

= 단신 =

상관관계가 있는 우연효과에 대한 불확도 평가

- 중량법에 의한 표준가스 제조 -

최종오* · 김용두 · 김달호 · 김진석

한국표준과학연구원 물질량표준부

(2002. 9. 18 접수, 2003. 1. 10 승인)

An evaluation of uncertainty of random effects with correlation

- gravimetric preparation of standard gas -

JongOh Choi*, Yong-doo Kim, Dal-ho Kim and Jin-seog Kim

Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation

Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600, Korea

(Received Sept. 18, 2002, Accepted Jan. 10, 2003)

Abstract : The standard uncertainties of two different approaches using the same data set are compared and evaluated using an example of gravimetric standard gas preparation. It is shown that the correlation between input quantities should be taken into account for the proper evaluation of uncertainty resulting from random effects.

Key words : Uncertainty, Standard gas, Random effect, Correlation, GUM

1. 서 론

측정결과에 관련하여 측정량에 대한 추정값의 분산특성을 정량화하는 방법은 불확도 표현지침 (Guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM)에 잘 설명되어 있다.^{1,2} 불확도는 측정의 마지막 과정에서 얻어지는 기기 분석값의 변동 뿐만 아니라, 시료의 채취, 순도, 기기의 변동, 분석환경, 매질효과, 분석자 등 측정과정에 수반되는 불확실성 요인들의 영향이 반영하여야 한다. GUM은 불확도의 산출에 대한 기본적인 틀을 제공하고 있으며, 불확실성의 평가에 필수적인 요소는 깊은 사고력, 학자적인 양심, 전문적인 기술이라 할 수 있으며, 순수한 수학적인 일도 아니며, 단순 반복적인 작업도 아님을 말하고 있으며, 측정에 관련된 세부 진행과정에

따라 달라질 수 있다는 것을 보여주고 있다.¹

여러 불확도 요소들의 상대적인 크기를 고려하여 불확도를 계산하는 것이 원칙이지만, 여기서는 불확도 평가의 방법론에 대하여 논의하였다. 이 단신에서는 중량법을 이용하여 표준가스를 제조하는 과정에서 질량 측정에 관련된 입력량들이 상관관계가 있음을 발견하고, 상관관계가 있는 경우 불확도 추정이 부적합하게 될 수도 있음을 보이고, 이러한 경우의 적합한 불확도 산출에 대하여 보고하고자 한다.

2. 이론적 배경

측정값 y 는 직접 측정되지 않고 함수관계 f 를 통하여 n 개의 입력량 x_1, x_2, \dots, x_n 로부터 결정된다.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

* Corresponding author

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

E-mail : jongoh@kriss.re.kr

각 입력량에 대한 표준불확도 $u(x_i)$ 를 구하기 위하여 여러 번 측정된 것을 통계적으로 분석하는 A형 평가와 통계적 분석이 아닌 다른 방법으로 하는 B형 평가가 있다. 측정결과의 불확도는 각 입력량에 대한 표준불확도를 식(2)에 따라 합성표준불확도 $u_c(y)$ 를 구하고 포함인자 k 를 곱하여 확장불확도로 보고한다.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) r(x_i, x_j) u(x_i) u(x_j) \quad (2)$$

여기서 상관계수 $r(x_i, x_j)$ 는 x_i 와 x_j 의 상관관계 정도를 나타낸다.

A형 평가는 n 개의 독립된 반복 관측값 x_i 의 표준편차를 관측회수의 제곱근으로 나누어 구한다.

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

B형 평가는 과거의 측정데이터, 각종 규격, 인증서에 주어진 데이터, 참고자료의 불확도 등으로부터 과학적인 판단에 의해서 평가된다.¹

3. 측 정

3.1 측정모델

ISO 61423에 따라, O₂를 제조실린더에 채우는 과정에서 측정간에 시간적인 차이가 있으므로, 같은 실린더를 환경변화 특히 대기압의 변화에 따른 부력의 변화를 보상하기 위하여 비교실린더로 사용하며 측정모델은 식(4)을 사용하였다.

$$\begin{aligned} m &= m_v - b \\ m_v &= m_f - m_E \\ b &= m_{R2} - m_{R1} \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 m , m_f , m_E 은 순서대로 각각 주입된 O₂, O₂가 주입된 제조실린더, 주입하기 전의 빈 제조실린더의 질량이다. m , m_{R1} 은 같은 실린더로서 시간차이에 따른 질량이다. 즉 비교실린더1은 빈 제조실린더를, 비교실린더2는 O₂가 주입된 제조실린더의 질량으로 측

정을 같은 조건으로 보상하여주기 위한 것이며, 보정값 b 는 제조실린더의 질량측정에서 대기압에 변화에 대한 부력의 차이를 포함한다. 각 입력량에 상관관계가 있는 경우에 식(4)의 불확도 관계식을 식(5)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} u_c(m) &= (u^2(m_v) + u^2(b) - 2 \cdot r(m_v, b) u(m_v) u(b))^{1/2} \\ u(m_v) &= (u^2(m_f) + u^2(m_E) - 2 \cdot r(m_f, m_E) u(m_f) u(m_E))^{1/2} \\ u(b) &= (u^2(m_{R2}) + u^2(m_{R1}) - 2 \cdot r(m_{R2}, m_{R1}) u(m_{R2}) u(m_{R1}))^{1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

저울의 사용에서 여러 불확실성의 요인에 의하여 질량측정의 불확도가 추정된다. 이 보고에서는 입력량에 대한 상관관계에 대한 처리를 위하여 정확성 및 분해능에 관련된 불확도는 생략하고, 반복 측정에 관련한 우연효과에 대한 불확도만 고려하였다.

