석비(f_{33})의 표준불확도

시료의 다음 회석과정에서 발생하는 용기조작만의

과정은 다음 식으로 나타낸다.

$$f_{33} = V_{15}/V_{500} \quad (17)$$

$$= 15/500 = 0.03$$

이 과정에서도 회석비를 결정하는 과정이 짧기 때문에 온도 요인은 무시하였다. 먼저, class A의 500 mL 용량 플라스크를 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 불확도는 회석비(f_{10})의 표준불확도 결정 과정과 같다. 따라서, 표준불확도는 $\sqrt{0.115^2 + 0.140^2} = 0.181$ 의 값을 나타낸다.

또한, class A의 15 mL 피펫을 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 2가지 불확도 요인을 구분하여 구하였다. 제작자의 규격에 따른 기구 자체의 불확도 요인으로서 사용한 class A 피펫의 최대 허용차는 $\pm 0.02 \text{ mL}$ 이므로 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 $\frac{0.02}{\sqrt{3}} \text{ mL} = 0.0116 \text{ mL}$ 이다. 이 기구의 사용자가 반복 작업을 수행할 때 나타나는 불확도 요인으로서, 유사한 15 mL의 피펫으로 측정할 수 있는 순수의 무게를 반복 측정하는 조작을 반복함으로써 0.0081 mL의 표준편차를 얻었으므로, 이 요인에 의한 표준불확도 성분은 0.0081 mL이다. 따라서, class A의 15 mL 피펫을 사용하여 부피를 결정하는 과정에서의 표준불확도는 이들 2개 성분을 합성하여 계산할 수 있으며 표준불확도는 $\sqrt{0.0116^2 + 0.0081^2} = 0.0141$ 의 값을 나타낸다.

따라서 식 17의 불확도 전파식은

$$u_c^2(f_{33}) = \left(\frac{1}{V_{500}}\right)^2 \cdot u^2(V_{15}) + \left(\frac{V_{15}}{V_{500}^2}\right)^2 \cdot u^2(V_{500}) \quad (18)$$

$$= \left(\frac{1}{500}\right)^2 \cdot (0.0141)^2 + \left(\frac{15}{500^2}\right)^2 \cdot (0.181)^2$$

(6) 시료 농축(f_2)과 표준불확도

시료의 농축 과정에서 발생하는 용기 조작의 과정은 다음 식으로 나타낸다.

$$f_2 = V_d/V_p \quad (19)$$

$$= 500/100 = 5$$

여기서, V_d 그리고 V_p 의 표준불확도는 시료 농축 역배율(f)의 각각의 요인별 표준불확도의 값과 같다. 따라서, V_d 그리고 V_p 의 표준불확도는 각각 0.257 및 0.0624 mL이다.

따라서 식 19의 불확도 전파식은

Table 6. Uncertainty sources in the concentration value of re-calibration sample 2 (high)

Uncertainty sources	Values	Uncertainty	Remarks
P, purity of metal	0.9999975	1.44×10^{-6}	
M, mass of metal	1000.2 mg	0.255 mg	
V_i , volume of stock solution	1 L	4.30×10^{-6} L	
f_{10}	0.1	0.000072	$f_{10} = V_{50}/V_{500}$
f_{33}	0.03	0.0000302	$f_{100} = V_{50}/V_{5000}$
f_2	5	0.00404	$f_2 = V_o/V_p$
C_2	15.00 mg/L		

$$u_c^2(f_2) = \left(\frac{1}{V_p}\right)^2 \cdot u^2(V_o) + \left(\frac{V_o}{V_p^2}\right)^2 \cdot u^2(V_p) \quad (20)$$

$$= \left(\frac{1}{100}\right)^2 \cdot (0.254)^2 + \left(\frac{500}{100^2}\right)^2 \cdot (0.0624)^2$$

$$u_c(f_2) = 0.00404$$

(7) 교정 시료 농도(C_2)의 합성표준불확도

이들 변수에 대하여 측정값과 요인별 불확도를 정리하면 Table 6과 같다. 식 13과 Table 6의 값으로부터 C_2 의 불확도를 구하려면 불확도 전파 식을 이용하고, 이 식을 정리하면 다음과 같다.

$$u_c^2(C_2) = C_2^2 \cdot \left[\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(W)}{W}\right)^2 + \left(\frac{u(V_i)}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{10})}{f_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{100})}{f_{100}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_2)}{f_2}\right)^2 \right] \quad (21)$$

여기에 대입하여 합성표준불확도를 구하면 다음과 같다.

$$u_c^2(C_2) = 15^2 \times \left[\left(\frac{1.44 \times 10^{-6}}{0.9999975}\right)^2 + \left(\frac{0.255}{1000.2}\right)^2 + \left(\frac{4.30 \times 10^{-6}}{0.1}\right)^2 + \left(\frac{0.000072}{0.1}\right)^2 + \left(\frac{0.0000302}{0.03}\right)^2 + \left(\frac{0.00404}{5}\right)^2 \right]$$

$$u_c(C_2) = 0.0214 \quad (22)$$

3.2.3. 교정시료 1(바탕용액)의 농도(C_1) 및 표준불확도
처리 과정의 오염도를 고려할 때, 최대 오염도를 ± 0.001 mg/L 이하로 관리되고 있다면, C_1 (바탕용액

의 농도)는 0.000 mg/L이고, 이 분포를 정방형 분포로 생각하여 표준불확도는

$$u(C_1) = \frac{0.001}{\sqrt{3}} \text{ mg/L} = 0.0006 \text{ mg/L이다.}$$

3.2.4. 교정시료 2의 측정 농도(R_2) 및 표준불확도

Table 5로부터 측정농도는 14.878 mg/L인 것을 알 수 있다. 이것의 불확도는 A형 불확도로 평가되므로 표준오차(0.0288 mg/L)를 표준불확도로 이용한다.

3.2.5. 교정시료 1(바탕용액)의 측정 농도(R_1) 및 표준 불확도

Table 5로부터 측정농도는 0.035 mg/L인 것을 알 수 있다. 이것의 불확도는 A형 불확도로 평가되므로 표준오차(0.0071 mg/L)를 표준불확도로 이용한다.

3.2.6. 분석시료의 측정 농도(R_x , 교정 전 농도) 및 표준불확도

Table 5로부터 측정농도는 10.13 mg/L인 것을 알 수 있다. 이것의 불확도는 A형 불확도로 평가되므로 표준오차(0.0185 mg/L)를 표준불확도로 이용한다.

3.3. 합성표준불확도 및 확장불확도의 계산

3.3.1 두 점 교정식의 처리

합성표준불확도를 구하기 위하여 식 10의 모든 변수에 대한 측정값과 계산된 표준불확도를 Table 7에 정리하였다. 먼저, 이 관계식이 복잡하기 때문에 f (농축 역 배율)를 제외한 두점 교정식에 대한 표준불확도를 먼저 구하였고, 그 식과 계산값은 다음과 같다.

$$C_x = \left(\frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1}\right) (C_2 - C_1) + C_1 = 10.19 \text{ (mg/L)} \quad (23)$$

Table 7. Standard uncertainties appearing in the main equation of the model

Sources	Value	Uncertainty	Degrees of freedom
f	0.2	0.00053	∞
C_1	0.0000 mg/L	0.0006 mg/L	∞
C_2	15.00 mg/L	0.0214 mg/L	∞
R_x	10.13 mg/L	0.0185 mg/L	3
R_1	0.035 mg/L	0.0071 mg/L	3
R_2	14.878 mg/L	0.0288 mg/L	4