3.2 측정

본 연구에서는 ISO 6142에 의거하여 사용한 중량법은 화학량 측정에서 원리적으로 정확하고 객관성이 있는 절대 방법중의 하나이다. 일차 가스 CRM 제조에 사용되는 성분의 무게를 정확히 측정하기 위하여 고정밀 전자저울인 Mass Comparator Balance (Mettler-Toledo ID5, Max. 15 kg, readability 0.002 g)를 이용하였다. 이 장치는 질량을 측정하기 위하여 1차급 분동을 사용하여 장치를 교정한다. 질량 측정에 사용한 분동은 소급성이 확보된 1 mg, 500 g, 1 kg, 2 kg과 5 kg (OIML, class E2)이며, 정밀 전자저울을 교정하여 각 성분의 질량을 측정하였다.

일차표준가스는 절대 중량법을 이용하여 내면이 처리된 알루미늄합금 실린더에 제조된다. 측정은 O₂ 주입 전 제조 실린더와 비교 실린더의 질량을 A-B-B-A 방식으로, 각 실린더를 9회 반복 측정하고, O₂ 주입 제조 실린더와 위의 비교 실린더의 질량을 같은 방법으로 측정하였다. 명목상 주입된 O₂의 양 m_v 와 저울의 드리프트를 보상하는 b 는 식(4)를 사용하여 구했다.

4. 불확도 평가 및 토론

우선, 일반적으로 접근되는 방법으로 입력량이 서로 상관관계가 없는 경우(방법1), 식(4)는 식(6)으로 나타낼 수 있으며, 불확도 평가를 위한 식(5)도 입력량

이 서로 상관관계가 없는 경우에 식 (7)로 나타낼 수 있다.

$$m = (m_F - m_E) - (m_{R2} - m_{R1}) \quad (6)$$

$$u_c(m) = (u^2(m_F) + u^2(m_E) + u^2(m_{R2}) + u^2(m_{R1}))^{1/2} \quad (7)$$

독립적인 입력량 m_F , m_E , m_{R2} , m_{R1} 을 각 9회씩 반복하여 측정된 경우로 생각하여 우연효과에 의한 불확도를 식 (3)의 A형 평가에 의해서 각 입력량의 표준 불확도를 구할 수 있다. 각 입력량의 표준불확도를 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Masses for the corresponding cylinders (kg)

	O ₂ Filled Cylinder	Empty cylinder	Ref. Cylinder 2	Ref. Cylinder 1
1	7.705910	7.536692	7.54160	7.541544
2	7.705910	7.536700	7.54160	7.541558
3	7.705910	7.536708	7.54161	7.541562
4	7.705920	7.536710	7.54162	7.541566
5	7.705920	7.536714	7.54162	7.541570
6	7.705916	7.536712	7.541612	7.541574
7	7.705922	7.536716	7.541618	7.541572
8	7.705924	7.536714	7.54162	7.541574
9	7.70592	7.536722	7.541616	7.541574
Mean	7.705917	7.536710	7.541613	7.541566
Standard deviation	5.58E-06	8.97E-06	8.13E-06	1.01E-05
Standard uncertainty	1.86E-06	2.99E-06	2.71E-06	3.35E-06

이 표준불확도를 이용하여 식 (7)에 의하여 구한 합성표준불확도는 5.56E-06 kg이다.

각 입력량을 일회 측정된 결과를 이용하여 식 (6)을 사용하여 O₂의 양을 9회 반복 측정된 경우로 생각하여 (방법2), Table 1의 각 입력량을 이용하여 구한 중간 결과값 m_x 과 보정값 b 를 Table 2에 정리하였다. 각 중간결과값을 보정한 결과의 표준불확도는 1.68E-06 kg으로 방법1의 결과와 3배 이상의 차이를 보여주고

있다. 이는 방법1에서는 측정과정에서 드리프트를 불확실성의 요인으로 처리한 것이고, 방법2는 드리프트를 보정하여 처리한 결과의 차이라 할 수 있다. 따라서 방법2의 불확도가 측정모델식(4)에 따라 적절히 평가된 것이라고 할 수 있다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 빈 실린더와 비고 실린더의 질량이 9회의 측정동안 결정계수가 0.889인 상관관계를 보이고 있다. 이는 질량 측정이 약 2시간에 걸쳐 이루어지므로 환경조건에 따라 함께 변동한 것으로 생각할 수 있다. 이처럼 각 입력량의 변동이 같은 영향에 의한 드리프트임을 고려하여 (방법3), 각 입력량 (m_F 와 m_E , m_{R1} 와 m_{R2} , 중간 결과값 m_x 와 보정값 b 의 상관계수를 Table 3에 정리하였다. 입력량이 서로 상관관계가 있는 경우를 고려한 식 (5)를 이용하여 구한 합성표준불확도는 1.68E-06 kg으로 방법2의 결과와 같다.