R_1 과 R_2 는 바탕시료와 교정시료 각각에 대하여 검정곡선을 이용하여 구한 농도(일종의 기기 반응값)이고, C_1 과 C_2 는 이들 시료의 실제농도이다. R_x 는 구하고자하는 시료에 대해 검정곡선을 이용하여 구한 농도(일종의 기기 반응값)이다. C_x 는 구하고자하는 시료에 대한 교정 농도이다. 이 경우 합성표준불확도는 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$u(C_x) = \left\{ \left[\frac{\partial C_x}{\partial R_x} \right]^2 u(R_x)^2 + \left[\frac{\partial C_x}{\partial R_1} \right]^2 u(R_2)^2 + \left[\frac{\partial C_x}{\partial C_1} \right]^2 u(C_1)^2 + \left[\frac{\partial C_x}{\partial C_2} \right]^2 u(C_2)^2 \right\}^{1/2} \quad (24)$$

식이 복잡하므로 식 24의 편미분 항을 구하여 정리하면, Table 8과 같다. Table 7 및 8로부터 합성표준불확도를 계산하면 다음과 같다.

$$u(C_x) = \{ (1.0106 \times 0.0185)^2 + (0.323 \times 0.0071)^2 + (0.666 \times 0.0288)^2 + (0.314 \times 0.0006)^2 + (0.659 \times 0.0214)^2 \}^{1/2} \quad (25)$$

$$u(C_x) = 0.144 \text{ (mg/L)}$$

또한, 이 값의 유효자유도를 구하기 위하여, 먼저 각 요인의 자유도를 Table 7과 같이 정리할 수 있었다. 여기서, B형으로 평가된 값의 자유도는 각각 ∞ 로 생각하였다. 왜냐하면, 이들의 자료가 모두 확신할 수 있는 것을 사용했기 때문이다. 그러나, 자료의 신빙성이 떨어질 때는 총설 1에 설명한 바와 같이 각 요인의 자유도를 구할 수 있을 것이다. 한편, A형으로 평가된 자료의 불확도는 Table 5에 의한(측정횟수-1)의 값으로서 Table 7과 같이 각각 3, 3 및 4이었다. 여기에서의 합성불확도의 유효 자유도를 구하려면, 다음의 Welch-Satterthwaite 공식을 이용하여 추정할 수 있다.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (26)$$

$$= \frac{0.144^4}{\frac{[1.0106 \times 0.0185]^4}{3} + \frac{[0.323 \times 0.0071]^4}{3} + \frac{[0.666 \times 0.0288]^4}{4} + \frac{[0.314 \times 0.0006]^4}{\infty} + \frac{[0.659 \times 0.0214]^4}{\infty}}$$

$$= \frac{0.144^4}{\frac{0.0187^4}{3} + \frac{0.00229^4}{3} + \frac{0.0192^4}{4}} = 5752$$

Table 8. Coefficients and calculated values of equation 24

Terms	Coefficients	Calculated results
$\left[\frac{\partial C_1}{\partial R} \right]$	$\left(\frac{1}{R_2 - R_1} \right) (C_2 - C_1)$	1.0106
$\left[\frac{\partial C_1}{\partial R_1} \right]$	$\left(\frac{R - R_2}{R_2 - R_1} \right) \cdot (C_2 - C_1)$	-0.323
$\left[\frac{\partial C_1}{\partial R_2} \right]$	$\left(\frac{-R + R_1}{R_2 - R_1} \right) \cdot (C_2 - C_1)$	-0.666
$\left[\frac{\partial C_1}{\partial C_1} \right]$	$1 - \left(\frac{R - R_1}{R_2 - R_1} \right)$	0.341
$\left[\frac{\partial C_1}{\partial C_2} \right]$	$\left(\frac{R - R_1}{R_2 - R_1} \right)$	0.659

$$1) u(C_x) = \left\{ \left[\frac{\partial C_1}{\partial R} \right]^2 u(R)^2 + \left[\frac{\partial C_1}{\partial R_1} \right]^2 u(R_1)^2 + \left[\frac{\partial C_1}{\partial R_2} \right]^2 u(R_2)^2 + \left[\frac{\partial C_1}{\partial C_1} \right]^2 u(C_1)^2 + \left[\frac{\partial C_1}{\partial C_2} \right]^2 u(C_2)^2 \right\}^{1/2}$$

$$2) C_x = \left[\left(\frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1} \right) (C_2 - C_1) + C_1 \right]$$

3.3.2. 역 농축비의 처리

불확도와 측정치를 이용하여 최종 결과값과 합성표준불확도를 구하려면 다음 식을 이용할 수 있다.

$$C = C_x \cdot f \quad (27)$$

$$= 10.19 \times 0.2 = 2.038 \text{ (mg/L)}$$

$$u_c^2(C) = f^2 \cdot u^2(C_x) + C_x^2 \cdot u^2(f) \quad (28)$$

$$= (0.2)^2 \cdot (0.144)^2 + (10.19)^2 \cdot (0.00016)^2$$

$$u_c(C) = 0.0288 \text{ (mg/L)}$$

이 값의 유효 자유도를 구하기 위하여, Welch-Satterthwaite 공식을 이용하고, Table 7과 식 26의 결과를 다시 적용하였다.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (29)$$

$$= \frac{0.0293^4}{\frac{(0.2 \times 0.144)^4}{5752} + \frac{(10.29 \times 0.00016)^4}{\infty}} = 6162$$

각각의 결과를 정리하고 확장불확도(유효 자유도는 6162이므로, t 분포 표로부터 95% 신뢰 구간을 구하면

Table 9. Results obtained for the analysis of waste-water by ICP-ES

Symbol	Description	Value	Uncertainty value	Sensitivity	Degrees of freedom
<i>f</i>	Reverse				
	Preconcentration factor	0.2	0.00016	10.19 mg/L	∞
<i>C_x</i>	Concentration not re-calibrated	10.19 mg/L	0.144 mg/L	0.2	5752
<i>C</i>	Concentration analyzed	2.038 mg/L			6162
<i>u_c</i>	Combined standard uncertainty		0.0288 mg/L		
<i>U</i>	Expanded uncertainty (95% level of confidence, <i>k</i> = 2)		0.0576 mg/L		

k = 2)를 구하면 Table 9와 같다.

이렇게 구한 것으로 표현할 수 있는 것은 다음과 같다. “폐수 중의 납 성분의 농도는 2.038 mg/L이고 95% 신뢰수준의 확장불확도는 0.0576 mg/L이다.” 부가적으로 합성표준불확도는 0.0288 mg/L, 자유도는 6163 그리고 포함계수로 *k* = 2라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

이주 지루한 과정을 거쳐서 ICP-AES로 폐수 중의 납 성분을 분석하고 불확도를 구하는 방법을 설명하였는데, 이 것을 설명하는 사람도 매우 힘들 정도로 어려운 과정임에 틀림없다. 그러나, 이러한 과정을 거치면, 실질적이고, 엄격한 의미에서 측정치의 품질관리를 완벽하게 수행했다고 볼 수 있기 때문에 결과의 신뢰성을 최대한 높일 수 있다는 것은 의심의 여지가 없다. 특히, 이러한 계산 과정을 여러 번 거치다 보면, 여러 종류의 B형 불확도를 확립할 수 있기 때문에 적용하는 과정의 노력과 시간이 기하급수적으로 반감된다는 것을 알리고 싶다. 특히, 불확도 계산을 위한 보조 프로그램을 이용하게 되고, B형 불확도 값들이 확

립되면, 분석과 동시에 결과로서 불확도 계산이 가능할 것이다.

본인이 개발하고 있는 PUMA를 이용하면 이러한 관계식만을 입력하고 각각의 표준불확도를 입력하면 계산 과정을 쉽게 처리할 수 있다. 앞의 총설에서는 PUMA를 이용하는 방법을 간단히 설명하기로 하였으나, 본 예제가 너무 길기 때문에 여기서는 생략하고 다음 총설에서 소개하기로 한다.

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. “수질오염공정시험방법,” 1995, 환경부
5. “측정불확도 표현 지침,” KRISS-99-070-SP, 한국표준과학연구원, 1999.