Table 2. Interim results in mass measurements (kg)

	m_x	b	m
1	0.169218	5.6E-05	0.169162
2	0.169210	4.2E-05	0.169168
3	0.169202	4.8E-05	0.169154
4	0.169210	5.4E-05	0.169156
5	0.169206	5.0E-05	0.169156
6	0.169204	3.8E-05	0.169166
6	0.169206	4.6E-05	0.169160
8	0.169210	4.6E-05	0.169164
9	0.169198	4.6E-05	0.169156
Mean	0.1692071	4.69E-05	0.1691602
Standard deviation	5.75E-06	5.04E-06	5.04E-06
Standard uncertainty	1.98E-06	1.95E-06	1.68E-06

Table 3. Correlation coefficients for input quantities and interim results

	Correlation coefficients
$r(m_F, m_E)$	0.7840
$r(m_{R1}, m_{R2})$	0.8138
$r(m_x, b)$	0.6216

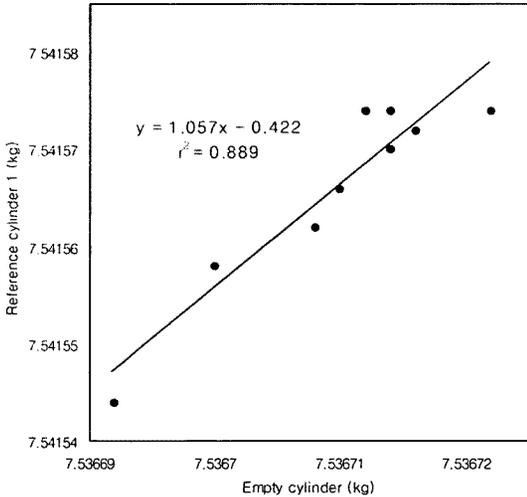


Fig. 1. Correlation of masses between empty cylinder and reference cylinder 1

각 반복 측정에 소요되는 시간이 5분으로 제조실린더와 비교실린더를 교대로 측정하여 9회 반복하는 데 걸리는 시간은 약 2시간 정도이므로, 주로 대기압과 같은 환경변화로 인하여 반복측정의 결과에 변동이 많으므로, 각 입력량을 9회 반복 측정함으로써 보기보다는 각 입력량을 1회씩 측정하여 O₂의 양을 구하는 측정을 9회 반복한 것으로 보고 불확도 평가를 하는 것이 타당하다. 하지만 각 입력량의 변동에 대한 상관관계를 고려하여 불확도를 평가하여야 한다는 것을 알 수 있다. 이는 반복측정에 대한 불확도 평가에서 우연효과와 계통효과를 분리하여 합산하는 방법에서 알 수 있듯이 우연효과에 의한 불확도가 반복측정에 의하여 줄어 드는 것과 같은 결과를 얻을 수 있음을 보여 주고 있다.^{4,5}

측정과정에 대한 평가와 접근방법에 따라 데이터처리 방법이 달라지고, 경우에 따라서는 불확도 산출 결과 역시 달라질 수 있음을 고려하여야 할 것이다. 여기에서

는 질량 측정을 예로 들어 불확도의 크기가 상대적으로 작아 별 차이가 없지만, 화학분석에서 같은 기기를 사용하여 비교측정을 하여 얻은 결과를 처리할 때 각 입력량의 상관관계를 고려할 필요가 있음을 보여준다.

5. 결 론

같은 기기를 사용하여 구하는 입력량의 변동에 상관관계가 있는 경우, 데이터의 처리방법에 따라 불확도가 달라질 수 있음을 보였다. 변동의 원인에 따른 상관관계를 고려하여 불확도를 평가하여야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 과기부의 국가지정연구실 사업의 지원으로 수행되었다.

참고 문헌

1. ISO GUM, *Guide to the expression of uncertainty in measurement* ISO, Geneva, Switzerland, (1993).
2. 한국표준과학연구원 측정불확도 표현지침 KRISS-99-070-SP (1999).
3. ISO 6142, *Preparation of calibration gas mixtures weighing methods*, Geneva (2001).
4. JongOh Choi, Euijin Hwang, Hun-Young So, Byungjoo Kim, *Accreditation and Quality Assurance*, **8**, 13 (2003).
5. JongOh Choi, Euijin Hwang, Jin-Chun Woo, Hun-Young So, *Analytical Science and Technology*, **15**, 580 (2002).